



UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

**FABIANA DA SILVA CASTRO**

**OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE  
BLENDAS DE AMIDO DA SEMENTE DA JACA (*Artocarpus heterophyllus* Lam.)  
E CELULOSE DE FIBRA DE SISAL (*Agave sisalana* Perrine)**

Salvador  
2020

**FABIANA DA SILVA CASTRO**

**OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE  
BLENDAS DE AMIDO DA SEMENTE DA JACA (*Artocarpus heterophyllus* Lam.)  
E CELULOSE DE FIBRA DE SISAL (*Agave sisalana* Perrine)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, na Universidade do Estado da Bahia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Arnaud Victor dos Santos

Salvador  
2020

FICHA CATALOGRÁFICA  
Sistema de Bibliotecas da UNEB  
Dados fornecidos pelo autor

d999o

da Silva Castro, Fabiana

Obtenção e avaliação de materiais biodegradáveis a partir de  
blendas de amido da semente da jaca (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) e  
celulose de fibra de sisal (*Agave sisalana* Perrine) / Fabiana da Silva  
Castro.-- Salvador, 2020.

162 fls : il.

Orientador(a): Arnaud Victor dos Santos.

Inclui Referências

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade do Estado da  
Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Programa de  
Pós-Graduação em Química Aplicada - PGQA, Câmpus I. 2020.

1.Amido. 2.Celulose . 3.Filmes biodegradáveis .

CDD: 540

**FABIANA DA SILVA CASTRO**

**OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE  
BLENDAS DE AMIDO DA SEMENTE DA JACA (*Artocarpus heterophyllus* Lam.)  
E CELULOSE DE FIBRA DE SISAL (*Agave sisalana* Perrine)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, na Universidade do Estado da Bahia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Orientador Prof. Dr. Arnaud Victor dos Santos

**Comissão examinadora:**

---

Prof. Dr. Arnaud Victor dos Santos  
Orientador

---

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos  
Universidade de São Paulo - USP

---

Profa. Dra. Lourdes Cardoso de Souza Neta  
Universidade do Estado da Bahia - UNEB

Dedico, aos meus primeiros educadores da vida, meus pais **Tatiana** e **Osmar** e ao meu irmão **Fabio**.

Dedico, a **Deus** que torna tudo possível.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ser a base das minhas conquistas.

À minha família pelo apoio incondicional, especialmente aos meus pais Osmar, Tatiana e meu irmão Fabio.

Ao meu namorado Daniel por toda paciência e companheirismo.

Ao Prof. Dr Arnaud Victor dos Santos, por sua orientação, pela confiança e pelo incentivo para que eu me aprimorasse permitindo meu crescimento profissional e pessoal.

Aos colegas do grupo de materiais e catálise, pela contribuição no período do trabalho.

À Antônia Oliveira, pelas análises de TG e FTIR.

Ao professor Dr. Jivaldo do Rosário Matos, pelas análises de TG.

À técnica Carina Soares e ao IFBA pelas análises de MEV.

Ao IF Baiano Campus CATU, por permitir as análises de DRX.

Ao Lucas Cardoso do grupo LAPESCA da UFBA, pelos ensaios mecânicos.

Ao João Tan por toda ajuda referente a autorização dos locais para realizar as caracterizações das amostras.

Aos professores por todo o ensinamento durante a minha graduação e pós-graduação.

A empresa CELESA, pela doação da celulose de fibra de sisal.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao programa de pós-graduação em Química Aplicada, pela bolsa de Mestrado.

A comissão examinadora pela disponibilidade e por contribuir com o meu trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento do meu trabalho.

Obrigada!

*“Uma prova que Deus esteja conosco não é o fato de que não venhamos a cair, mas que nos levantemos depois de cada queda”.*

Santa Tereza d'Ávila

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Geral:.....	3
2.2 Específicos: .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Filmes poliméricos.....	4
3.2 Amido .....	6
3.3 Jaqueira ( <i>Artocarpus heterophyllus</i> Lam.).....	9
3.4 Celulose .....	11
3.5 Fibra de sisal ( <i>Agave Sisalana</i> Perr.) .....	13
3.6 Blendas poliméricas .....	14
3.7 Plastificante .....	15
3.8 Ensaio mecânicos de materiais .....	17
3.8.1 Ensaio de tração .....	18
3.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	21
3.9.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	21
3.9.2 Análise térmica .....	22
3.9.3 Difratoimetria de Raios X (DRX) .....	23
3.9.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	24
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	26
4.1 Materiais e métodos .....	26
4.2 Matérias primas e reagentes .....	26
4.3 Extração do amido de semente de jaca .....	27
4.4 Determinação centesimal do amido da semente da jaca .....	28
4.4.1 Umidade .....	28

4.4.2	Cinzas .....	29
4.4.3	Proteínas .....	29
4.4.4	Lipídios .....	29
4.4.5	Fibras .....	30
4.4.6	Carboidratos .....	30
4.5	Determinação da temperatura de gelatinização do amido .....	30
4.6	Tratamento do amido de semente de jaca .....	30
4.7	Tratamento químico da celulose da polpa de fibra de sisal .....	32
4.8	PREPARO DOS FILMES .....	34
4.8.1	Teste Preliminar para Síntese dos Filmes .....	34
4.8.2	Síntese das Blendas Poliméricas reforçadas com celulose da fibra de sisal .....	34
4.9	ANÁLISES DOS FILMES POLIMÉRICOS .....	37
4.9.1	Avaliação visual .....	37
4.9.2	Espessura .....	37
4.9.3	Solubilidade em água .....	37
4.9.4	Solubilidade em ácido .....	38
4.9.5	Permeabilidade ao vapor de água .....	39
4.9.6	Biodegradabilidade .....	40
4.9.7	Propriedade mecânica (Ensaio de tração) .....	41
4.10	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	43
4.10.1	Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	43
4.10.2	Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por transformada de Fourier acoplado com o acessório de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR) .....	43
4.10.3	Difratometria de Raios X (DRX) .....	43
4.10.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	44

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
5.1 Composição centesimal do amido da semente de jaca.....	45
5.2 Tratamentos do amido para a formulação dos filmes.....	47
5.3 Tratamentos da celulose para a formulação dos filmes .....	49
5.4 Efeito do plastificante no filme controle (FC) .....	49
5.5 ANÁLISES DOS FILMES POLIMÉRICOS INCORPORADOS COM CELULOSE DE FIBRA DE SISAL.....	52
5.5.1 Avaliação visual .....	52
5.5.2 Solubilidade em água e ácido .....	53
5.5.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	57
5.5.4 Biodegradação.....	64
5.5.5 Propriedades mecânicas (Ensaio de tração) .....	69
5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	72
5.6.1 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por transformada de Fourier acoplado com o acessório de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR) .....	72
5.6.2 Termogravimetria/ Termogravimetria derivada (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) .....	81
5.6.3 Difractometria de raios X (DRX) .....	111
5.6.4 Microscopia eletrônica de varredura .....	119
6. CONCLUSÕES.....	122
7. REPERCUSSÃO DO TRABALHO .....	123
7.1 Indicadores gerados .....	123
7.1.1 Trabalhos apresentados em eventos científicos .....	123
8. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	124
9. REFERÊNCIAS .....	125
10. APÊNDICE. ....	137

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Principais características e propriedades dos filmes poliméricos. ....	4
<b>Figura 2.</b> Representação da estrutura química da amilose.....	7
<b>Figura 3.</b> Representação da estrutura química da amilopectina.....	7
<b>Figura 4.</b> Representação estrutural dos cristais tipo A e B em amidos. (a) monoclinica. (b) hexagonal. Os círculos pretos representam as moléculas de água. ....	9
<b>Figura 5.</b> O fruto da jaqueira. ....	10
<b>Figura 6.</b> Partes internas da jaca, (a) polpa ou bagos, (b) o mesocarpo, (c) o pendúnculo ou eixo e (d) as sementes. ....	10
<b>Figura 7.</b> (a) Jaca vista em corte transversal, e (b) semente. ....	11
<b>Figura 8.</b> Representação da estrutura química da celulose e da sua unidade monomérica celobiose.....	12
<b>Figura 9.</b> Representação da estrutura química do glicerol.....	17
<b>Figura 10.</b> Desenho esquemático de um corpo de prova submetido à carga de tração. ....	18
<b>Figura 11.</b> Comportamento da curva tensão-deformação até a fratura do material.....	19
<b>Figura 12.</b> Tensão versus deformação para polímeros (a) frágeis, (b) plásticos, (c) elastômeros. ....	19
<b>Figura 13.</b> Região elástica de um material.....	20
<b>Figura 14.</b> Tensão aparente e tensão máxima. ....	20
<b>Figura 15.</b> Fluxograma da extração do amido de semente de jaca .....	28
<b>Figura 16.</b> Fluxograma do tratamento do amido utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (ATMBS), NaOH (ATHS), éter etílico (ATEE) e metabissufito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) seguida de hidróxido de sódio (NaOH) (ATMHS).....	32
<b>Figura 17.</b> Fluxograma da preparação da celulose de fibra de sisal.....	33
<b>Figura 18.</b> Fluxograma para síntese dos filmes poliméricos. ....	36
<b>Figura 19.</b> Ilustração do teste de solubilidade em água.....	38
<b>Figura 20.</b> a) representação do sistema para mediação de permeabilidade. b) Ilustração do teste de permeabilidade ao vapor de água. ....	39
<b>Figura 21.</b> Amostra de filme na dimensão 2 x 2 cm.....	40
<b>Figura 22.</b> Ilustração do teste de biodegradação.....	41
<b>Figura 23.</b> Texturômetro utilizado nas análises mecânicas dos filmes. ....	42

<b>Figura 24.</b> Corpos de prova na dimensão de 50 mm de comprimento e 25 mm de largura. ....	42
<b>Figura 25.</b> Tratamento do amido de semente de jaca dura. (a) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (ATMBS); (b) NaOH (ATHS); (c) éter etílico (ATEE); (d) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e NaOH (ATMHS).....	48
<b>Figura 26.</b> Efeito do plastificante no filme controle (a) 20% de glicerol em relação a massa seca do amido, (b) 40% de glicerol em relação a massa seca do amido, (c) 60% de glicerol em relação a massa seca do amido, (d) 80% de glicerol em relação a massa seca do amido e (e) 100% de glicerol em relação a massa seca do amido.....	51
<b>Figura 27.</b> Filme de amido, glicerol e celulose na concentração de 10% (m/m).....	53
<b>Figura 28.</b> Sugestão de mecanismo para (a) formação de açúcares e (b) sulfatação da celulose. ....	60
<b>Figura 29.</b> Modelo de permeabilidade .....	61
<b>Figura 30.</b> Fotos dos filmes poliméricos referentes ao teste de biodegradação, em aterro no solo. Início do teste (a), após 48 h (b) e 72 h (c). ....	65
<b>Figura 31.</b> Perda de massa dos filmes de amido de semente de jaca adicionados com celulose de sisal sem tratamento em diferentes concentrações (FCFS-ST1 = 2%, FCFS-ST2 = 4%, FCFS-ST3 = 6%, FCFS-ST4 = 8% e FCFS-ST5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC). ....	67
<b>Figura 32.</b> Perda de massa dos filmes de amido de semente de jaca adicionados com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-T1 = 2%, FCFS-T2 = 4%, FCFS-T3 = 6%, FCFS-T4 = 8% e FCFS-T5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC). ....	68
<b>Figura 33.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de amido de semente de jaca tratada somente com água (AST); éter etílico (ATEE); metabissufito de sódio seguida de hidróxido de sódio (ATMHS); metabissufito de sódio (ATMBS); hidróxido de sódio (ATHS).....	73
<b>Figura 34.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho da celulose de fibra de sisal sem tratamento (CST) e tratada (CT) com $\text{H}_2\text{SO}_4$ 65%. ....	76
<b>Figura 35.</b> Espectro de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier do glicerol utilizada como agente plastificante (PG) para a produção dos filmes. ....	78
<b>Figura 36.</b> Espectro de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier do glicerol (PG), amido (ATEE) e filme controle (FC) com 30% de glicerol. ....	78

- Figura 37.** Espectro de absorção na região do infravermelho dos filmes adicionados com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-ST1 = 2%, FCFS-ST2 = 4%, FCFS-ST3 = 6%, FCFS-ST4 = 8% e FCFS-ST5 = 10%), comparando a celulose sem tratamento (SCT). .....80
- Figura 38.** Espectro de absorção na região do infravermelho dos filmes adicionados com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-T1 = 2%, FCFS-T2 = 4%, FCFS-T3 = 6%, FCFS-T4 = 8% e FCFS-T5 = 10%), comparando a celulose tratada (CT). .....81
- Figura 39.** Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar das amostras de amido de semente de jaca tratada somente com água (AST); éter etílico (AATEE), metabissufito de sódio (ATMBS); metabissufito de sódio seguida de hidróxido de sódio (ATMHS); hidróxido de sódio (ATHS). .....82
- Figura 40.** Curva TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar das amostras de amido tratado com diferente solvente. (a) AST (Amido sem tratamento), (b) ATEE (amido tratado com éter etílico), (c) ATMBS (amido tratado com Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por 10 min), (d) ATMHS (amido tratado com Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e NaOH), (e) ATHS (Amido tratado com NaOH por 10 min). .....84
- Figura 41.** Curvas de DTA obtidas a 10 °C/min e sob atmosfera dinâmica de ar para as diferentes amostras de amido de semente de jaca, tratadas e sem tratamento. ....88
- Figura 42.** Curvas de DTA obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar, ampliadas nas faixas de temperaturas (a) 200-400 °C, (b) 400-550 °C e (c) 200-550 °C, para as diferentes amostras de amido de semente de jaca, tratadas e sem tratamento. ....90
- Figura 43.** Curvas de DTA obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar para a celulose: (a) não tratada – CST e (b) e tratada - CT. ....92
- Figura 44.** Representação esquemática dos principais componentes lignocelulósicas e como elas estão ligadas entre si quando presente na biomassa da fibra do sisal. ....93
- Figura 45.** Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar da celulose: (a) não tratada - CST e (b) tratada - CT. ....94
- Figura 46.** Curvas (a) TG e (b) DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar sobrepostas da celulose não tratada (ST) e tratada quimicamente (CT). ....96
- Figura 47.** Resultados de Análise Térmica do glicerol obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar: (a) Curvas TG/DTG e (b) curva DTA. ....97

- Figura 48.** Curva termogravimétrica obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do filme polimérico de amido tratado com éter etílico (ATEE) e glicerol 30% (m/m). ....99
- Figura 49.** Curvas TG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar sobrepostas do amido tratado com éter etílico (ATEE), glicerol 30% (m/m) (PG) e do biofilme polimérico (FC). ..... 101
- Figura 50.** Curvas TG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar sobrepostas dos biofilmes de amido extraído em éter etílico (AEE) incorporados com celulose de sisal sem tratamento em diferentes concentrações (FCFS-ST1, FCFS-ST2, FCFS-ST3, FCFS-ST4, FCFS-ST5) frente ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC). ..... 102
- Figura 51.** Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar de amostras de filme formulado a partir de amido tratado com éter etílico (ATEE), glicerol e celulose de sisal sem tratamento. (a) Filme controle (FC) sem celulose de sisal (b) 2% de celulose de sisal (FCFS-ST1), (c) 4% de celulose de sisal (FCFS-ST2) (d) 6% de celulose de sisal (FCFS-ST3), (e) 8% de celulose (FCFS-ST4) (f) 10% de celulose (FCFS-ST5). ..... 104
- Figura 52.** Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar de amostras de filme formulado a partir de amido tratado com éter etílico, glicerol e celulose de sisal com tratamento. (a) Filme controle (FC) sem celulose de sisal (b) 2% de celulose de sisal (FCFS-T1), (c) 4% de celulose de sisal (FCFS-T2) (d) 6% de celulose de sisal (FCFS-T3), (e) 8% de celulose (FCFS-T4) (f) 10% de celulose (FCFS-T5). ..... 107
- Figura 53.** Curvas TG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar sobrepostas dos filmes de amido extraído em éter etílico (AEE) incorporados com celulose de sisal tratada (NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em diferentes concentrações (FCFS-T1, FCFS-T2, FCFS-T3, FCFS-T4, FCFS-T5) comparando ao filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol. .... 108
- Figura 54.** Curvas DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar sobrepostas dos filmes de amido extraído em éter etílico (ATEE) incorporados com celulose de sisal tratada (NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em diferentes concentrações (FCFS-T1, FCFS-T2, CFS-T3, FCFS-T4, FCFS-T5) comparando ao filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol. .... 109

<b>Figura 55.</b> Difractogramas dos amidos tratado com água (AST), éter etílico (ATEE), metabissufito de sódio (ATMBS), metabissufito de sódio e hidróxido de sódio (ATMHS), hidróxido de sódio (ATHS).....	112
<b>Figura 56.</b> Difractogramas de raios X correspondente a celulose de sisal não tratada (CSC) e tratada (CT). .....	114
<b>Figura 57.</b> Difractograma do filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol. ....	116
<b>Figura 58.</b> Difractograma dos filmes de amido extraído em éter etílico incorporados com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-ST1, FCFS-ST2, FCFS-ST3, FCFS-ST4, FCFS-ST5) comparando ao filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol. ....	117
<b>Figura 59.</b> Difractograma dos filmes de amido extraído em éter etílico incorporados com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-T1, FCFS-T2, FCFS-T3, FCFS-T4, FCFS-T5) comparando ao filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol. ....	118
<b>Figura 60.</b> Micrografias dos grânulos de amido de semente de jaca tratado somente com água (AST) ampliada 1000x (a), 3000x (b) e 5000x (c). ....	119
<b>Figura 61.</b> Micrografias da celulose da fibra de sisal sem tratamento (CST) ampliada 500x (a), 1000x (b) e 2000x (c). ....	120
<b>Figura 62.</b> Micrografias da celulose de fibra de sisal tratada com NaOH 10% e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 65 % (CT) ampliada 500x (a), 1000x (b) e 2000x(c). ....	121

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Componentes das fibras naturais.....	14
<b>Tabela 2.</b> Formulações preparadas a partir das misturas de amido, celulose (tratada: CT e não tratada: CST) e glicerol para a obtenção dos filmes poliméricos. ....	35
<b>Tabela 3.</b> Composição centesimal amido da semente de jaca dura (JD) e jaca mole (JM) (g/100g base seca)*. ....	45
<b>Tabela 4.</b> Composição centesimal amido da semente de jaca dura (JD) (g/100g base seca)* (metodologia Schoch e Maywald (1968)). ....	47
<b>Tabela 5.</b> Valores para solubilidade em água e ácido dos filmes de amido extraído em éter etílico (AEE) incorporados com celulose de sisal sem tratamento em diferentes concentrações (FCFS-ST1, FCFS-ST2, FCFS-ST3, FCFS-ST4, FCFS-ST5) frente ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC). ....	54
<b>Tabela 6.</b> Valores para solubilidade dos filmes de amido extraído em éter etílico (AEE) incorporados com celulose de sisal tratada (NaOH e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) em diferentes concentrações (FCFS-T1, FCFS-T2, FCFS-T3, FCFS-T4, FCFS-T5) comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC). ....	55
<b>Tabela 7.</b> Valores para solubilidade em água dos filmes de amido extraído em éter etílico (AEE) incorporados com celulose de sisal não tratados e tratados (NaOH e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) em diferentes concentrações (FCFS-ST1 e FCFS-T1 = 2%, FCFS-ST2 e FCFS-T2 = 4%, FCFS-ST3 e FCFS-T3 = 6%, FCFS-ST4 e FCFS-T4 = 8% e FCFS-ST5 e FCFS-T5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC). ....	56
<b>Tabela 8.</b> Valores para solubilidade em ácido clorídrico 0,2 mol L <sup>-1</sup> dos filmes de amido extraído em éter etílico (AEE) incorporados com celulose de sisal não tratados e tratados (NaOH e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) em diferentes concentrações (FCFS-ST1 e FCFS-T1 = 2%, FCFS-ST2 e FCFS-T2 = 4%, FCFS-ST3 e FCFS-T3 = 6%, FCFS-ST4 e FCFS-T4 = 8% e FCFS-ST5 e FCFS-T5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC). ....	57
<b>Tabela 9.</b> Valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido de semente de jaca adicionados com celulose de sisal sem tratamento em diferentes concentrações (FCFS-ST1 = 2%, FCFS-ST2 = 4%, FCFS-ST3 = 6%, FCFS-ST4 = 8%	

e FCFS-ST5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC).....	58
<b>Tabela 10.</b> Valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido de semente de jaca adicionados com a celulose de sisal com tratamento em diferentes concentrações (FCFS-T1 = 2%, FCFS-T2 = 4%, FCFS-T3 = 6%, FCFS-T4 = 8% e FCFS-T5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC). .....	58
<b>Tabela 11.</b> Comparação das propriedades de barreiras entre os diferentes sistemas biopoliméricos.....	63
<b>Tabela 12.</b> Valores de Tensão de força máxima (TFM), deformação de ruptura (DR), módulo de elasticidade (ME) dos filmes com celulose de sisal sem tratamento em diferentes concentrações (FCFS-ST1 = 2%, FCFS-ST2 = 4%, FCFS-ST3 = 6%, FCFS-ST4 = 8% e FCFS-ST5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC). .....	70
<b>Tabela 13.</b> Valores de Tensão de força máxima (TFM), deformação de ruptura (DR), módulo de elasticidade (ME) dos filmes com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-T1 = 2%, FCFS-T2 = 4%, FCFS-T3 = 6%, FCFS-T4 = 8% e FCFS-T5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC). .....	70
<b>Tabela 14.</b> Efeito na estabilidade térmica dos amidos tratados. ....	83
<b>Tabela 15.</b> Temperatura de pico na DTG onde ocorre as velocidades máximas de perda de massa para cada componente presente nas amostras dos amidos, não tratado e tratados. ....	85
<b>Tabela 16.</b> Eventos de perda de massa dos amidos submetidos a diferentes tratamentos. AST (Água), ATEE (Éter etílico), ATMBS (Metabissufito de sódio), ATMHS (Metabissufito de sódio e hidróxido de sódio), ATHS (Hidróxido de sódio). .....	86
<b>Tabela 17.</b> Resultados TG e DTG dos amidos sem e com tratamentos, obtidos em atmosfera dinâmica de ar sintético. ....	87
<b>Tabela 18.</b> Dados relativos aos eventos de perda de massa da celulose não tratada e tratada. ....	95
<b>Tabela 19.</b> Resultados TG e DTG das celuloses sem e com tratamento, obtidos em atmosfera dinâmica de ar sintético. ....	97

<b>Tabela 20.</b> Resultados TG e DTG do filme de amido tratado com éter etílico (ATEE) e glicerol 30% da massa de amido seco (0,3 g), obtidos em atmosfera dinâmica de ar sintético. ....	100
<b>Tabela 21.</b> Eventos de perda de massa dos bioplásticos formulados a partir do amido tratado (ATEE), glicerol e celulose de fibra de sisal não tratada. ....	105
<b>Tabela 22.</b> Resultados TG e DTG dos filmes formulados a partir de amido tratado (ATEE), glicerol e incorporados com celulose sem tratamento, obtidos em atmosfera dinâmica de ar sintético. ....	105
<b>Tabela 23.</b> Valores da análise térmica dos filmes de amido formulados a partir do amido tratado (ATEE), glicerol e celulose de fibra de sisal tratada. ....	110
<b>Tabela 24.</b> Resultados TG e DTG dos filmes formulados a partir de amido tratado (ATEE), glicerol incorporados com celulose tratada, obtidos em atmosfera dinâmica de ar sintético. ....	110
<b>Tabela 25.</b> Índice de cristalinidade calculado para o amido de semente de jaca não tratado e tratados por diferentes processos. ....	113
<b>Tabela 26.</b> Índice de cristalinidade da celulose não tratada (CST) e tratada (CT). ....	114
<b>Tabela 27.</b> Índice de cristalinidade de filmes de amido extraído em éter etílico incorporados com celulose de sisal não tratada em diferentes concentrações (FCFS-ST1, FCFS-ST2, FCFS-ST3, FCFS-ST4, FCFS-ST5) comparando ao filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol. ....	117
<b>Tabela 28.</b> Índice de cristalinidade de filmes de amido extraído em éter etílico incorporados com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-T1, FCFS-T2, FCFS-T3, FCFS-T4, FCFS-T5) comparando ao filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol. ....	118

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AST	Amido sem tratamento
ATMBS	Amido tratado com metabissulfito de sódio
ATHS	Amido tratado com hidróxido de sódio
ATEE	Amido tratado com éter etílico
ATMHS	Amido tratado com metabissulfito de sódio seguido de hidróxido de sódio
Ac	Área cristalina no difratograma de raios X
A	Superfície de permeação do filme
Aa	Área amorfa sobre o difratograma de raios X
ATR	Reflexão total atenuada
CST	Celulose sem tratamento
CT	Celulose tratada
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Derivada da curva de perda de massa em função da temperatura
DRX	Difratometria de Raios X
D	Tamanho médio do cristalito
d	Caminho tortuoso
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier
FC	Filme controle
FCFS-ST1	Filme de celulose de fibra de sisal 2% sem tratamento
FCFS-ST2	Filme de celulose de fibra de sisal 4% sem tratamento
FCFS-ST3	Filme de celulose de fibra de sisal 6% sem tratamento
FCFS-ST4	Filme de celulose de fibra de sisal 8% sem tratamento
FCFS-ST5	Filme de celulose de fibra de sisal 10% sem tratamento
FCFS-T1	Filme de celulose de fibra de sisal 2% tratado com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
FCFS-T2	Filme de celulose de fibra de sisal 4% tratado com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
FCFS-T3	Filme de celulose de fibra de sisal 6% tratado com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
FCFS-T4	Filme de celulose de fibra de sisal 8% tratado com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

FCFS-T5	Filme de celulose de fibra de sisal 10% tratado com $H_2SO_4$
JD	Jaca dura
JM	Jaca mole
L	Diâmetro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PVA	Permeabilidade de vapor de água
TG	Termogravimetria
T <sub>g</sub>	Transição vítrea
T	Tempo de incubação
PVA	Permeabilidade ao apor de água
$\Delta P$	Diferença de pressão parcial
PE	Polietileno
PEBD	Polietileno de baixa densidade
$\Delta W$	Peso ganho pela célula durante 24 horas
WA	Branqueamento em meio ácido
WB	Branqueamento em meio básico
X	Espessura média do filme
W	Espessura
K	Constante de Sherrer
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação utilizada
B	Largura a meia altura do pico de difração
$\theta$	Ângulo de Bragg

CASTRO, Fabiana da Silva. **OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE BLENIDAS DE AMIDO DA SEMENTE DA JACA (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) E CELULOSE DE FIBRA DE SISAL (*Agave sisalana* Perrine).** 2020. 162 f. Dissertação (Mestrado em Química aplicada) – Universidade do Estado da Bahia, Salvador, 2020.

## RESUMO

O impacto ambiental causado pela geração de resíduos sólidos produzidos a partir de materiais não biodegradáveis e as dificuldades de reciclagem têm incentivado a busca de materiais alternativos. Os amidos, juntamente com celulose de fibras vegetais, surgem como opções de destaque para produção de filmes. A presente pesquisa objetivou obter blenda polimérica de amido de semente de jaca, glicerol e celulose de fibra de sisal, visando a caracterização e avaliação à preparação de filmes finos para embalagens. O amido foi extraído mediante a lavagem do fruto em água corrente, deixado em banho de imersão, decantado, re-suspendido e seco na estufa de circulação de ar. A blenda polimérica foi obtida a partir de soluções filmogênicas de polpa de celulose de fibra de sisal em diferentes proporções m/m (2%, 4%, 6%, 8%, 10%) com 30% m/m do glicerol (agente plastificante) em relação a massa seca do amido. O amido e as blendas, obtidas pelos métodos descritos, foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR), Análise Térmica (TG/DTG e DTA), Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e, posteriormente, medidas realizadas quanto a espessura, solubilidade em água e ácido, permeabilidade ao vapor de água, biodegradação e propriedades mecânicas, para as blendas. Os filmes poliméricos de amido tiveram uma espessura média entre 93 e 113  $\mu\text{m}$  e aqueles obtidos com diferentes percentuais de celulose apresentaram uma solubilidade em meio aquoso menor do que em solução de ácido clorídrico 0,2 mol L<sup>-1</sup>, após 24 h. A permeabilidade a vapores de água foi praticamente constante para todos os filmes e a biodegradação total do material ocorreu em torno de 8 dias. Os filmes incorporados com a celulose de fibra de sisal, sem tratamento, apresentaram melhores resultados do que os tratados com NaOH 10% e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 65% para os ensaios de tensão de força máxima, deformação de ruptura e módulo de elasticidade. Os espectros FTIR dos filmes de amido são similares entre si diferindo na intensidade de absorção do grupo OH com a variação da concentração da celulose. Foi verificado por TG/DTG e DTA que a adição da celulose polimérica tratada aumentou a temperatura inicial de degradação térmica dos biofilmes. Este aumento da celulose incorporada promoveu também um maior índice de cristalinidade, comprovado por DRX. A MEV sugere que o amido apresenta na forma de grânulos lisos e arredondados e diferenças entre as superfícies da celulose de fibra de sisal após o tratamento. Todos os resultados apontam para viabilidade em potencial dos filmes poliméricos serem aplicados na fabricação de sacolas para embalar produtos de superfície seca, substituindo produção dos não biodegradáveis.

Palavras-chave: Amido, celulose, filmes biodegradáveis.

---

Orientador: Prof. Dr. Arnaud Victor dos Santos, UNEB.

CASTRO, Fabiana da Silva. **OBTAINING AND EVALUATING BIODEGRADABLE MATERIALS FROM JACA SEED STARCH BLENDS (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) AND SISAL FIBER CELLULOSE (*Agave sisalana* Perrine).** 2020. 162 f. Dissertation (Master in Applied Chemistry) – Universidade do Estado da Bahia, Salvador, 2020.

### ABSTRACT

The environmental impact caused by the generation of solid waste produced from non-biodegradable materials and the difficulties of recycling have encouraged the search for alternative materials. Starches, along with vegetable fiber cellulose, appear as prominent options for film production. This research aimed to obtain polymeric blend of jackfruit starch, glycerol and sisal fiber cellulose, aiming at the characterization and evaluation of the preparation of thin films for packaging. The starch was extracted by washing the fruit under running water, left in an immersion bath, decanted, resuspended and dried in the air circulation study. The polymer blend was obtained from filmogenic solutions of sisal fiber cellulose pulp in different proportions m / m (2%, 4%, 6%, 8%, 10%) with 30% w / w of the glycerol (agent plasticizer) in relation to the dry mass of the starch. Starch and blends, obtained by the described methods, were characterized by Molecular Absorption Spectroscopy in the Infrared Region with Fourier Transform (FTIR-ATR), Thermal Analysis (TG / DTG and DTA), X-Ray Diffractometry (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and, later measurements taken regarding thickness, solubility in water and acid, permeability to water vapor, biodegradation and mechanical properties, for blends. The polymeric starch films had an average thickness between 93 and 113  $\mu\text{m}$  and those obtained with different percentages of cellulose showed a lower solubility in aqueous medium than in 0.2 mol L<sup>-1</sup> hydrochloric acid solution, after 24 h. The permeability to water vapors was practically constant for all films and the total biodegradation of the material occurred around 8 days. Films incorporated with sisal fiber cellulose, without treatment, showed better results than those treated with NaOH 10% and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 65% for the tests of maximum force tension, rupture deformation and modulus of elasticity. The FTIR spectra of the starch films are similar to each other, differing in the absorption intensity of the OH group with the variation of the cellulose concentration. It was verified by TG / DTG and DTA that the addition of the treated polymeric cellulose increased the initial temperature of the thermal degradation of the biofilms. This increase in incorporated cellulose also promoted a higher index of crystallinity, confirmed by XRD. SEM suggests that starch presents in the form of smooth and rounded granules and differences between the surfaces of the sisal fiber cellulose after treatment. All results point to the potential viability of polymeric films to be applied in the manufacture of bags for packaging dry surface products, replacing the production of non-biodegradable ones.

Keywords: Starch, cellulose, biodegradable films.

---

Orientador: Prof. Dr. Arnaud Victor dos Santos, UNEB.

## 1. INTRODUÇÃO

Há tempos que a geração de resíduos sólidos causa impactos ambientais se tornando uma preocupação crescente na atualidade. Na sua grande maioria os polímeros não biodegradáveis são os responsáveis por vários problemas ambientais. Uma das alternativas para minimizar esses impactos, ocasionados na maioria das vezes pela má disposição no ambiente, é a substituição dos polímeros convencionais pelos biodegradáveis. Neste caso, os materiais se degradam naturalmente com uma velocidade de no mínimo 67 vezes mais rápido que os não biodegradáveis, devido a ação da catálise enzimática por micro-organismos.

Dentre os materiais estudados encontram-se o amido, um polímero semicristalino, constituído em sua totalidade por dois polissacarídeos, amilose e amilopectina. A amilose é formada por uma cadeia linear, com ligação  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4). Enquanto, a amilopectina apresenta uma estrutura ramificada, constituídas por cadeias lineares com ligação  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4) que estão unidas por meio da ligação  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6) (RIBEIRO, 2007). É possível realizar diversas modificações estruturais no amido, devido à presença de um número grande de grupos hidroxilas em suas moléculas, que podem reagir de diferentes formas com moléculas de diferentes substâncias (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Essas modificações estruturais têm como finalidade melhorar as propriedades tais como viscosidade, gelatinização, solubilidade em água e adesão. Os produtos originados dessa modificação possuem cadeias estruturais menores, interligadas ou com substituintes volumosos. A formação de ligações intermoleculares torna o produto mais resistente ao calor, reduz o tamanho dos grânulos e diminuem a temperatura de gelatinização (SANTOS, 2009).

Assim, o amido tem despertado interesse de diversos pesquisadores que visam encontrar e modificar suas estruturas poliméricas que atendam às exigências das indústrias tais como ausência de sinérese, transparência, estabilidade e solubilidade ao frio. Isto é, com características físico-químicas diferenciadas (ALBUQUERQUE, 2011).

Para obtenção destes amidos, o ideal é explorar fontes de baixo custo, fácil aquisição e que permitam alta produção industrial. Uma das matérias-primas com estas características e com grande potencial é a semente do fruto de *Artocarpus heterophyllus* Lam. popularmente conhecida como jaqueira, por apresentar uma

quantidade considerável de amido. No entanto, o teor de amido contido na semente é bastante variável, considerando que esse valor depende, dentre outros fatores, da composição estrutural das sementes, das condições de crescimento e do clima, pois os diferentes locais fornecem distintos conteúdos de sementes (TULYATHAN et al., 2002).

A jaca é um fruto tropical da Jaqueira (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) e originária de alguns países como, Indonésia, Índia, Tailândia e Malásia. No Brasil pode ser encontrada nas regiões da Amazônia desde o estado do Pará até o Rio de Janeiro e sul da Bahia. Existem diversas variedades de jaca, sendo as mais conhecidas a mole e dura, sua polpa é utilizada na produção de sucos, sorvetes e geleias, e as sementes podem ser consumidas assadas ou cozidas. Além disso, as sementes têm considerável teor de amido (MADRIGAL et al., 2011; MADRUGA et al., 2014). O amido extraído da semente de jaca pode ser empregado na produção de filmes biodegradáveis, material este que possibilita sua degradação mais facilmente por micro-organismos presentes no meio ambiente.

A utilização do amido como matéria prima para confecção de filmes poliméricos apresenta algumas desvantagens como: baixa resistência à umidade e variação das propriedades mecânicas. Com o intuito de melhorar essas propriedades dos materiais a base de amido se faz necessário misturá-lo com outros biopolímeros para formar blendas poliméricas, tendo-se mostrado como uma alternativa viável. Assim, com a finalidade de melhorar o produto final a celulose de fibra de sisal (*Agave Sisalana* Perrine) vem sendo estudada para obter materiais com novas propriedades (SUEIRO, 2016). Porém, para visualizar aplicações de maior porte ou a possibilidade de ampliar a comercialização, se faz necessário superar uma série de desafios. Para fins de produção de filmes, por exemplo, o emprego do amido requer o uso de algum plastificante, pois, quando o material é produzido sem plastificante apresenta-se quebradiço e sem flexibilidade. O plastificante mais utilizado é o glicerol, que pode proporcionar uma melhoria nas propriedades mecânicas do material.

Tendo em vista os fatos apresentados, o presente trabalho buscou o aprimoramento nos processos de interação química entre a combinação de amido, celulose e glicerol para um melhor resultado de uma blenda polimérica avaliando a possibilidade do uso na preparação de filmes finos para embalagens, substituindo os materiais não biodegradáveis.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Geral:

- Produzir uma blenda polimérica a base de amido extraído da semente de jaca com adição de fibra de celulose do sisal e glicerol, avaliando a possibilidade do seu uso na preparação de filmes finos para embalagens.

### 2.2 Específicos:

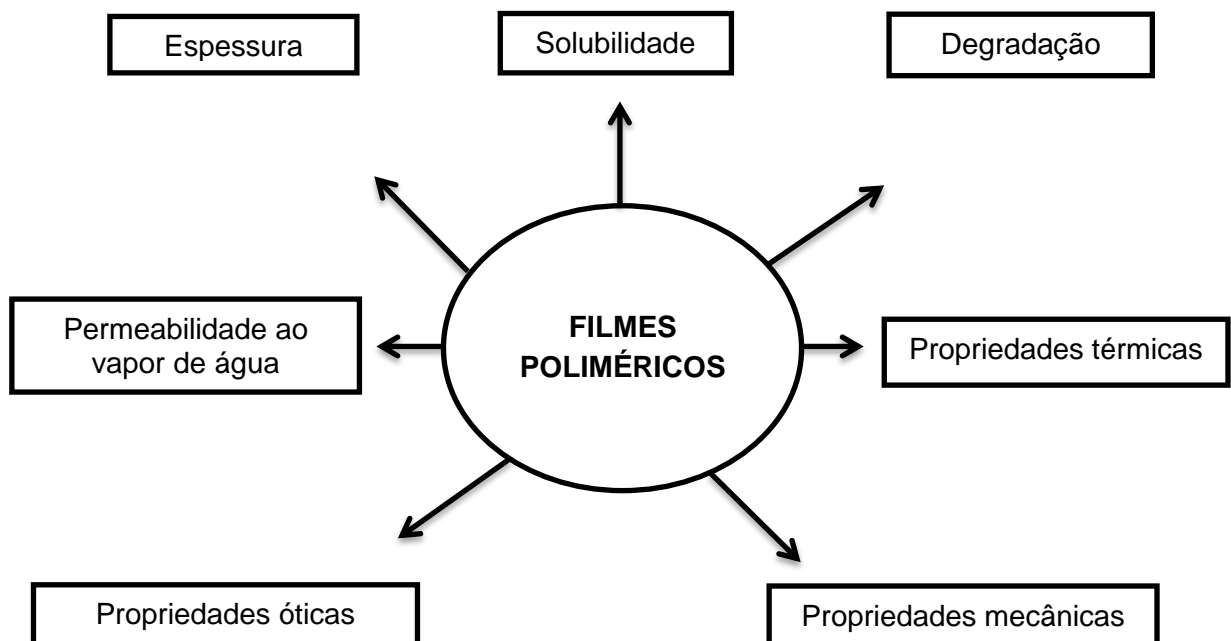
- Determinar a composição centesimal do amido da semente de jaca;
- Analisar o extrato da semente que apresenta menor teor de cinzas, proteína e fibra bruta a partir da extração da semente de jaca mole e dura, adquirida no comércio local de Salvador/BA;
- Estudar o efeito da incorporação da celulose em diferentes proporções [2, 4, 6, 8, 10% (m/m)] na produção da blenda polimérica, analisando por TG/DTG suas propriedades mecânicas e térmicas;
- Avaliar se a incorporação de celulose e glicerol ao amido influencia na propriedade de barreira polimérica (espessura, solubilidade em água, solubilidade em ácido, permeabilidade ao vapor de água);
- Investigar as propriedades de superfície da blenda polimérica, avaliando sua espessura, hidrofobicidade e rugosidade, determinando o tempo médio de sua biodegradação;
- Identificar as matérias-primas (amido, glicerol e celulose) individualmente e seu produto final (blenda polimérica) utilizando a Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR), Análise Térmica (TG/DTA), Difractometria de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar estruturalmente a blenda por meio das técnicas de caracterização de FTIR, DRX e MEV.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Filmes poliméricos

Há alguns anos a preocupação com o meio ambiente tem aumentado, devido os polímeros sintéticos derivados de fontes proveniente do petróleo apresentarem degradação natural muito lenta, visto que podem levar em média 100 a 500 anos para se decomporem totalmente, aumentando a quantidade de resíduo sólido por não permitir a ação microbiana (COMPAGNER et al., 2014; SILVA, 2011). A partir desse problema surgiu a necessidade de buscar alternativas mais sustentáveis e neste contexto os filmes poliméricos têm sido intensamente analisados, pois tendem a ser materiais promissores à substituição parcial dos polímeros sintéticos, principalmente por serem proveniente de fontes renováveis e biodegradáveis. Esses materiais podem apresentar uma espessura fina, com possibilidade de se tornarem embalagens, rígidas ou flexíveis como barreiras a agentes externos (KESTER; FENNEMA, 1986). Além do mais, algumas principais características e propriedades se fazem necessárias para a sua utilização, representadas na Figura 1.

**Figura 1.** Principais características e propriedades dos filmes poliméricos.



Fonte: Adaptado de RHIM; PARK; HA, 2013.

Segundo Gennadios et al. (1993) o controle da espessura é importante para a validade das comparações entre as propriedades dos filmes. Enquanto, a solubilidade depende da finalidade, caso o filme seja utilizado em produtos desidratados a solubilidade em água é requerida (PEREZ-GAGO; KROCHTA, 2001). Já a permeabilidade ao vapor de água é uma das preocupações mais importantes na atualidade, pois pode alterar a qualidade sensorial do produto (MARTIN-POLO et al., 1992).

Quando se analisa as principais propriedades mecânicas destaca-se a resistência a tração e a porcentagem de alongamento as quais são responsáveis por obter a integridade do material, pois o material deve resistir a eventuais deformações (GONTARD et al., 1994). No que diz respeito as propriedades ópticas do filme, não deve sofrer alteração de cor com o tempo e devem apresentar opacidade e coloração atrativa. Em contrapartida, filmes biodegradáveis são importantes por gerar menos resíduos ao meio ambiente (GONÇALVES, 2019).

A biodegradação é um processo de transformação química promovida pela ação de micro-organismo sob as condições adequadas de temperatura, umidade, luz, nutriente e oxigênio. Nesse processo, o material é transformado em moléculas mais simples, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, mineralizadas e redistribuídas no meio ambiente por meio de ciclos elementares (LORETO, 2017). Um parâmetro importante que define se um material é biodegradável é o tempo que ele demora em se decompor por ação de micro-organismo. Normalmente, decompõe em um período de semanas ou meses.

Existem diversas técnicas para a elaboração de filmes poliméricos como *dip-coating*, *spin coating* e *casting*. Dentre estas, a que mais se destaca é a técnica *casting*, pois é mais utilizado em escala laboratorial para sua formulação e apresenta bons resultados (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Este método é baseado no espalhamento de uma solução filmogênica sobre um suporte, geralmente uma placa de vidro, facilitando posteriormente a evaporação do solvente. No entanto, para a formação do filme é necessário que as macromoléculas formem uma matriz continua e coesa (MCHUGH; KROCHTA, 1994). Segundo Tharanathan (2003) as características finais dos filmes podem alterar de acordo com a concentração das macromoléculas, tipo de suporte empregado e condição da secagem.

Entre os diversos materiais pesquisados para a formulação de filmes destaca-se o amido, juntamente com fibras vegetais, por ser um polímero natural que tem

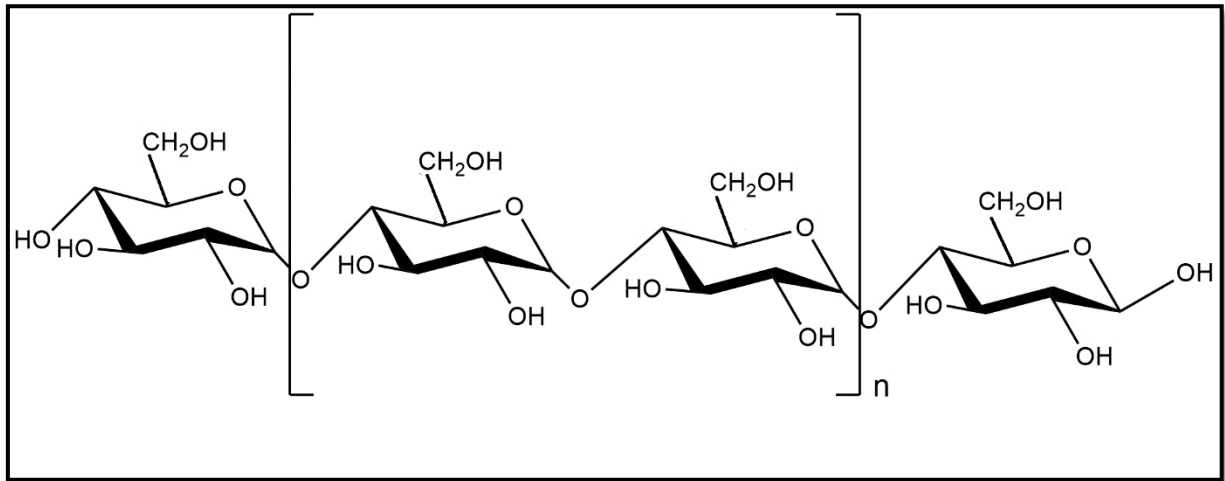
aspectos que o tornam promissor, como sua biodegradabilidade, baixo custo e disponibilidade.

### 3.2 Amido

O amido é um carboidrato de reserva energética do reino vegetal, biossintetizado e estocado pelas plantas na forma de pequenos grânulos semicristalinos insolúveis em água a temperatura ambiente. Pode ser encontrado em raízes, sementes e tubérculos. O milho, arroz, batata, semente de jaca e outras fontes produzem diversos tipos de amido com diferentes propriedades físicas e químicas (RIBEIRO, 2007).

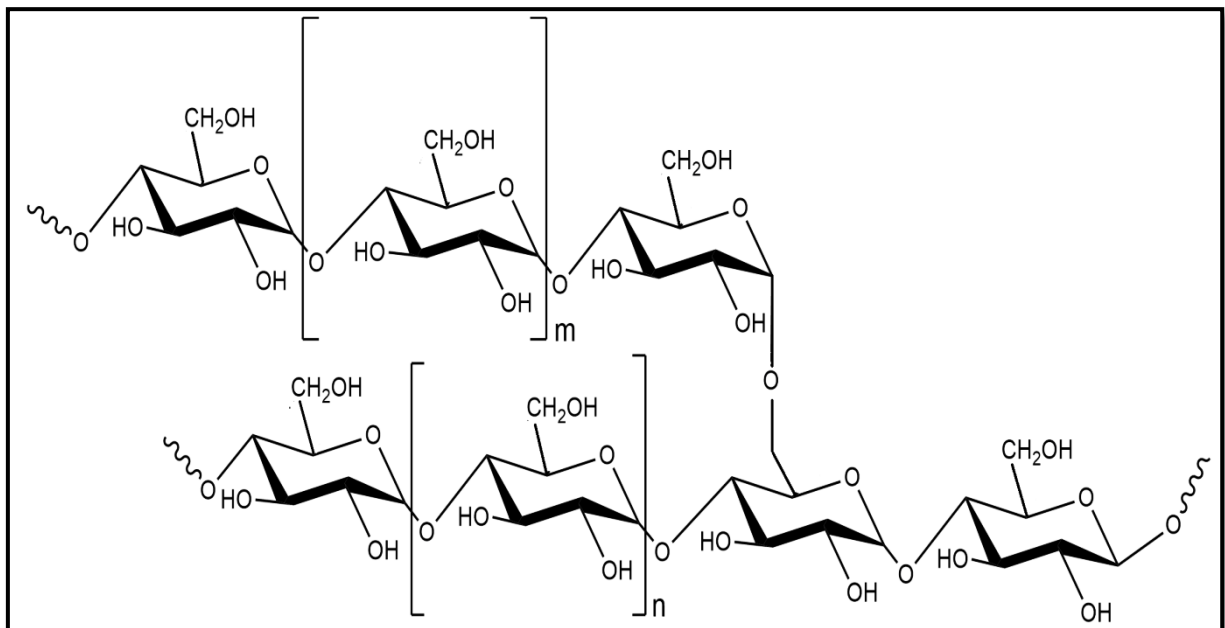
A estrutura do amido é constituída por dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, que estão associados entre si por ligações de hidrogênio e podem ser hidrolisados produzindo carboidratos de baixo peso molecular. A amilose (Figura 2) é formada por cadeia linear de unidades  $\alpha$ -D-glicopiranoses unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 que no espaço adquirem conformação helicoidal  $\alpha$ -hélice, formada por ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das moléculas de glicose. Já à amilopectina (Figura 3) apresenta uma estrutura ramificada constituída por cadeias lineares de  $\alpha$ -D-glicoses unidas em  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4) através de ligações glicosídicas e nos pontos de ramificações as ligações  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6) (RIBEIRO, 2007) formando uma estrutura extremamente compacta, resultando em regiões cristalinas que dificulta a entrada de moléculas de água e a hidrólise ácida e enzimática (CEREDA, 2001). As proporções em que essas estruturas podem ser encontradas diferem em relação as suas fontes botânicas, variedades e de acordo com o nível de maturação da planta (TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

**Figura 2.** Representação da estrutura química da amilose.



Fonte: autoria própria.

**Figura 3.** Representação da estrutura química da amilopectina.



Fonte: autoria própria.

Segundo Chandra e Rustgi (1998) a molécula de amido tem dois grupos funcionais importantes, o grupo  $-OH$  que é suscetível a reações de substituição e a ligação  $C-O-C$  que é suscetível a quebra de cadeia. Pela reação do seu grupo  $OH$ , modificação de várias propriedades pode ser obtida. A ligação entre os grupos  $OH$  altera a estrutura e aumenta a viscosidade, reduzindo a retenção de água.

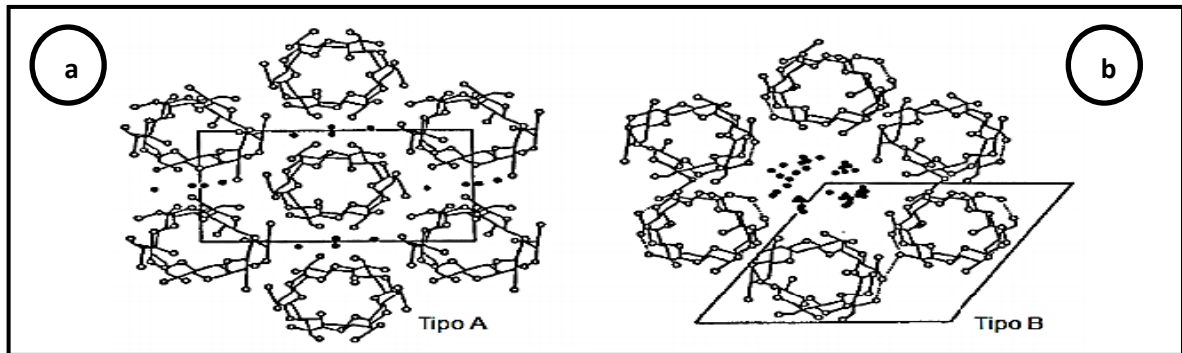
De acordo com Ribeiro (2007) as estruturas dos grânulos de amido permanecem intactas durante alguns processos como moagem, separação e purificação. Somente uma quantidade específica do volume de água pode penetrar na região amorfa do grânulo, sem alterar a zona cristalina. No entanto, o aquecimento do grânulo do amido na presença de água ocasiona a vibração das moléculas do amido com mais intensidade. Com isso, há uma quebra da ligação de hidrogênio, permitindo assim que a água penetre na estrutura cristalina do grânulo do amido. Esse processo só pode ocorrer em uma faixa de temperatura de gelatinização, pois acima dessa temperatura ocorre a degradação do amido.

A diminuição da temperatura vai provocar uma reaproximação das moléculas e será formado um gel que poderá apresentar formação de zonas cristalinas e expulsão da água existente entre as moléculas (sinérese). A dureza do gel vai depender da concentração e do tipo de amido.

Segundo Ribeiro (2017) o amido retrogradado é insolúvel em água e apresenta um processo complexo que depende de vários fatores tais como: o tipo de amido, concentração, temperatura, tempo de armazenamento, pH, processo de resfriamento e presença de outros compostos.

No amido se encontram regiões cristalinas que estão presentes na forma de duplas hélices. Existem três tipos de estruturas cristalinas conhecidas como tipo A, B e C que podem ser estudados de acordo com os padrões de difração de raios X, onde o tipo A, ocorre para a maioria do amido presente nos cereais. É descrita como uma unidade monoclinica altamente condensada e cristalina. São mais densas e contém menos espaço para moléculas de água (Figura 4a). Apresentam picos de maior intensidade de reflexão em ângulos  $2\theta = 2^\circ$  a  $15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18^\circ$  e  $23^\circ$ . Já o tipo B é hexagonal (Figura 4b), encontrados em amido de tubérculos, apresentam picos em  $2\theta = 2^\circ$  a  $5^\circ$ ,  $6^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $22^\circ$  e  $23^\circ$ . Contém uma maior quantidade de água quando comparada a estrutura do tipo A. Enquanto tipo C, é característico de raízes e sementes, apresentam uma estrutura cristalina intermediária que mistura as propriedades do tipo A e B (ELIASSON, 2004; AHMED et al., 2012).

**Figura 4.** Representação estrutural dos cristais tipo A e B em amidos. (a) monoclínica. (b) hexagonal. Os círculos pretos representam as moléculas de água.



Fonte: ELIASSON, 2004.

Para obtenção do amido o ideal é explorar fontes de baixo custo, fácil aquisição e que permitam alta produção industrial. Além do mais, devem-se estar presentes alternativas ao uso desses materiais, como por exemplo, o aproveitamento de subprodutos desperdiçados. Portanto, uma das matérias-primas com esta característica e com grande potencial é a semente de jaca, apresentando também como uma fonte de quantidade considerável de amido.

### 3.3 Jaqueira (*Artocarpus heterophyllus* Lam.)

A Jaqueira pertencente à família botânica Moraceae, subfamília Artocarpoideae, gênero *Artocarpus*, espécie *Artocarpus heterophyllus* Lam. é originária da Ásia, trazida para o Brasil pelos portugueses, se adaptou bem devido ao clima tropical, por ser uma árvore de regiões quentes e úmidas. Atualmente, é cultivada na região amazônica e costa tropical brasileira, do estado do Pará ao Rio de Janeiro, marcada pela concentração da oferta no período de dezembro a abril (SOUZA et al., 2009).

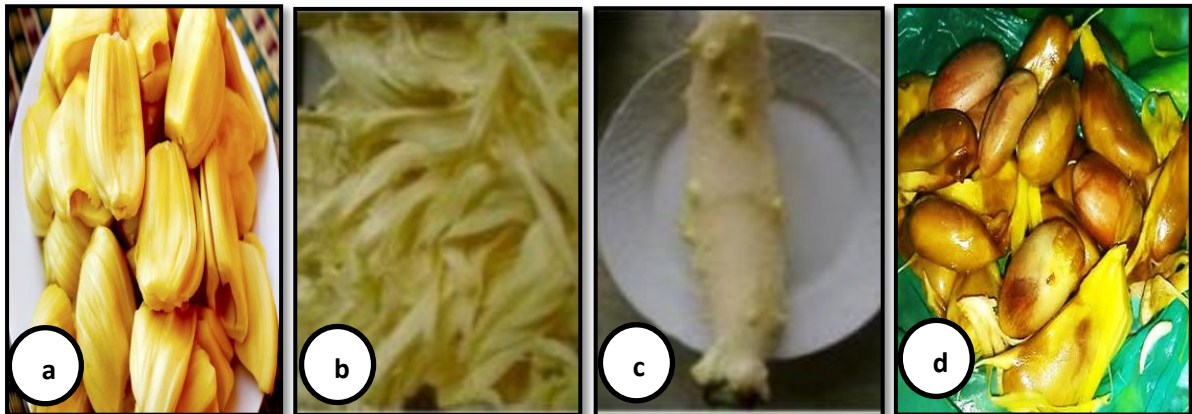
O fruto da jaqueira (Figura 5), é de grande porte, nasce no tronco e nos galhos inferiores, é considerado o maior de todos os frutos cultivados, apresenta uma forma irregular, com casca grossa e áspera de cor verde ou amarelada, amadurece entre 180 a 200 dias. É formado por quatro partes internas (Figura 6), a polpa ou bagos, o mesocarpo, o pendúnculo ou eixo e as sementes (BASSO, 2017).

**Figura 5.** O fruto da jaqueira.



Fonte: autoria própria.

**Figura 6.** Partes internas da jaca, (a) polpa ou bagos, (b) o mesocarpo, (c) o pendúnculo ou eixo e (d) as sementes.



Fonte (a), (b) e (c) PRETTE, 2012.

Fonte (d): autoria própria.

A jaca pode ser encontrada na variedade jaca-dura e jaca-mole por apresentar polpa com uma consistência um pouco endurecida ou mole. A jaqueira de variedade “dura” produz frutos de maiores tamanhos em comparação com a variedade “mole”. A primeira apresenta polpa mais firme e fibrosa, enquanto a segunda é mais macia e doce. Além disso, sua polpa apresenta uma coloração creme ou amarelada (Figura 7a), sabor doce e cheiro forte característico podendo ser consumida de forma *in natura*. É bastante empregada na produção de alimentos como suco, doces, sorvetes, geleias e, em medicina tradicional/popular o bago é utilizado no tratamento de tosses devido a suas propriedades expectorantes, entre outras aplicações. Porém, gera um índice elevado de subprodutos, destacando-se as sementes, com 2 a 3 cm (Figura 7b), as quais possuem quantidade apreciável de

amido, o que justifica seu aproveitamento gerando coprodutos (DUTTA; KALITA; MAHANTA, 2011; MADRUGA et al., 2014; SOUZA et al., 2009).

**Figura 7.** (a) Jaca vista em corte transversal, e (b) semente.



Fonte: autoria própria.

O amido presente na semente de jaca desperta o interesse de pesquisadores para seu isolamento e caracterização, podendo ser empregado em diversos setores da indústria (KITTIPONGPATANA O.; KITTIPONGPATANA N., 2011; PASCOAL et al., 2013).

A composição química do amido pode apresentar diferentes valores quando colhidos em diversas regiões, pois a jaca costuma variar de acordo com as condições climáticas e do solo, onde é cultivada. Além do mais, as variedades moles e duras têm influências diretas nas propriedades do amido (MADRUGA, et al., 2014).

Dentro deste contexto, o amido é apontado como um polímero de características bastante interessante para a substituição dos plásticos derivado do petróleo. No entanto, este material ainda apresenta algumas limitações necessitando de um reforço como incremento nas melhorias de suas propriedades. Sendo assim, se faz necessário a inserção de fibras vegetais à exemplo de fibra de celulose.

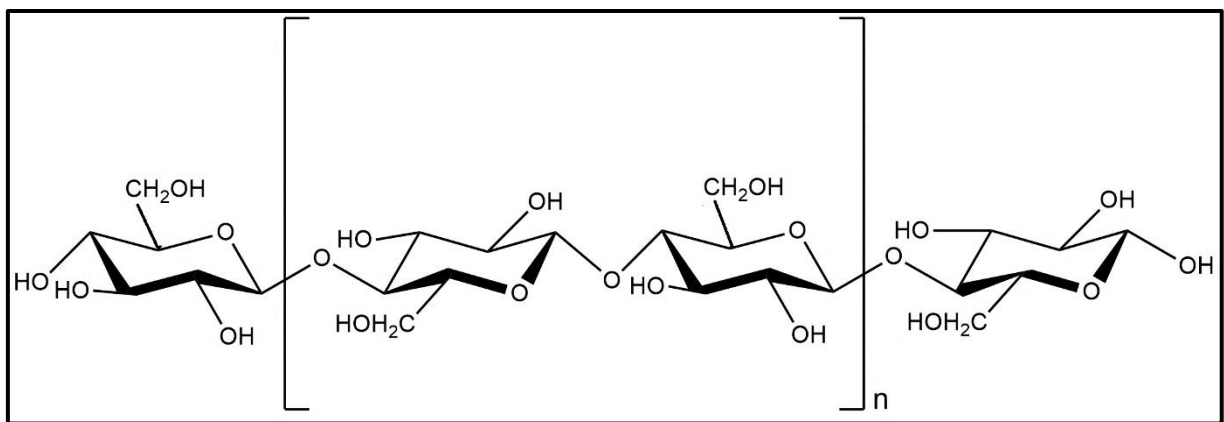
### **3.4 Celulose**

A celulose é o principal constituinte da parede celular dos vegetais superiores, é um dos mais abundantes biopolímeros encontrados na natureza e constitui um terço de toda a matéria vegetal do mundo. É insolúvel em água e dificilmente é hidrolisada por reagentes químicos, apenas por celulasas (enzimas responsáveis

pela degradação da celulose, principal substância presente nas células vegetais). Por outro lado, a hidrólise total da celulose produz moléculas de glicose (VIEIRA, 2013). Enquanto a hidrólise parcial produz moléculas celobiose, a qual é formada por duas unidades de anéis glicosídicos (BROWN; SAXENA; KUDLICKA, 1996).

A estrutura da celulose (Figura 8) é constituída de cadeias lineares de D-glicopiranoses, por meio de ligações glicosídica  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4), variando de 100 a 200 unidades de monossacarídeos, ligadas por ligações de hidrogênio.

**Figura 8.** Representação da estrutura química da celulose e da sua unidade monomérica celobiose.



Fonte: autoria própria.

A organização das macromoléculas em uma fibra de celulose apresenta regiões de baixa ordem e regiões altamente organizadas e cristalinas. A celulose apresenta seis tipos de formas polimórficas identificadas. No entanto, as encontradas na celulose nativas são as do tipo I e II. O polimorfo do tipo I possui duas formas cristalinas distintas, a celulose I $\alpha$  e I $\beta$ . O polimorfo I $\alpha$  possui uma estrutura triclínica contendo somente uma cadeia de celulose por célula unitária, enquanto a I $\beta$  possui uma estrutura monoclínica com duas cadeias de celulose por cela unitária (KLEM et al., 2005). A celulose I é termodinamicamente menos estável que a celulose do tipo II, pois pode ser convertida irreversivelmente para celulose II por tratamento químico utilizando vários solventes (NISHIYAMA; LANGAN; CHANZY, 2002; WADA et al., 2004).

A celulose é uma matéria prima promissora para produção de materiais biodegradáveis, por ser um recurso renovável, um polímero versátil, com imenso potencial e baixo custo. A preparação de filmes biodegradáveis à base de celulose associando com outros biopolímeros derivados de fontes renováveis como o amido,

apresenta melhorias nas propriedades dos filmes (ALMEIDA et al., 2007). A literatura aponta que a incorporação de fibras de celulose na estrutura polimérica do amido sob condições específicas proporciona mecanicamente filmes com maior resistência, menor capacidade de deformação e menor permeabilidade ao vapor de água quando comparados com os filmes sem adição de fibras (ESCOBAR, 2009). À vista disso, a utilização de fibras na matriz polimérica do amido é uma alternativa viável para melhorar as propriedades de diversos materiais.

Entre as matérias primas utilizadas para a obtenção da celulose, a fibra de sisal vem se destacando por ser biodegradável, de fonte renovável e de baixo custo. Outro aspecto agregador é que o Brasil é considerado o maior produtor desta fibra e, portanto, bastante abundante.

### **3.5 Fibra de sisal (*Agave Sisalana* Perr.)**

A fibra de sisal, *Agave Sisalana*, família Agavaceae, é cultivada em regiões semiáridas. No Brasil, o cultivo do sisal se concentra na região do Nordeste, sendo os principais produtores os estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte. Nos últimos anos, o interesse na produção de materiais utilizando a fibra de sisal em substituição às fibras sintéticas vem aumentando constantemente devido a fibra ser biodegradável, não tóxica, de fonte renovável e apresentar baixo custo. Além disso, materiais formulados com a incorporação da fibra de sisal destacam por apresentarem alta resistência ao impacto, boas propriedades de resistência à tração e flexão.

A fibra de sisal pode ser considerada como polímero natural composta principalmente por 73% de celulose, 13% hemicelulose, 11% de lignina e 2% de pectina (MWAIKAMBO; ANSELL, 2002). Segundo a literatura o elevado teor de celulose está diretamente relacionado com o desempenho mecânico, devido a característica do polímero ser cristalino (Tabela 1).

**Tabela 1.** Componentes das fibras naturais.

<b>Componente</b>	<b>Característica do polímero</b>
Celulose	Cristalino, orientado e moléculas extensas
Hemicelulose	Amorfo, moléculas curtas
Lignina	Amorfo, moléculas extensas

Fonte: FENGE; WEGENER, 1989.

O tratamento na fibra pode proporcionar o aumento da cristalinidade e conduz uma melhor adesão entre as fibras e a matriz. No caso dos ensaios de tração, o aumento na interação entre as fibras e a matriz inibe a fratura transversal e aumenta a resistência e a adesão entre o contorno desses componentes.

A incorporação da celulose de fibra de sisal na matriz polimérica do amido, a partir de uma mistura física, tem por intuito produzir blendas poliméricas com propriedades superiores aos materiais de partida.

### **3.6 Blendas poliméricas**

Blendas poliméricas é o termo empregado para descrever as misturas de polímeros, sendo elas miscível ou imiscível. A miscibilidade é a capacidade da mistura formar uma única fase, podendo considerar que os polímeros estão tão próximos um do outro que as cadeias estão intimamente em contato (VASCONCELOS, 2016).

As blendas poliméricas são produzidas com o intuito de gerar um material plástico com propriedades desejadas para certas finalidades. A escolha adequada dos componentes proporciona uma redução de custo do produto final, tornando uma alternativa bastante rápida e economicamente viável.

Geralmente, as blendas poliméricas apresentam propriedades intermediárias às dos componentes separados individualmente. As principais propriedades almejadas são: aumento de resistência ao impacto, melhoria de processabilidade, aumento de rigidez e redução de inflamabilidade (JUNIOR, 2002).

Deve-se ter o cuidado na escolha dos componentes que serão utilizados no desenvolvimento de blendas poliméricas, pois caso não exista afinidade suficiente

podem afetar as características desejadas para sua aplicação. Desta forma, as propriedades das blendas podem ser inferiores às propriedades dos componentes poliméricos individuais. Por outro lado, quando as proporções desses componentes são estabelecidas adequadamente se obtém materiais com propriedades superiores àquelas que cada componente polimérico apresenta separadamente (SUEIRO, 2016).

A mistura de dois ou mais polímeros geralmente forma blenda polimérica que apresenta algumas características específicas como opacidade ou, na melhor das hipóteses, translucidez, devido a separação de fases, mesmo quando um ou todos os componentes forem transparentes no estado isolado. No entanto, as blendas poliméricas são transparentes se ambos os componentes forem também transparentes em seu estado puro, formando assim uma única fase. Existe uma única exceção para as blendas serem transparentes e imiscíveis, quando o índice de refração dos polímeros forem iguais e não apresentarem uma única fase (JUNIOR, 2002).

O principal desafio para a produção de blendas poliméricas é encontrar as condições de temperatura e pressão de mistura que atendam aos requisitos para o processamento de cada um dos polímeros constituintes das blendas, que muitas vezes são diferentes daquelas usadas quando cada componente da blenda é processado separadamente (JUNIOR, 2012).

Frente ao todo exposto, a obtenção das blendas poliméricas seja por meio da mistura dos componentes poliméricos no estado fundido/amolecido ou em solução, ou mesmo durante a síntese de um dos componentes, se faz necessário a adição e presença em conjunto com um plastificante e um solvente (ALMEIDA, 2013; JUNIOR, 2002).

### **3.7 Plastificante**

A IUPAC (*International Union Of Pure and Applied Chemistry*) define os plastificantes como substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Assim, podemos definir os plastificantes como substâncias que conferem ao material dureza e flexibilidade. A característica mais importante do

plastificante é a compatibilidade com o material. Assim, o requisito básico para o plastificante é que seja miscível com o polímero e possuir solubilidade semelhante ao solvente (JUNIOR, 2002).

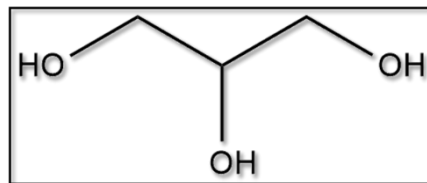
Para que uma substância seja considerada um bom plastificante deverá possuir algumas propriedades essenciais como permanência, compatibilidade e eficiência (ROSA et al. 2013). A permanência está relacionada com a volatilidade e com a resistência à extração por água, óleos, solventes, graxas e combustíveis, dentre outros. A compatibilidade depende da polaridade da molécula do plastificante e de sua configuração molecular. Já a eficiência está relacionada com o poder de solvatação do plastificante, pois quanto maior o poder de solvatação, maior a capacidade de flexibilização do polímero. Os plastificantes apresentam características e propriedades particulares e a nível comercial são líquidos inodoros, incolores e de baixa volatilidade (JUNIOR, 2002).

Existem algumas características dos plastificantes que são desejadas como a baixa inflamabilidade e toxicidade, ausência de odor e cor, perda de plastificante para superfície do produto quando em contato com meios altamente compatíveis com o plastificante, alta resistência térmica e aos raios ultravioletas (UV), boas características de processamento e baixo custo. Além disso, dependendo da aplicação, essas características podem ser consideradas como essenciais. Os plastificantes devem possuir compatibilidade com os polímeros formadores dos filmes, reduzindo as forças intermoleculares entre as cadeias do amido (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004).

A adição de plastificantes a solução filmogênica melhora a flexibilidade e fragilidade do filme. Isto ocorre, pois as incorporações de agentes plastificantes modificam a organização molecular tridimensional da rede polimérica diminuindo as forças intermoleculares. Conseqüentemente, torna a rede menos densa, devido à redução das forças entre as cadeias, ocasionando assim um aumento na mobilidade da estrutura polimérica (MALI, 2006; MALI, 2002; SANTANA, 2013). Logo, a presença de plastificantes pode ser requerida visando o melhoramento da solubilidade do filme, bem como sua elasticidade (LAROTONDA, 2002). Os plastificantes mais utilizados são glicerol e sorbitol. No entanto, o glicerol é o mais empregado por exercer plastificação mais efetiva, tornando os filmes mais flexíveis, ser solúvel em água e não volátil (OLABARRIETA, 2005), o qual justificou a sua escolha na presente dissertação de mestrado.

O glicerol (Figura 9) é um triálcool com pureza de 95 %, cuja a nomenclatura da IUPAC é propano-1,2,3-triol. Possui densidade maior que a água e uma elevada viscosidade (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2019; UMPIERRE; MACHADO, 2013; KNOTHE et al., 2006; PACHAURI, 2006). Essa substância pode ser obtida a partir da reação de transesterificação para a produção do biodiesel, dentre outras formas de obtenção tem-se a produção de sabão, de ácidos e ésteres graxos.

**Figura 9.** Representação da estrutura química do glicerol.



Fonte: autoria própria.

Esta revisão mostra que todos os trabalhos recorreram das análises, ensaios, testes e caracterizações dos materiais para um aprofundamento detalhado e amplo conhecimento de suas características, propriedades e comportamento da matéria.

### 3.8 Ensaios mecânicos de materiais

O ramo de materiais requer um amplo conhecimento sobre as características, propriedades e comportamento. Os critérios de especialização dos materiais exigem a realização de ensaios por meio de métodos normalizados com a finalidade de determinar as propriedades mecânicas e avaliar seu comportamento sob determinadas forças (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000). As características desses materiais são importantes tanto no momento da sua fabricação quanto a sua utilização, isto evita níveis inaceitáveis de deformação ou encarecimento do produto.

Os ensaios e as interpretações dos resultados são obtidos por meio do uso de técnicas padronizadas para que se estabeleça uma linguagem entre os fornecedores e usuários dos materiais. O estabelecimento e a publicação das normas padrões são coordenados por sociedades profissionais, como a Sociedade Americana para Ensaios e Materiais (ASTM – American Society for Testing and Materials) que é a entidade mais aceita nos Estados Unidos (CALLISTER, 2002) e com ampla

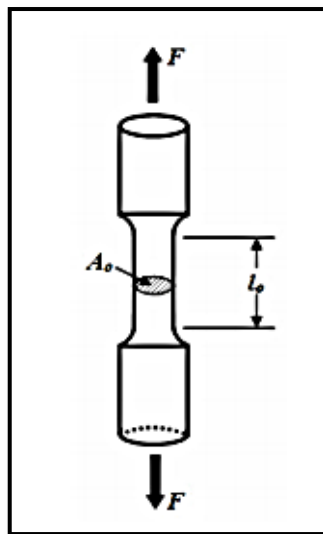
aprovação no Brasil. No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é a organização responsável pelas normas padrões.

As propriedades mecânicas dos materiais podem ser caracterizadas por meio dos ensaios de tração.

### 3.8.1 Ensaios de tração

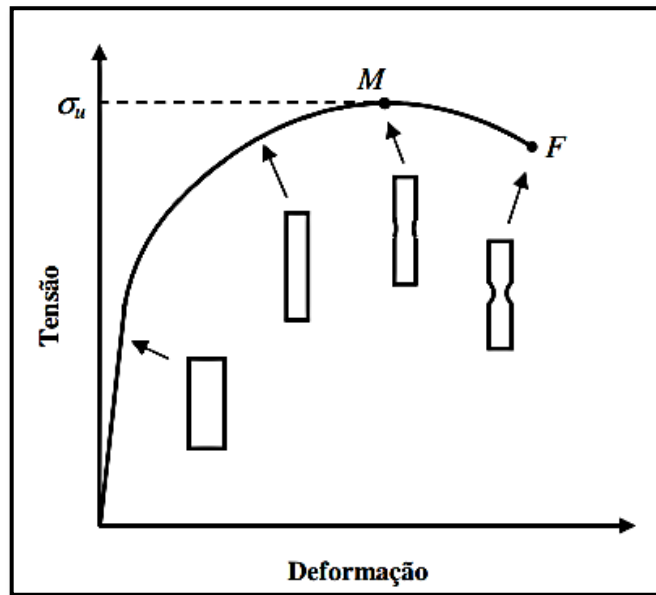
O ensaio de tração permite a obtenção de diversas propriedades mecânicas. Trata-se de um ensaio amplamente utilizado, pois fornece dados quantitativos das características dos materiais. Geralmente, o ensaio é realizado utilizando o corpo de prova com dimensões e formas padronizadas para que os resultados obtidos possam ser comparados e reproduzidos, caso necessário (Figura 10). O ensaio consiste na aplicação de carga uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a ruptura do material (ensaio destrutivo). Esse procedimento tem por finalidade simular os esforços que esses materiais poderão sofrer durante as condições reais de uso (Figura 11).

**Figura 10.** Desenho esquemático de um corpo de prova submetido à carga de tração.



Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2002.

**Figura 11.** Comportamento da curva tensão-deformação até a fratura do material.

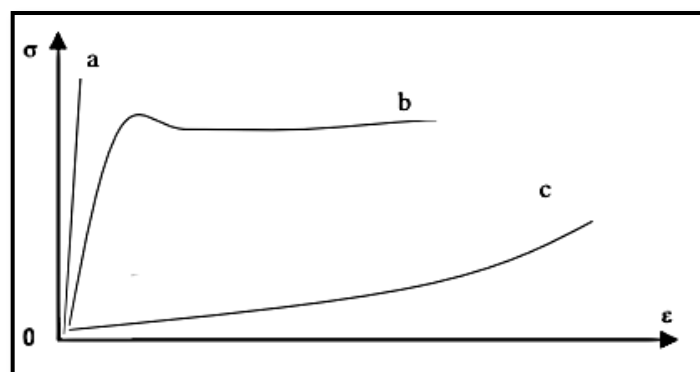


Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2002.

Durante os ensaios, o corpo de prova é preso pelas extremidades nas garras de fixação do dispositivo de teste. O equipamento de ensaio de tração é projetado para alongar o corpo de prova a uma taxa constante, além de medir simultaneamente a carga instantânea aplicada e os alongamentos resultantes, com o auxílio de extensômetros, um transdutor capaz de medir deformações mecânicas.

A partir das medidas de carga e alongamento é possível construir um gráfico de tensão-deformação, como mostra a Figura 12.

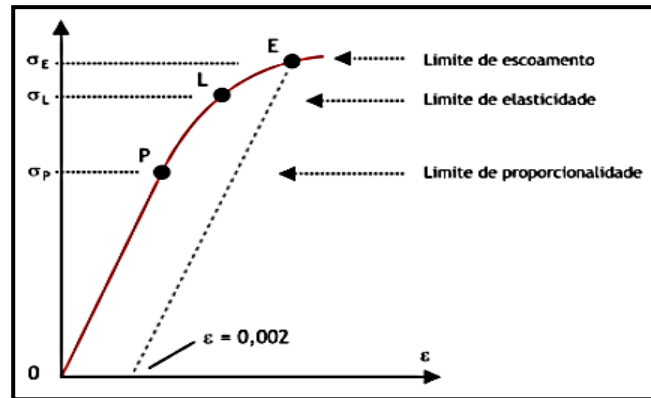
**Figura 12.** Tensão versus deformação para polímeros (a) frágeis, (b) plásticos, (c) elastômeros.



Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2002.

Um material pode apresentar um comportamento elástico se, uma vez removido o esforço, as dimensões retornam aos valores iniciais, isto é, não existe deformação permanente. Na Figura 13 está representada a região elástica que se encontra no trecho de 0 a L (CALLISTER, 2002).

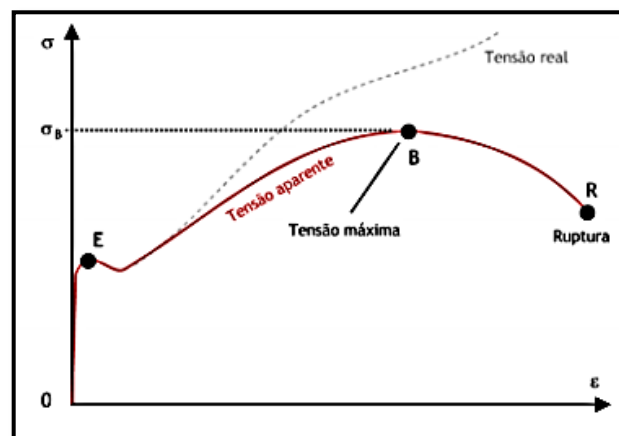
**Figura 13.** Região elástica de um material.



Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2002.

No ponto L tem-se o limite da elasticidade, e a partir desse ponto tem-se início a região plástica ou escoamento do material, em que as deformações são definitivas. Depois do limite de escoamento ocorre uma redução da área da seção transversal, devido a estricção, resultando em uma redução na capacidade do corpo em suportar a carga. Nessa região ocorre a fratura e, a tensão real segue a curva tracejada (Figura 14), porém, por convenção se utiliza a tensão aparente (MENDES et al., 2007).

**Figura 14.** Tensão aparente e tensão máxima.



Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2002.

A tensão máxima é atingida em B, isto é, a máxima tensão que pode ser sustentada por uma estrutura que se encontra sob tração, também denominada resistência à tração do material ( $\sigma_B$  é a tensão máxima). Em R, tem-se a ruptura do corpo de prova (onde R é a tensão de ruptura).

### **3.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

#### **3.9.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Espectroscopia é a ciência que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria (SKOOG et al., 2002), onde a ligação química das substâncias apresenta frequências de vibrações específicas que se refere aos níveis de energia vibracionais da molécula. Estas frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Para que suceda a vibração da ligação química, e esta apareça no espectro obtido na região do infravermelho (espectro IV), precisa ocorrer uma variação no momento dipolar da molécula devido a vibrações e rotações (STUART, 2004). O espectro de emissão/absorção de uma substância possui um padrão único, com isto pode-se utilizar para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Dois métodos importantes podem ser empregados para a obtenção dos espectros: Espectroscopia de Transmissão e de Reflexão.

A espectroscopia de transmissão fundamenta-se na absorção da radiação de infravermelho em determinados comprimentos de onda e pode ser utilizada para obter espectros de absorção, emissão e fotocondutividade de um sólido, líquido e gás. As amostras sólidas podem ser analisadas por meio da técnica de pastilha, disco prensado, que se fundamenta em misturar a amostra sólida a brometo de potássio (KBr) gerando discos transparentes (STUART, 2004).

Como princípio da espectroscopia de reflexão se tem a luz atravessando a amostra quando a mesma apresenta índice de refração menor que o meio transmissor diante do meio deflector, gerando um espectro de absorção

(SILVERSTEIN; WEBSTER; KIELMLE, 2005). Para se obter o espectro de FTIR por via reflexão total atenuada (ATR) se coloca a amostra sobre um elemento de reflexão interna com índice refração superior ao do material, induzindo a reflexão total da radiação incidente, a qual é atenuada e penetra na amostra. O elemento de reflexão interna pode ser um diamante, germânio ou silício, seleneto de zinco. A penetração da radiação na amostra é particular a cada comprimento de onda que depende do índice de refração da amostra, do índice de refração do elemento de reflexão interna e do ângulo de incidência da radiação.

A técnica de FTIR de reflexão propicia a obtenção de espectros de ótima qualidade para a maior parte das substâncias que possui alto índice de reflexão do elemento (DUTRA et al., 2008). É considerada uma das técnicas essenciais para identificação de estruturas poliméricas. Além do mais, ao contrário da transmissão, medidas no ATR requerem pouco ou nenhum preparo da amostra, necessita apenas que o material estudado (sólido ou líquido) seja colocado em contato direto com o elemento de reflexão interna.

### **3.9.2 Análise térmica**

A análise térmica é um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, em uma atmosfera controlada sob um programa de aquecimento. Essa definição implica que uma técnica térmica para ser considerada como termoanalítica deve obedecer a três critérios: uma propriedade física tem que ser medida; a medida deve ser expressa em função da temperatura; a medida tem que ser realizada sob um programa de temperatura controlada (IONASHIRO; GIOLITO, 2005)

Dentre as técnicas difundidas e utilizadas destacam-se: Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), entre outras. Essas técnicas permitem obter informações a respeito da variação da massa, estabilidade térmica, água livre, pureza, etc (IONASHIRO; GIOLITO, 2005). Entre essas técnicas a mais empregada é a termogravimétrica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada (MACHADO;

MATOS, 2004). A termogravimetria permite obter informações a respeito das alterações que o aquecimento pode provocar na amostra, possibilitando estabelecer a faixa de temperatura na qual a composição química permanece fixa e onde começa a se decompor. Além do mais, fornece informações a respeito da estabilidade térmica da amostra, dos compostos intermediários e dos produtos finais. Ainda permite também acompanhar o andamento da reação, como a desidratação, a oxidação, combustão e a decomposição (WENDLANDT, 2003).

As curvas TG podem ser derivadas (DTG) e fornecer informações da variação de massa em função da temperatura ou tempo. Deve-se compreender que a curva DTG não contém mais informações que a curva TG, obtidas sob as mesmas condições experimentais, e sim apresentando os dados de uma forma diferente. Com base na DTG é possível obter informações a respeito das etapas de degradação/decomposição do sistema e conhecer a quantidade de etapas do processo (MACHADO; MATOS, 2004).

A todos os eventos térmicos, físico ou químico, com variação ou não de massa, estão associadas as energias envolvidas que podem ser registradas por Análise Térmica Diferencial (DTA). Logo, é possível obter informações a respeito da natureza endotérmica e exotérmica do processo por DTA, e os dados são obtidos a partir da diferença de temperatura entre a substância e o material de referencial, termicamente estável, quando ambos são submetidos a um programa de temperatura controlada.

### **3.9.3 Difratometria de Raios X (DRX)**

A difratometria de raios X é uma técnica de caracterização que resulta na informação de estruturas cristalinas das amostras. Baseia-se na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constitui o feixe difratado (FILHO; LOPES, 2013). No processo de geração de raios X, elétrons são ejetados do cátodo e acelerado por um campo eletromagnético em direção ao ânodo, com o qual são desacelerados devido a colisão, emitindo radiação que apresenta comprimento de onda na faixa dos raios X. Essa radiação varia à medida que os elétrons são desacelerados e, é emitida na forma de frequências contínuas.

Após ser gerado no ânodo e antes de atingir o cristal, o feixe de raios X é colimado e se necessário filtrado. Depois de atingir o centro espalhado da primeira camada, o feixe sofre reflexão e atinge o detector (FILHO; LOPES, 2013). A fração de feixe que não é refletida pela primeira camada de átomos cristalinos penetra no material e é refletida pela segunda camada que também é direcionada para o detector (SÓLYOM, 2002). Esse processo se sucede no cristal até que a intensidade do feixe seja suficiente para ser transmitida. Os raios X ao interagir com o material geram um padrão de difração em que cada componente cristalino deverá ter seu padrão, representando a sua identidade. O número de cristais no plano da estrutura de um material reflete na geração de picos mais intensos, pontiagudos e estreitos registrados no difratograma. Estes picos são analisados a partir da equação de Bragg identificando os elementos que compõe o material. Caso os cristais estejam desorganizados na estrutura do material os feixes de raios X não ultrapassarão as franjas de espaçamentos formados pelos átomos dos planos cristalográficos, impedindo a formação de picos bem definidos. Desta forma, diz-se que a estrutura está amorfa sendo impossível definir qualitativamente os elementos, pois a parcela amorfa gera picos mais largos e menores (SALCEDO; NIETO; VALLET-REGI, 2008; RAPHAEL, 2010; SANCHES, 2011).

A técnica de DRX pode ser utilizada para identificar fases amorfas e cristalinas. Também investiga as transformações de fases, possibilita a realização de estudos em amostras constituídas de inúmeras fases cristalinas e, apresenta confiabilidade dos resultados, visto que cada padrão determinado é peculiar a cada fase (ALBERS et al., 2002).

#### **3.9.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento empregado para produzir imagens de alta resolução da superfície da amostra. É útil, pois pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e composição de uma amostra sólida (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Consiste na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, guiado por um sistema de bobinas de reflexão que varre a amostra e transmite o sinal a uma tela catódica para explorar a superfície da amostra. O feixe ao interagir com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser

coletados por detectores e convertidos em um sinal de vídeo. A partir da interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra resulta em elétrons secundários, esses elétrons são de baixa energia ( $< 50$  eV) e formam imagens com alta resolução (3-5 nm) (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Entre os diferentes sinais emitidos pela amostra, os mais utilizados para a obtenção da imagem são os originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. A maioria dos microscópios eletrônicos de varredura usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensão de aceleração de 1 a 50 kV.

## 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Materiais e métodos

O experimento foi realizado nos laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada (PGQA) da Universidade do Estado da Bahia, no *campus* I, na cidade de Salvador, BA. Em alguns casos recorreu-se aos laboratórios de outras Instituições parceiras, podendo citar o Laboratório de Pescados e Cromatografia aplicada (LAPESCA) da UFBA, Laboratório de Análise Instrumental (LAI) do IF-Baiano, Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do IFBA.

### 4.2 Matérias primas e reagentes

- O amido utilizado no presente trabalho da Dissertação foi extraído de sementes de jacas. As frutas, em diferentes estágios de maturação, foram adquiridas em feira livre da região metropolitana de Salvador-BA no ano de 2019, entre os meses de abril e junho e possui cadastro no SISGEM de número A22C2B4.
- Os demais materiais relacionados para o desenvolvimento e obtenção das blendas poliméricas foram a água destilada, polpa de celulose da fibra de sisal, cedida pela empresa CELESA da Alemanha e glicerol PA da marca *Synth*, sendo os dois últimos usados respectivamente como reforço e agente plastificante.
- A solução alcalina com concentração 10% (m/v) e 40% (m/v), preparada a partir de NaOH 99% PA da marca *Synth*, foi usada para tratar a celulose e no método para determinação de proteína.
- Para a solução ácida 65% (v/v) utilizou-se o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% PA da marca *Synth* com a finalidade de tratamento da celulose.
- Teve-se ainda os reagentes sulfato de sódio (marca *Synth* com 99% de pureza), sulfato de cobre (marca *Synth* e pureza 98%), ácido sulfúrico

concentrado 98,00% PA marca NEON, ácido bórico 4% (m/v) (preparado a partir do 95,5% PA, marca NEON), ácido clorídrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> (preparado a partir do 37% PA, marca *Synth*) empregado no método para determinação da proteína.

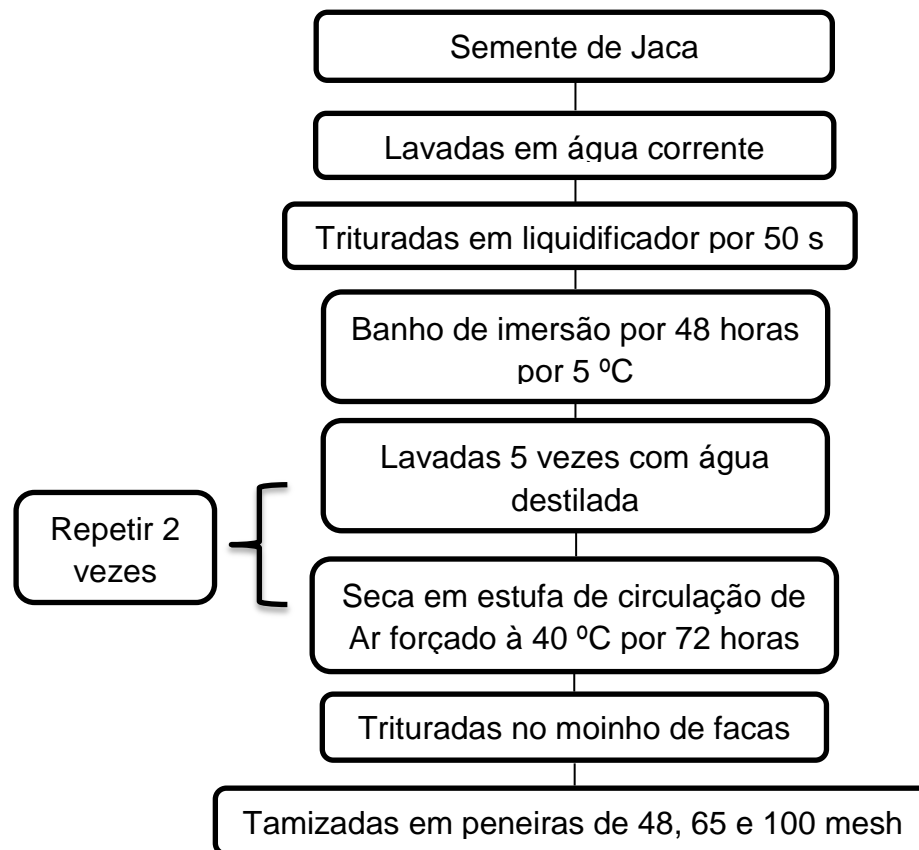
- Utilizou-se também o solvente éter etílico 98% PA marca ÊXODO, para determinar o teor de lipídios. O sal metabissulfito de sódio (pureza 97% da marca *Synth*) e os ácidos, acético glacial 99,8% P.A., nítrico 65% PA e o tricloroacético 99% PA, todos da marca NEON, foram usados na determinação do teor de fibras.

### 4.3 Extração do amido de semente de jaca

Em um primeiro momento o amido foi obtido retirando a película das sementes. A partir deste ponto realizou-se o procedimento para análise dos constituintes presentes, cujos resultados encontram-se na Tabela 3, pág. 45. Só então, a extração do amido se deu mediante a adequação da metodologia desenvolvida por Schoch e Maywald (1968), conforme procedimento a seguir:

Inicialmente as sementes foram separadas da polpa dos frutos e lavadas em água correntes, trituradas em um liquidificador com água destilada durante 50 s. Em seguida, deixou-se no banho de imersão por 48 horas na temperatura de 5 °C. O sobrenadante foi descartado e o amido decantado re-suspendido em água destilada, lavado por 5 vezes, até a obtenção de uma solução límpida e transparente (o procedimento foi repetido 2 vezes). O amido decantado foi, então, coletado e seco na estufa de circulação de ar forçado a 40 °C por 72 horas. Finalmente, o amido seco foi triturado no moinho de facas até a formação de um pó, que foi tamizado em peneiras de 48, 65 e 100 mesh (295, 208 e 147 µm, respectivamente). A Figura 15 mostra o fluxograma da extração do amido de semente de jaca.

**Figura 15.** Fluxograma da extração do amido de semente de jaca



Fonte: autoria própria.

#### 4.4 Determinação centesimal do amido da semente da jaca

A composição centesimal do amido da semente de jaca foi determinada segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2004) e todas as análises foram realizadas em triplicatas.

##### 4.4.1 Umidade

O conteúdo de umidade foi determinado a partir da perda de massa da amostra a 105 °C até massa constante pelo método gravimétrico e, por termogravimetria (TG) aquecendo a amostra com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.4.2 Cinzas

O conteúdo de cinzas foi determinado por incineração do material em forno tipo mufla na temperatura de 550 °C por 6 horas, segundo o método gravimétrico. As cinzas também foram determinadas por TG mediante aquecimento contínuo a 10 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.4.3 Proteínas

A determinação de nitrogênio total foi realizada empregando o método de Kjeldahl. Para isso, 0,5 gramas da amostra foram colocadas no tubo digestor e em seguida adicionou-se 2 gramas da mistura catalítica (sulfato de sódio + sulfato de cobre 10:1) e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. O sistema foi aquecido até adquirir um material completamente incolor, límpido e transparente. Deixou-se resfriar até temperatura ambiente e adicionou-se 15 mL de água destilada, transferido em seguida para o destilador de proteínas, onde acrescentou-se 10 mL de hidróxido de sódio a 40%. O destilado foi recolhido no erlenmeyer de 250 mL com 75 mL de ácido bórico a 4% como solução indicadora e, titulado com ácido clorídrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> até obter coloração vermelha.

#### 4.4.4 Lipídios

A determinação do teor de lipídios foi feita pela extração continua com solvente orgânico, éter etílico, seguida da remoção por destilação utilizando o aparelho de soxhlet.

Aproximadamente 2 gramas da amostra foi pesada e colocada em estufa a 105 °C. Em seguida, transferiu-se para um cartucho de extração no aparelho de Soxhlet (cujo balão foi aquecido por 1 hora em estufa a 105 °C, resfriado e pesado). Posteriormente, foi adicionado éter etílico PA no balão Soxhlet 150 mL e processados por 6 horas, à temperatura de ebulição do éter etílico (34,6 °C). O solvente foi evaporado e o balão foi colocado na estufa a 105 °C por 1 hora, resfriado e pesado.

#### **4.4.5 Fibras**

A determinação da quantidade total de fibras na amostra foi realizada utilizando 500 mL da solução ácida. A solução ácida foi preparada misturando 500 mL de ácido acético glacial, 450 mL de água, 50 mL de ácido nítrico e 20 g de ácido tricloracético. Em seguida, foi misturada a amostra por 60 minutos, a temperatura de 100 °C, no determinador de fibra. Após essa etapa, a amostra foi retirada com pinça da solução ácida, lavada três vezes com acetona PA e água corrente por 5 minutos, seca na estufa a 105 °C por 1 hora e pesada na balança analítica.

#### **4.4.6 Carboidratos**

A determinação da quantidade total de carboidratos na amostra foi realizada por diferença entre o total das demais frações e 100% da quantidade de carboidrato. Para isso, foram determinadas as quantidades de umidade, cinzas, proteínas e lipídios (os métodos utilizados foram descritos anteriormente).

### **4.5 Determinação da temperatura de gelatinização do amido**

O amido de semente de jaca foi adicionado em um béquer contendo 50 mL de água e aquecido por meio de uma placa de aquecimento, onde a temperatura variou de 25 a 95 °C. Desta forma, foi possível determinar a temperatura de gelatinização do amido.

### **4.6 Tratamento do amido de semente de jaca**

Nos tratamentos do amido, foi utilizada uma sigla identificada para cada amostra no processo na forma de:

**AST** (amido sem tratamento)

**ATMBS** (amido tratado com metabissulfito de sódio)

**ATHS** (amido tratado com hidróxido de sódio)

**ATEE** (amido tratado com éter etílico)

**ATMHS** (amido tratado com metabissulfito de sódio seguido de hidróxido de sódio)

As amostras de amido foram submetidas a tratamentos utilizando metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ); hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ); éter etílico ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ); metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) seguida de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ).

#### **Tratamento com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 0,2%**

O amido de semente de jaca foi adicionado no béquer contendo 100 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  0,2%. Em seguida o solvente foi removido por filtração a vácuo e o amido lavado 5 vezes com água destilada e seco na estufa com circulação de ar por 3 horas a 45 °C.

#### **Tratamento com $\text{NaOH}$ 0,2%**

O procedimento empregado foi o mesmo utilizado no item anterior, substituindo  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  0,2% por  $\text{NaOH}$  0,2%.

#### **Tratamento com $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$**

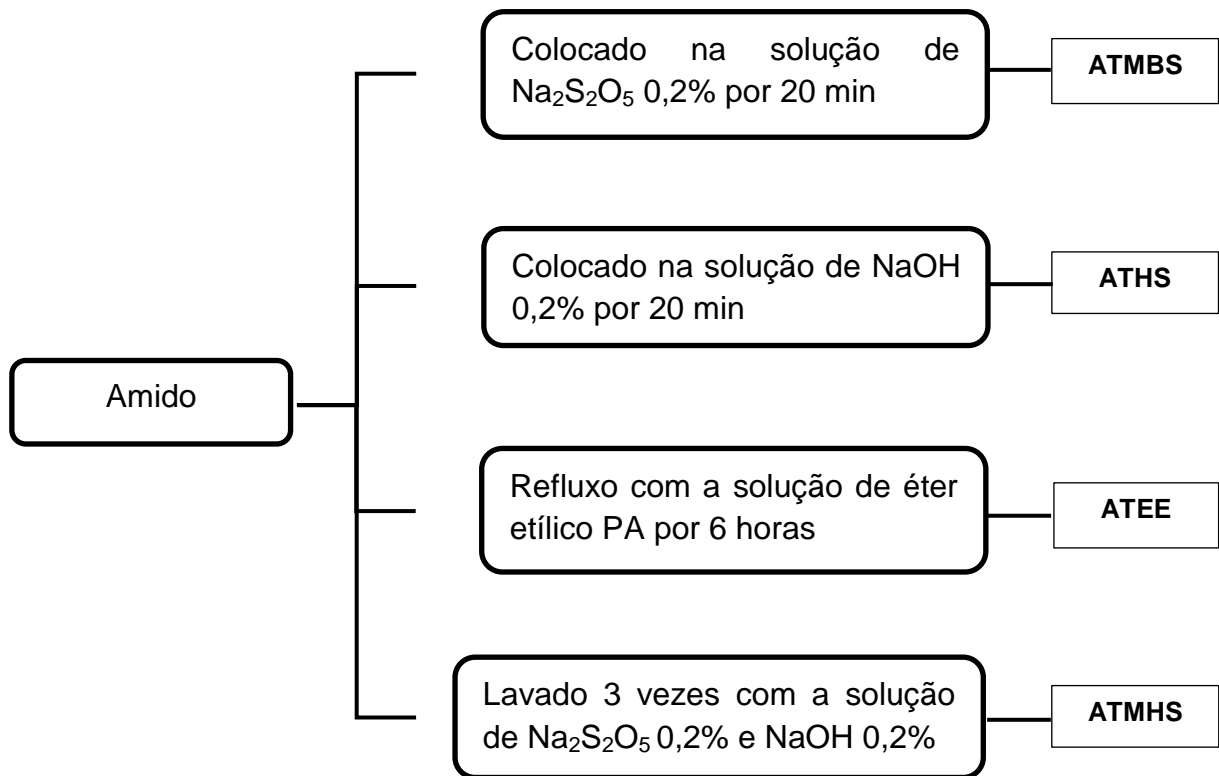
O procedimento empregado foi o mesmo do item 4.4.4 (determinação do teor de lipídios).

#### **Tratamento com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 0,2% seguido de $\text{NaOH}$ 0,2%**

O amido de semente de jaca foi lavado três vezes com metabissulfito de sódio e hidróxido de sódio. Em seguida o solvente foi removido e o amido lavado com água e seco na estufa com circulação de ar por 3 horas a 45 °C.

A Figura 16 apresenta o fluxograma do tratamento do amido com diferentes reagentes químicos.

**Figura 16.** Fluxograma do tratamento do amido utilizando  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (ATMBS),  $\text{NaOH}$  (ATHS), éter etílico (ATEE) e metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) seguida de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) (ATMHS).



Fonte: autoria própria.

#### 4.7 Tratamento químico da celulose da polpa de fibra de sisal

No tratamento da celulose, foi utilizada uma sigla identificada para cada amostra no processo na forma de:

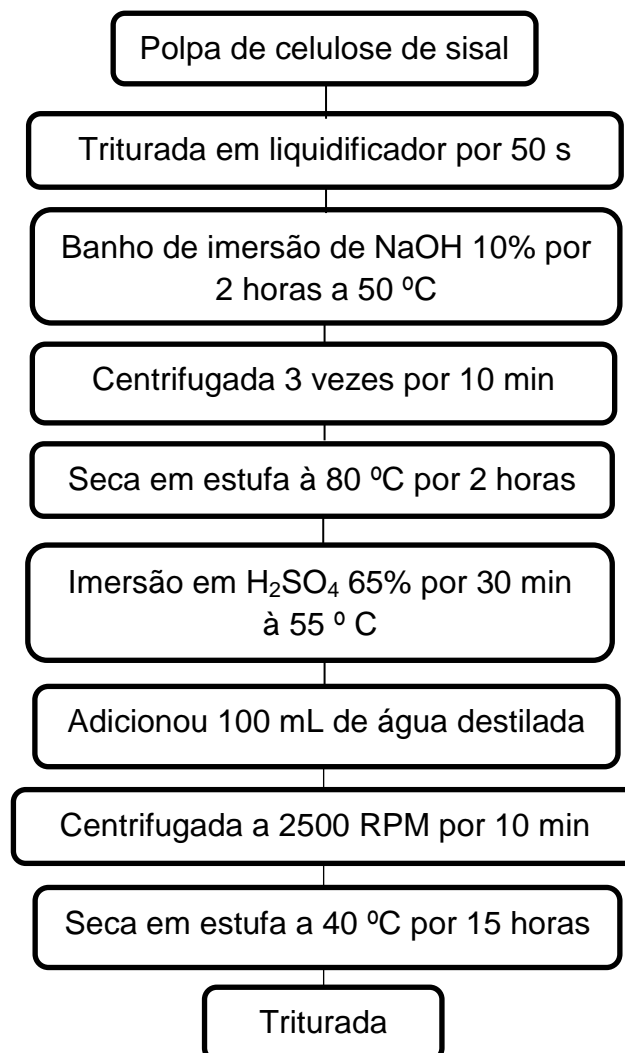
**CST** (celulose sem tratamento ou não tratada)

**CT** (celulose tratada ou com tratamento)

O tratamento da celulose foi realizado segundo o método desenvolvido por Nickerson e Habrle (1947), nas quais se fizeram necessários algumas adaptações. Inicialmente a celulose de fibra de sisal foi triturada no liquidificador por 50 s, posteriormente, submetida ao tratamento alcalino, em um banho de imersão, com

NaOH 10% por 2 h a 50 °C, centrifugada 3 vezes por 10 min. Em seguida, foi lavada (com água destilada) e seco na estufa de circulação de ar a 80 °C por 2 h. Logo depois, foi suspensa em 100 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 65% e transferido para um balão de 250 mL. Após esta etapa o sistema foi submetido à 55 °C por 30 min com agitação mecânica sobre uma placa agitadora. Ao término deste tempo adicionou-se 100 mL de água destilada para interromper a reação, deixando resfriar até temperatura ambiente. Na sequência a mistura foi centrifugada à 2500 RPM por 10 minutos para remover o excesso de ácido (repetiu a etapa até pH próximo ao da água, 5,46). Em seguida o material foi seco em estufa à 40 °C por 15 horas e triturado. A Figura 17 apresenta o fluxograma da preparação da celulose de fibra de sisal.

**Figura 17.** Fluxograma da preparação da celulose de fibra de sisal



Fonte: autoria própria.

## 4.8 PREPARO DOS FILMES

### 4.8.1 Teste Preliminar para Síntese dos Filmes

A primeira etapa deste trabalho consistiu em escolher o glicerol como agente plastificante uma vez que a literatura já nos informa que há uma compatibilidade adequada com o amido perante outros, não apresentando na formação de seus filmes rachadura, descontinuidade e encolhimento da matriz, já durante no processo de secagem (CAMPOS, 2017).

Feito isso, partiu-se para adequar as melhores condições de elaboração das dispersões filmogênicas e concentrações de glicerol frente ao do amido que poderiam ser utilizadas. Para tal, traçou-se um delineamento fixando a quantidade de amido em 1,0 g enquanto variava a concentração do plastificante de 20, 30, 40, 60, 80 e 100% (m/m), em relação a massa seca do amido.

O amido e o glicerol, nas concentrações mencionadas no parágrafo anterior a este, foram dispersos em 50 mL de água destilada, dentro de um béquer de 250 mL, transferidos para uma placa de Petri ( $\varnothing = 20$  cm) e, finalmente postos para secagem na estufa de circulação de ar por 24 horas a 40 °C. A melhor resposta se deu diante da mistura feita com 1,0 g de amido e 30% de glicerol tendo em vista que a blenda se apresentou, aparentemente, pouco quebradiço e mais flexível. A partir deste resultado, iniciou-se o processo de incorporação da celulose da fibra de sisal na matriz filmogênica.

### 4.8.2 Síntese das Blendas Poliméricas reforçadas com celulose da fibra de sisal

As blendas poliméricas reforçadas com celulose de fibra de sisal (tratada: CT e não tratada: CST) foram sintetizadas utilizando a metodologia com modificações de Moraes et al. (2013) e, o processo de sua desidratação realizado de acordo com o método de *casting*.

Inicialmente, pesaram-se as quantidades de amido, celulose (tratadas: CT e não tratadas: CST) e glicerol, mantendo as devidas proporções já estabelecidas anteriormente para amido/glicerol (Tabela 2). Posteriormente, esses três

componentes foram colocados em um béquer e dispersos em 70 mL de água destilada. A mistura foi mantida sob agitação constante e aquecida, em placa de aquecimento, até atingir a temperatura de gelatinização (92 – 95 °C) por 15 minutos. Em seguida, desligou-se o aquecimento, permanecendo por 10 min sob agitação lenta para seu resfriamento. A mistura foi então homogeneizada utilizando-se um banho ultrassônico por 40 min.

**Tabela 2.** Formulações preparadas a partir das misturas de amido, celulose (tratada: CT e não tratada: CST) e glicerol para a obtenção dos filmes poliméricos.

Amostra	Amido		Celulose (CT e CST)		Glicerol	
	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)
1	100	1,50	2	0,03	30	0,45
2			4	0,06		
3			6	0,09		
4			8	0,12		
5			10	0,15		

Nos processos de obtenção dos filmes, foi utilizada uma sigla identificada para cada amostra na forma de:

**AE3** (amido extraído em éter etílico)

**FC** (filme controle)

**FCFS-ST1** (filme de celulose de fibra de sisal 2% sem tratamento)

**FCFS-ST2** (filme de celulose de fibra de sisal 4% sem tratamento)

**FCFS-ST3** (filme de celulose de fibra de sisal 6% sem tratamento)

**FCFS-ST4** (filme de celulose de fibra de sisal 8% sem tratamento)

**FCFS-ST5** (filme de celulose de fibra de sisal 10% sem tratamento)

**FCFS-T1** (filme de celulose de fibra de sisal 2% tratado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

**FCFS-T2** (filme de celulose de fibra de sisal 4% tratado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

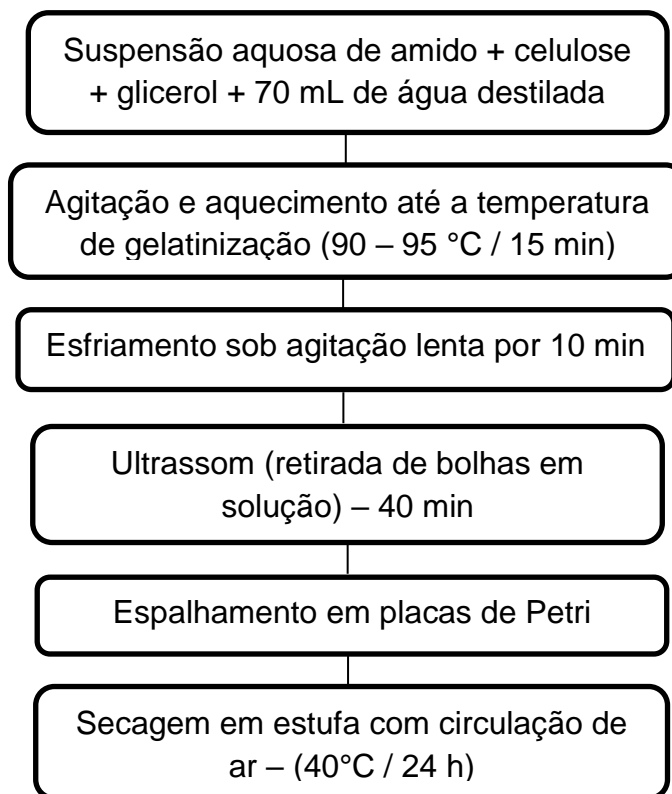
**FCFS-T3** (filme de celulose de fibra de sisal 6% tratado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

**FCFS-T4** (filme de celulose de fibra de sisal 8% tratado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

**FCFS-T5** (filme de celulose de fibra de sisal 10% tratado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Por fim, a dispersão filmogênica obtida foi espalhada em placas de Petri de vidro ( $\varnothing = 20$  cm) e secas em estufa com circulação de ar a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h. Após a secagem, levaram-se as placas para um dessecador contendo um litro de água, e as mesmas foram deixadas em repouso por 3 dias. Nesta etapa, a umidade em excesso contribui para que os filmes se desprendessem das placas com mais facilidade. Os filmes retirados das placas foram armazenados no dessecador para posterior caracterização. A sequência do procedimento empregado para a preparação dos filmes biopoliméricos está representada na Figura 18.

**Figura 18.** Fluxograma para síntese dos filmes poliméricos.



Fonte: autoria própria.

## **4.9 ANÁLISES DOS FILMES POLIMÉRICOS**

### **4.9.1 Avaliação visual**

Os materiais foram avaliados visualmente quanto a capacidade de formação de filmes, homogeneidade, maleabilidade, alteração da cor, transparência, translucidez e opacidade.

### **4.9.2 Espessura**

A medida da espessura do filme foi realizada utilizando um micrômetro digital padrão completo clipe marca AQUIBRAS com faixa de medição sendo possível obter em duas escalas (0 a 12,7 mm ou 0 a 0,5 polegadas), resolução 0,01 mm / 0,0005 polegadas, precisão  $\pm 0,1$  mm /  $\pm 0,004$  polegadas, temperatura de operação de 0 a 40 °C e umidade relativa de trabalho até 80%.

Para cada amostra realizaram-se medições em pontos distintos, compreendendo as extremidades, pontos medianos e centrais e, sua espessura foi calculada tomada como a média aritmética de 10 medições.

### **4.9.3 Solubilidade em água**

A solubilidade em água foi determinada segundo metodologia proposta por Gontard; Guilbert e Cuq (1992), com modificações. Inicialmente as amostras foram colocadas na estufa a 45 °C por 30 min e depois de resfriar pesou-se (massa inicial em base seca). Em seguida, a massa inicial foi transferida para um erlenmeyer e adicionada 50 mL de água destilada. O Erlenmeyer foi fechado com filme de PVC e levado para uma mesa agitadora na qual programou-se para agitação a 120 rpm por 24 h a 25 °C (Figura 19). Após este período, retirou-se o excesso de água e na sequência colocado em estufa a 45 °C por 30 min para secagem completa, determinando a massa final.

**Figura 19.** Ilustração do teste de solubilidade em água.



Fonte: autoria própria.

A solubilidade em água foi expressa em porcentagem e calculada usando a equação 1:

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{w_i - w_f}{w_i} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$w_i$ : massa seca inicial da amostra (g)

$w_f$ : massa seca final da amostra (g) após ter permanecido 24 h sob agitação no erlenmeyer com 50 mL de água destilada.

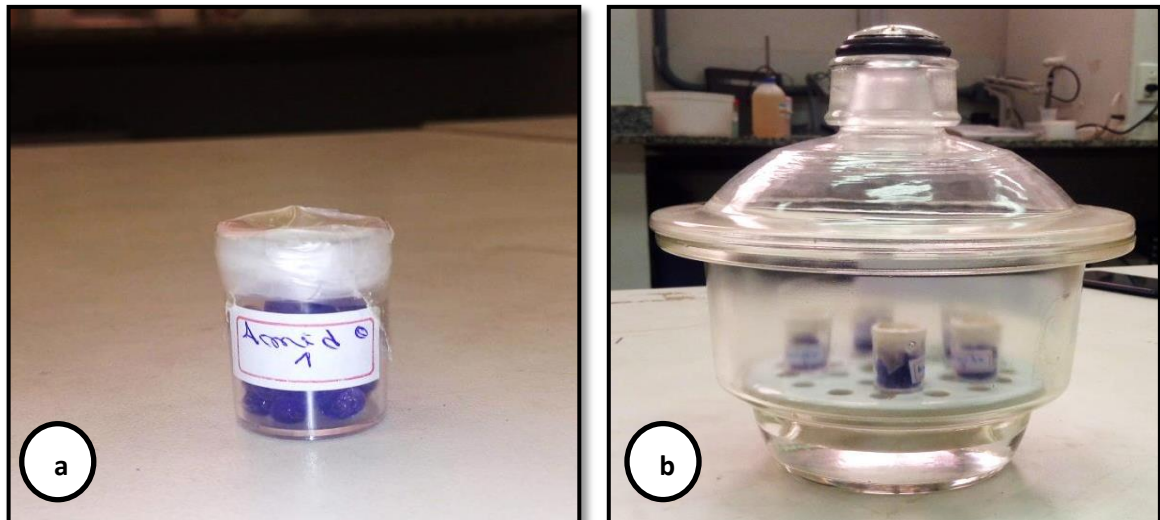
#### **4.9.4 Solubilidade em ácido**

O procedimento empregado para determinar a solubilidade dos biofilmes poliméricos em ácido clorídrico 0,2 mol L<sup>-1</sup> foi o mesmo do item 4.9.3.

#### 4.9.5 Permeabilidade ao vapor de água

A Permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente. Os filmes, em forma de disco com 2 cm de diâmetro, foram dispostos de forma a encobrir recipientes contendo sílica gel (Figura 20a), formando uma membrana de modo a garantir que a difusão de umidade ocorra exclusivamente através dos filmes. Em seguida, colocou-se dentro de um dessecador contendo água destilada a temperatura de 25 °C ambiente (Figura 20b). O ganho de massa através dos filmes foi analisado após 24 h em balança analítica.

**Figura 20.** a) representação do sistema para mediação de permeabilidade. b) Ilustração do teste de permeabilidade ao vapor de água.



Fonte: autoria própria.

A permeabilidade foi calculada através da equação 2.

$$PVA = \frac{\Delta W \cdot X}{A \cdot t \cdot \Delta P} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

PVA: permeabilidade ao vapor de água (g mm KPa<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>);

ΔW: peso ganho pela célula durante 24 horas (g);

X: espessura média do filme (mm);

A: superfície de permeação do filme (m<sup>2</sup>);

t: tempo de incubação (dias);

$\Delta P$ : diferença de pressão parcial de vapor do ambiente contendo sílica gel (0 KPa, a 25 °C) e o com água pura (3,17 KPa, a 25 °C).

#### 4.9.6 Biodegradabilidade

O solo utilizado para os ensaios de biodegradação foi o de uma área nas proximidades do Prédio Especial da Química e o Prédio de Pós-Graduação em Educação e Contemporaneidade (PPGEduC) do Campus I / UNEB / Salvador. Os testes foram feitos *in natura* mediante as condições naturais do ambiente, onde colocaram-se os filmes, previamente recortados em pedaços de 2 x 2 cm (Figura 21), dentro de copos plásticos convencionais (7 x 7 cm), para facilitar a localização posterior, e enterradas em uma coluna de solo com dimensões de 15 x 10 x 100 cm (Figura 22).

**Figura 21.** Amostra de filme na dimensão 2 x 2 cm.



Fonte: autoria própria.

Depois de enterrados, todos os filmes foram retirados diariamente, sendo lavados com água destilada e secos em estufa a 45 °C por 30 min. Finalmente, pesaram-se as amostras antes de serem novamente colocadas no recipiente e aterradas (Figura 22).

**Figura 22.** Ilustração do teste de biodegradação.



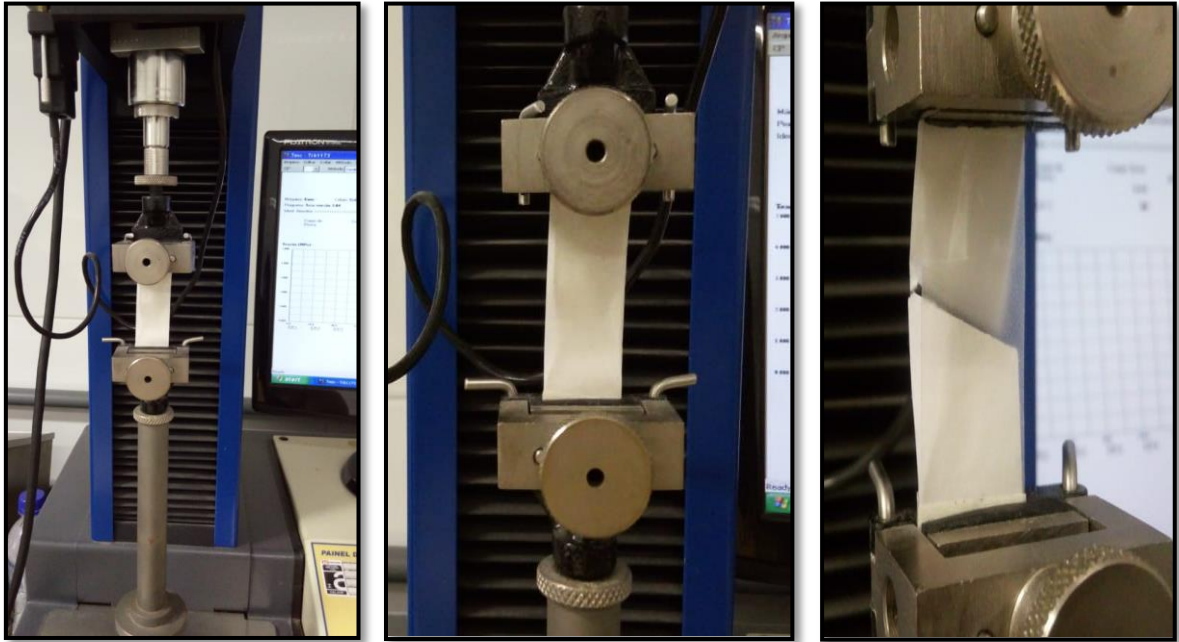
Fonte: autoria própria.

Diante de tais procedimentos observou-se que ao término de 15 dias as amostras de todos os filmes, tratadas e não tratadas, já haviam se degradadas, não precisando de mais dias para se monitorar.

#### **4.9.7 Propriedade mecânica (Ensaio de tração)**

Para os ensaios de tração os filmes poliméricos foram acondicionados previamente em um dessecador contendo solução saturada de nitrato de magnésio mantendo-se uma umidade relativa de 60% à temperatura de 25 °C, durante três dias. Os testes foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL2000/700, com carga máxima de 20 KN, seguindo a norma ASTM D-882, com velocidade de 12,5 mm min<sup>-1</sup> e temperatura de 25 °C, do laboratório LAPESCA - UFBA. A Figura 23 apresenta o esquema empregado na determinação dos testes mecânicos.

**Figura 23.** Texturômetro utilizado nas análises mecânicas dos filmes.



Fonte: autoria própria.

Os ensaios de tração foram realizados com 8 corpos de prova para cada amostra nas dimensões de 50 mm de comprimento por 25 mm de largura (Figura 24).

**Figura 24.** Corpos de prova na dimensão de 50 mm de comprimento e 25 mm de largura.



Fonte: autoria própria.

Neste trabalho foi investigada a tensão máxima, deformação na ruptura e o módulo de elasticidade.

#### **4.10 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

##### **4.10.1 Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)**

As curvas TG/DTG e DTA, foram obtidas em uma termobalança SHIMADZU, modelo DTG 60 H, em atmosfera de ar sintético com vazão constante de 50 mL min<sup>-1</sup>, utilizando-se um cadinho de Pt e razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> na faixa de 25 °C a 800 °C. Utilizou-se aproximadamente 10 mg da amostra.

##### **4.10.2 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por transformada de Fourier acoplado com o acessório de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)**

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier acoplado ao acessório de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR) foram obtidos em um espectrofotômetro Spectrum 100 da Perkin Elmer, operando na região entre 4000 e 600 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 16 varreduras de cada amostra.

##### **4.10.3 Difratometria de Raios X (DRX)**

Os difratogramas das amostras foram obtidos utilizando um difratômetro XRD 7000 da SHIMADZU, Japão, com faixa de medição entre 10° e 80° na escala 2θ, velocidade de varredura 2° por minuto, operando com a radiação de Cu, voltagem de 40 kV e corrente de 15 mA.

A cristalinidade relativa foi estimada quantitativamente por meio da relação entre as áreas, equação 3, segundo o método descrito por Nara e Komiya (1983), fazendo-se uso do software Origin versão 8.6.

$$IC (\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

IC: índice de cristalinidade;

A<sub>c</sub>: área cristalina no difratograma de raios X;

A<sub>a</sub>: área amorfa sobre o difratograma de raios X.

Para calcular o tamanho médio do cristalito foi utilizada a equação de Scherrer (equação 4).

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

D: tamanho médio do cristalito;

K: constante de Scherrer;

λ: comprimento de onda da radiação utilizada;

β: largura a meia altura do pico de difração;

θ: ângulo de Bragg.

#### **4.10.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise da microscopia do material foi realizada utilizando o equipamento marca Quorum Technologies, modelo Q150 RES, tensão de aceleração de 10 KV e detector de elétrons secundários.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Composição centesimal do amido da semente de jaca

A composição centesimal do amido da semente de jaca *in natura*, na variedade dura e mole, foi determinada com o intuito de conhecer seus constituintes, uma vez que, grandes concentrações de minerais poderiam dificultar a formação de biopolímeros.

Conforme já descrito detalhadamente no item 4.4, pág. 28, a análise dos constituintes presentes foi realizada, a princípio, mediante e após a remoção da película da semente de jaca. Com isso, obtiveram-se resultados preliminares que estão dispostos na Tabela 3.

**Tabela 3.** Composição centesimal amido da semente de jaca dura (JD) e jaca mole (JM) (g/100g base seca)\*.

Composição (%) (m/m)*	Semente de jaca	
	JD**	JM**
Umidade	46,33 ± 0,10	36,96 ± 0,48
Cinzas	1,22 ± 0,04	1,26 ± 0,03
Lipídios	1,56 ± 0,02	1,38 ± 0,16
Proteína	5,99 ± 0,01	6,03 ± 0,07
Fibra bruta	6,22 ± 1,15	7,73 ± 0,11
Carboidrato total	38,68	46,64

\*\*Médias seguidas de desvios padrões.

Os resultados apresentados (Tabela 3) mostram que os valores encontrados entre as duas variedades de semente de jaca, analisadas no presente trabalho, diferem muito quanto ao teor de umidade e carboidrato, pouco com relação a fibra bruta e não variando praticamente em cinzas, lipídios e proteínas.

Comparando estes resultados com os apresentados na literatura, para a semente de jaca dura e mole, observou-se que o teor de umidade foi menor, os de cinzas e proteína ficaram próximos, e o teor de lipídeos maior que os registrados por ALBUQUERQUE (2011) (58,48% - 48,04%, 1,48% - 2,16%, - 5,56 % - 7,98% e

0,24% - 0,59%, respectivamente). Quanto ao teor de fibra bruta e carboidratos totais, foram encontrados valores de 0,91%, 1,44% e 30,93%, 31,73% determinados por SANTOS, et al. (2013) para diferentes variedades de jaca e estágio de maturação, os quais não se aproximam dos valores determinados.

Portanto, dentro deste cenário constata-se que as sementes de jacas têm composições distintas quando originadas em solos de regiões diferentes (BASSO, 2017). Como consequência a presença desses constituintes desempenha um papel importante nas propriedades e produção de biopolímeros produzidos a partir do amido proveniente da semente da jaca, pois uma concentração elevada desses constituintes pode causar filmes quebradiços. Segundo HOOVER (2001), concentrações de proteínas elevadas presentes no amido da semente da jaca podem influenciar nas propriedades tecnológicas do gel. Concentrações elevadas de minerais podem dificultar a formação de biopolímeros devido a uma possível interação entre estes compostos com amilose, amilopectina e o plastificante (SANTANA, 2013). Quanto ao teor elevado de lipídio pode causar uma fixação de cor no bioplásticos, alterar a temperatura de gelatinização e limitar a retrogradação da amilose, dando origem a biopolímeros frágeis e quebradiços, devido à formação do complexo amilose-lipídio (SANTANA, 2013; BULEON et al., 1998; SINGH et al., 2003).

Comparando as amostras entre si (Tabela 3), verifica-se que a semente de jaca dura se destaca por apresentar valores pouco menores de teores de cinzas, proteínas e fibra bruta em relação a semente de jaca mole. Este fato justifica a escolha da semente de jaca na variedade dura para ser empregado na formulação dos filmes biopoliméricos. Além do mais, levou-se em consideração os aspectos da abundância, implicando em uma maior facilidade de encontrar na região de Salvador e áreas adjacentes, e também por a jaca dura ter muito mais semente do que a jaca mole.

Diante deste contexto passou a utilizar a metodologia estabelecida por Schoch e Maywald (1968), com algumas modificações. Após este procedimento obtiveram-se resultados da composição centesimal do amido da semente de jaca dura com 12,62% de umidade (Tabela 4), valor abaixo do máximo permitido pela legislação brasileira (14%), frente 46,33% (Tabela 3). A determinação do teor de umidade é uma das medidas realizadas com o intuito de se ter esta informação para evitar a formação de grumos. Confrontando ainda os valores entre os das Tabelas 3

e 4, observa-se que os demais constituintes não tiveram diferenças significativas, estando muito próximos para proteínas e fibra bruta e, um pouco mais afastados com relação a cinzas e lipídeos. A grande diferença está no carboidrato com 73,11% e 38,68%, respectivamente apresentados na Tabela 4 e 3, e sendo assim, provavelmente, o teor de água pode estar relacionado com este constituinte.

**Tabela 4.** Composição centesimal amido da semente de jaca dura (JD) (g/100g base seca)\* (metodologia Schoch e Maywald (1968)).

<b>Composição (%) (m/m)*</b>	<b>Semente de jaca dura (JD)** após tratamento</b>
Umidade	12,62 ± 0,12
Cinzas	0,57 ± 0,014
Lipídios	1,27 ± 0,26
Proteína	6,21 ± 0,01
Fibra Bruta	6,22 ± 0,12
Carboidrato total	73,11

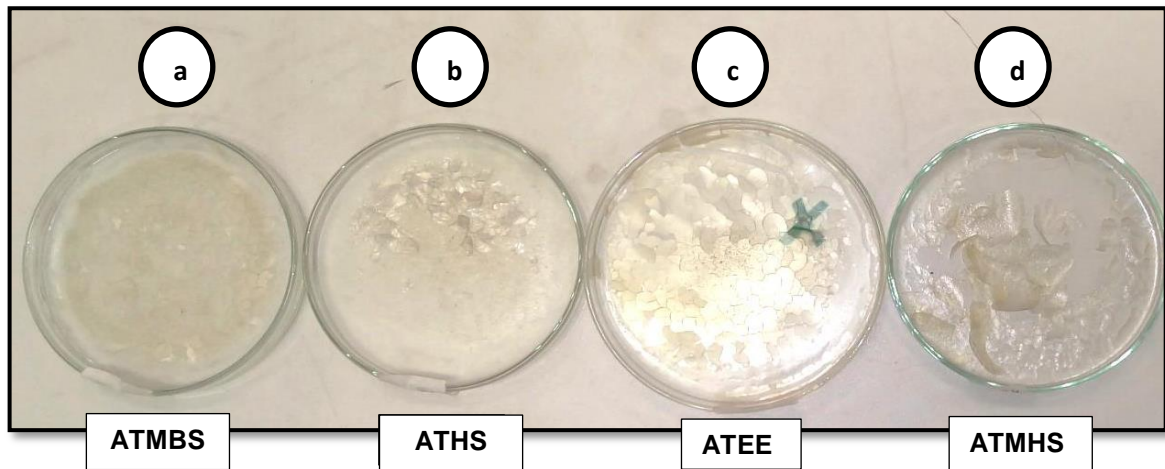
\*\*Médias seguidas de desvios padrões.

Após a obtenção desses resultados preliminares submeteu-se o amido da semente de jaca dura a quatro processos de tratamento químico a fim de selecionar a matriz com melhor propriedade para se utilizar na preparação do filme. Os reagentes utilizados nesta etapa foram:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , éter etílico e NaOH.

## 5.2 Tratamentos do amido para a formulação dos filmes

A Figura 25 apresenta os filmes de amido de semente de jaca dura após o tratamento químico, utilizando diferentes soluções dos reagentes mencionados anteriormente.

**Figura 25.** Tratamento do amido de semente de jaca dura. (a)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (ATMBS); (b) NaOH (ATHS); (c) éter etílico (ATEE); (d)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  e NaOH (ATMHS).



Fonte: autoria própria.

O uso do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  teve por finalidade a solubilização de proteínas insolúveis em água e o escurecimento enzimático do amido, enquanto o tratamento com o NaOH foi empregado para solubilizar frações de fibras de baixa capacidade de sedimentação. Observou-se que o tratamento mediante apenas ao  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  resultou em filmes (Figura 25a) aderidos a placa, e com o NaOH esta adesão ocorreu parcialmente (Figura 25b). Quando o tratamento se deu por meio do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  seguido de NaOH (Figura 25d) o resultado praticamente se manteve aos dois casos anteriores (Figura 25a e 25b), com pouca adesão a placa de Petri, além de apresentar-se quebradiço. O filme de amido ao ser tratado com éter etílico (Figura 25c) apresentou em toda sua extensão uma melhor transparência de forma regular. Apesar de apresentar pouca adesão na placa, o filme quando tratado com éter etílico ficou muito mais fácil de removê-lo. Além do mais, o tratamento com este reagente remove o lipídio da amostra evitando a formação do complexo amilose-lipídio, que dificulta a solubilização da amilose, gerando pastas opacas com viscosidade reduzida (BULÉON et al., 1998), etapa determinante para a formação do filme. A amilose também é responsável pela maior coesividade entre as moléculas devido a sua estrutura linear e, isto faz com que ela tenha seu papel importante dentro deste contexto. Portanto, é inegável as vantagens que o filme apresenta quando o amido é tratado com éter etílico. Ao final de tudo, decidiu-se que os biofilmes obtidos com este formato tinham as qualidades condizentes com os

propostos, a estes foram incorporados a celulose de fibra de sisal, tratadas e não tratadas.

### **5.3 Tratamentos da celulose para a formulação dos filmes**

O tratamento químico realizado na celulose de fibra de sisal teve como finalidade melhorar as características adesivas da celulose na matriz polimérica. A fim de atingir este objetivo se fazia necessário a remoção de hemicelulose e lignina, resultando no aumento da fração de celulose que é responsável pelo aumento da resistência do material e o módulo de elasticidade, pois, em geral, a lignina atua impedindo a difusão da celulose na matriz (SILVA, 2013).

A celulose foi tratada com o ácido sulfúrico 65%, na temperatura 55 °C, e este procedimento tornou possível a modificação na redução no tamanho das partículas. Trabalhos têm mostrado que a utilização de celulose com tamanhos de partículas reduzidas quando introduzidas na matriz polimérica do filme é uma alternativa promissora do ponto de vista de melhorar as suas características, alcançando as propriedades mecânicas desejadas (SAMMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). Isto é possível porque durante este processo o íon hidrônio ( $H_3O^+$ ) ao penetrar entre as cadeias da região amorfa, sendo mais suscetíveis a ataques durante a hidrólise, promove a quebra das ligações glicosídicas podendo levar a formação de açúcares ou a decomposição das cadeias (LIMA; BORSALI, 2004). Outros estudos apontam que o emprego da celulose, tratada via hidrólise ácida, na matriz polimérica proporcionam melhores propriedades aos filmes quando utilizados como matéria de reforço (CHEN et al., 2009).

### **5.4 Efeito do plastificante no filme controle (FC)**

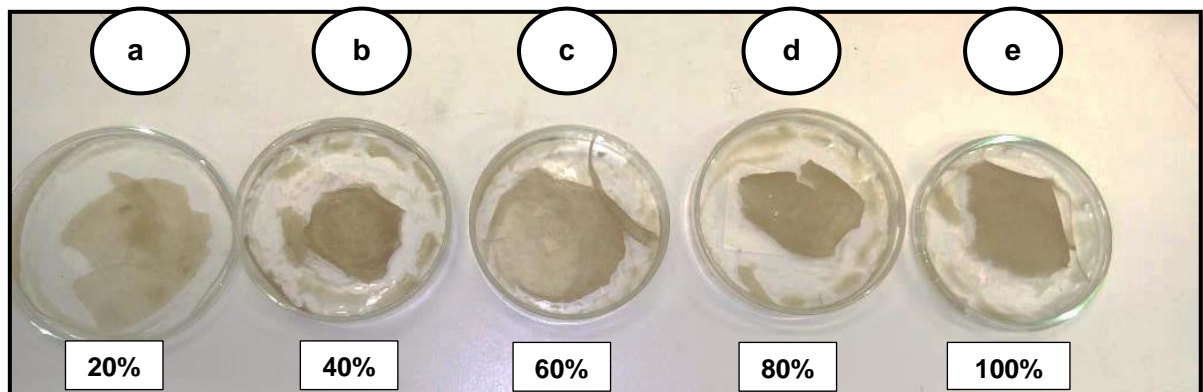
É comum que além da espessura, sendo responsável por influenciar nas propriedades mecânicas, principalmente a permeabilidade ao vapor de água de filmes poliméricos, se tenha outro parâmetro, ainda mais discutido, que é o teor de plastificante empregado nos filmes de amido. Em sua revisão Mali et al. (2010) informam que o efeito causado nas propriedades funcionais dos filmes depende não

só da sua concentração, mas também do tipo de plastificante empregado. Esses mesmos autores citam vários trabalhos em que os polióis, a exemplo de glicerol e sorbitol, são empregados como plastificantes nos filmes a base de amido, e que os efeitos provocados pelo glicerol são mais acentuados que o do sorbitol. Outros trabalhos contidos na revisão de Mali et al. (2010) trazem a relação entre a redução das forças intermoleculares e o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas quando da presença dos plastificantes nos filmes. Isto faz com que haja diminuição de possíveis continuidades e zonas quebradiças, resultando assim em materiais com menores temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ). A  $T_g$  se caracteriza de forma favorecida por uma menor mobilidade molecular entre as cadeias do polímero e uma maior rigidez, para um estado borrachoso ou gomoso, de maior mobilidade molecular e, conseqüentemente, maior flexibilidade. Os resultados dos trabalhos de Biliaderis (1992); Gontard; Guilbert e Cuq (1993); Van Soest e Vliegthart (1997) mostraram que o decréscimo da  $T_g$  se reflete nas propriedades mecânicas onde observou-se o aumento da deformação dos filmes. Os plastificantes vão mais além, eles influenciam não apenas nas propriedades mecânicas e sim em todas as propriedades funcionais dos filmes. Por exemplo, a permeabilidade de vapor de água (PVA) tende a aumentar com o incremento do teor de plastificantes hidrofílicos, como é o caso dos polióis, em especial o glicerol. Alguns autores chegaram à conclusão de que o aumento do teor de glicerol leva ao aumento, também, da permeabilidade aos gases de filmes hidrofílicos, ou seja, o glicerol se liga às moléculas do biopolímero, aumentando a mobilidade e diminuindo a densidade entre as suas moléculas, facilitando a transmissão dos gases através do material. Além do mais, a quantidade de plastificantes pode causar um efeito chamado antiplastificante, isto é, ao invés de aumentar a flexibilidade e hidroflicidade, podem causar um efeito contrário. O fato é que ao se trabalhar com pequenas concentrações (abaixo de 20 g / 100 g de amido) o plastificante irá interagir com a matriz polimérica, mas não em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular, apenas aumenta o grau de interações e a rigidez desta matriz, fenômeno este fortemente dependente das condições de armazenamento. Ressalta-se que todas as informações apresentadas estão fundamentadas teoricamente na revisão feita por Mali et al. (2010).

Diante desse contexto foi estabelecido todo embasamento para se discutir, no presente trabalho de mestrado, o efeito da adição de glicerol como plastificante

frente ao amido, o qual denominou-se de filme controle (FC). As dispersões filmogênicas ocorreram de modo diferenciadas com as concentrações de glicerol (20, 40, 60, 80 e 100% (m/m)) em relação massa seca do amido, conforme evidenciadas nas fotos ilustradas na Figura 26 (a, b, c, d, e). Isto possibilitou estabelecer, inicialmente, as melhores condições para elaboração dos respectivos filmes controle e qual deles seria o mais adequado para formulação dos filmes incorporados com a celulose.

**Figura 26.** Efeito do plastificante no filme controle (a) 20% de glicerol em relação a massa seca do amido, (b) 40% de glicerol em relação a massa seca do amido, (c) 60% de glicerol em relação a massa seca do amido, (d) 80% de glicerol em relação a massa seca do amido e (e) 100% de glicerol em relação a massa seca do amido.



Fonte: autoria própria.

O filme controle com 20% de glicerol apresentava-se quebradiço e com certa aderência na placa. Com 40% se obteve um filme menos quebradiço e ainda apresentava aderência. Acima de 60% de glicerol o filme se mostrou difícil de trabalhar por conta do excesso de plastificante. Com base nesses resultados foi realizado preparo do filme com 30 % de glicerol em relação a massa seca do amido, e foi constatado que o filme formado apresentou não quebradiço e flexível.

O glicerol por ser um tipo de poliol tem caráter hidrofílico provocando efeitos bastante acentuados, resultando em filmes de amido com a mesma característica. Este fato foi confirmado diante dos testes de solubilidade e de permeabilidade ao vapor d'água (PVA), que será discutido detalhadamente nos itens 5.5.2 e 5.5.3. A presença do glicerol trouxe também um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, devido à redução de suas forças intermoleculares. Conforme já mencionado, quando se tinha 20% de inclusão no amido o filme apresentou-se com

zonas quebradiças e esta diminuição de continuidade é melhorada quando se teve presente 40% de glicerol.

A explicação para esta ocorrência, já mencionada anteriormente, advém de um efeito chamado antiplastificante que está relacionado com a quantidade de plastificante utilizado no processo, podendo diminuir a flexibilidade e hidrofiliabilidade. E foi exatamente isso que se observou no FC quando se tinha presente apenas 20% de glicerol. Neste caso, muito provavelmente, o plastificante interagiu com a matriz polimérica, mas não em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular, apenas aumentando o grau de interações e a rigidez desta matriz, fenômeno este fortemente dependente das condições de armazenamento. Uma outra correlação possível nos leva a inferir que os materiais tenham sido obtidos com menores temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ). Este fato poderia ser confirmado caso tivesse sido realizadas medidas das propriedades mecânicas onde se observaria, por exemplo, o aumento na deformação dos filmes controle, assim como foram discutidos detalhadamente para os filmes com incorporação da celulose, no item 5.5.5.

## **5.5 ANÁLISES DOS FILMES POLIMÉRICOS INCORPORADOS COM CELULOSE DE FIBRA DE SISAL.**

### **5.5.1 Avaliação visual**

De modo geral, os filmes elaborados de amido de semente de jaca, glicerol e celulose de fibra de sisal sem e com tratamento apresentam-se fáceis de manusear, visivelmente de forma macroscopicamente homogêneos, não quebradiços sem rachaduras, flexíveis e não apresentaram alteração de cor com o tempo, mostrando-se transparentes. A Figura 27 mostra o filme de amido, glicerol e 10% da celulose como sendo representativo dos demais obtidos com 2, 4, 6 e 8%, visto que todos mostraram-se com as mesmas propriedades já citadas.

**Figura 27.** Filme de amido, glicerol e celulose na concentração de 10% (m/m)



Fonte: autoria própria.

### 5.5.2 Solubilidade em água e ácido

A importância de se analisar a solubilidade em água está relacionado o quão esta propriedade direciona o filme determinando a aplicabilidade dos materiais em geral, como por exemplo, embalagens de alimentos em ambiente de alta atividade de água (YOSHIDA; ANTUNES, 2009). Caso estas embalagens sejam altamente solúveis em água e venham ser colocados em ambiente bastante úmido podem causar comprometimento das propriedades mecânicas dos filmes. Para contornar este problema procura-se minimizar a transferência de água entre o produto e o meio externo a partir da propriedade de barreira que está relacionada a solubilidade do filme. Foi investigado também, o efeito do meio ácido na solubilidade de filmes poliméricos, com o intuito de expandir a utilização do material, pois torna-se cada vez mais importante a especificação na produção de embalagens.

Todos os filmes poliméricos depois de ficarem imersos em água e ácido após 24 horas sobre agitação constante permaneceram intactos (inalterados). A Tabela 5 apresenta os valores de solubilidade dos filmes incorporados com quantidades diferentes de celulose de fibra de sisal sem tratamento (2, 4, 6, 8, 10% (m/m)). Não houve praticamente diferença entre a solubilidade do filme controle em água e HCl com 4,9 e 5,1%, respectivamente. Isto pode ser devido a presença do glicerol induzir a uma diminuição acentuada da cristalinidade do filme (DÉSIRÉ et al, et al, 2018), que permite mais facilmente a solubilidade do material, resultando em valores

similares para solubilidade do filme em água e no meio ácido. O filme controle apresentou solubilidade em água de 1,3 a 1,8% maior que os filmes com adição de celulose não tratadas, que não diferiram significativamente entre eles. Quando este meio se deu em HCl 0,2% a solubilidade ficou em torno de 0,8 a 1,0% maior, mantendo-se praticamente constante entre eles. A solubilidade do FC, tanto em água quanto em HCl apresentou-se maior que os filmes com celulose, devido a natureza hidrofílica do glicerol, resultando em filme solúvel. O glicerol interage fortemente com as moléculas de água adicionando-a com facilidade a matriz polimérica do filme a partir da ligação de hidrogênio. Além disso, o glicerol aumenta o espaço livre entre as cadeias polimérica facilitando assim a entrada de moléculas de água na matriz, devido a interação do glicerol com as hidroxilas do amido (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004). Comparando o filme controle com os filmes contendo celulose foram mais resistentes em água e ácido. Isto pode ser atribuído ao componente de baixa solubilidade como a celulose de fibra de sisal e também a uma menor disponibilidade de grupos hidroxila na rede polimérica para a ligação com as moléculas de água, quando aumenta a concentração da celulose.

**Tabela 5.** Valores para solubilidade em água e ácido dos filmes de amido extraído em éter etílico (AEE) incorporados com celulose de sisal sem tratamento em diferentes concentrações (FCFS-ST1, FCFS-ST2, FCFS-ST3, FCFS-ST4, FCFS-ST5) frente ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC).

Formulação	Solubilidade (%)	
	Água	HCl 0,2 mol L <sup>-1</sup>
FC	4,9	5,1
FCFS-ST1	3,6	4,2
FCFS-ST2	3,1	4,1
FCFS-ST3	3,3	4,3
FCFS-ST4	3,2	4,3
FCFS-ST5	3,1	4,1

**FC** = filme controle, **FCFS-ST1** = filme de celulose de fibra de sisal 2% sem tratamento, **FCFS-ST2** = filme de celulose de fibra de sisal 4% sem tratamento, **FCFS-ST3** = filme de celulose de fibra de sisal 6% sem tratamento, **FCFS-ST4** = filme de celulose de fibra de sisal 8% sem tratamento e **FCFS-ST5** = filme de celulose de fibra de sisal 10% sem tratamento.

Além do mais, os valores da solubilidade em HCl 0,2 mol L<sup>-1</sup> foram maiores para todas as amostras em relação a solubilidade em água. Isto se deve a uma provável hidrólise ácida tornando-o mais solúvel. O ácido em meio aquoso se

dissocia formando o íon hidrônio que é transportado para o interior da matriz polimérica promovendo a quebra da ligação glicosídica dos polímeros.

A Tabela 6 apresenta os valores de solubilidade em água e HCl para os filmes incorporados com celulose tratada com diferentes proporções (2, 4, 6, 8, 10% (m/m)).

**Tabela 6.** Valores para solubilidade dos filmes de amido extraído em éter etílico (AEE) incorporados com celulose de sisal tratada (NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em diferentes concentrações (FCFS-T1, FCFS-T2, FCFS-T3, FCFS-T4, FCFS-T5) comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC).

Formulação	Solubilidade (%)	
	Água	HCl 0,2 mol L <sup>-1</sup>
FC	4,9	5,1
FCFS-T1	1,4	1,9
FCFS-T2	1,5	3,0
FCFS-T3	1,7	3,3
FCFS-T4	2,9	3,9
FCFS-T5	3,5	5,6

**FC** = filme controle, **FCFS-T1** = filme de celulose de fibra de sisal 2% tratado, **FCFS-T2** = filme de celulose de fibra de sisal 4%, **FCFS-T3** = filme de celulose de fibra de sisal 6% tratado, **FCFS-T4** = filme de celulose de fibra de sisal 8% tratado e **FCFS-T5** = filme de celulose de fibra de sisal 10% tratado. Todos os tratamentos foram feitos com NaOH 10% e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 65%.

Nota-se que os valores de solubilidade em água e HCl 0,2 mol L<sup>-1</sup> para os filmes utilizando a fibra de celulose de sisal tratada com NaOH 10% e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 65% (Tabela 6) foram menores em relação aos filmes com celulose não tratada, exceto para FCFS-T5. Este comportamento pode ser decorrente do tratamento inicial realizado na celulose de fibra de sisal, com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 65%, que por consequência aumenta a solubilização da celulose (LACERDA, 2012), devido a presença das espécies carregadas.

Comparando a solubilidade em água entre os filmes sem tratamento e tratados (Tabela 7) observa-se que os mesmos se apresentaram ser bem mais solúveis que os filmes não tratados, exceto para amostra com 10% de celulose na sua composição. Isto pode ser devido a presença de cargas em suas superfícies após o processamento. Os grupos éster sulfonato permanecem, levando a uma fácil

dispersão em solventes aquosos devido a repulsão eletrostática (EICHHORN, 2011), causando assim maior solubilidade do filme.

**Tabela 7.** Valores para solubilidade em água dos filmes de amido extraído em éter etílico (AEE) incorporados com celulose de sisal não tratados e tratados (NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em diferentes concentrações (FCFS-ST1 e FCFS-T1 = 2%, FCFS-ST2 e FCFS-T2 = 4%, FCFS-ST3 e FCFS-T3 = 6%, FCFS-ST4 e FCFS-T4 = 8% e FCFS-ST5 e FCFS-T5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC).

Solubilidade em água (%)					
Filme controle		Filmes não tratados		Filmes tratados	
FC	4,9	FCFS-ST1	3,6	FCFS-T1	1,4
		FCFS-ST2	3,1	FCFS-T2	1,5
		FCFS-ST3	3,3	FCFS-T3	1,7
		FCFS-ST4	3,2	FCFS-T4	2,9
		FCFS-ST5	3,1	FCFS-T5	3,5

Ao analisar a Tabela 8 observa-se que a solubilidade em HCl 0,2% para os filmes não tratados perante aos filmes tratados teve-se o mesmo comportamento dos estudados em meio aquoso, isto é, sua solubilidade continua maior para os casos dos filmes não tratados, exceto para amostra com 10% de celulose na sua composição. Isto pode ser devido a presença do grupo sulfato que causa maior solubilidade do filme, por causa da fácil dispersão em solvente aquoso e também devido a hidrólise ácida, facilitando a entrada de moléculas de água. Assim, deve levar em conta um processo complexo de dissolução e hidrólise ocorrendo simultaneamente.

**Tabela 8.** Valores para solubilidade em ácido clorídrico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  dos filmes de amido extraído em éter etílico (AEE) incorporados com celulose de sisal não tratados e tratados (NaOH e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) em diferentes concentrações (FCFS-ST1 e FCFS-T1 = 2%, FCFS-ST2 e FCFS-T2 = 4%, FCFS-ST3 e FCFS-T3 = 6%, FCFS-ST4 e FCFS-T4 = 8% e FCFS-ST5 e FCFS-T5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC).

Solubilidade em HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (%)					
Filme controle		Filmes não tratados		Filmes tratados	
FC	5,1	FCFS-ST1	4,2	FCFS-T1	1,9
		FCFS-ST2	4,1	FCFS-T2	3,0
		FCFS-ST3	4,3	FCFS-T3	3,3
		FCFS-ST4	4,3	FCFS-T4	3,9
		FCFS-ST5	4,1	FCFS-T5	5,6

Os resultados da solubilidade, em água e HCl dos filmes (tratados e não tratados) foram influenciados principalmente pela incorporação de celulose de fibra de sisal, que proporcionaram uma melhoria desta propriedade diminuindo a solubilidade nos meios investigados, corroborando com os dados encontrados por Balan et al. (2012), Lacerda (2012). A única incongruência foi da amostra FCFS-T5, onde se obteve praticamente a mesma solubilidade em HCl quando comparado ao filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol. Isto pode ser consequência do aumento da concentração de celulose tratada na matriz polimérica conferindo assim uma maior solubilidade.

### 5.5.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade é a medida da taxa de transmissão de vapor de água através de um material. O conhecimento sobre a permeabilidade ao vapor de água é de fundamental importância para a aplicação dos filmes, uma vez que, materiais de alta permeabilidade podem ser utilizados para embalagens de vegetais frescos, enquanto filmes com baixa permeabilidade poderá ser empregado para produto desidratados.

Na Tabela 9 e 10 encontram-se os valores de PVA para os filmes poliméricos desenvolvidos à base de amido de semente de jaca, em que foram adicionadas

quantidades diferentes de celulose de fibra de sisal sem e com tratamento (2, 4, 6, 8 e 10% (m/m)).

Especificamente, para o filme produzido na presente dissertação, pode-se considerar ainda o aspecto da interação do tipo ligação de hidrogênio, presente entre os grupos hidroxilas da celulose e amido provocando alterações na estrutura polimérica da matriz, diminuindo o espaçamento livre da rede, dificultando a passagem de vapor de água, sendo assim as moléculas de água ficarão aprisionadas, justificando a diminuição da permeabilidade. Por outro lado, a ligação de hidrogênio contribui favorecendo o comportamento dos filmes sendo solúveis no meio aquoso, devido a disponibilidade dos grupos hidroxilas na matriz, uma vez que, a amilose e amilopectina são formadas por unidades de  $\alpha$ -D-glicose que estão ligadas por ligações glicosídicas e possui a disponibilidade de três grupos hidroxilas por unidade de repetição.

**Tabela 9.** Valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido de semente de jaca adicionados com celulose de sisal sem tratamento em diferentes concentrações (FCFS-ST1 = 2%, FCFS-ST2 = 4%, FCFS-ST3 = 6%, FCFS-ST4 = 8% e FCFS-ST5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC).

Formulação	PVA (g mm dia <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> kPa <sup>-1</sup> )	Espessura ( $\mu$ m)	Solubilidade em água (%)
FC	5,90	90	4,9
FCFS-ST1	5,65	93	3,6
FCFS-ST2	5,62	100	3,1
FCFS-ST3	5,60	108	3,3
FCFS-ST4	5,33	109	3,2
FCFS-ST5	5,30	110	3,1

**Tabela 10.** Valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido de semente de jaca adicionados com a celulose de sisal com tratamento em diferentes concentrações (FCFS-T1 = 2%, FCFS-T2 = 4%, FCFS-T3 = 6%, FCFS-T4 = 8% e FCFS-T5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC).

Formulação	PVA (g mm dia <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> kPa <sup>-1</sup> )	Espessura ( $\mu$ m)	Solubilidade em água (%)
FC	5,90	90	4,9
FCFS-T1	5,30	93	1,4
FCFS-T2	4,63	97	1,5
FCFS-T3	4,64	98	1,7
FCFS-T4	4,60	104	2,9
FCFS-T5	4,30	113	3,5

A maioria dos filmes dissolvidos com amido de semente de jaca, glicerol e celulose de fibra de sisal sem e com tratamento mostraram-se menos permeáveis aos vapores de água em relação ao filme controle (constituído de amido e glicerol). Por outro lado, observa-se, em ambos casos, uma pequena diminuição da permeabilidade à medida que aumenta a concentração de celulose e a espessura do filme, Tabela 9 e 10. Porém, esse efeito não é diretamente proporcional a quantidade de celulose, pois a permeabilidade não decai linearmente com adição da mesma.

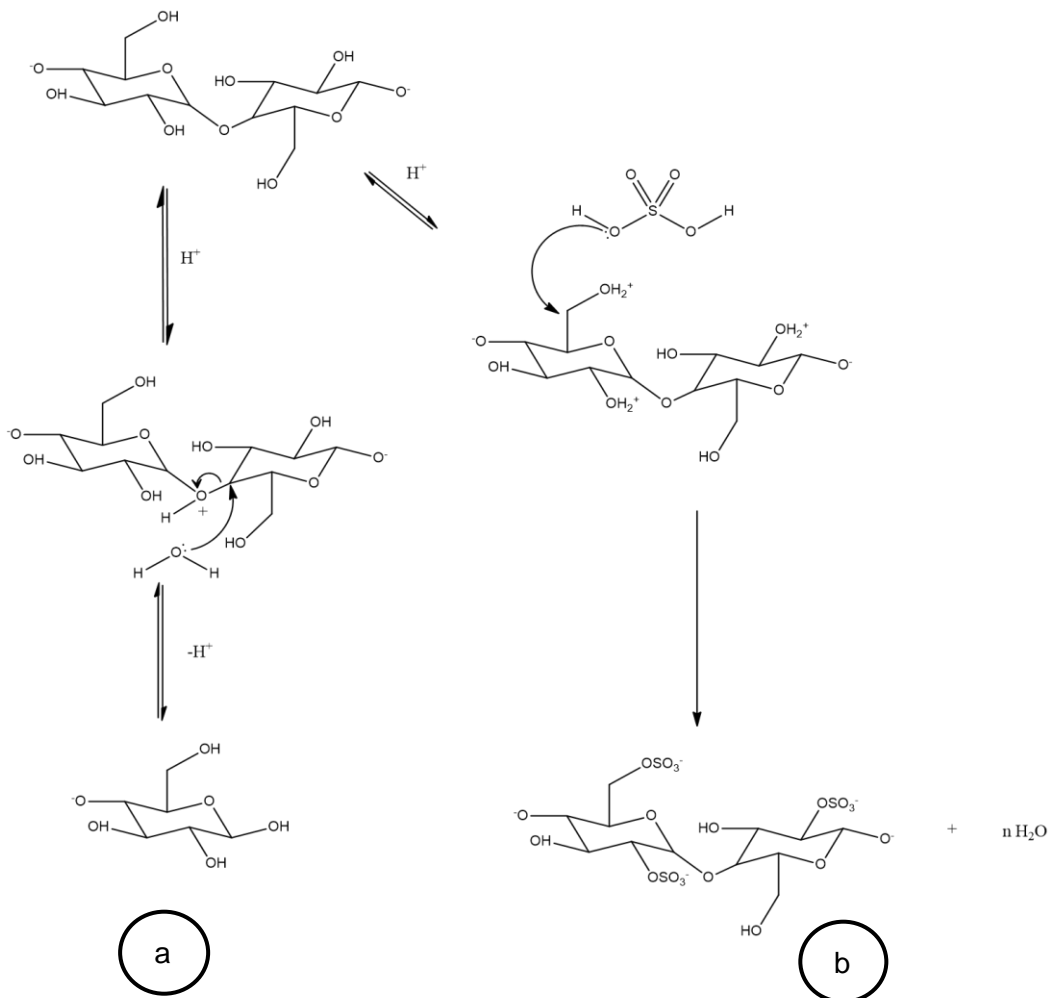
Trabalhos descritos na literatura relatam uma redução da permeabilidade de líquidos ou gases em sistemas poliméricos quando adicionado uma determinada quantidade de nanocristais. A partir daí se tem um comportamento oposto à permeabilidade. Os autores alegam que com o aumento da concentração se tem alguns pontos no filme que possa apresentar aglomerações, causando falhas na estrutura tridimensional matriz-nanocristal, permitindo a passagem de água e possivelmente gases através do filme. No trabalho de Marino (2013) verificou-se que os filmes contendo nanocristais obtidos após branqueamento em meio ácido (WA) apresentaram uma maior redução na permeabilidade no filme com 1% de nanocristais, onde houve uma redução de 25,2%, sendo que após esta adição os prováveis efeitos de aglomeração já passaram a atuar aumentando a permeabilidade. O que levou ele sugerir que o efeito da cristalinidade não foi predominante neste sistema, uma vez que os nanocristais obtidos após branqueamento em meio básico (WB) possuem maior cristalinidade e apresentaram uma menor eficiência na redução da permeabilidade a vapor de água do filme. Para os filmes contendo WB a maior redução foi observada com 3% de nanocristais (FAWB3) refletindo em uma perda de 20,4% na permeabilidade. O autor chama a atenção para o caso do “volume livre” na matriz afirmando ser um fator considerado. Isto possibilita que as maiores dimensões dos cristais presentes em WB ocasionem a formação de mais espaços vazios na matriz, aumentando sua permeabilidade frente às amostras contendo WA que, por ter menores dimensões pode produzir uma rede mais compacta e com menos falhas, e portando menos permeável.

Então, analisando o caso específico da presente dissertação, tem-se os seguintes resultados: O filme com 2% de celulose reduziu 11,86% na sua permeabilidade e o filme incorporado com 10% refletiu em uma queda de 23,3%, para amostras tratadas. Por outro lado, adição de celulose no filme com 4, 6 e 8%

sofreram uma minimização na permeabilidade de 21,52%; 21,36% e 22,03%, respectivamente. O fato é que não se teve uma melhora significativa na permeabilidade quando se aumentou de 4, 6, 8 e 10% de celulose perante aquela em que se acrescentou apenas 2%.

Confrontando as PVA dos filmes tratados com os não tratados verifica-se maiores valores para os não tratados. Tudo leva a crer que com o tratamento da celulose realizado com  $H_2SO_4$  tenha ocorrido um processo de hidrólise e, desta forma, possibilitando que a superfície da celulose estivesse carregada negativamente através da inserção de grupos sulfato. Este argumento é firmado a partir de uma sugestão de mecanismo proposta por Mariano (2013) para a sulfatação dos nanocristais de celulose e a formação de açúcares que ocorre durante a hidrólise ácida da celulose, mostrada na Figura 28.

**Figura 28.** Sugestão de mecanismo para (a) formação de açúcares e (b) sulfatação da celulose.



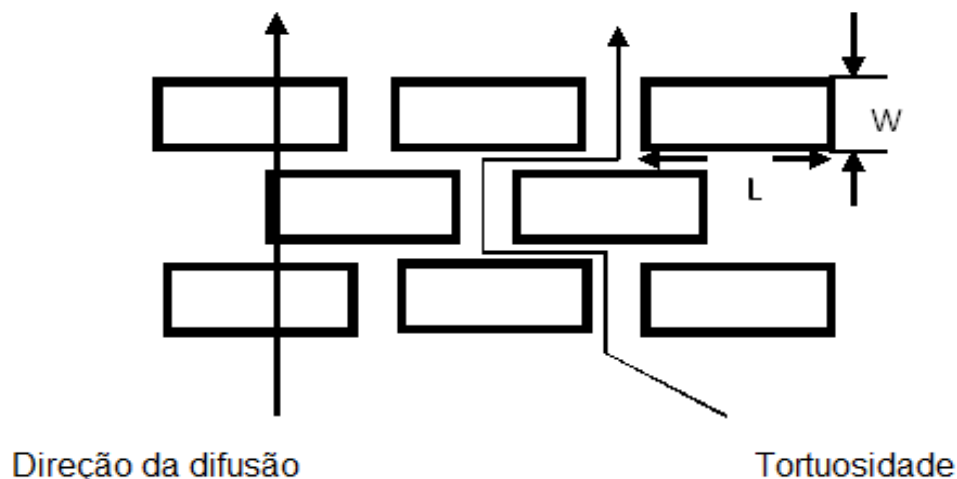
Fonte: Adaptado de MARIANO, 2013.

Araki et al., (1998) enfatiza que esta inserção de cargas negativas na superfície das partículas confere estabilidade à suspensão, pois caso tivesse utilizado outro ácido, a exemplo do HCl, geraria suspensões instáveis que tenderiam a sofrer aglomeração por não apresentarem esta carga superficial.

Frente ao todo exposto, espera-se que a celulose tratada com  $H_2SO_4$  (realizada no presente trabalho de dissertação) tenha conduzido a um aumento na cristalinidade e que sua adição aos filmes possibilitou a formação de sítios com uma organização por onde as moléculas de baixa massa molecular, como a água, não conseguiram ser permeadas, aumentando a tortuosidade do meio e diminuindo a permeabilidade do sistema. Além do mais, a presença de grupos sulfato sendo mais volumoso do que o OH, também é um fator a ser considerado na diminuição da difusão afetando a permeabilidade no mesmo sentido (LARAGON; CATALA; GAVARA, 2004).

De certa forma existe uma barreira estabelecida pelo filme para que a difusão das moléculas do vapor de água ocorra com mais ou menos facilidade. Uma vez estas moléculas encontrando dificuldade elas serão forçadas a seguir por caminhos mais tortuosos e, neste caso, quanto maior a espessura do filme mais tempo se gastará para alcançar a saída. A PVA dos filmes pode ser influenciada tanto por impedimentos estéricos quanto pela tortuosidade (refere-se a taxa de difusividade em espaço livre e na difusividade em meio poroso). Este último efeito está fundamentado em um modelo simples, que descreve a permeabilidade baseada em um arranjo regular de placas dispersas em uma membrana, cuja representação encontra-se na Figura 28 (UTRACKI, 2010).

Figura 29. Modelo de permeabilidade



Como pode ser observado são vários os efeitos que justificam a diminuição na permeabilidade dos filmes com adição da celulose de fibra de sisal.

Para os filmes incorporados com a celulose sem tratamento com 2% (FCFS-ST1) e 10% (FCFS-ST5) a permeabilidade foi minimizada de 5,65 para 5,30  $\text{g mm dia}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ , respectivamente (Tabela 9). Enquanto para os filmes de amido formulados com a celulose tratada obteve-se uma variação de 5,30 para 4,30  $\text{g mm dia}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$  (Tabela 10). Isto pode ser devido à formação de uma matriz polimérica mais coesa, impossibilitando o aumento da permeabilidade de filmes com maiores espessuras. Em adição, a celulose é o componente de maior concentração nas fibras vegetais sendo responsável pela resistência, rigidez e estabilidade dimensional à parede celular das espécies vegetais (HON, 2000; KABIR; WANG; CARDONA, 2012).

Assim, pode-se inferir que os filmes formulados utilizando celulose de fibra de sisal tratada e não tratada, por apresentar uma matriz com menos grupos hidroxilas disponíveis na sua estrutura, refletem em uma menor difusão de vapor d'água perante o FC (filme controle constituído apenas de amido e glicerol), pois a PVA depende do número de hidroxilas disponíveis.

Outros trabalhos relatados na literatura de filmes biopoliméricos produzidos com diferentes componentes em diversas condições experimentais são apresentados e resumidos na Tabela 11, e comparados com o da presente dissertação.

**Tabela 11.** Comparação das propriedades de barreiras entre os diferentes sistemas biopoliméricos.

Sistema biopolimérico			Propriedades de barreira			Referência
Componente básico	Plastificante	Reforço	Solubilidade em água <sup>(u1)</sup>	PVA <sup>(u2)</sup>	Espessura <sup>(u3)</sup>	
Amido semente de jaca	Glicerol	Celulose fibra sisal	1,7	4,64	98	Castro (2020) <sup>(*)</sup>
Amido semente de jaca	Glicerol	$\alpha$ -tocoferol	17,1	5,76	108	Campos (2017)
amido de semente de jaca	Glicerol	óleo de palma	27,31	82,10	--	Correia et al. (2018)
Amido de semente de jaca	Glicerol	Antocianinas	35,18	55,10	--	Costa (2017)
Amido de mandioca	Glicerol	Polpa de acerola	-	8,64	181	Farias (2016)
Amido de mandioca	Glicerol	Bagaço de cevada	30,89	56,11	205	Machado (2013)
Amido de mandioca	Glicerol	Nanopartícula	--	4,43	--	Souza et al. (2012)
Amido de arroz	Sorbitol	Palma de fibra	--	4,27	--	Phattaraporn et al. (2010)
Amido de ervilha	Glicerol	Cera de abelha	--	18,42	177	Han et al. (2006)
Amido de ervilha	Glicerol	Goma xantana	11,75	9,44	73	Matta et al. (2011)
Amido de milho	--	Óleo essencial de plantas	--	3,19	--	Ghasemlou et al. (2013)

u1 (%)                      u2 (g mm dia<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> kPa<sup>-1</sup>)                      u3 (µm)                      (\*) Presente trabalho de Dissertação

Fazendo uma análise comparativa dos dados apresentados na Tabela 11 observa-se que a PVA da amostra do presente trabalho de mestrado é inferior e bastante insolúvel em água à de sistemas constituídos de amido de semente de jaca. Trabalhos utilizando amido de outras fontes e diferentes materiais de reforços e

plastificantes tem-se obtidos resultados de propriedades de barreiras inferiores ao obtido por essa dissertação os quais foram determinados por Campos (2017), Correia et al. (2018), Costa (2017), Farias (2016), Machado (2013), Han et al. (2006), Junior et al. (2011). Esse fenômeno pode estar associado a uma maior disponibilidade de grupos hidroxilas na matriz quando é adicionado  $\alpha$ -tocoferol, óleo de palma, antocianinas, polpa de acerola, bagaço de cevada, cera de abelha e goma xantana na matriz polimérica do amido. Por outro lado, valores superiores foram encontrados para Ghasemlou et al. (2013), Phattaraporn et al. (2010) e Souza et al. (2012). Isto pode ter ocorrido devido a incorporação de nanopartícula, palma de fibra e óleo essencial de plantas que diminui os espaços vazios da rede dificultando a permeabilidade de vapor de água. Assim, pode inferir, informando que a PVA é influenciada por algumas condições tais como a fonte de amido, espessura e a adição de materiais de reforço na matriz polimérica. Além do mais, foi observado que filmes de menor PVA e espessura apresentam menor solubilidade em água, devido interação entre os componentes utilizados para produzir o filme e consequentemente a disponibilidade dos grupos hidroxilas.

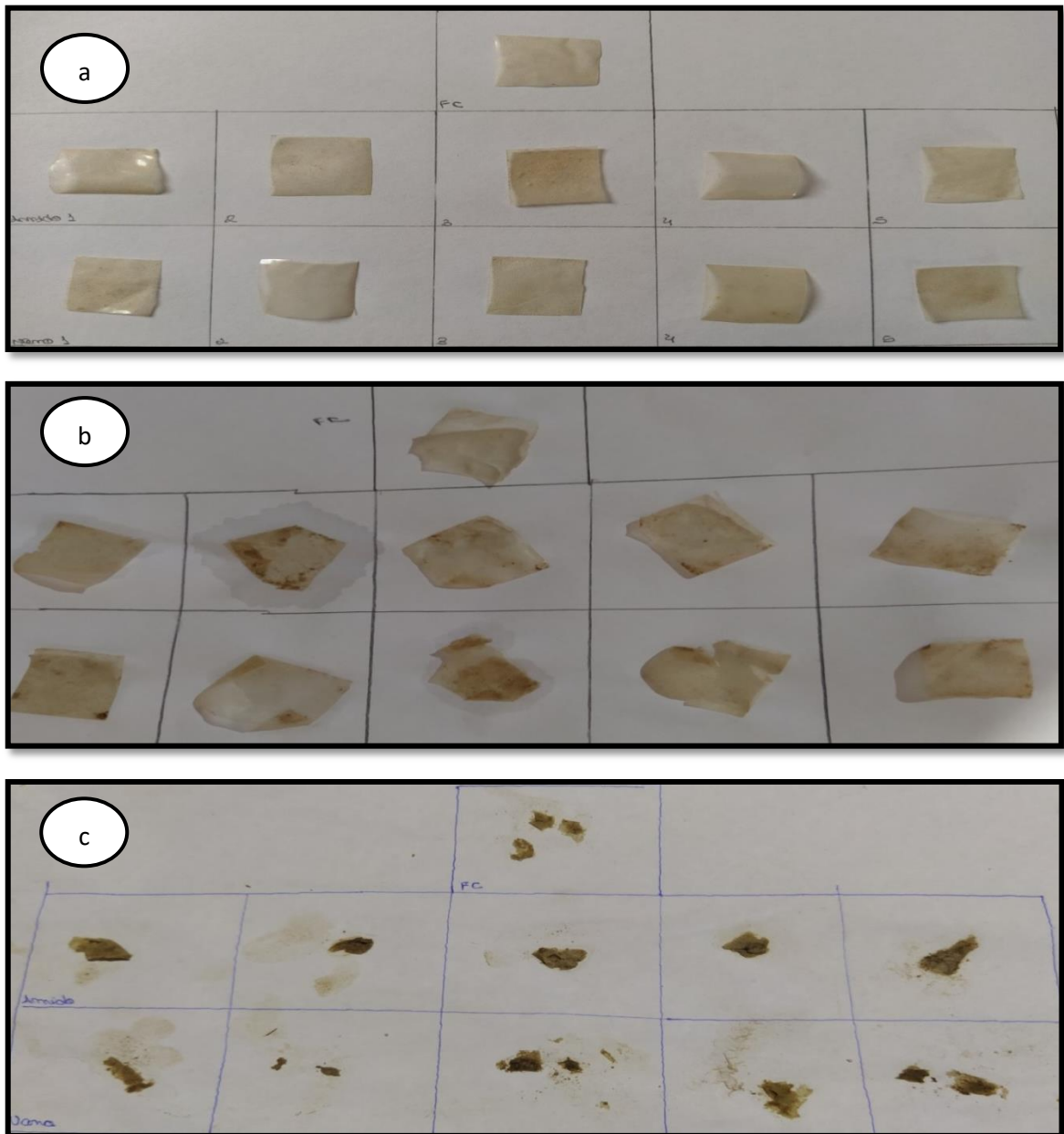
Com todo este panorama sendo favorecido pela incorporação da celulose de fibra de sisal em obter-se resultado com melhor propriedade de barreira ao vapor d'água, os valores estão muito elevados frente aos filmes de polímeros convencionais e comerciais, indicando baixa propriedade de barreira. Como exemplos destes casos pode-se citar o PVC (policloreto de vinila), PEAD (polietileno de alta densidade) e o PEBD (polietileno de baixa densidade) que apresentam PVA de 0,696; 0,120 e 0,024 g mm dia<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> kPa (ROBERTSON, 1993 apud ROCHA, 2009). Isto nos remete a inferir que o uso do material produzido a partir do amido de semente de jaca deve-se restringir a aplicações que não demandam baixa PVA.

#### **5.5.4 Biodegradação**

A biodegradação pode se definida como um processo destrutivo do material polimérico causando mudanças irreversíveis as suas propriedades. A Figura 30 mostra uma sequência de biodegradação da amostra do filme polimérico, onde pode-se perceber o quanto o aterro no solo modificou as amostras, pois nota-se pontos/manchas avermelhadas nas figuras. Isto se deve possivelmente pela ação de

micro-organismos naturais como fungos e bactérias em condições favoráveis de biodegradação, o que muito provavelmente não ocorreria com polímeros convencionais sintéticos, pois cada uma das moléculas de um item plástico possui ligações bastante estáveis entre os átomos de carbono e hidrogênio e hidrofobicidade que dificultam a ação dos micro-organismos em quebrar em partes menores e destruí-lo o material. A Figura 30 mostra a colonização dos fungos em alguns lugares particulares dentro dos canais que inicialmente foi ocupado pelo amido, apresentando inclusive mudanças na coloração.

**Figura 30.** Fotos dos filmes poliméricos referentes ao teste de biodegradação, em aterro no solo. Início do teste (a), após 48 h (b) e 72 h (c).



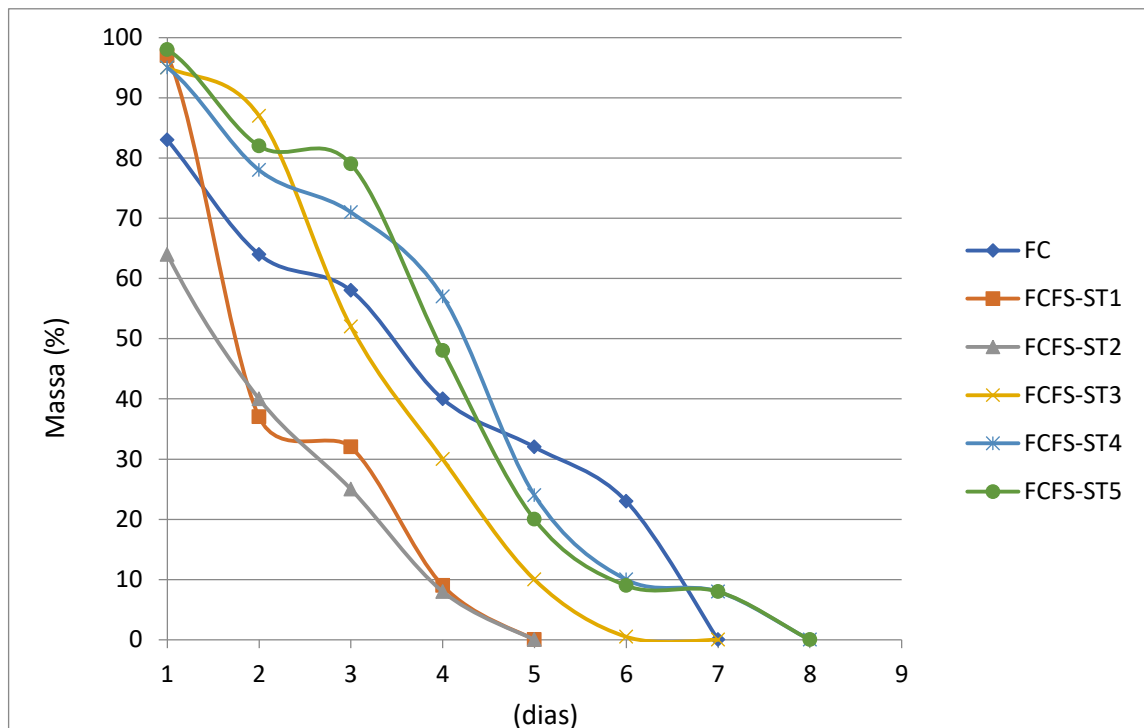
Fonte: autoria própria.

Segundo Shah et al. (2008) os micro-organismos do solo degradam o amido e também oxidam as regiões amorfas do filme. Com a degradação do amido, criam-se poros entre os domínios do amido e os outros dois componentes, aumentando a área superficial da blenda, melhorando a possibilidade de reações envolvendo o oxigênio. Portanto, aumenta-se as reações de oxidações da cadeia polimérica tornando-a mais susceptível ao ataque pelos micro-organismos. O fato é que o filme tem um certo caráter hidrofílico e, conseqüentemente possui afinidade pela água, estando presente no solo. Esta condição favorece muito os micro-organismos que necessitam de água para converter a cadeia biopolimérica em fragmentos menores para sua maior absorção, tanto para os fungos e bactérias quanto para o solo em que estão inseridas as amostras. As regiões amorfas do filme são oxidadas pela ação dos micro-organismos o que vem a ser confirmado por Chandra e Rustgi (1998) quando diante de investigação chegam à conclusão de que durante o processo de biodegradação no solo se tem a fração amorfa exposta ao ataque. Isto faz com que a degradação microbiana resulte em um aumento do grau de cristalinidade destas amostras (SINGH; SHARMA, 2008). Mudanças similares são observadas na cristalinidade do polietileno (PE) após sua biodegradação, relatadas por Albertsson (1986), Kestelman; Yaravenko e Melnikova (1972). Para isso, eles estudaram a ação do fungo *Aspergillus oryzae* na degradabilidade do PE e observaram um aumento de absorção de água na sua estrutura, que estava relacionado com o crescimento dos fungos ao passar do tempo. A partir desse momento se tem o resultado de aumento da cristalinidade do polímero após o ataque pelos micro-organismos. A relação da velocidade de crescimento dos fungos com o aumento da quantidade de amido nas blendas, também foram estudadas por Chandra e Rustgi (1998) para o sistema com amido e polietileno de baixa densidade (PEBD) enxertado com anidrido maleico. Todos estes trabalhos justificam o crescimento dos fungos com o passar do tempo devido o amido ser um polímero natural servindo de fonte de carbono para os fungos. Conseqüentemente, quando se tem uma grande quantidade de amido no filme mais contínua é se de esperar a fase deste componente no biopolímero, acarretando um ataque mais fácil pelos micro-organismos. Caso contrário, o amido poderá ficar encapsulado dentro da matriz polimérica sintética e, desta forma não se terá fonte de carbono para os micro-organismos. Isto é, os fungos deverão crescer lentamente tendo em vista que a matriz polimérica sintética não serve como uma fonte eficiente de carbono.

Retomando a Figura 30, percebe-se o quanto as amostras, após ação microbiana, são frágeis apresentando-se fraturas durante o manuseio de lavagem e pesagem, o que provavelmente não aconteceria com os polímeros convencionais sintéticos.

A degradação dos filmes poliméricos foi avaliada a partir do aterramento no solo. A partir dos dados obtidos e mostrado na Figura 31 e 32 é possível verificar uma redução na massa dos filmes poliméricos durante o processo de biodegradação.

**Figura 31.** Perda de massa dos filmes de amido de semente de jaca adicionados com celulose de sisal sem tratamento em diferentes concentrações (FCFS-ST1 = 2%, FCFS-ST2 = 4%, FCFS-ST3 = 6%, FCFS-ST4 = 8% e FCFS-ST5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC).



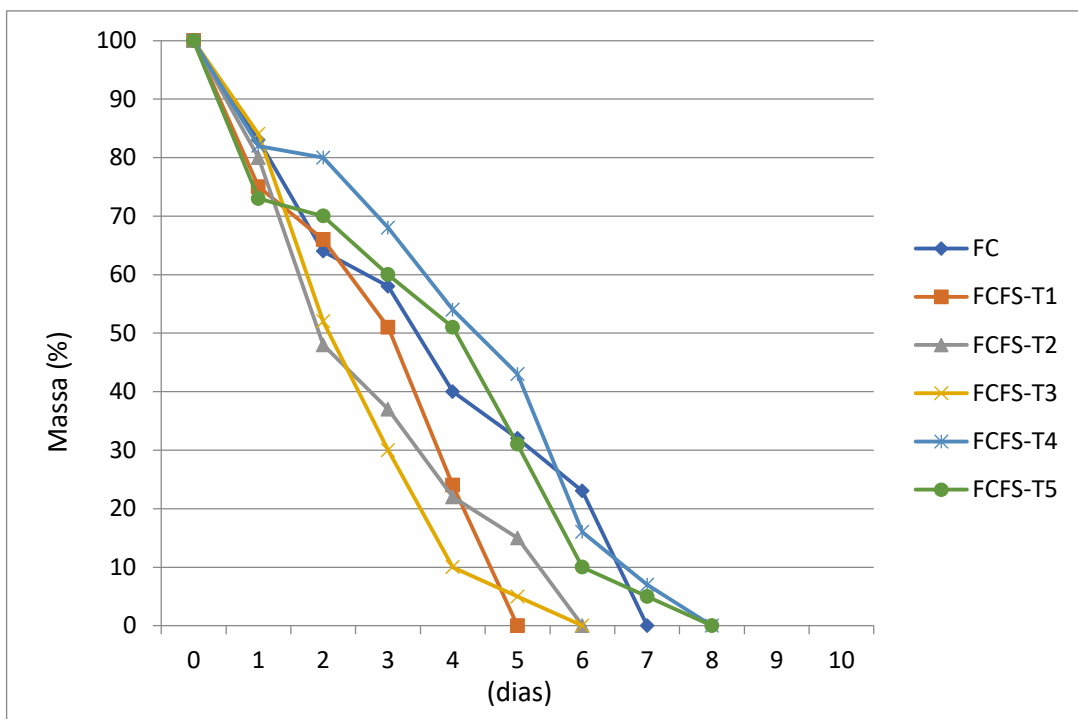
Fonte: autoria própria.

Pelo comportamento das curvas apresentadas constatou-se que a degradação do filme controle (FC) constituído de amido e glicerol ocorreu no período de 7 dias. Enquanto, os filmes de amido incorporados com 2%, 4% e 6% de celulose de fibra de sisal sem tratamento apresentaram menor tempo de degradação, de 5 dias, e os filmes com 8% e 10% degradaram em 7 e 8 dias. Com base na Figura 31 é possível verificar que após 24 horas de teste o FC teve uma perda de massa de 18%, entretanto, os filmes FCFS-ST1, FCFS-ST2, FCFS-ST3, FCFS-ST4 e FCFS-ST5 tiveram uma perda de massa de aproximadamente 4%, 35%, 5%, 5% e 3%,

respectivamente, mostrando que a adição da celulose na matriz polimérica do filme interfere no tempo de degradação do filme. Para a análise no período de 48 horas verifica-se uma perda de massa de 19% para o FC e 60%, 24%, 8%, 18% e 16% para os filmes incorporados com a celulose, além disso, é observado na Figura 31 que a perda de massa, devido a degradação do filme não foi linear. Isto pode ser devido a degradação ser um processo natural e acontece a determinadas velocidades que dependem dos fatores do meio ambiente, dos micro-organismos e da característica do polímero.

A Figura 32 ilustra também a degradação de filmes poliméricos, no entanto, produzidos a partir da incorporação da celulose de fibra de sisal tratada.

**Figura 32.** Perda de massa dos filmes de amido de semente de jaca adicionados com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-T1 = 2%, FCFS-T2 = 4%, FCFS-T3 = 6%, FCFS-T4 = 8% e FCFS-T5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC).



Fonte: autoria própria.

Pode-se verificar que os filmes FCFS-T1, FCFS-T2, FCFS-T3, FCFS-T4 e FCFS-T5 após 24 h tiveram uma perda de massa de 25%, 20%, 17%, 16% e 27%, respectivamente. Enquanto, o FC apresentou perda de massa 18%, mostrando que a incorporação da celulose interfere no processo de degradação dos filmes poliméricos. O filme FCFS-T5 apresentou maior solubilidade em água, este fato

pode contribuir para o processo de degradação do material por micro-organismos, pois muitos micro-organismos precisam de água para degradar o material. No mais, foi verificado que o filme FCFS-ST2 produzido com a celulose sem tratamento (Figura 31) teve uma perda de massa superior aos filmes produzidos com a celulose tratada (Figura 32). Por outro lado, os filmes sem tratamento e tratado tiveram o mesmo período de degradação, em torno de 8 dias, sendo uma alternativa promissora a substituir plásticos sintéticos que por sua vez são muito resistentes à degradação natural permanecendo por muitos anos no meio ambiente e aumentando a quantidade de lixo.

Os testes foram realizados em uma condição real, não tendo controle de quais fatores podem contribuir para a degradação do filme polimérico, pois o estudo teve como finalidade verificar o tempo de degradação independentes dos fatores. A degradação desses materiais só se inicia após um período de exposição a agentes externos, como o sol, a chuva e umidade, pois dependem dos fatores ambientais e dos micro-organismos (SCHLEMMER; SALES, 2010).

É importante ressaltar a importância destes testes, uma vez que a degradação dos filmes poliméricos no ambiente é mais rápida que as embalagens utilizadas atualmente.

#### **5.5.5 Propriedades mecânicas (Ensaio de tração)**

Os resultados de ensaios de tração foram analisados e utilizados com base em três propriedades mecânicas dos filmes de amido: tensão na ruptura (tensão de força máxima), deformação de ruptura (alongamento na ruptura) e módulo de elasticidade (módulo de Yong). As Tabelas 12 e 13 mostram estes resultados de forma comparativa entre os dois conjuntos e entre si. Observa-se que os resultados de tensão na ruptura dos filmes foram influenciados principalmente pela incorporação de celulose, sendo não tratada ou tratada, proporcionando um maior reforço em relação ao filme controle. Esses resultados vêm a corroborar com os encontrados por Scheibe (2012) em que investigou o filme constituído de amido de mandioca, glicerol e fibra de sisal.

A adição da celulose ao filme fez com que aumentasse a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade, bem como a deformação de ruptura, quando comparados ao filme controle, resultando em filmes mais rígidos e extensíveis (MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008; MORAES, 2009).

**Tabela 12.** Valores de Tensão de força máxima (TFM), deformação de ruptura (DR), módulo de elasticidade (ME) dos filmes com celulose de sisal sem tratamento em diferentes concentrações (FCFS-ST1 = 2%, FCFS-ST2 = 4%, FCFS-ST3 = 6%, FCFS-ST4 = 8% e FCFS-ST5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC).

Formulação	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	TFM (MPa)	DR (mm)	ME (MPa)
FC	90 $\pm$ 0,01	1 $\pm$ 0,01	1 $\pm$ 0,02	457 $\pm$ 0,04
FCFS-ST1	93 $\pm$ 0,03	9 $\pm$ 0,04	1 $\pm$ 0,02	735 $\pm$ 0,03
FCFS-ST2	97 $\pm$ 0,06	9 $\pm$ 0,02	2 $\pm$ 0,01	744 $\pm$ 0,06
FCFS-ST3	98 $\pm$ 0,01	11 $\pm$ 0,01	3 $\pm$ 0,01	760 $\pm$ 0,04
FCFS-ST4	104 $\pm$ 0,06	12 $\pm$ 0,02	3 $\pm$ 0,02	771 $\pm$ 0,09
FCFS-ST5	106 $\pm$ 0,07	14 $\pm$ 0,02	3 $\pm$ 0,01	1033 $\pm$ 0,07

Médias seguidas de desvios padrões

**Tabela 13.** Valores de Tensão de força máxima (TFM), deformação de ruptura (DR), módulo de elasticidade (ME) dos filmes com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-T1 = 2%, FCFS-T2 = 4%, FCFS-T3 = 6%, FCFS-T4 = 8% e FCFS-T5 = 10%), comparando ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC).

Formulação	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	TFM (MPa)	DR (mm)	ME (MPa)
FC	90 $\pm$ 0,01	1 $\pm$ 0,01	1 $\pm$ 0,02	457 $\pm$ 0,04
FCFS-T1	90 $\pm$ 0,02	6 $\pm$ 0,03	1 $\pm$ 0,01	430 $\pm$ 0,05
FCFS-T2	93 $\pm$ 0,02	8 $\pm$ 0,04	1 $\pm$ 0,01	468 $\pm$ 0,05
FCFS-T3	100 $\pm$ 0,03	9 $\pm$ 0,04	2 $\pm$ 0,01	633 $\pm$ 0,03
FCFS-T4	108 $\pm$ 0,04	9 $\pm$ 0,02	2 $\pm$ 0,04	694 $\pm$ 0,08
FCFS-T5	109 $\pm$ 0,03	11 $\pm$ 0,03	2 $\pm$ 0,01	703 $\pm$ 0,05

Médias seguidas de desvios padrões

Observa-se, pelos resultados obtidos, que o valor da tensão de ruptura aumentou com as concentrações de celulose utilizadas. O filme com 10% de

celulose suportou uma tensão maior que os demais filmes. A incorporação de 6% e 8% de celulose causou uma redução de 45,45% e 27,27% nesta propriedade, respectivamente, em relação ao filme com maior concentração de celulose (10%). Este reforço obtido ainda proporcionou um aumento máximo de 100% em relação à FC quando adicionado 10% de celulose ao filme. Isso significa que estes filmes não suportaram a mesma tensão aplicada ao filme com 10% de celulose antes de se romperem. Resultado análogo a este foi observado por Antunes et al. (2019) que desenvolveram filmes biodegradáveis a base de quitosana e avaliaram o efeito da adição de glicerol nas suas propriedades mecânicas, chegando à conclusão que o valor da tensão de ruptura nos filmes foi inversamente proporcional às concentrações de plastificante utilizadas. Em outro trabalho Dias (2008) relata que os filmes de amido e farinha de arroz apresentam uma diminuição considerável nos valores de tensão de ruptura com o aumento da concentração de plastificante, tornando-os mais flexíveis.

De acordo com a Tabela 12 e 13, pode-se notar que os filmes com celulose não tratadas apresentaram resultados maiores para a tensão de ruptura e alongamento na ruptura, quando comparados aos filmes com celulose tratadas (modificadas). Isso pode ser explicado, muito provavelmente, pelo tamanho das fibras de celulose de fibras de sisal ser maior no caso da celulose não tratada, que acabam se entrelaçando, e pela maior dispersão das fibras nos filmes com celulose tratada. Algumas causas possíveis da relação entre o aumento na alongação com o aumento da concentração de celulose nas blendas biopoliméricas são: condições de formação da blenda, presença de açúcares na suspensão e modificação da quantidade de água presente no biofilme. Esta última causa deve ser desconsiderada tendo em vista que se teve um controle rigoroso no processo para formação dos filmes. Portanto, no presente trabalho de dissertação, podemos atribuir as prováveis causas de variação na alongação ao fator quantidade e o tipo de açúcares presentes ou com a organização da celulose modificada. Durante o tratamento de hidrólise para obtenção da suspensão da celulose modificada há formação de açúcares e, estes podem estar ainda presentes na suspensão mesmo após os ciclos de centrifugação. Isto faz com que o efeito de plastificação da suspensão utilizada para a confecção dos filmes não seja desprezível, alterando a quantidade real de plastificante presente na blenda. Portanto, pode-se inferir que esse possível aumento de açúcares no biofilme com celulose modificada seja

determinante. A sustentação de todos esses argumentos está fundamentada em trabalho presente na literatura para sistemas de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal (MARIANO, 2013) que por sua vez menciona vários outros como uma forma de contrapor seus resultados obtidos. Portanto, é razoável inferir que aumentando a concentração de celulose o mesmo venha a se sobressair minimizando o efeito do plastificante, o que os torna filmes menos elásticos. Outra consideração em questão é que muitas hidroxilas presentes na superfície da celulose interaja com as hidroxilas do amido, corroborado e confirmado por dados de FTIR (pág. 79 a 81). Isto faz com que uma menor quantidade de hidroxilas venha interagir com a água que por sua vez diminui a água livre e sua plastificação nos filmes (SUEIRO et al., 2016).

A Tabela 12 e 13 mostra os resultados do modulo de Young adquiridos a partir dos ensaios de tração. Em todos os filmes observou o aumento dos valores do modulo de elasticidade, tornando os filmes mais rígidos e que há uma boa adesão entre a celulose tratada e não tratada com a matriz polimérica. No entanto, aparentemente, os filmes contendo a celulose sem tratamento apresentaram uma melhor adesão, com eficiência na transferência de carga.

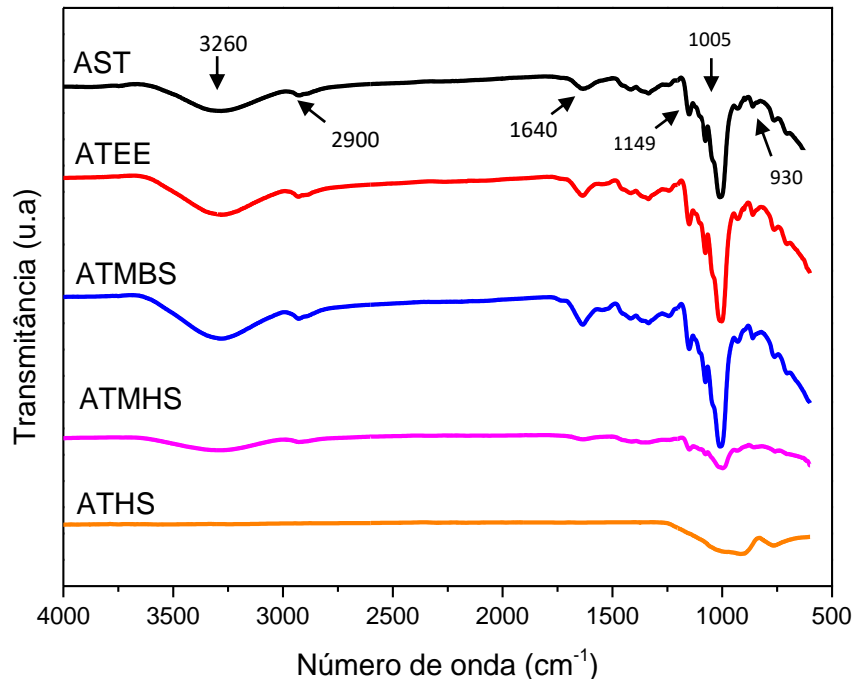
O filme com celulose sem tratamento apresentou melhor efeito a resistência à tração que o filme tratado, indicando melhor adesão e dispersão da fibra no material polimérico.

## **5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

### **5.6.1 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por transformada de Fourier acoplado com o acessório de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)**

Com a técnica da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é possível observar modificações ocorridas com os materiais ao longo dos processos investigados. A redução na intensidade e até mesmo ausências das bandas de absorção são facilmente visualizadas nos espectros mostrados na Figura 33.

**Figura 33.** Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de amido de semente de jaca tratada somente com água (AST); éter etílico (ATEE); metabissufito de sódio seguida de hidróxido de sódio (ATMHS); metabissufito de sódio (ATMBS); hidróxido de sódio (ATHS).



Os espectros das amostras de amido, não tratada e tratadas (Figura 33), apresentam-se semelhantes entre si, onde todos possuem bandas de absorção característica dos grupos funcionais presentes no amido em  $1005 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a ao estiramento das vibrações da ligação C-O e O-C-O que indicam a presença de anéis piranosídicos do amido. Observa-se também bandas referentes às deformações moleculares existentes nas moléculas de amido em  $3260 \text{ cm}^{-1}$  e  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas ao estiramento e a deformação angular de ligações -OH, presentes na estrutura do amido e/ou mesmo provenientes de água adsorvida. Além do mais, se tem ainda a presença da banda de absorção em  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo vibracional de deformação axial de ligações C-H e uma banda a  $1149 \text{ cm}^{-1}$  que representa o alongamento C-O dos carboidratos (PELLISSARI, 2012).

Por outro lado, se observa algumas pequenas modificações nos espectros para as amostras de amido tratadas com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  seguida de NaOH (ATMHS) e com apenas NaOH (ATHS), sendo evidenciadas pelas ausências de bandas de absorção de grupo OH e CH e principalmente uma redução na intensidade da banda do grupo C-O, quando comparado com amostra de amido sem tratamento (AST).

Estes dois últimos tratamentos (ATMHS e ATHS) faz com que haja uma diminuição na absorção de água por parte do amido, se tornando mais notório para o tratamento do amido feito apenas com NaOH (ATHS).

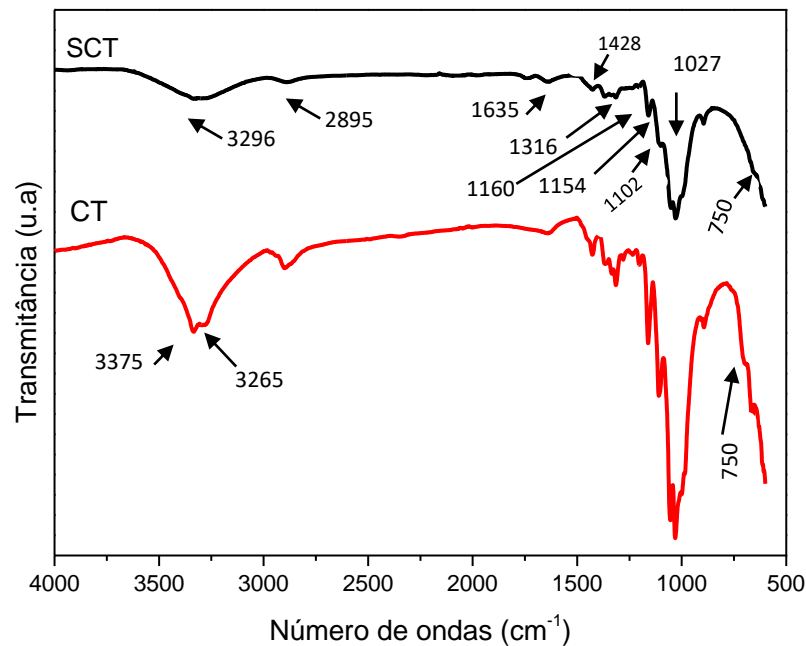
Para as outras duas amostras de amido tratadas (ATEE e ATMBS) todas apresentaram bandas relativas às ligações C-O e O-C-O em  $1005\text{ cm}^{-1}$ , O-H em  $1640\text{ e }3260\text{ cm}^{-1}$ , C-H em  $2900\text{ cm}^{-1}$ , não sendo observadas deslocamento significativos das mesmas frente ao amido sem tratamento (AST). Isto nos leva acreditar que neste caso não houve mudança na forma estrutural do amido, sendo confirmado pela banda de absorção do grupo C-O-C em  $930\text{ cm}^{-1}$  referente as ligações glicosídicas. Segundo Pelissari et al. (2013) esta banda representa a característica de materiais parcialmente cristalino, estando relacionada com a quantidade de amilose presente na amostra. Portanto, por se mostrar mais viável, mantendo assim a propriedade cristalina e o mesmo percentual de solubilidade em água, o amido quando tratado com éter etílico foi escolhido como um dos componentes na formulação dos filmes poliméricos. Quanto ao outro tratamento, apesar do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  também não alterar o grau de cristalinidade do amido, se observou uma desvantagem do filme apresentar-se com uma certa aderência na placa de Petri, fato confirmado pelo teste macroscópico discutido anteriormente.

Utilizou-se também a espectroscopia de absorção no infravermelho para analisar o efeito do tratamento químico na estrutura da superfície da celulose, sem tratamento (CST) e tratada (CT) (Figura 34). Os espectros das amostras CT e CST mostram que os modos vibracionais característicos de fibras lignocelulósicas, apresentam na sua constituição básica a lignina, hemicelulose e celulose, estão em concordância com a literatura (SANTOS et al., 2012; MOSIER et al., 2005). Na região entre  $750\text{ e }1250\text{ cm}^{-1}$  encontram-se bandas de absorção que podem ser atribuídas a estrutura glicosídica em  $1102, 1154\text{ e }1160\text{ cm}^{-1}$ . É nítido que estas bandas apresentam uma maior intensidade para a amostra CT, fato este justificado pela cisão da molécula polissacarídica em vista do processo de tratamento da hidrólise ácida (MAITI et al., 2013). A absorção encontrada entre  $1520\text{ e }1750\text{ cm}^{-1}$ , com caracterização da banda em  $1635\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo vibracional de estiramento dos grupos C=O indicam a presença da lignina (IBARRA et al., 2005; DORADO et al., 2001) estando presentes em ambas amostras, CT e CST. Logo, pode inferir que a lignina não é afetada quando a celulose é tratada com ácido sulfúrico, permanecendo com sua estrutura dentro da matriz. A não dissolução

parcial, e conseqüentemente não se perdendo massa, pode ser justificada pela manutenção na intensidade de sua banda. Segundo Liu, et al., (2008), estas bandas são relativas aos anéis aromáticos presentes em sua estrutura básica e encontradas na região entre 1429 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Além do mais, a banda por volta de 1500  $\text{cm}^{-1}$ , referente a vibração das ligações C=C, também presentes nos anéis aromáticos da lignina, reforça que não há possibilidade da celulose se degradar durante o processo de hidrólise ácida.

Outra consideração importante é a banda larga relativa ao grupo hidroxila entre 3000 e 3750  $\text{cm}^{-1}$ . Para a celulose não tratada (CST) a banda está em 3296  $\text{cm}^{-1}$ , característica da vibração axial de hidroxilas da celulose (carbonos 2, 3 e 6 da glicose), mostrando a relação em função do tratamento químico e devido as mudanças da ligação de hidrogênio inter e intra-molecular nos polissacarídeos. Na amostra tratada (CT) observa-se que houve um desdobramento em duas bandas, caracterizados pela formação de ombros, entre 3000 e 3750  $\text{cm}^{-1}$ , localizada em 3375  $\text{cm}^{-1}$  e 3265  $\text{cm}^{-1}$ , reforçando as possíveis ocorrências nas modificações. A presença de grupos hidroxilas é importante para a interação com a matriz polimérica, e a sua utilização como agente de reforço. Não menos importante, ainda se tem bandas referentes ao estiramento assimétrico da ligação C-H em 2895  $\text{cm}^{-1}$ , outra observada em 1428  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a deformação angular do grupo  $\text{CH}_2$ , estiramento da ligação C-O e presente em polissacarídeos, sendo sempre mais intensas na amostra CT. A vibração de flexão observada em 1316  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença das ligações C-H e C-O nos anéis aromáticos dos polissacarídeos, presente na hemicelulose e lignina. A banda em 1027  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação C-O. Diante do exposto, percebe-se o quanto o tratamento com ácido sulfúrico modifica a estrutura da celulose.

**Figura 34.** Espectro de absorção na região do infravermelho da celulose de fibra de sisal sem tratamento (SCT) e tratada (CT) com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  65%.

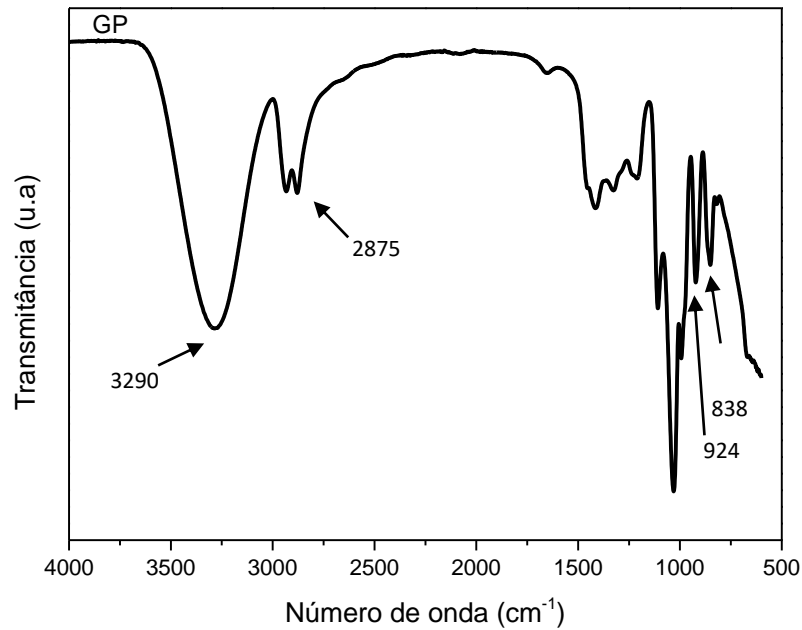


Retomando o espectro da celulose tratada (CT), Figura 34, se tem uma banda larga apresentando dois ombros em  $3375 \text{ cm}^{-1}$  e  $3265 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento axial do grupo hidroxila. Muito provavelmente, a causa deste desdobramento esteja relacionada com o aumento de hidroxilas livres nestas estruturas, sugerindo que nem toda superfície da celulose foi sulfonada, durante a hidrólise, não ocorrendo a completa substituição das hidroxilas. Estes resultados vêm a corroborar com os discutidos pelos obtidos da permeabilidade de vapor à água (PVA), item 5.5.3, pág. 57. Ressalta-se que os desdobramentos e aumento na intensidade de bandas podem ser relacionados com a organização polimórfica da celulose. Segundo Kroon-Batenburg, Kroon (1997) o aumento da intensidade da banda indica a conversão do tipo polimórfico parcial da celulose I a II, onde a celulose do tipo II apresenta maior disponibilidade do grupo OH. Akerholm, Hinterstoisserb, Salm (2004) também fez esta relação relatando que a celulose no estado polimórfico Ia apresenta bandas de O-H em deslocamentos diferentes da celulose I $\beta$ . Ao estado polimórfico Ia foi atribuído picos característicos em  $3240$  e  $750 \text{ cm}^{-1}$  e para I $\beta$  os picos se encontravam em  $3270$  e  $710 \text{ cm}^{-1}$ . Portanto, no presente trabalho de dissertação e diante do que se obteve como resultado do FTIR pode-se sugerir que a celulose

tratada (CT) apresenta um estado polimórfico I $\beta$  (AKERHOLM, 2004) ou polimorfismo do tipo II (KROON-BATENBURG; KROON, 1997).

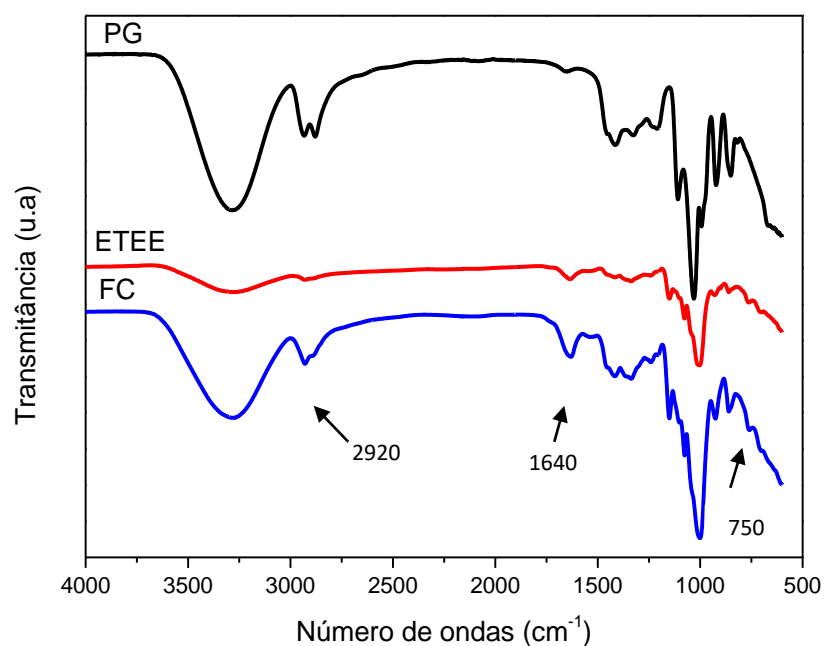
O glicerol utilizado como plastificante, assim como o amido e a celulose, foi analisado através da espectroscopia de absorção molecular no infravermelho. A Figura 35 mostra o espectro do plastificante glicerol (PG) com as principais bandas características de absorção. Entre 3650 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  tem-se uma banda relativamente larga e intensa referente a vibração de deformação axial do grupo hidroxila, presentes em suas estruturas, localizada em 3290  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas presentes entre 3000 e 2750  $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao modo vibracional de estiramento da ligação C-H do grupo alcano, que está em 2940 e 2875  $\text{cm}^{-1}$ . Ainda se encontra presente no espectro do plastificante glicerol (PG) a banda de absorção, bem discreta e de pequena intensidade, em 1650  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento vibracional da ligação da hidroxila com um hidrogênio (H-OH). Observa na região entre 838  $\text{cm}^{-1}$  e 934  $\text{cm}^{-1}$  bandas atribuídas as vibrações da ligação C-C e na faixa entre 1150 a 950  $\text{cm}^{-1}$  bandas de vibração da ligação C-OH presentes na estrutura do plastificante glicerol. Estas atribuições estão de acordo com os da literatura com pequenas variações de deslocamento no número de onda. Isto se deve ao reagente, marca e pureza, condições experimentais e equipamentos utilizados (CERQUEIRA et al., 2012; GUERREIRO et al., 2010).

**Figura 35.** Espectro de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier do glicerol utilizada como agente plastificante (PG) para a produção dos filmes.



Medida espectroscópica por FTIR da amostra filme controle (FC) também foi feita, e comparado com os espectros do amido tratado (ATEE) e do glicerol (PG) isoladamente, para verificar possíveis interações e modificações entre os componentes, conforme mostra a Figura 36.

**Figura 36.** Espectro de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier do glicerol (PG), amido (ATEE) e filme controle (FC) com 30% de glicerol.



Uma boa parte dos espectros apresentam semelhanças entre si, sendo todos caracterizados por bandas de absorção dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e OH presentes nos polissacarídeos e glicerol, não sendo observados deslocamentos significativos das mesmas. Provavelmente, as interações entre os componentes do FC (amido e glicerol) e água estejam ocorrendo de forma majoritária por ligações de hidrogênio.

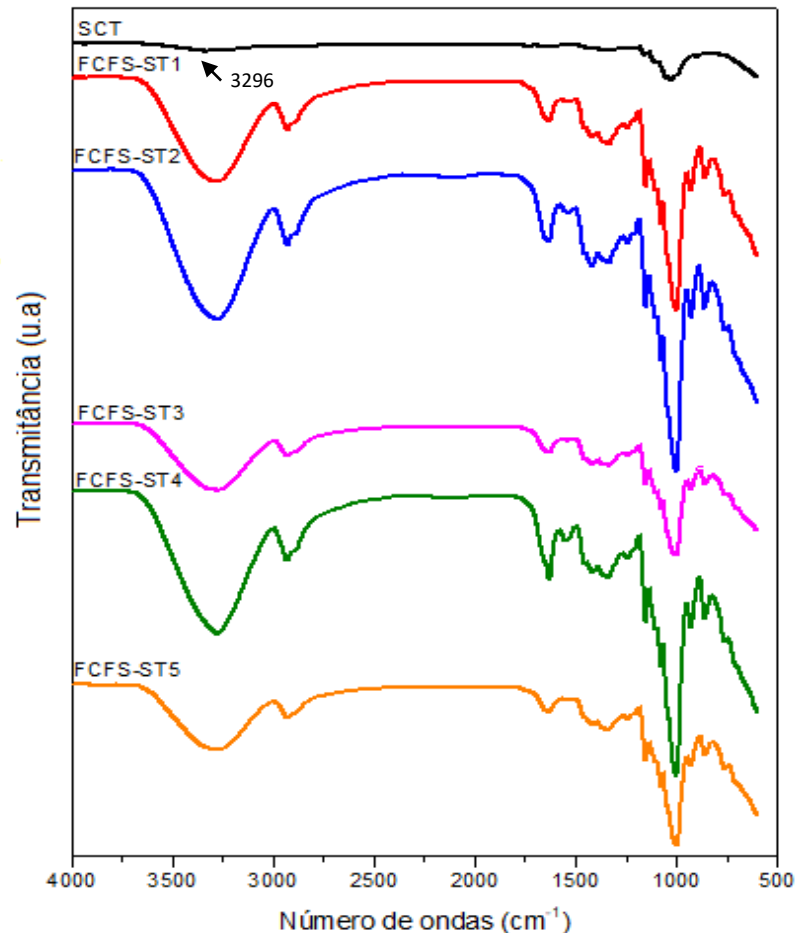
As diferenças são visivelmente notadas na região de 3000 a 2750 cm<sup>-1</sup> do espectro da amostra FC, onde está localizada a banda em 2920 cm<sup>-1</sup>, referente ao modo vibracional de estiramento da ligação C-H do grupo alcano, indicando a incorporação do glicerol na matriz polimérica. A indicação é reforçada pelo aumento da intensidade da banda em 1640 cm<sup>-1</sup> referente a deformação angular de ligações -OH e o aparecimento da banda em 750 cm<sup>-1</sup>, antes apresentada no espectro do componente do amido isolado.

A incorporação da celulose, tratadas (FCFS-T) e não tratadas (FCFS-ST), no filme controle (FC) também foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, Figuras 37 e 38.

A Figura 37 mostra o espectro dos filmes formulados com amido de semente de jaca, glicerol e diferentes proporções de celulose de fibra de sisal (2%, 4%, 6%, 8% e 10%) não tratada. A banda larga correspondente a vibração de alongamento do grupo O-H na região 3500 e 3100 cm<sup>-1</sup> foi menos intensa com concentrações mais altas de celulose. A diminuição na intensidade da banda proporciona uma matriz mais estruturada com grupos hidroxilas menos disponíveis, isto afeta as propriedades dos filmes poliméricos, como solubilidade, permeabilidade de vapor de água entre outras.

Aparentemente, a presença da celulose proporciona um grande número de hidroxilas que interagem com as hidroxilas do amido, reduzindo o efeito do plastificante, tornando os filmes mais rígidos, mostrando que há uma adesão entre a celulose e a matriz polimérica, com eficiência na transferência de carga entre a matriz e o reforço.

**Figura 37.** Espectro de absorção na região do infravermelho dos filmes adicionados com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-ST1 = 2%, FCFS-ST2 = 4%, FCFS-ST3 = 6%, FCFS-ST4 = 8% e FCFS-ST5 = 10%), comparando a celulose sem tratamento (SCT).

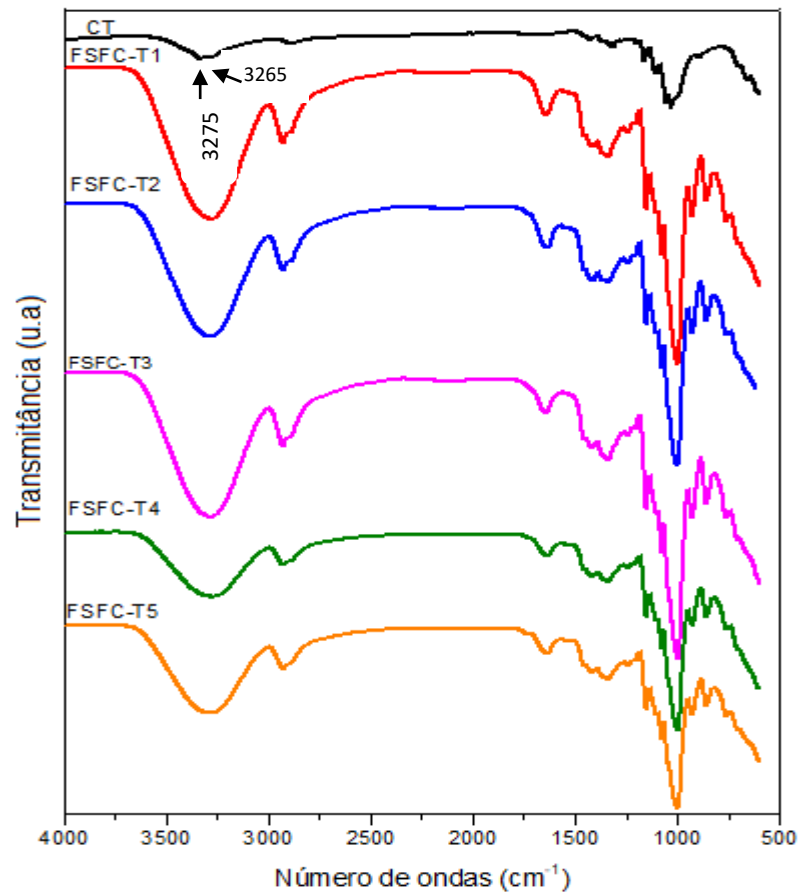


Pode se observar na Figura 38 que o espectro dos filmes de amido, incorporados com celulose de fibra de sisal tratada NaOH 10% e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  65% foram similares entre si e apresenta uma menor intensidade de absorção na banda O-H ( $3500$  e  $3100 \text{ cm}^{-1}$ ). No mais, foi verificado no espectro, o efeito de interação entre as fibras de celulose de sisal tratada e a matriz polimérica do amido foi melhor na proporção de 6%, 8% e 10% de celulose, devido a presença de grupos hidroxilas livres na estrutura da celulose que são essências para a interação com a matriz polimérica.

Ao que tudo indica, o aumento da concentração da celulose tratada na formulação do filme leva a um aumento da quantidade de açúcar, que foi gerado devido ao tratamento químico da celulose com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  65%, que passa a interagir com o amido, minimizando o efeito do plastificante tornando os filmes mais rígidos.

Outra explicação é devido a adesão entre a celulose tratada e a matriz polimérica aumentando a rigidez.

**Figura 38.** Espectro de absorção na região do infravermelho dos filmes adicionados com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-T1 = 2%, FCFS-T2 = 4%, FCFS-T3 = 6%, FCFS-T4 = 8% e FCFS-T5 = 10%), comparando a celulose tratada (CT).



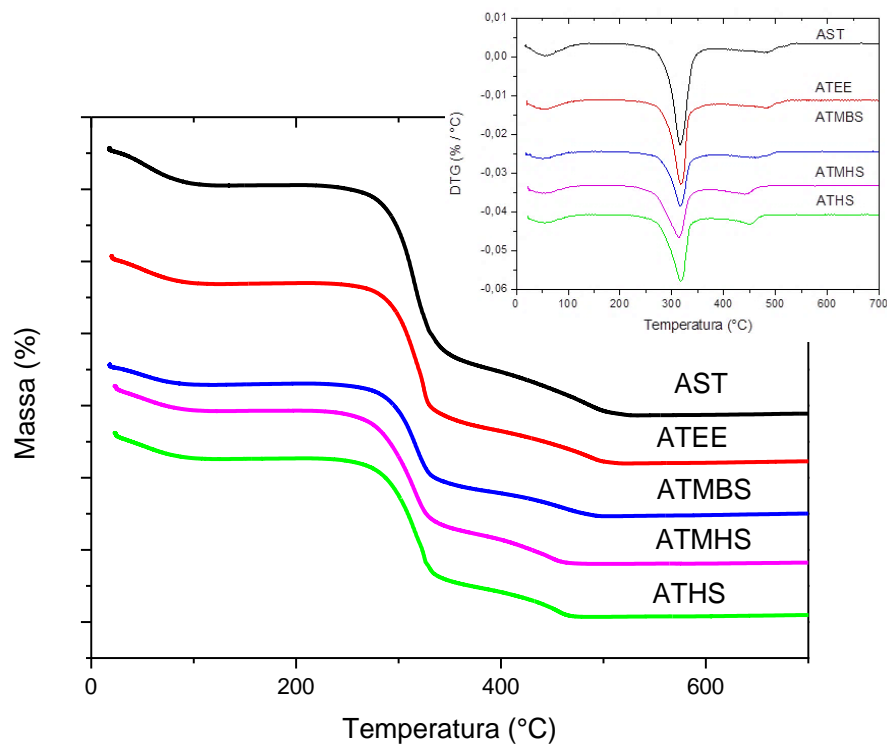
Portanto, filmes formulados com celulose de fibra de sisal sem tratamento e tratada interagem com o amido, devido aos grupamentos químicos semelhantes entre si, que interagem tornando a rede mais estruturada.

### 5.6.2 Termogravimetria/ Termogravimetria derivada (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As Figuras 39 e 40 mostram os resultados termogravimétricos e suas derivadas (TG/DTG) das amostras de amido de semente de jaca que foram submetidas a tratamento somente com água e diferentes reagentes químicos após a

extração. As curvas TG/DTG dos amidos, não tratado e tratados, ilustram graficamente o efeito do pré-tratamento, embora tenham comportamento térmico semelhantes entre si. A semelhança é observada quanto a presença de três eventos de perda de massa atribuídos a desidratação e decomposição térmica do amido em duas etapas, sendo a primeira referente a degradação da amilose seguida pela decomposição da amilopectina e a oxidação da matéria orgânica, conforme apresentado na Figura 39.

**Figura 39.** Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar das amostras de amido de semente de jaca tratada somente com água (AST); éter etílico (ATEE), metabissulfito de sódio (ATMBS); metabissulfito de sódio seguida de hidróxido de sódio (ATMHS); hidróxido de sódio (ATHS).



A desidratação ocorre entre 20 a 115 °C com uma perda de massa que variou de 10,76 a 13,22% referente ao percentual de água superficial fracamente ligada do amido, água de hidratação. Este resultado corrobora com os dados da composição centesimal do amido da semente de jaca, 12,64% de umidade, e frente aos resultados obtidos por FTIR em que se observa bandas de absorção de grupos hidroxilas para todas amostras, exceto para o amido tratado com NaOH. Muito provavelmente, mesmo sendo acondicionada dentro de um *ependorf* após retirada de um dessecador contendo sílica gel, esta amostra adquiriu umidade do ambiente

por ter ficado na fila de espera até se fazer a medida TG, o que justifica a discordância entre os resultados. Os amidos anidros apresentam uma faixa de estabilidade que, dependendo da amostra, pode iniciar em 98 °C e finalizar em 238 °C, isto é, todas as amostras possuem, individualmente, uma estabilidade térmica em diferentes intervalos de temperatura compreendidos entre 98 e 238 °C. Exceto para o amido tratado com NaOH (ATHS), todas os demais apresentaram um aumento de 4 a 20 °C na faixa de estabilidade quando comparada ao amido sem tratamento (Tabela 14). Por outro lado, a estabilidade em si, referente ao início de sua decomposição térmica, não teve maiores influências diferenciais salvo para o ATHS que iniciou sua degradação em 228 °C, diminuindo 7 °C em relação a amostra não tratada.

**Tabela 14.** Efeito na estabilidade térmica dos amidos tratados.

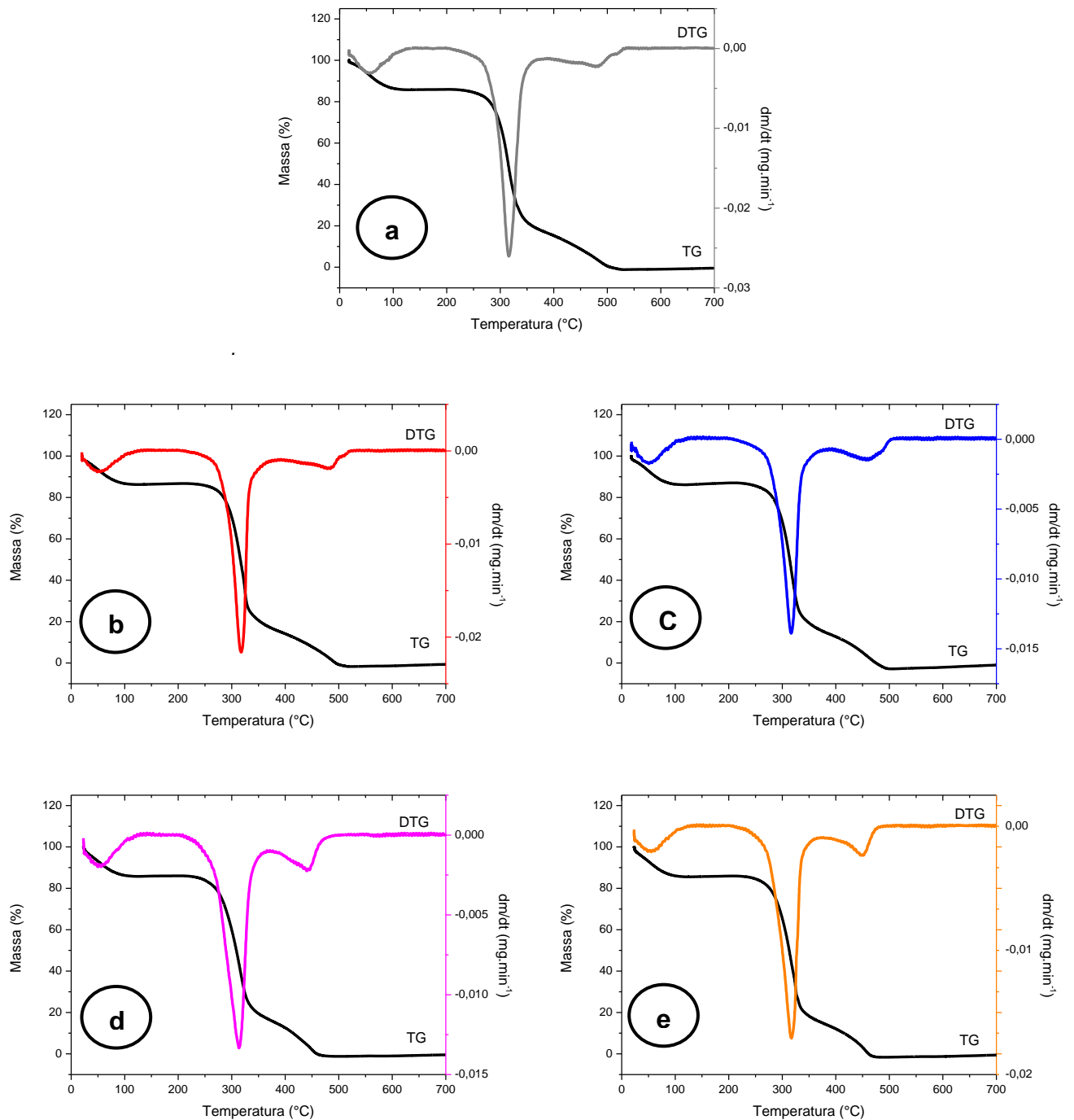
<b>Amostra</b>	<b>Faixa de estabilidade térmica em °C</b>	<b>T<sub>final</sub> - T<sub>inicial</sub> (°C)</b>	<b>Aumento na faixa de estabilidade em °C</b>
<b>AST</b>	115 a 235	120	0
<b>ATEE</b>	110 a 234	124	4
<b>ATMBS</b>	98 a 238	140	20
<b>ATMHS</b>	107 a 233	126	6
<b>ATHS</b>	110 a 228	118	2*

\*Dois graus a menos na faixa de estabilidade comparada com o amido sem tratamento

As curvas DTGs, Figura 40, reforçam o que se confirmou por TG quanto as semelhanças e os números de eventos para as amostras onde se tem três etapas bem definidas e distinguidas pelos picos. O primeiro refere-se a um pico moderado, entre 53 e 61 °C, correspondente à liberação de moléculas de água adsorvidas na superfície e possíveis frações de voláteis. Após a eliminação de água, ocorreu a decomposição térmica da amostra seca de amido, observou-se uma acentuada perda de massa com temperatura de pico na DTG que variou entre as amostras de 305 a 315 °C. Este aquecimento em atmosfera oxidante provocou a decomposição de um dos principais constituintes polissacarídicos presentes em materiais glicosídicos, a amilose, juntamente com as proteínas e parte inicial de degradação

do segundo constituinte, a amilopectina. O pico observado na DTG entre 420 e 460 °C pode ser atribuído a continuação da degradação da parte restante da amilopectina e das fibras presentes no amido. A partir de 500 °C até 700 °C se observa uma massa constante e residual, atribuídos a cinzas e sais minerais (Tabela 15, 16 e 17).

**Figura 40.** Curva TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar das amostras de amido tratado com diferente solvente. (a) AST (Amido sem tratamento), (b) ATEE (amido tratado com éter etílico), (c) ATMBS (amido tratado com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  por 10 min), (d) ATMHS (amido tratado com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  e NaOH), (e) AHS (Amido tratado com NaOH por 10 min).



A Tabela 15 apresenta as temperaturas dos picos DTG dos três eventos de perda de massa para cada amostra de amido não tratada e tratadas.

**Tabela 15.** Temperatura de pico na DTG onde ocorre as velocidades máximas de perda de massa para cada componente presente nas amostras dos amidos, não tratado e tratados.

	Temperatura do pico DTG (Tp)		
	Desidratação Tp (°C)	#Proteínas + *Polissacarídeos Tp (°C)	**Polissacarídeos Tp (°C)
<b>AST</b>	61	315	460
<b>ATEE</b>	55	311	440
<b>ATMBS</b>	54	310	430
<b>ATMHS</b>	57	308	425
<b>ATHS</b>	53	305	420

#Proteínas nutrientes    \*Polissacarídeos (Amilose + Amilopectina)    \*\*Polissacarídeos (Amilopectina + Fibras)

Observa-se que a velocidade com que a água é liberada e a velocidade da decomposição da parte restante da amilopectina e das fibras aumentam de forma relativamente lenta comparada a velocidade de decomposição das proteínas, amilose e a parte inicial da amilopectina.

As curvas TG, Figura 40 (pág. 84), permite a partir de cálculos de perda de massa quantificar os percentuais dos componentes presentes na amostra, cujos resultados estão postos nas Tabelas 16 e 17.

**Tabela 16.** Eventos de perda de massa dos amidos submetidos a diferentes tratamentos. AST (Água), ATEE (Éter etílico), ATMBS (Metabissufito de sódio), ATMHS (Metabissufito de sódio e hidróxido de sódio), ATHS (Hidróxido de sódio).

Amostras	Eventos de desidratação		Eventos de decomposição do amido				Massa residual (%)
	Etapa única		1° etapa		2° etapa		
	$\Delta T_1$ (°C)	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta T_2$ (°C)	$\Delta m_2$ (%)	$\Delta T_3$ (°C)	$\Delta m_3$ (%)	
AST	20-115	12,42	235-351	63,68	351-532	23,38	0,52
ATEE	22-110	11,45	234-344	64,20	344-517	23,78	0,56
ATMBS	20-98	10,76	238-344	65,23	344-498	22,79	0,72
ATMHS	23-107	13,22	233-341	62,22	341-470	24,01	0,55
ATHS	24-110	12,27	228-341	65,89	341-479	21,03	0,82

Na discussão sobre o efeito na estabilidade térmica dos amidos tratados foi percorrido, quantitativamente, que o primeiro evento de perda de massa é referente a desidratação. Após esta etapa, onde a água é retirada, obtém-se um material anidro que é termicamente estável até cerca de 220 °C. Em seguida, ocorreu a decomposição térmica do amido em duas etapas consecutivas de perda de massa. A primeira etapa deste processo pode ser atribuída não apenas a decomposição térmica da amilose, mas também ao estágio inicial da degradação das proteínas e parte da amilopectina. Cada uma das amostras apresenta diferentes intervalos de temperatura compreendidos entre 228 a 351 °C, com perda de massa que varia de 62,22 a 65,89% (Tabela 16). Percebe-se que não houve variação significativa nos percentuais entre as amostras. O restante da amilopectina, fazendo parte da segunda etapa, bem como as fibras, contidas no amido, se degradam totalmente com 21,03 a 24,01% de perda de massa entre 341 a 532 °C, faixas essas que abrangem todas amostras individualmente. Em seguida, é obtido uma massa constante até 700 °C formando um resíduo sólido de 0,52 a 0,82% da massa inicial, referente a cinzas e sais minerais, associada a cada amostra (Tabela 16 e 17).

Os resultados da composição centesimal, Tabela 4, pág. 47, mostraram que a semente de jaca dura tem 0,57% de teor de cinzas presente no amido. Isto implica a dizer que 0,05 a 0,25% restantes das massas residuais, determinada indiretamente por TG, são devidas as presenças de sais minerais e outros elementos que fazem

parte dos micronutrientes. Vale ressaltar o quão importante é a técnica de Análise Térmica, nos trazendo respostas complementares a outras medidas. Além do mais, se tem contribuição agregadora do ponto de vista da agricultura quanto ao conhecimento destes constituintes na amostra, pois quando o material biodegradável for descartado no ambiente ele fechará o ciclo servindo de nutrientes para o solo. Alguns desses elementos são essenciais para o desenvolvimento dos seres vivos, como por exemplo, Cu, Zn, Mg, Fe e B. Os elementos que estiverem presentes no amido da semente de jaca dura estão fazendo parte das cinzas e/ou na forma de seus respectivos óxidos metálicos, visto que toda matéria orgânica foi oxidada e decomposta, quando aquecidas em atmosfera de ar sintético, gerando produtos voláteis e gasosos. Portanto, já relatado anteriormente, estas quantidades são muito variadas e dependem de alguns fatores tais como, a espécie da jaca, tipo de solo e o adubo utilizado. Como consequência a presença dos constituintes influencia diretamente nas propriedades, dificultando na formação dos biofilmes devido a uma possível interação destes constituintes com amilose, amilopectina e o plastificante.

A Tabela 17 traz o resumo dos resultados de análise térmica, mostrando a perda de massa em cada faixa de temperatura, calculada a partir dos dados obtidos com a DTG.

**Tabela 17.** Resultados TG e DTG dos amidos sem e com tratamentos, obtidos em atmosfera dinâmica de ar sintético.

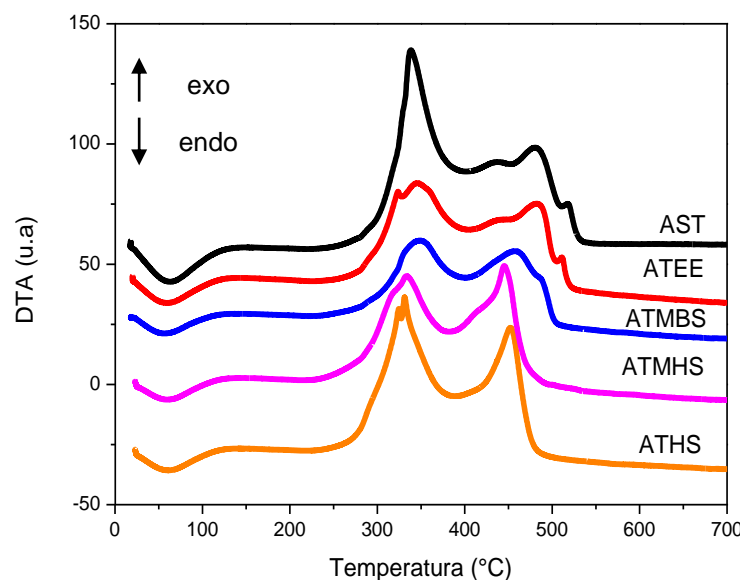
<b>Componente degradado</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Temperatura do pico DTG (°C)</b>
Umidade	11,45 a 13,22	53 a 61
Proteínas + Amilose + Amilopectina	62,22 a 65,89	305 a 315
Amilopectina + Fibras	21,03 a 24,01	420 a 460
Massas residuais (%)	0,52 a 0,82	

A Análise Térmica Diferencial (DTA) pode ser usada para complementar os resultados TG/DTG com as informações de processos químicos e físicos para uma

dada amostra. A DTA é comumente utilizada em sistemas inorgânicos devido a própria natureza e característica desta técnica, uma vez que pode ser empregada até temperaturas acima de 1000 °C. Ela é responsável por informar qualitativamente as energias associadas, processos endotérmicos e/ou exotérmicos, aos eventos térmicos de perda de massa ou não, tais como decomposição, vaporização, fusão, transição de fase, etc. A sua utilização tem sido amplamente difundida e aplicada também na caracterização de compostos orgânicos. Na maioria das vezes os resultados são obtidos por registros de curvas térmicas servindo como uma ferramenta que permite, com certa dificuldade, a identificação de substâncias.

Nesse sentido, buscou-se apoio na técnica DTA de modo a esclarecer alguns pontos que pela análise das curvas TG/DTG não ficou tão evidente para as amostras de amido de semente de jaca, sem tratamento e tratadas. No presente trabalho de dissertação as curvas DTA (Figura 41) foram obtidas nas mesmas condições experimentais dos resultados TG. Aqui procurou-se explorar mais um pouco o efeito do tratamento sobre o amido, diante da liberação ou absorção de energia envolvida nos eventos de cada amostra.

**Figura 41.** Curvas de DTA obtidas a 10 °C/min e sob atmosfera dinâmica de ar para as diferentes amostras de amido de semente de jaca, tratadas e sem tratamento.

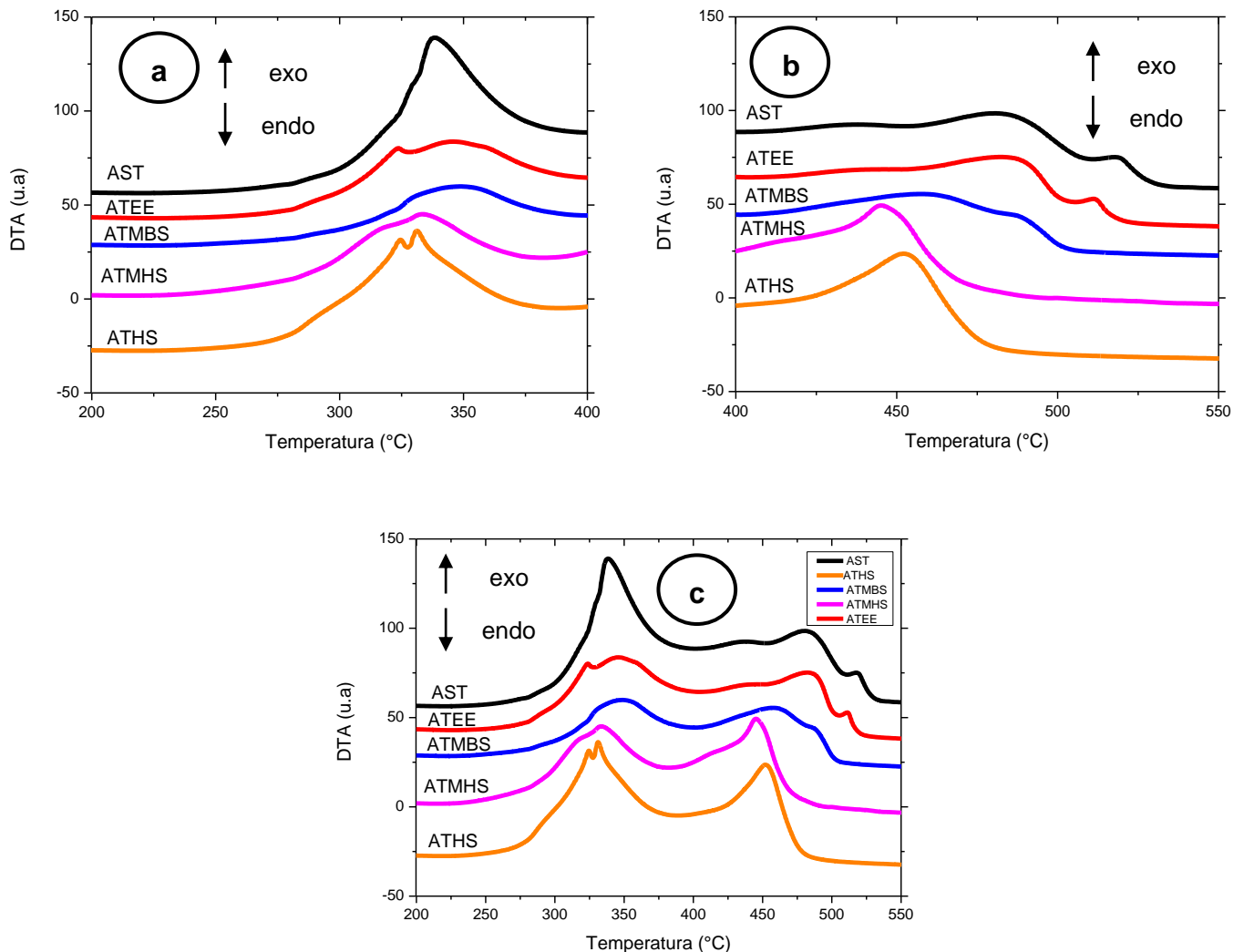


As propriedades térmicas das macromoléculas do amido são mostradas nas curvas DTA ilustrando graficamente o efeito do tratamento. Para todas as amostras se tem um pico endotérmico, entre 20 e 110 °C, atribuído a liberação de água ligada

fracamente ao amido, seguido por picos exotérmicos na faixa de 230 a 550 °C, onde ocorre a degradação térmica. A temperatura do pico DTA para a desidratação está em torno de 65 °C. Observa-se ainda quatro características proeminentes na curva DTA da amostra sem tratamento, um pico exotérmico pronunciado em 340 °C, um ombro em torno de 440 °C, um pico moderado a 480 °C seguida de um ombro também exotérmico em 515 °C, todas referentes ao processo de degradação. O fato é que nesta faixa o resultado a princípio, apresenta similar com as amostras tratadas. Porém, uma análise mais apurada mostra que há pontos distintos e conseqüentemente indicando o efeito dos diversos tratamentos sobre o amido. Na curva DTA da amostra não tratada (AST) se tem apenas um pico exotérmico enquanto para as amostras tratadas com éter etílico (ATEE) e com NaOH (ATHS) são observados dois picos sobrepostos, na faixa de 200 a 400 °C. Isto significa a dizer que estes tratamentos possibilitaram favorecer de forma energética a saída dos componentes em uma faixa estreita de temperatura. Se na composição do amido estão presentes água, proteínas, amilose, amilopectina e fibras, e sabendo que a temperatura máxima de degradação para proteínas isoladas é de 290 °C, então é plausível estimar que ela esteja saindo antes da degradação da amilose e amilopectina.

O fato do efeito sobre as propriedades térmicas serem realmente típicos dos tratamentos nos amidos é ainda mais enfatizado na faixa de temperatura ampliada, mostrado na Figura 42. O mesmo pode ser observado quando se analisa a faixa de 400 a 550 °C, onde as amostras ATHS, ATMHS e ATMB diferem dos eventos térmicos frente a amostra AST, mantendo semelhança a amostra ATEE. Neste caso, há separação nos eventos térmicos tanto para amostra AST como para ATEE, podendo atribuir a degradação do restante da amilopectina e pôr fim a decomposição de todas as fibras (Figura 42b e 42c).

**Figura 42.** Curvas de DTA obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar, ampliadas nas faixas de temperaturas (a) 200-400 °C, (b) 400-550 °C e (c) 200-550 °C, para as diferentes amostras de amido de semente de jaca, tratadas e sem tratamento.



Toda essa discussão foi apoiada com base no trabalho de Morita (1956). O autor utiliza a técnica de DTA para caracterizar amidos, celulose, glicogênio e dextrano que apresentavam propriedades térmicas dependentes do método de preparação. Diante das investigações ele chega à conclusão de que as curvas DTA são distintas diante de vários tratamentos recebidos pela amilose e amilopectina, por exemplo. Finalizou concluindo que a Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica promissora para a caracterização de polissacarídeos e deve encontrar outras aplicações úteis no difícil campo de polímeros, naturais e sintéticos, de alta massa molecular. Além do mais, contribuições importantes ao nosso conhecimento sobre a

estrutura e propriedades do amido e carboidratos similares foram feitas por diversos estudos físico-químicos (LOBO; SILVA, 2003).

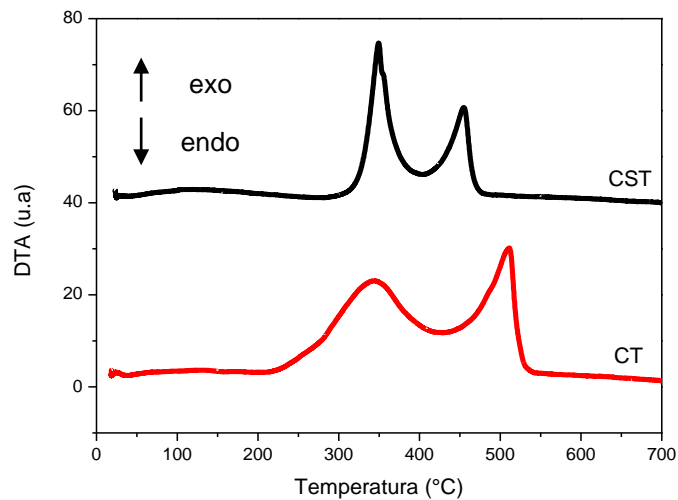
É indiscutível que os resultados da literatura corroboraram e muito com os da presente dissertação, elucidando tanto o comportamento e estabilidade térmica, por TG/DTG e DTA, quanto a verificação dos efeitos térmicos perante os diversos tratamentos sofridos pelo amido. Em adição, as medidas TG/DTG-DTA vêm a corroborar com as de FTIR e DRX, afirmando que se obteve o amido via processo de extração.

A celulose extraída de vários vegetais pode possuir características físico-químicas diferentes, respondendo de forma desigual aos tratamentos diversos. A polpa de celulose da fibra de sisal, objeto de investigação da presente dissertação, foi obtida removendo-se o componente hemicelulose da sua estrutura, aumentando desta forma a acessibilidade a celulose com um percentual em torno de 73%. Sendo assim, para este vegetal se tem ainda 14% de hemicelulose e 11% de lignina na sua composição (SANTOS et al., 2012; SHIMIZU, 2018; MARTINS et al., 2000; MWAIKAMBO et al., 2002). Vale ressaltar que a polpa de celulose de fibra de sisal foi cedida pela empresa CELESA, conforme já mencionado na metodologia.

A celulose de fibra de sisal, tratada (CT) e sem tratamento (CST), também foi investigada termicamente por TG/DTG-DTA. Os resultados de suas degradações são mostrados nas Figuras 43, 45 e 46.

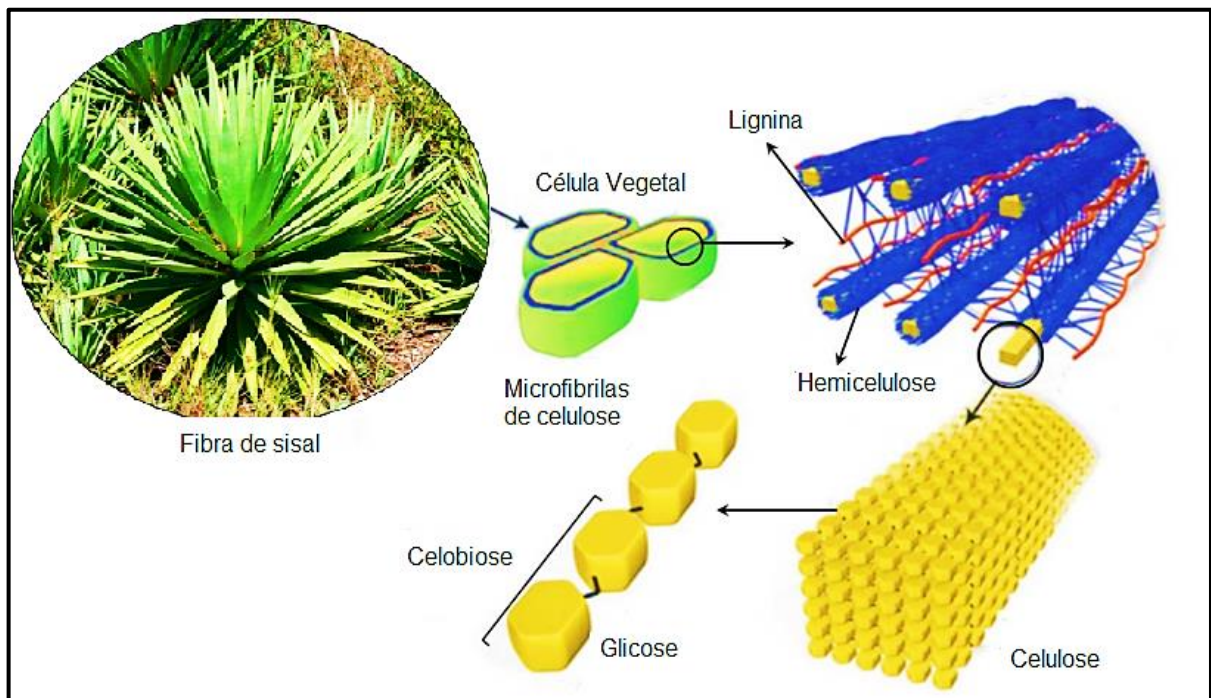
As curvas DTA, Figura 43, se assemelham e apresentam um pico endotérmico de baixa intensidade e dois picos exotérmicos intensos. Porém, há divergência na forma dos picos exotérmicos, sendo mais alargados e ocorrendo em temperaturas diferentes para a amostra da celulose tratada. O pico endotérmico em 40 °C é atribuído a energia gasta para a desidratação da celulose, associada a perda de massa na curva TG.

**Figura 43.** Curvas de DTA obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar para a celulose: (a) não tratada – CST e (b) e tratada - CT.



O primeiro pico exotérmico inicia à temperatura de 200 °C para celulose tratada e 265 °C para a celulose sem tratamento tendo seu pico em 340 °C, terminando este evento em 425 e 400 °C, respectivamente, podendo ser atribuída a degradação da celulose. Pelo formato dos picos fica evidenciado que a reação de decomposição da celulose, se desidratando e despolimerizando, levando a formação de produtos inflamáveis e voláteis, justificando um processo exotérmico (MARTIN et al., 2009), ocorre em uma faixa de temperatura mais estreita para celulose não tratada do que a tratada. Além do mais, a estabilidade dessa última amostra (CT) é diminuída e suas temperaturas são deslocadas. Na sequência este efeito refletiu no próximo evento, atribuída a degradação da lignina, ocorrendo em temperaturas mais elevadas para a celulose tratada. Observa-se que mesmo a amostra tratada com NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> não possibilitou a remoção da lignina ligada a celulose. De fato, a lignina por ser uma complexa macromolécula polifenólica tridimensional se ligando a hemicelulose, envolvendo parcialmente os polissacarídeos e as microfibrilas de celulose na parede celular de plantas, torna-se difícil de degradar devido a sua estrutura, material físico e quimicamente heterogêneo, formado por várias combinações de p-hidroxifenila, guaiacila e siringila (HATAKEYAMA et al., 2009; FENGEL; WAGNER, 1989). Isto é melhor visualizado diante da ilustração exposta na Figura 44 em que se apresenta os componentes da biomassa lignocelulósica proveniente da celulose da fibra do sisal.

**Figura 44.** Representação esquemática dos principais componentes lignocelulósicos e como elas estão ligadas entre si quando presente na biomassa da fibra do sisal.

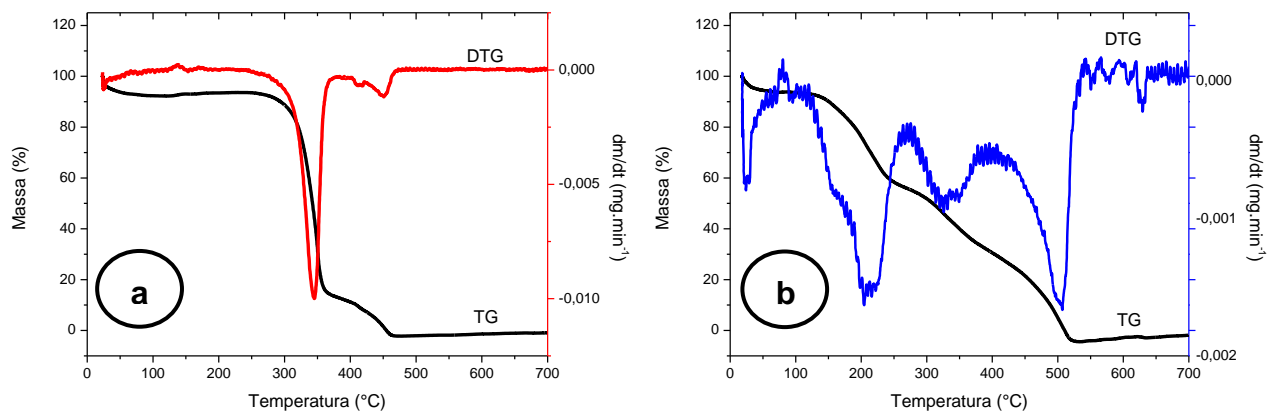


Fonte: Adaptado de SANTOS et al., 2012.

O tratamento pode ter possibilitado a formação de fibras de celulose menores (SILVA, 2009) e com isso provocado alterações nos deslocamentos para valores mais altos de temperatura necessária à finalização completa da decomposição térmica da matriz lignocelulósica.

Analisando as curvas TG/DTG, Figura 45, é possível fornecer informações a respeito da composição e estabilidade térmica da celulose de fibra de sisal. Inicialmente ocorre uma perda de massa (2,17 e 2,48%) para ambas amostras entre 21 e 100 °C, atribuída à eliminação de água da celulose (Tabela 18), pág. 95.

**Figura 45.** Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar da celulose: (a) não tratada - CST e (b) tratada - CT.



O início da decomposição térmica das amostras ocorreu em 245°C para a celulose sem tratamento e em 105 °C para a amostra tratada. Os resultados da DTA já tinham evidenciado quanto a estabilidade térmica do material, porém é diante das curvas TG/DTG que se visualiza melhor este fato, porque estas curvas indicam efetivamente variação de massa. A Figura 45a claramente mostra uma larga faixa de temperatura (100 a 245 °C) que o material permanece inalterado termicamente. Esta estabilidade diminui drasticamente quando a celulose é tratada (50 a 110 °C). Este é o primeiro efeito causado pelo tratamento. Uma outra forte evidência está na faixa de temperatura de reação referente ao processo de decomposição térmica da celulose. Entre 245 e 370 °C ocorre uma acentuada perda de massa (cerca de 75,44%), que pode ser atribuída a degradação da celulose para amostra sem tratamento. Ressalta-se que a curva DTG apresenta o pico de temperatura em 344 °C indicando que a perda de massa está no máximo. A partir de 370 °C se tem a segunda etapa com 17,21% de perda de massa com a temperatura do pico DTG em 452 °C, referente a decomposição térmica da lignina que é finalizada em 476 °C. Por último obtém um patamar que não se observa variação, indicando a formação de produtos sólidos com uma massa residual de 2,17%, Tabela 18. É possível atribuir que estes produtos sejam de natureza inorgânica, a exemplo de cinzas e sais minerais, pois no processo de decomposição térmica utilizou-se uma atmosfera de ar sintético, o qual favoreceu uma total reação de combustão da parte orgânica.

**Tabela 18.** Dados relativos aos eventos de perda de massa da celulose não tratada e tratada.

Amostras	Eventos de desidratação		Eventos de decomposição da celulose						Massa residual (%)
	Etapa única $\Delta T_1$ (°C)	$\Delta m_1$ (%)	1° etapa $\Delta T_2$ (°C)	$\Delta m_2$ (%)	2° etapa $\Delta T_3$ (°C)	$\Delta m_3$ (%)	3ª etapa $\Delta T_4$ (°C)	$\Delta m_4$ (%)	
<b>CST</b>	25-100	5,18	245-370	75,44	370-473	17,21	-	-	2,17
<b>CT</b>	21-50	3,03	110-245	33,20	245-435	34,88	435-539	26,41	2,48

Observa-se nitidamente que o tratamento afetou quimicamente a celulose, e este fato é evidenciado pelas curvas TG/DTG apresentadas nas Figuras 45b e 46. A amostra celulose tratada (CT) apresenta etapas de degradação térmica visivelmente diferente da amostra de celulose não tratada (CST). Além da massa residual ter sido maior do que da amostra CST, pode-se observar um número maior de etapas de decomposição térmicas.

Como dito antes, a estabilidade da celulose tratada diminui drasticamente, restringindo entre 50 e 110 °C. A decomposição térmica da celulose ocorre de forma lentamente em vários estágios sucessivos de reações simultâneas, formando produtos intermediários altamente instáveis, que inicia em torno de 110 °C apresentando temperaturas de picos DTG em 210, 321 e 500 °C. As duas primeiras etapas de degradação somam uma perda de massa de 68,08%, atribuídas a degradação da celulose. A última etapa se deve a degradação restante da celulose e a lignina com 26,41% de perda de massa dentro de uma faixa mais ampla, podendo variar entre 200 e 500 °C (HEIKKINEN et al., 2004). Finalmente é obtido um patamar sem variação, indicando a formação de produtos sólidos com uma massa residual de 2,48%, apresentando mais cinzas e sais minerais do que a amostra CST (Tabela 18).

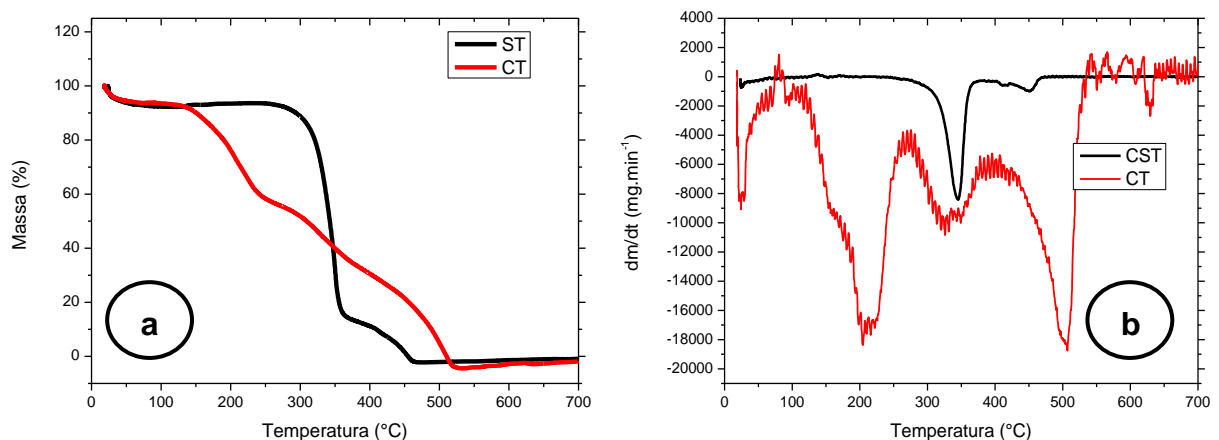
A justificativa dos diferentes comportamentos térmico entre as duas amostras, CST e CT, se deve ao fato de que durante o processo de tratamento alcalino seguido por ácido (hidrólise ácida) ocorreu uma modificação superficial através da sulfonação da celulose, visto que se usou o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esta modificação é capaz de alterar a estabilidade térmica das cadeias deixando a celulose com uma menor estabilidade térmica frente à celulose sem tratamento (CST). O fato da amostra CT

ser menos estável termicamente do que a CST pode estar relacionada com sua maior área superficial, uma vez que mais grupos sulfato estão aderidos na celulose. Este resultado é confirmado por FTIR que mostra bandas mais largas referentes a presença de grupos hidroxilas livres e não a presença da água na estrutura. Além do mais, vem a corroborar com os resultados apresentados por DRX e MEV, discutidos posteriormente.

Estudos da associação das técnicas TG acoplada ao FTIR tem permitido uma clareza maior nas investigações, avaliando os voláteis produzidos durante a degradação térmica do material. Como consequência, possíveis mudanças de mecanismo de degradação para cada amostra podem ser sugeridas. Mariano (2013) confirmou que os filmes tratados com ácido sulfúrico apresentaram grupos sulfato, verificado pelas bandas características entre  $1100$  e  $650\text{ cm}^{-1}$  em temperatura de degradação máxima de cada amostra. Após estas temperaturas ocorre a degradação e a perda de massa se deve a produção de  $\text{CO}_2$  durante o processo e consequentemente as bandas do grupo sulfato não estão mais presentes.

Nota-se que o tratamento químico deixou a celulose de fibra de sisal menos estável termicamente e provocou uma diferença significativa no perfil das curvas (Figura 46). Tal observação está em concordância com os dados da literatura devido à sulfonação dos grupos hidroxilas que tem tendência em reduzir a estabilidade térmica da celulose isolada.

**Figura 46.** Curvas (a) TG e (b) DTG obtidas a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e sob atmosfera dinâmica de ar sobrepostas da celulose não tratada (ST) e tratada quimicamente (CT).



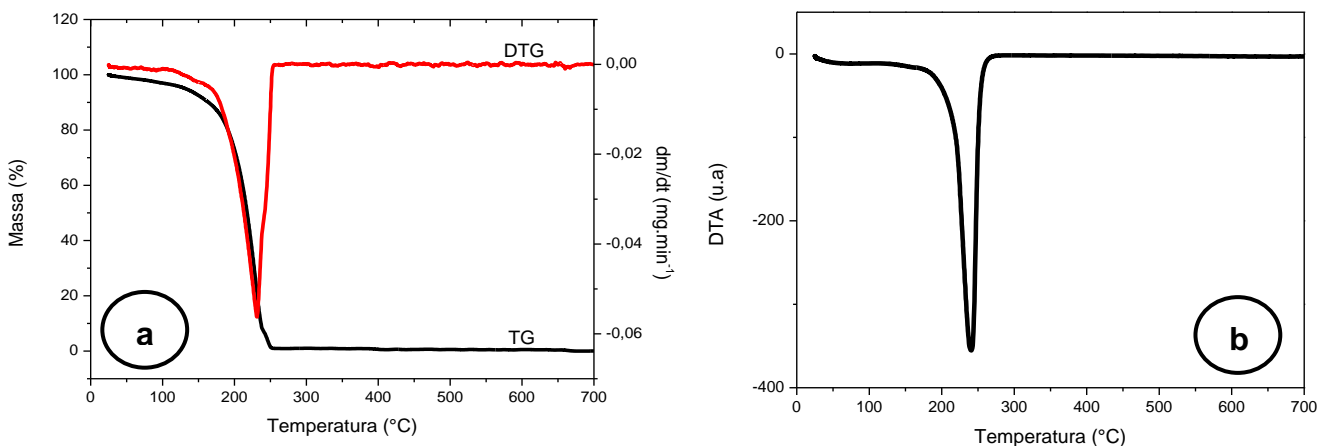
A Tabela 19 traz o resumo dos resultados de análise térmica, mostrando a perda de massa a cada faixa de temperatura, calculada a partir dos dados obtidos com a DTG.

**Tabela 19.** Resultados TG e DTG das celuloses sem e com tratamento, obtidos em atmosfera dinâmica de ar sintético.

Componente degradado	Perda de massa (%)	Temperatura do pico DTG
Umidade	2,17 a 2,48	345
Celulose	68,08 a 75,44	210 a 344
Lignina	17,21 a 26,41	452 a 500
Massa residual (%)	2,17 a 2,48	

O conhecimento das propriedades térmicas do glicerol isolado também se faz necessário, tendo em vista que ele é um dos três constituintes utilizados na preparação do biofilme. Para tal empregou-se as técnicas TG/DTG-DTA, cujos resultados permitiram registros de curvas representadas na Figura 47.

**Figura 47.** Resultados de Análise Térmica do glicerol obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar: (a) Curvas TG/DTG e (b) curva DTA.



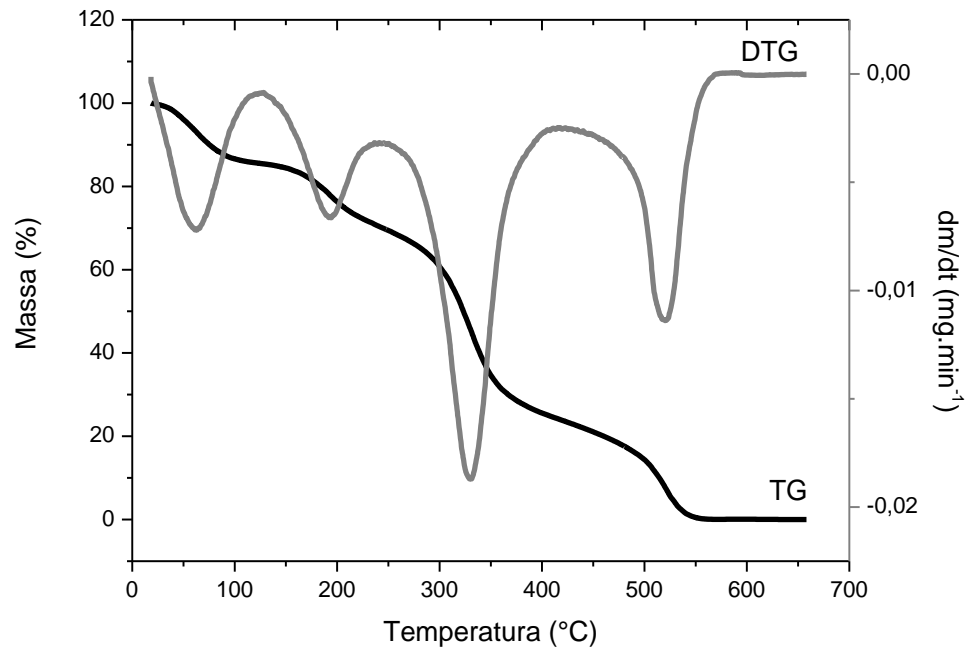
Através das curvas TG/DTG do glicerol pode ser observada duas perdas de massa, sendo a primeira iniciando em 25 °C e finalizando em 90 °C que pode ser

atribuída a umidade, apresentando 4,53% de perda de massa. Considerando a composição química do glicerol, pode-se ter além de água, algumas outras substâncias voláteis associadas ao processo de obtenção do fabricante, tais como, acroleína, glucose e ésteres de ácidos graxos. A segunda etapa ocorre entre 90 e 270 °C, perdendo 95,47% de massa, referente a volatilização do glicerol com velocidade máxima da reação em 230 °C (temperatura do pico DTG). A estes dois eventos térmicos estão associados dois picos endotérmicos na curva DTA, onde o primeiro é bem discreto (devido a pequena quantidade de água adsorvida) e o segundo bastante intenso, evidenciando uma elevada energia no processo. Resultados similares foram encontrados por Alarcon (2018) no seu estudo sob desenvolvimento de novas aplicações para o glicerol.

Assim, podemos considerar que o glicerol foi volatilizado totalmente. Este fato justifica porque não há massa residual a partir de 270 °C até a temperatura final de 700 °C, como pode ser observado na curva TG. Resultados semelhantes foram encontrados por Mattos (2004), Castelló (2011), Yunos e Rahman (2011). É importante mencionar ou informar o quanto um determinado reagente tem de componentes mais voláteis, pois a volatilidade tem um efeito importante na vaporização do combustível que deverá afetar a mistura ar-combustível e conseqüentemente a combustão (CORDOBA, 2011).

A Figura 48 mostra as curvas TG/DTG para o filme polimérico formulado a partir do amido de semente de jaca tratado com éter etílico (ATEE) e glicerol.

**Figura 48.** Curva termogravimétrica obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do filme polimérico de amido tratado com éter etílico (ATEE) e glicerol 30% (m/m).



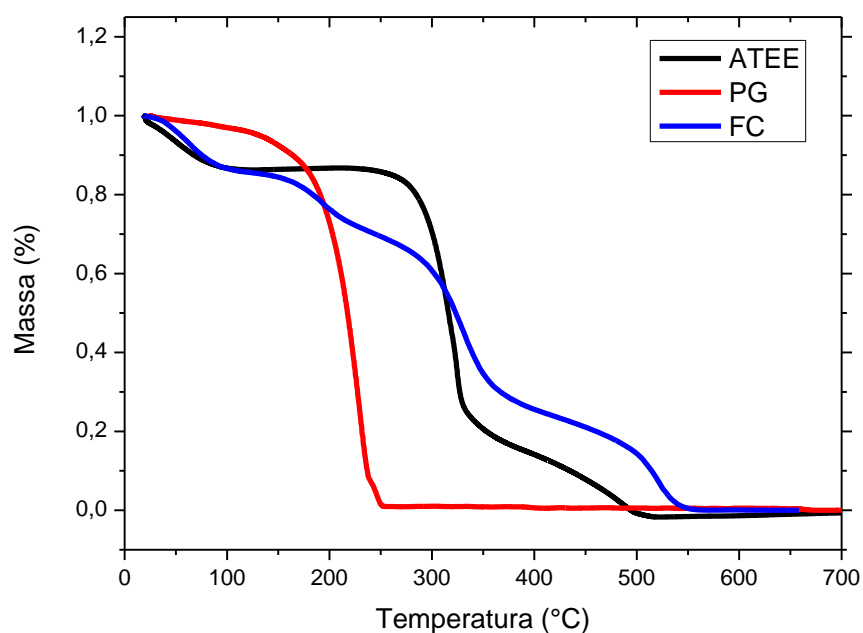
Os quatro estágios de perda de massa estão na faixa de 25 a 600 °C, sendo o primeiro correspondente a 14,13% de água ocorrendo entre 25 e 115 °C com temperatura de pico da DTG em 62 °C. A partir de 115 °C inicia a volatilização do glicerol com 16,20% de perda de massa a uma velocidade máxima em 193 °C, finalizando este processo em 250 °C. Em seguida ocorre a reação de decomposição do amido com 46,08% de perda de massa atribuída a saída de fibra, amilose e parte inicial da amilopectina. Para esta etapa a velocidade máxima é apresentada na temperatura do pico DTG em 330 °C. O último estágio corresponde a 23,17% de perda de massa atribuída ao restante da amilopectina e fibras, que ocorre entre 421 e 587 °C com temperatura do pico DTG em 519 °C. Após a completa combustão do filme é formado um produto sólido com 0,42% de massa residual podendo ser atribuída a cinzas e sais minerais, Tabela 20.

**Tabela 20.** Resultados TG e DTG do filme de amido tratado com éter etílico (ATEE) e glicerol 30% da massa de amido seco (0,3 g), obtidos em atmosfera dinâmica de ar sintético.

<b>Componente degradado</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b><math>\Delta T</math> (°C)</b>	<b>Temperatura do pico DTG (°C)</b>
Umidade	14,13	25 a 115	62
Glicerol	16,20	115 a 250	193
Proteínas + Amilose + Amilopectina	46,08	250 a 411	330
Amilopectina + Fibras	23,17	411 a 587	519
Massa residual (%)		0,42	

A adição do glicerol fez com que a estabilidade térmica do amido diminuísse, modificando a faixa de temperatura de volatilização do glicerol que isoladamente (puro) iniciou em 90 terminando em 270 °C, e na blenda esta ocorrência aconteceu entre 115 e 250 °C. Isto sugere que a estrutura do amido por possuir grupos hidroxilas fora do plano do anel interage fortemente com o glicerol, via ligação de hidrogênio, alterando a temperatura inicial de volatilização do glicerol. Para as etapas subsequentes há degradação entre 234 e 517 °C do amido tratado com éter etílico (ATEE), Tabela 16, pág. 86, cuja reação é mais rápida do que o amido no filme (250 a 587 °C), Tabela 20 e Figura 49.

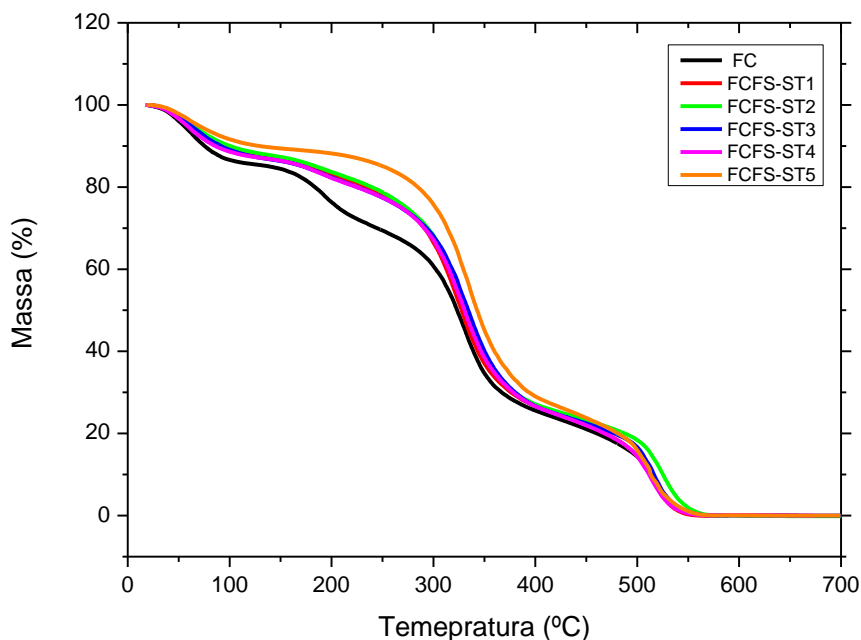
**Figura 49.** Curvas TG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar sobrepostas do amido tratado com éter etílico (ATEE), glicerol 30% (m/m) (PG) e do biofilme polimérico (FC).



Toda esta discussão evidencia o quanto as duas matrizes quando postas em contato, para formação do filme, proporciona uma interação do tipo inter e intramolecular, provavelmente envolvendo ligações de hidrogênio entre os dois componentes. Portanto, os resultados de Análise Térmica corroboram aos encontrados por Schlemmer et al. (2010).

A Figura 50 mostra as semelhanças das curvas TG obtidas para cada filme incorporado com celulose de fibra de sisal sem tratamento em diferentes concentrações e o filme controle (FC). No entanto, é observado uma menor perda de massa para amostra FCFS-ST5 (10% de celulose) entre 25-100 °C e 100-400 °C com deslocamento de temperatura.

**Figura 50.** Curvas TG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar sobrepostas dos biofilmes de amido extraído em éter etílico (AEE) incorporados com celulose de sisal sem tratamento em diferentes concentrações (FCFS-ST1, FCFS-ST2, FCFS-ST3, FCFS-ST4, FCFS-ST5) frente ao filme controle constituído apenas de amido e glicerol (FC).

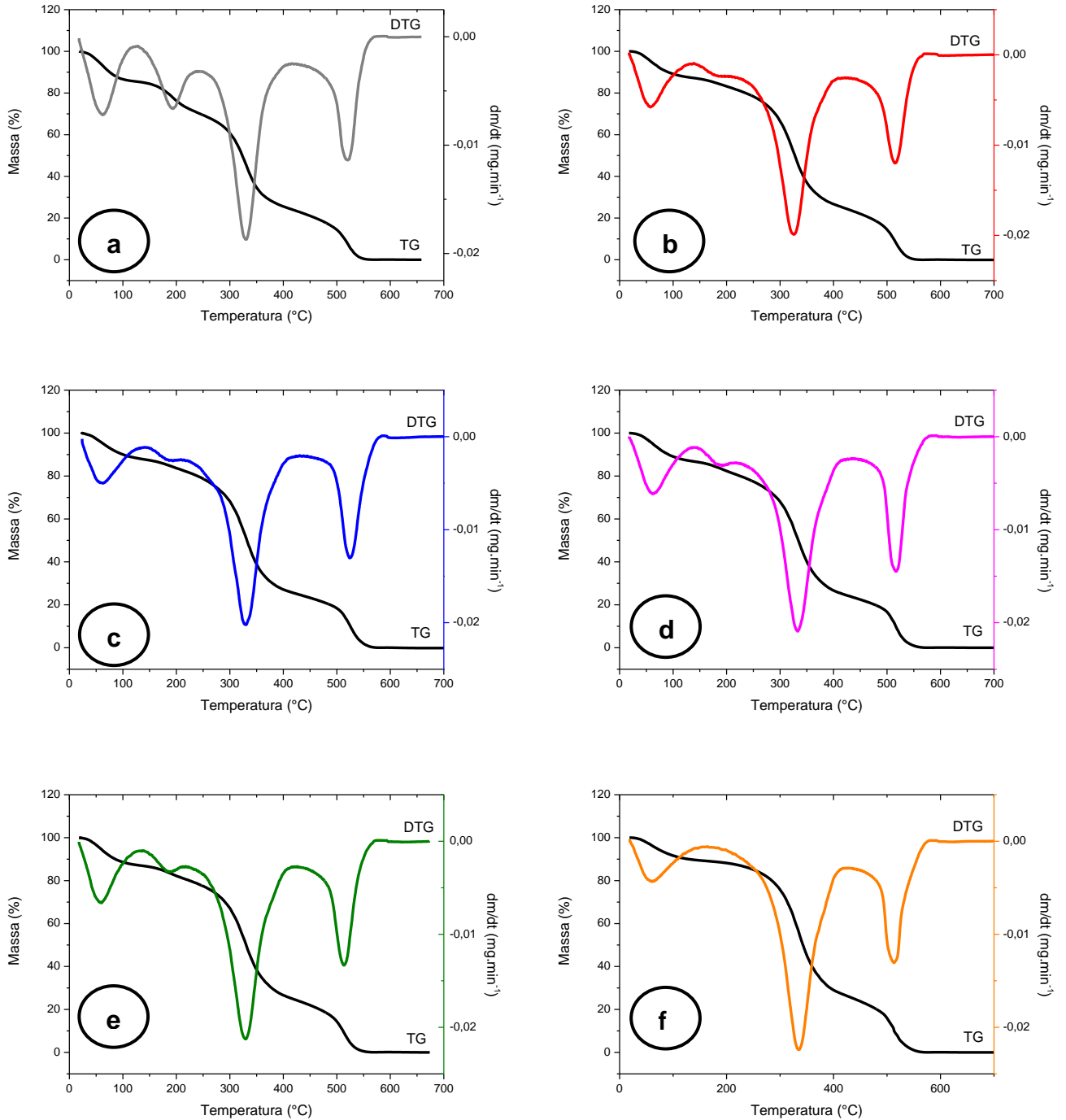


Além do mais, a curva TG do filme controle (FC) também é um pouco diferenciada das demais por apresentar uma perda de massa maior para a desidratação e para a primeira etapa de decomposição térmica do filme, tendo na sequência valor de perda de massa aproximada na segunda etapa (Tabela 21), pág. 105.

Para todas as amostras é observada uma perda de massa até 119 °C referente a saída de água, em que se tem 14,13% para o filme controle, 12,99%, 12,19%, 13,63%, 13,56% e 11,28%, para os filmes FCFS-ST1, FCFS-ST2, FCFS-ST3, FCFS-ST4 e FCFS-ST5, respectivamente (Tabela 21). São evidenciados também pelas curvas TG/DTG, Figura 51, que as amostras apresentam três estágios de perda de massa definidas em todos os casos e quatro estágios para a amostra do filme controle (FC) (Figura 51a). No caso das amostras FCFS-ST1 (Figura 51b), FCFS-ST2 (Figura 51c), FCFS-ST3 (Figura 51d) e FCFS-ST4 (Figura 51e) se tem um pico DTG muito discreto em torno de 165 °C com perda de massa entre 5,01 e 5,96%, indicando reações com formações de produtos bastante instáveis. É bem provável que nesta temperatura esteja saindo pequenas quantidades de glicerol e

também proteínas provenientes do extrato de amido. Por outro lado, na faixa de temperatura analisada entre 111 e 217 °C não se observa este evento para a amostra FCFS-ST5 (Figura 51f), que teve 10% de celulose incorporada e, portanto, apresentando apenas os três eventos de perda de massa. Isto pode ser atribuído devido a parte amostral não representar o todo, tendo em vista que a amostra é um sistema heterogêneo e, também o efeito provocado pelo aumento da concentração de 10% de celulose na matriz polimérica, tenha proporcionado uma menor interação entre a estrutura do amido (amilose e amilopectina) com o glicerol. A partir deste estágio ocorre mais duas etapas de degradação térmica, entre 200-455 e 404-583 °C, referente a perda de massa do amido e celulose. Pode-se ainda atribuir a saída dos seus respectivos componentes em duas partes, a amilose mais um pouco de amilopectina (vindo do amido) e celulose (proveniente da fibra de sisal) são prováveis componentes removidos na primeira parte de decomposição térmica dos polissacarídeos, com perda de massa de 55,96 a 63,93%. A segunda parte ocorre a remoção da amilopectina restante mais as fibras contidas no amido juntamente com a lignina, componente presente na celulose, com perda de massa entre 22,87 e 24,56%, Tabelas 21 e 22 (pág. 105). Prosseguindo até a programação final de temperatura foi obtida uma massa constante com formação de produtos sólidos, cuja massa residual ficou entre 0,23 a 0,73%. É muito provável que se tenha nesses produtos materiais inorgânicos, a exemplo de cinzas e sais minerais na forma de óxidos.

**Figura 51.** Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar de amostras de filme formulado a partir de amido tratado com éter etílico (ATEE), glicerol e celulose de sisal sem tratamento. (a) Filme controle (FC) sem celulose de sisal (b) 2% de celulose de sisal (FCFS-ST1), (c) 4% de celulose de sisal (FCFS-ST2) (d) 6% de celulose de sisal (FCFS-ST3), (e) 8% de celulose (FCFS-ST4) (f) 10% de celulose (FCFS-ST5).



**Tabela 21.** Eventos de perda de massa dos bioplásticos formulados a partir do amido tratado (ATEE), glicerol e celulose de fibra de sisal não tratada.

Amostras	Eventos de desidratação		Eventos de decomposição dos polissacarídeos (Amido + Celulose) e glicerol						Massa residual (%)
	Etapa única $\Delta T_1$ (°C)	$\Delta m_1$ (%)	1° etapa $\Delta T_2$ (°C)	$\Delta m_2$ (%)	2° etapa $\Delta T_3$ (°C)	$\Delta m_3$ (%)	3ª etapa $\Delta T_4$ (°C)	$\Delta m_4$ (%)	
FC	25-115	14,13	115-250	16,20	250-411	46,08	411-587	23,17	0,42
FCFS-ST1	18-111	12,99	111-200	5,01	200-421	57,39	421-578	23,99	0,62
FCFS-ST2	24-111	12,19	111-200	5,03	200-445	57,98	445-607	24,42	0,38
FCFS-ST3	18-128	13,63	128-217	5,95	217-430	56,82	430-583	22,87	0,73
FCFS-ST4	18-116	13,56	116-205	5,96	205-404	55,96	404-562	23,98	0,54
FCFS-ST5	19-119	11,28	-	-	200-420	63,93	420-576	24,56	0,23

As curvas DTG além de auxiliar na visualização dos eventos, tornando-as mais evidentes em alguns casos, nos fornece também a velocidade máxima da reação de decomposição térmica em cada estágio. A Tabela 22 traz o resumo dos resultados de análise térmica, mostrando a perda de massa a cada faixa de temperatura, calculada a partir dos dados obtidos com a DTG.

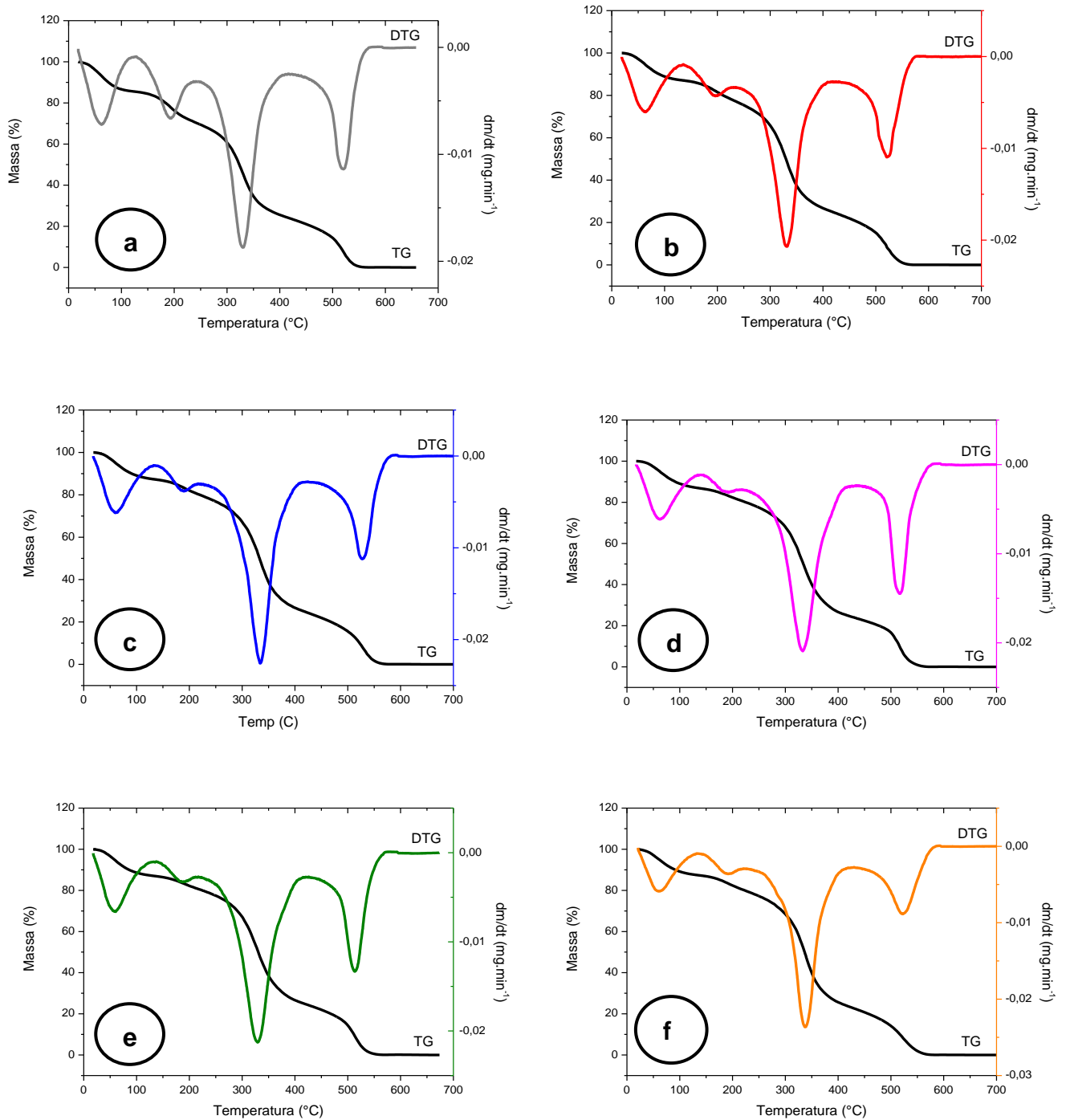
**Tabela 22.** Resultados TG e DTG dos filmes formulados a partir de amido tratado (ATEE), glicerol e incorporados com celulose sem tratamento, obtidos em atmosfera dinâmica de ar sintético.

Componente degradado	Perda de massa (%)	Temperatura do pico DTG (°C)
Umidade	11,28 a 13,63	54 a 62
Glicerol + Proteínas	5,01 a 5,96	166 a 193
Amilose + Amilopectina + Celulose	55,96 a 63,93	324 a 334
Amilopectina + Fibras + lignina	22,87 a 24,56	511 a 525
Massas residuais (%)		0,23 a 0,73

Frente ao discutido pode-se inferir que a incorporação da celulose no filme causou um pequeno aumento na sua estabilidade térmica e que independeu do percentual acrescido, salvo para amostra com 10% de celulose (FCFS-ST5) por motivo já explicado anteriormente. Portanto, filmes preparados com percentuais entre 2 e 8% de celulose deverão manter as propriedades térmicas.

De acordo com as curvas TG/DTG (Figura 52), curvas sobrepostas TG (Figura 53) e curvas DTG sobrepostas (Figura 54) a degradação térmica do filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol, e filmes incorporados com 2, 4, 6, 8 e 10% de celulose tratada, apresentaram quatro estágios de perda de massa. O primeiro estágio de todas as amostras é atribuído a remoção da água ligada superficialmente aos biofilmes ou água de hidratação com perda de massa de 12,20 a 14,13% ocorrendo entre 20 e 129 °C atingindo velocidade máxima de 56 a 60 °C, indicado pela temperatura do pico DTG em cada curva (Tabelas 21 e 22). Este é um comportamento observado característico para biofilmes de amido, onde espera-se que toda água adsorvida na superfície da amostra seja removida (MARQUES et al., 2006).

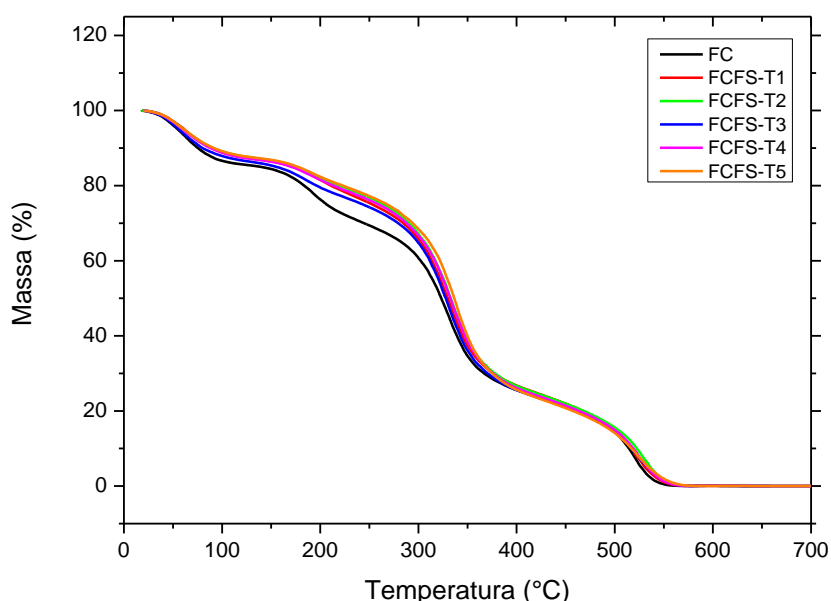
**Figura 52.** Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar de amostras de filme formulado a partir de amido tratado com éter etílico, glicerol e celulose de sisal com tratamento. (a) Filme controle (FC) sem celulose de sisal (b) 2% de celulose de sisal (FCFS-T1), (c) 4% de celulose de sisal (FCFS-T2) (d) 6% de celulose de sisal (FCFS-T3), (e) 8% de celulose (FCFS-T4) (f) 10% de celulose (FCFS-T5).



A próxima perda de massa (7,91 a 16,20%) após esta temperatura se deve provavelmente a degradação térmica de fibras do amido e ao glicerol apresentando

temperatura do pico que varia de 170 a 195 °C, ocorrendo na faixa de 115 a 250 °C (Tabelas 23 e 24, pág. 110). Estes resultados são condizentes com aqueles de Schlemmer; Sales e Resck (2010), que ao analisar o glicerol isoladamente verificou que sua temperatura de volatilização ocorreu próximo a 213 °C. Outra consideração que se fez foi atribuir a degradação ao início da volatilização do glicerol. Ao analisar esta etapa Rahman (2009, apud Mariano, 2013) propôs que há dois efeitos concorrentes, sendo o primeiro causado pelo rompimento das ligações intermoleculares do glicerol e outro devido ao caráter hidrofílico do amido. Todas as hidroxilas fora do plano do anel presentes no amido são responsáveis por interagir fortemente com o glicerol e, portanto, formando ligações de hidrogênio que reduzem sua volatilidade.

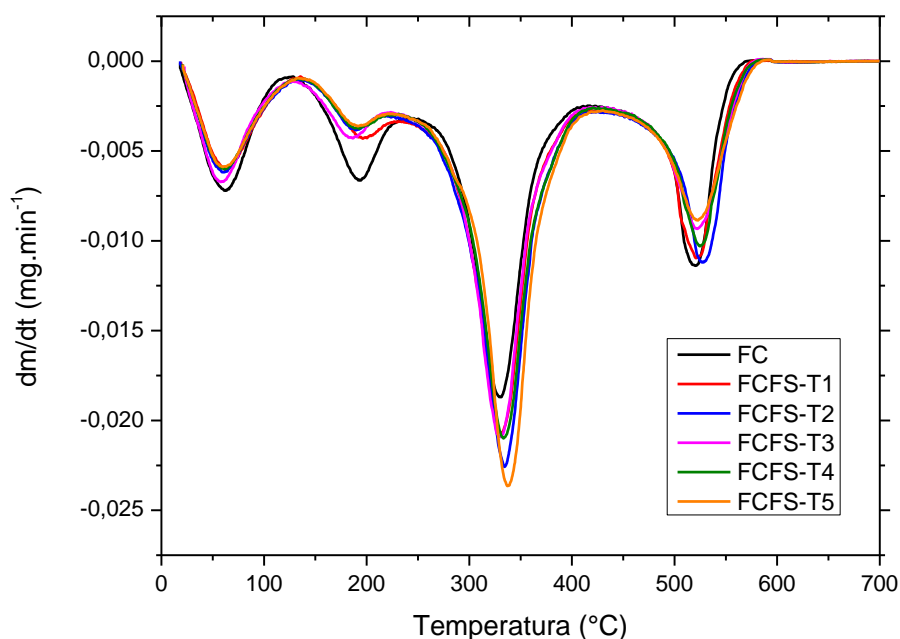
**Figura 53.** Curvas TG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar sobrepostas dos filmes de amido extraído em éter etílico (AEE) incorporados com celulose de sisal tratada (NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em diferentes concentrações (FCFS-T1, FCFS-T2, FCFS-T3, FCFS-T4, FCFS-T5) comparando ao filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol.



No presente trabalho de dissertação as curvas DTG foram analisadas na faixa de 115 a 250 °C e verificou-se que a temperatura do pico passa a ser mais alta para a amostra do filme controle (FC) comparado com a dos filmes incorporados com celulose, sem tratamento e tratadas (Figura 54). Então, pode-se sugerir que não havendo incorporação de celulose no filme, o glicerol deverá interagir mais

fortemente com o amido e, conseqüentemente necessitando de uma energia maior para sua volatilização.

**Figura 54.** Curvas DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar sobrepostas dos filmes de amido extraído em éter etílico (ATEE) incorporados com celulose de sisal tratada (NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em diferentes concentrações (FCFS-T1, FCFS-T2, FCFS-T3, FCFS-T4, FCFS-T5) comparando ao filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol.



Dentro das faixas de 223 a 433 °C e 411 a 587 °C não se observa maiores diferenças, salvo para o filme controle que apresenta uma perda de massa menor do que nos filmes com celulose incorporada, na primeira faixa (Tabela 23). Isto quer dizer que, a partir de 223 °C a celulose incorporada não terá nenhum efeito sobre as propriedades dos filmes. Com relação à massa residual obtida a partir de 600 °C, todas as amostras apresentam um valor de 0,42 a 78%, podendo atribuir a materiais inorgânicos que devem estar presentes na forma de cinzas e sais minerais.

**Tabela 23.** Valores da análise térmica dos filmes de amido formulados a partir do amido tratado (ATEE), glicerol e celulose de fibra de sisal tratada.

Amostras	Eventos de desidratação		Eventos de decomposição dos polissacarídeos (Amido + Celulose) e glicerol						Massa residual (%)
	Etapa única		1° etapa		2° etapa		3ª etapa		
	$\Delta T_1$ (°C)	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta T_2$ (°C)	$\Delta m_2$ (%)	$\Delta T_3$ (°C)	$\Delta m_3$ (%)	$\Delta T_4$ (°C)	$\Delta m_4$ (%)	
FC	25-115	14,13	115-250	16,20	250-411	46,08	411-587	23,17	0,42
FCFS-T1	20-127	12,60	127-228	9,66	228-411	51,78	411-573	25,28	0,71
FCFS-T2	19-129	12,43	129-228	8,31	228-426	55,90	426-587	22,58	0,78
FCFS-T3	22-122	13,17	122-223	9,41	223-426	54,13	426-582	22,79	0,50
FCFS-T4	22-126	12,92	126-235	8,18	235-433	54,93	433-579	23,22	0,75
FCFS-T5	20-128	12,20	128-227	7,91	227-417	56,32	417-584	23,10	0,47

A Tabela 24 traz o resumo dos resultados de análise térmica, mostrando a perda de massa a cada faixa de temperatura, calculada a partir dos dados obtidos com a DTG.

**Tabela 24.** Resultados TG e DTG dos filmes formulados a partir de amido tratado (ATEE), glicerol incorporados com celulose tratada, obtidos em atmosfera dinâmica de ar sintético.

Componente degradado	Perda de massa (%)	Temperatura do pico DTG (°C)
Umidade	12,20 a 13,17	56 a 60
Glicerol + Proteínas	7,91 a 9,66	170 a 195
Amilose + Amilopectina + Celulose	51,78 a 56,32	330 a 339
Amilopectina + Fibras + lignina	22,58 a 25,28	522 a 528
Massas residuais (%)	0,47 a 0,78	

Os picos DTG entre as temperaturas de 223 a 483 °C podem ser atribuídos à decomposição térmica dos polissacarídeos, onde se encontram amilose e amilopectina presentes no amido. Acima dessas temperaturas ocorre a degradação da lignina contida na celulose bem como as fibras constituinte do amido, conforme já explicado anteriormente para os biofilmes incorporados com celulose não tratadas.

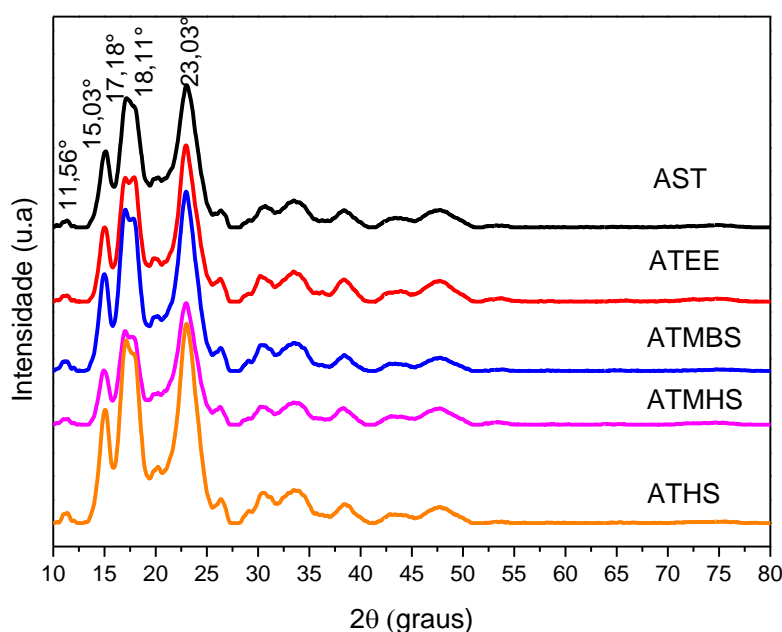
Dentro deste contexto, foi possível verificar uma similaridade no perfil das curvas dos filmes poliméricos e, portanto, podendo inferir que a variação na concentração de celulose tratada incorporada nos filmes não altera a estabilidade térmica desses materiais.

### **5.6.3 Difratometria de raios X (DRX)**

A análise por difração de raios X permite distinguir as três principais estruturas cristalinas para os grânulos do amido, denominada tipo A, B e C. Os difratogramas das amostras de amido, não tratadas e tratadas estão representados na Figura 55. Os difratogramas de raios X dos amidos apresentam picos de Bragg mais intensos posicionados em  $2\theta$ : 15°, 17°, 18° e 23° que são características de padrão de cristalinidade do tipo A. Os resultados encontrados estão de acordo com os relatados por Kittipongpatana O. e Kittipongpatana N. (2011) e Tulyathan et al. (2002), no qual afirmam que além da presença desses picos se tem como característica do amido do tipo A a ausência dos picos em  $2\theta$ : 5°, 6°. Portanto, o amido de semente de jaca é do tipo A assim como os provenientes de cereais, que é descrita por uma unidade celular monoclinica altamente condensada (VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997; TESTER; KARKALAS, 2004). Sendo assim, os amidos do tipo A possuem menos espaços para moléculas de água o que causa o aumento da temperatura de gelatinização. Na Figura 55 observa-se que não houve um deslocamento dos picos, mesmo variando-se os tratamentos do amido. Esses resultados corroboraram com os dados de FTIR e TG/DTG-DTA que ilustram a semelhança estrutural dos amidos embora tenham sido submetidos ao pré-tratamento.

A Tabela 25 apresenta o grau de cristalinidade das amostras dos amidos com e sem tratamentos, calculado pelo método estabelecido por Nara e Komiya mediante a equação 3 descrito no item 4.10.3, pág. 43. Com isso obtiveram-se os valores percentuais de 52; 56; 55; 58 e 57 para as amostras AST, ATEE, ATMBS, ATMHS E ATHS, respectivamente, evidenciando a influência do tratamento na remoção de alguns componentes resultando no aumento da cristalinidade.

**Figura 55.** Difratogramas dos amidos tratado com água (AST), éter etílico (ATEE), metabissufito de sódio (ATMBS), metabissufito de sódio e hidróxido de sódio (ATMHS), hidróxido de sódio (ATHS).



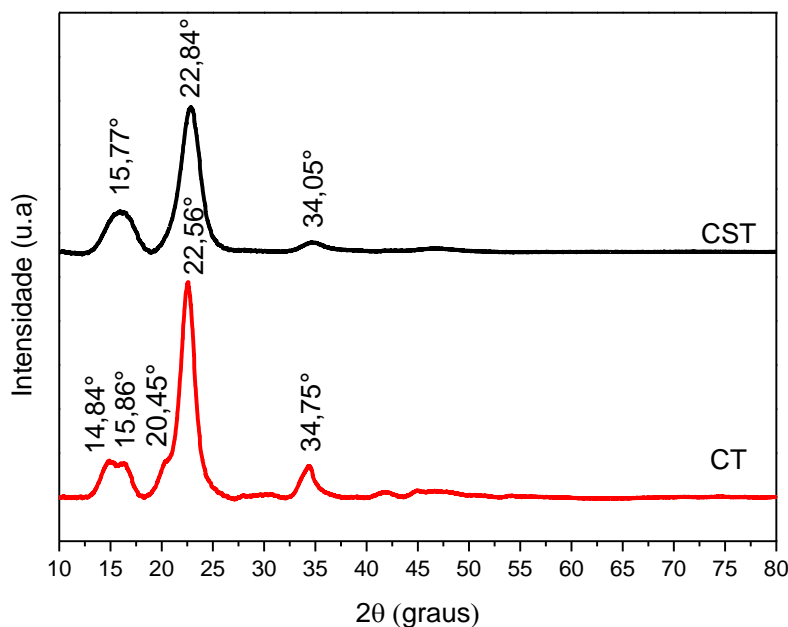
O índice de cristalinidade pode variar com a presença de outros constituintes, como cinzas, proteínas, fibras e lipídios, e isto justifica de se ter um valor inferior para o amido sem tratamento diante dos amidos tratados (Tabela 25). Segundo Lima et al (2012) o grau de cristalinidade do amido é proporcional a sua composição e podem apresentar 70% a 80% de amilopectina (responsável pelas regiões ordenadas na amostra) e 20% a 30% de amilose. Os índices de cristalinidade encontrados no presente trabalho de dissertação estão superiores ao encontrados na literatura por Buléon et al. (1998), Polesi (2009) e Kittipongpatana O. e Kittipongpatana N. (2011) que varia de 20 a 45%, constatando-se que o amido de semente de jaca apresenta composição distinta quando obtidos em solos de regiões diferentes assim como sua variedade, jaca mole e dura.

**Tabela 25.** Índice de cristalinidade calculado para o amido de semente de jaca não tratado e tratados por diferentes processos.

<b>Amostra</b>	<b>Índice de cristalinidade (%)</b>
AST	52
ATEE	56
ATMBS	55
ATMHS	58
ATHS	57

A Figura 56 apresenta os difratogramas de raios X da celulose não tratada (CST) e tratada (CT) com NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pode-se observar para amostra CST que o padrão de cristalinidade é da celulose I, sendo evidenciados pelos picos de maior intensidade para 2 $\theta$  em 15,77° e 22,84° e 34,05°. O aparecimento dos picos de reflexão de Bragg em 2 $\theta$  = 14,84° e 20,45° mostra a conversão parcial da celulose I para celulose II, tendo em vista que ainda permanece os picos em 2 $\theta$  = 15,86°, 22,56° e 34,75° característico da celulose I (PAULA et al., 2009). Esta conversão foi possível a partir do momento que a celulose passou por um tratamento utilizando uma solução aquosa de NaOH 10%, ocasionando a transformação polimórfica da celulose tipo I em tipo II (OUDIANI et al. 2011). Portanto, na amostra da celulose tratada tem-se uma mistura polimórfica de celulose I e celulose II. Este resultado corrobora com os indicados por FTIR em que os desdobramentos e aumento na intensidade de bandas foram relacionadas com a organização polimórfica da celulose, chegando a sugerir que a CT apresenta um estado polimórfico I $\beta$  (AKERHOLM, 2004) ou polimorfismo do tipo II (KROON-BATENBURG; KROON, 1997). Um fato bastante interessante está no aumento da intensidade e estreitamento do pico de reflexão de Bragg em 2 $\theta$  = 34,05° na amostra CT quando comparada com a amostra não tratada, 2 $\theta$  = 34,75°. Isto possibilita informar que a CT se tornou mais cristalino que a CST o que vem a ser corroborado com os cálculos de índice de cristalinidade.

**Figura 56.** Difratogramas de raios X correspondente a celulose de sisal não tratada (CST) e tratada (CT).



Para calcular o tamanho do cristalito utilizou a equação de Scherer (item 4.10.3), pág. 43, chegando a um resultado de 4,13 nm. Assim, pode inferir que o tratamento químico realizado na celulose de fibra de sisal pode ter produzido nanopartícula.

A Figura 56 apresenta um pico mais intenso e estreito para amostra CT em torno de  $2\theta = 22,56^\circ$  confirmando o aumento da cristalinidade em comparação a CST. Os cálculos comprovam de forma quantitativa o índice de cristalinidade para estas amostras, Tabela 26.

**Tabela 26.** Índice de cristalinidade da celulose não tratada (CST) e tratada (CT).

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
CST	59
CT	61

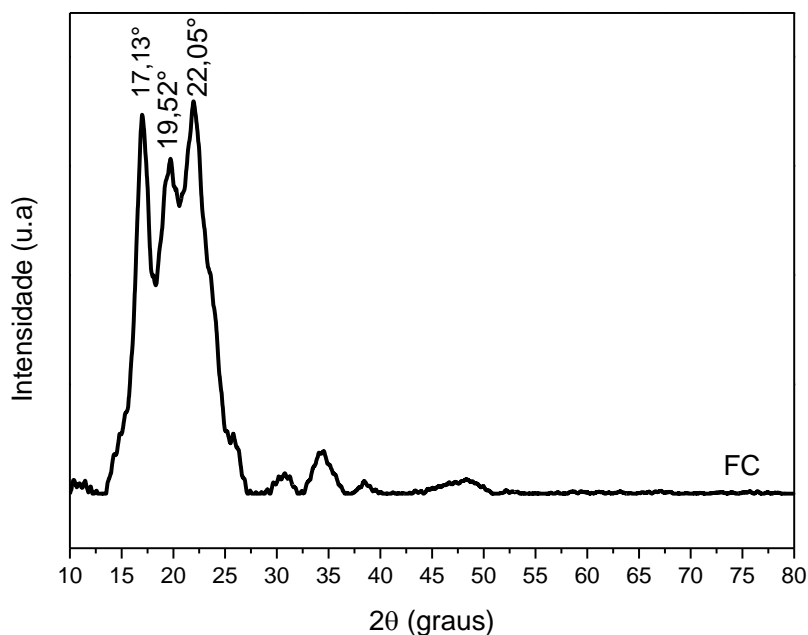
Em geral, observa-se um aumento do grau de cristalinidade das amostras de 59 para 61%, quando a celulose é submetida ao tratamento químico. Essa diferença

provavelmente é devido a remoção da celulose amorfa que é mais suscetível a hidrólise ácida. No entanto, sendo a diferença de apenas 2%, isto pode ser devido a dificuldade para remover a lignina presente na amostra, por ser uma macromolécula complexa. A presença da lignina na amostra após o tratamento químico pode ser confirmada por FTIR e TG/DTG. Além disso, pode ter ocorrido quebra de ligações glicosídicas das cadeias, causando uma redução da massa molar da celulose cristalina. Alemdar et al. (2008) afirma que quanto mais cristalino mais resistente à tração será o material, e essa relação foi observada no presente trabalho de dissertação, apresentada no item 5.5.5, pág. 69. No entanto, quando esses resultados são comparados a filmes incorporados com celulose não tratada, verifica-se valores inferiores para a resistência à tração. Isto se deve provavelmente a presença de açúcares que interfere na formação dos filmes gerados devido o tratamento químico na celulose. Esta discussão corrobora com os apresentados quando a celulose é submetida a um processo de tratamento por NaOH seguido de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Na Figura 56 pode-se notar para o filme de amido e glicerol (FC) a presença de três picos principais  $2\theta$  em 17,13°, 19,52° e 22,05°. Observa-se que o pico em 19° não consta na literatura como padrão para nenhum tipo de amido. No entanto, Alvani et al. (2011) e Medes (2009) ao avaliar o amido comercial de batata encontraram picos em  $2\theta = 5,6; 15,1; 17,1; 19,7; 22,1$  e 24,3 que são característicos do tipo B. Assim, considerasse que a estrutura do filme encontrado nessa dissertação é tipo B. Este fato evidencia a perda da estrutura do amido, devido o processo de gelatinização seguida da retrogradação, indicando fortemente a mudança que ocorreu na estrutura cristalina do amido.

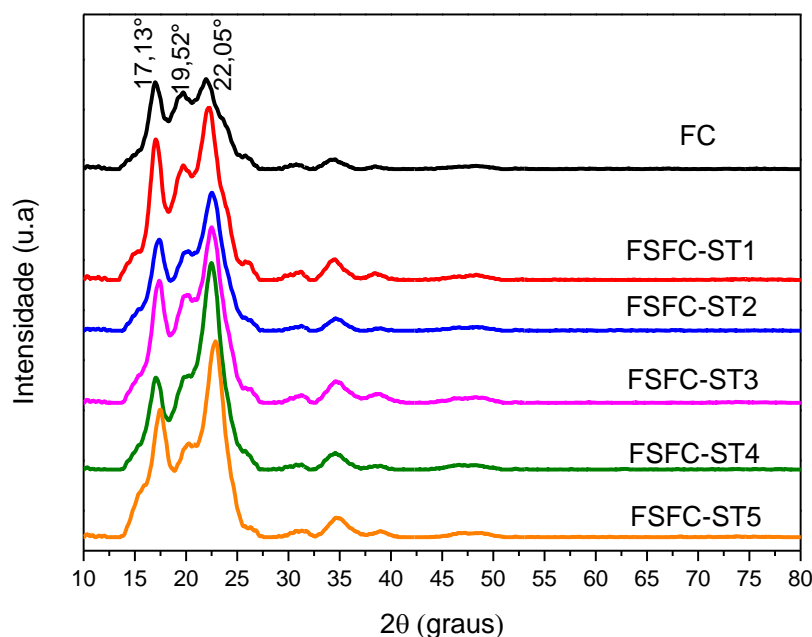
Quando o amido gelatinizado é resfriado as moléculas vão perdendo energia e as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes, assim, as cadeias começam a se reassociar num estado mais ordenadas com a formação de simples e duplas hélices, resultando na formação de áreas cristalinas (DENARDIN; SILVA, 2009). Apesar da cristalinidade do amido granular ser atribuída a amilopectina, a cristalinidade do amido termoplástico depende da razão entre amilose/amilopectina, porque a amilose recristaliza-se primeiro, devido a sua estrutura linear (PARKER; RING, 2001).

**Figura 57.** Difratoograma do filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol.



Os difratogramas para o FC e filmes incorporados com celulose não tratada (Figura 57) são semelhantes entre si, apresentam picos de maior intensidade em torno  $2\theta = 17,13^\circ$ ,  $19,52^\circ$  e  $22,05^\circ$ , característico de amido do tipo B. De maneira geral, a análise de FTIR e TG/DTG também sugere que os materiais possuam uma estrutura semelhante, indicando que a celulose se encontra distribuído na matriz polimérica, o que era esperado, devido a concentração do material de reforço adicionado a cada amostra. Além do mais, é observado picos mais acentuados, intensos e estreitos nas amostras dos filmes com celulose do que na amostra FC, e conseqüentemente sendo mais cristalinos.

**Figura 58.** Difratograma dos filmes de amido extraído em éter etílico incorporados com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-ST1, FCFS-ST2, FCFS-ST3, FCFS-ST4, FCFS-ST5) comparando ao filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol.



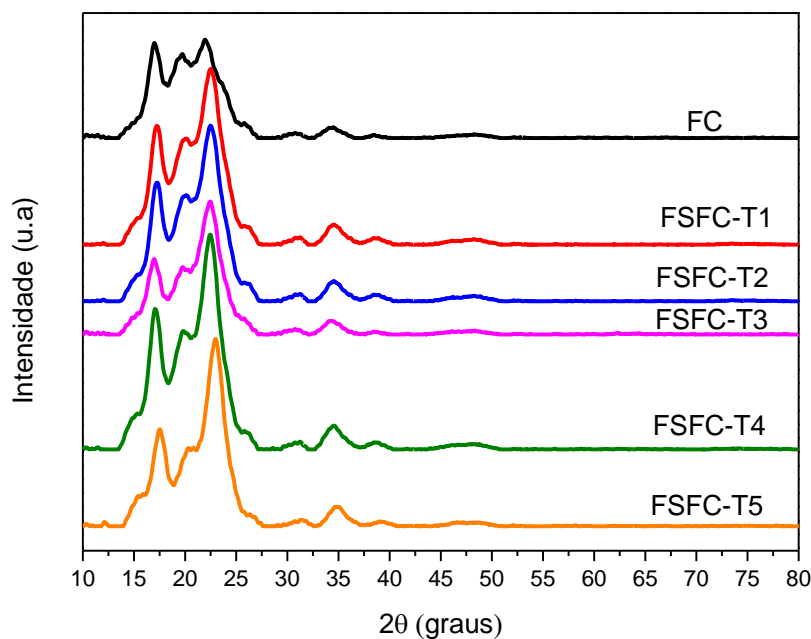
De acordo com a Tabela 27, o grau de cristalinidade aumenta com a concentração de celulose. Segundo Oliveira (2015) a incorporação da celulose na matriz aumenta a recristalização da amilopectina no filme. Essa cristalinidade determina as propriedades do produto, pois a cristalização intermolecular, amilopectina-amilopectina, aumenta a força e a rigidez do material. O mesmo foi observado por Vanier et al. (2012) que avaliou filme de amido de feijão com diferentes concentrações de agentes oxidantes.

**Tabela 27.** Índice de cristalinidade de filmes de amido extraído em éter etílico incorporados com celulose de sisal não tratada em diferentes concentrações (FCFS-ST1, FCFS-ST2, FCFS-ST3, FCFS-ST4, FCFS-ST5) comparando ao filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol.

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
FC	29
FCFS-ST1	33
FCFS-ST2	34
FCFS-ST3	35
FCFS-ST4	36
FCFS-ST5	39

Os filmes também foram avaliados contendo a celulose tratada e de acordo com a Figura 59 e Tabela 28 culminou em um aumento do grau de cristalinidade do filme, em relação ao filme controle.

**Figura 59.** Difratoograma dos filmes de amido extraído em éter etílico incorporados com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-T1, FCFS-T2, FCFS-T3, FCFS-T4, FCFS-T5) comparando ao filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol.



**Tabela 28.** Índice de cristalinidade de filmes de amido extraído em éter etílico incorporados com celulose de sisal tratada em diferentes concentrações (FCFS-T1, FCFS-T2, FCFS-T3, FCFS-T4, FCFS-T5) comparando ao filme controle (FC), constituído apenas de amido e glicerol.

Amostras	Índice de cristalinidade (%)
FC	29
FCFS-T1	33
FCFS-T2	34
FCFS-T3	36
FCFS-T4	42
FCFS-T5	45

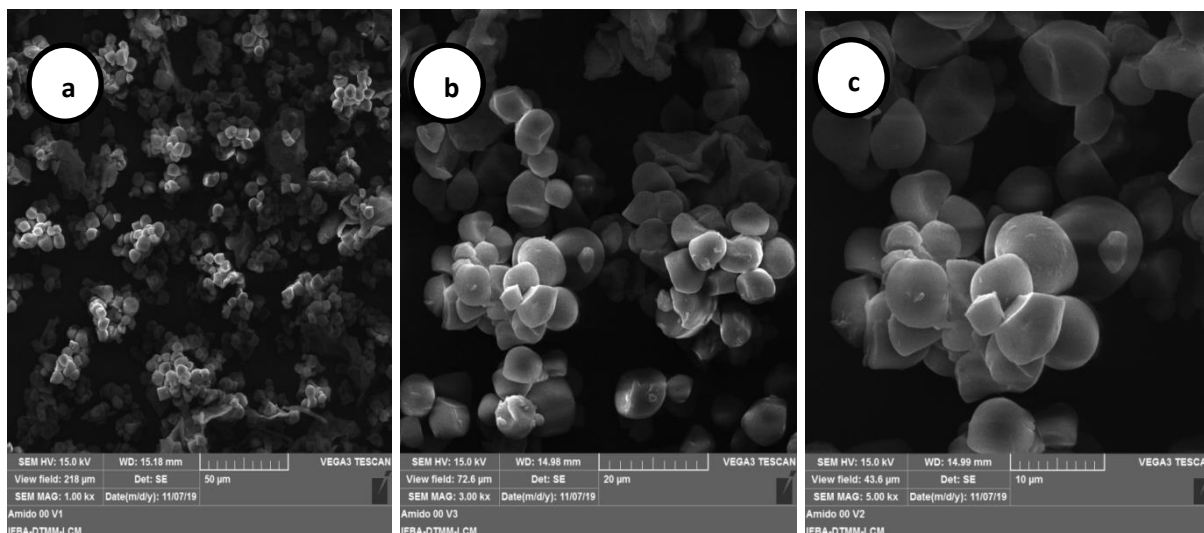
Com esses dados (Tabela 27 e 28), nota-se que a amostra CST e CT incorporada a matriz polimérica como material de reforço aumenta o grau de cristalinidade do material, que contribui para a resistência, a solubilidade em água e

ácido. Ainda, percebe-se que os filmes que continham celulose são mais resistentes a passagem de vapor de água em relação ao filme controle (FC). Os materiais também foram submetidos a ensaios mecânicos, apresentando-se mais resistente com o aumento da concentração da celulose na matriz, sendo um parâmetro de grande importância no trabalho, visto que influencia diretamente a aplicação do material. Portanto, o conhecimento sobre o aspecto da cristalinidade é uma característica bastante importante nas propriedades de um material do ponto de vista de sua aplicabilidade.

#### 5.6.4 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 60 apresenta as micrografias dos grânulos do amido da semente de jaca obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

**Figura 60.** Micrografias dos grânulos de amido de semente de jaca tratado somente com água (AST) ampliada 1000x (a), 3000x (b) e 5000x (c).

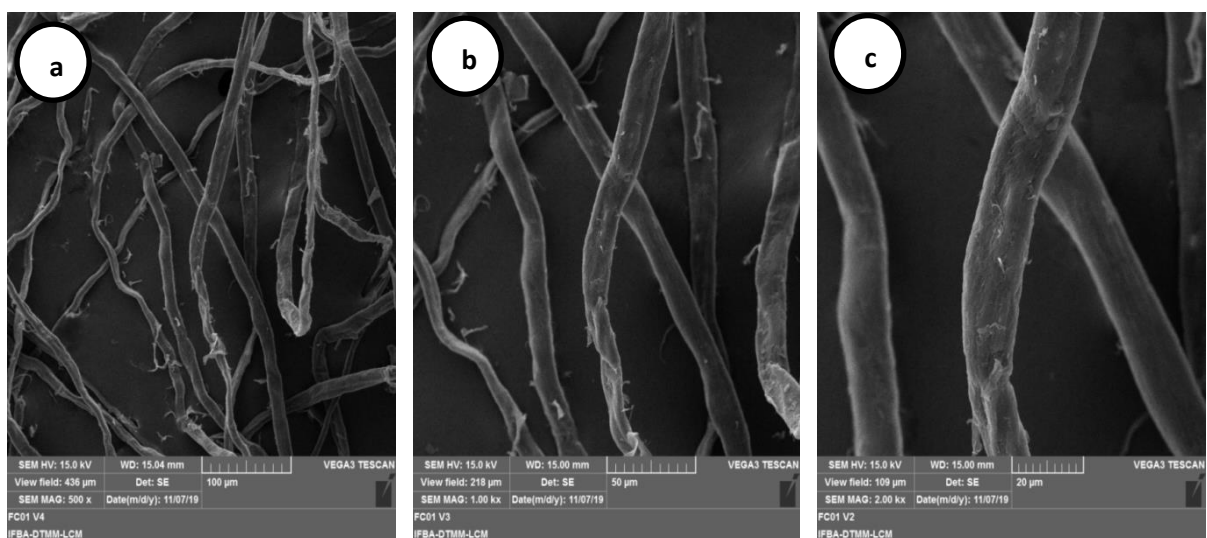


As micrografias de amido isolado não submetido ao tratamento químico (AST) evidenciaram a presença de grânulos arredondados, lisos, com pouca porosidade e rugosidade, e sem fissuras, o que demonstra grânulos íntegros e não danificados. Foi

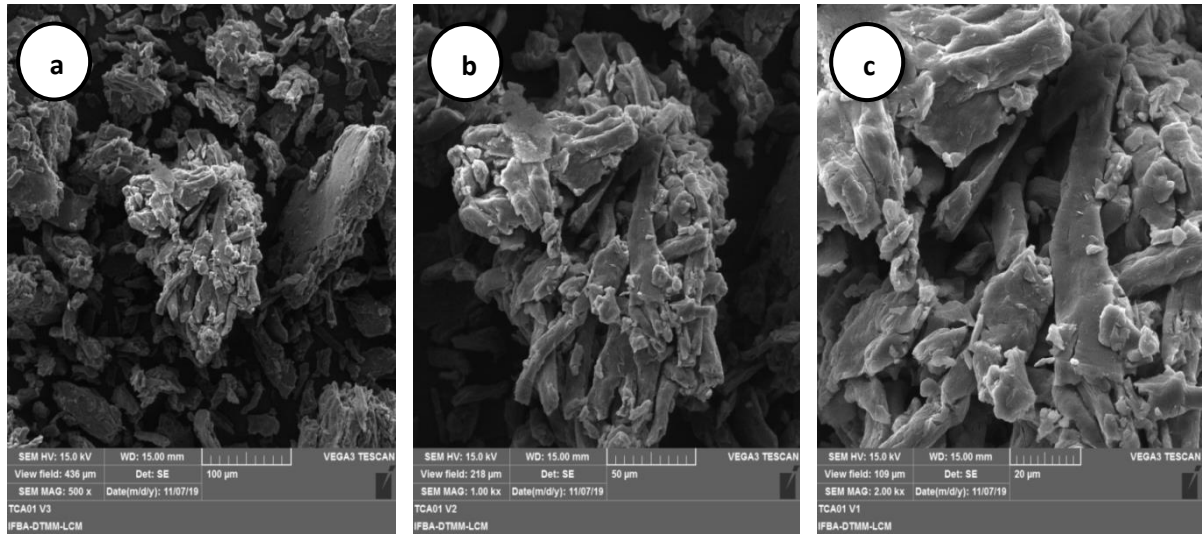
observado também, a presença de grânulos quebrados (arredondados com imperfeições acentuadas na sua geometria final) que segundo Kittipongpatana O. e Kittipongatana N. (2011) e Oates e Powell (1996) pode ser uma particularidade proveniente do processo de formação do amido de semente de jaca. Resultados semelhantes foram observados por Barbosa (2013), que visualizou a formação de uma matriz coesa com formas geométricas assemelhando com elipsoide, trigonal e tetragonal. Comparando esses dados com outras fontes botânicas de amido estudadas por Leonel (2007), as formas encontradas para o amido de mandioca são poligonais, oval e redonda; para os grânulos de batata apresentaram-se no formato oval e esférica. A partir desses resultados é possível inferir que a origem botânica interfere na formação dos grânulos de amido. Segundo Riley; Wheatley e Asemota (2006) o formato dos grânulos do amido deverá influenciar nas suas propriedades tecnológica.

A Figura 61, apresentada a seguir, mostra a imagem da microscopia eletrônica de varredura para a celulose de fibra de sisal sem tratamento (CST) com uma resolução de 500, 1000 e 2000 vezes. Já na Figura 62 pode-se verificar a microscopia da celulose de fibra de sisal submetida ao tratamento (CT) com NaOH 10% e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 65 %.

**Figura 61.** Micrografias da celulose da fibra de sisal sem tratamento (CST) ampliada 500x (a), 1000x (b) e 2000x (c).



**Figura 62.** Micrografias da celulose de fibra de sisal tratada com NaOH 10% e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 65 % (CT) ampliada 500x (a), 1000x (b) e 2000x(c).



Diante de uma análise morfológica da superfície pôde-se observar diferenças visuais significativas entre as duas amostras, CST e CT, Figura 61 e 62. Nota-se que a amostra CST apresenta uma superfície lisa e com um maior comprimento das fibras (Figura 61), enquanto na CT há uma diminuição no tamanho dos feixes. Isto faz com que se tenha uma maior tendência a se aglomerarem, formando um material compacto, fenômeno que pode ser consequência do processo empregado para isolar e secar as amostras (Figura 62). Portanto, a MEV possibilitou mostrar que a celulose quando tratada com NaOH seguida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reduz drasticamente o tamanho e seu formato, corroborando com os dados de DRX. De acordo com Oliveira (2015) o tamanho das nanopartículas obtidas através da hidrólise é influenciada pela ação do ácido nas partes amorfas e cristalinas da celulose, sendo está última uma ação indesejada.

## 6. CONCLUSÕES

O amido extraído da semente que melhor apresentou resultados de teor de cinzas, proteína e fibra bruta foi o da jaca dura, para posterior obtenção de filmes poliméricos biodegradáveis. Em vista de se ter obtido uma boa transparência e flexibilidade/maleabilidade em toda extensão na formação do filme controle foi usado o amido tratado com éter etílico, no processo.

Ao incorporar celulose no amido verificou que a quantidade influenciava nas propriedades mecânicas e térmicas da blenda polimérica, sendo melhor resultado com 6% m/m de adição. Este efeito também se apresentou como uma alternativa promissora na propriedade de barreira polimérica (espessura, permeabilidade ao vapor de água, solubilidade em água, solubilidade em ácido) e resistência mecânica.

Os resultados obtidos no teste de biodegradação mostraram que os filmes degradaram em um período de 8 dias. Portanto, a utilização de filmes poliméricos de amido incorporados com celulose é uma alternativa viável para a redução do plástico sintético convencional.

A partir da técnica de FTIR foi possível identificar as modificações ocorridas com o amido, celulose e nas blendas polimérica, destacando-se a informação da conversão do tipo polimórfico parcial da celulose I a II sendo confirmado por DRX apresentando também o índice de cristalinidade.

A análise térmica (TG/DTG e DTA) forneceram informações de grande valia para a compreensão das propriedades térmicas e mecânicas dos materiais preparados individualmente e misturados.

A microscopia eletrônica de varredura demonstrou que os grânulos de amido extraído somente com água apresentam-se íntegros e não danificados. A partir da micrografia da celulose de fibra sisal tratada foi possível perceber que a morfologia fibrilar foi modificada e provocou uma diminuição no comprimento das fibras quando comparada com a celulose não tratada.

Como considerações finais podemos sugerir que os filmes poliméricos produzidos tem um bom potencial para aplicação na preparação de filmes finos para embalagens, substituindo os de produção poliméricos convencionais a base de petróleo. Desta forma, o impacto ao meio ambiente deverá diminuir quando do descarte deste material.

## 7. REPERCUSSÃO DO TRABALHO

### 7.1 Indicadores gerados

#### 7.1.1 Trabalhos apresentados em eventos científicos

- Castro, F. S.; Santos, A. V. *Efeito dos métodos de tratamento do amido de semente de jaca (Artocarpus heterophyllus Lam.) na produção e biodegradação de bioplásticos*. **CBCAT – 20º Congresso Brasileiro de Catálise**, 01 a 05 de setembro de 2019, São Paulo-SP.
  
- Castro, F. S.; Santos, A. V. *Síntese e avaliação da incorporação de celulose de fibra de sisal na matriz polimérica do amido de semente de jaca (artocarpus heterophyllus lam.) utilizando termogravimetria*. **CBRATEC & CPANATEC – XII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria & V Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria**, 05 a 07 de abril de 2020, Rio de Janeiro – RJ.
  
- Castro, F. S.; Santos, A. V. *Aproveitamento da semente de jaca para a produção de filmes: contribuindo com o meio ambiente*. **JAPEX – III Jornada Acadêmica de Pesquisa Ensino e Extensão**, 29 e 30 de julho de 2020, Salvador – BA.

## **8. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Avaliar por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a distribuição da celulose na matriz polimérica dos filmes de amido.

Acompanhar o crescimento dos micro-organismos nos filmes durante o processo de biodegradação utilizando a microscopia óptica.

Avaliar as propriedades de absorção à luz visível e ultravioleta dos filmes utilizando a espectrofotômetro com reflectância difusa UV/Visível.

Estudar as aplicações práticas dos filmes em embalagens de alimentos, sacolas de transportes, garrafas, copos e pratos, incluindo as mudanças nas propriedades durante a sua utilização.

Investigar a influência da quantidade de amido no filme mantendo fixo um determinado percentual dos componentes celulose e glicerol.

## 9. REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Gerência-Geral Alimentos, Resolução - "CNNPA nº 12, de 1978", **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 24 jul. 1978.
- AHMED, J. et al. **Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites. Chemistry Processing, and Applications**. 1. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012.
- AKERHOLM, M.; HINTERSTOISSERB, B.; SALM, L. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v.339, p. 569-578, 2004.
- ALARCON, R. T. **Desenvolvimento de novas aplicações para o glicerol, visando obtenção de materiais de interesse tecnológico**. 2018. 180 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista-UNESP, Bauru, 2018.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.
- ALBERTSSON, A. C., **In Int. Conf: on the Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers**. 1. ed. Technomic, West Chester, PA, 1986.
- ALBUQUERQUE, F.S.M. **Estudo das Características Estruturais e das Propriedades funcionais do Amido de Semente de Jaca (Artocarpus heterophyllus Lam) variedades mole E dura**. 2012. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 2. p. 557-565, 2008.
- ALMEIDA, D. M. et al. Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p.538-546, 2013.
- ALMEIDA, V.R. E. et al. Biofilmes preparados a partir de quitosana e celulose de sisal. In: 9º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2007, São Paulo. **Anais ...São Paulo: Instituto de Química de São Carlos**, 2007.
- ALVANI, K. et al. Physico-chemical properties of potato starches. **Food chemistry**, v.125, n.3, p. 958-965, 2011.
- ANTUNES, L. B. et al. Efeito do glicerol nas propriedades mecânicas de filmes a base de quitosana. **Revista Desafios**, v. 6, Especial, 2019.
- ARAKI, R. et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 142, n. 1, p. 75-82, 1998.

BARBOSA M.C. **Efeito da adição de proteína nas propriedades físicas e reológicas dos géis obtidos a partir de amido da semente de jaca (*artocarpus integrifolia*)**. 2013. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos de Alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2013.

BARRETO, A.C.H. et al. Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. **Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, p. 492-500, 2011.

BASSO, A.M. **Estudo da composição química da jaca (*Artocarpus heterophyllus Lam*) desidratada, *in natura* e liofilizada**. 2017. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal, 2017.

BASTOS, D. C. **Estudo da redução da hidrofiliçidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF6**. 2010. 109 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y.J.K.; LIMA, D.P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estéreas seletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2019.

BILIADERIS, C. G. Characterization of starch networks by small strain dynamic rheometry. In: ALEXANDER, R. J.; ZOBEL, H. F. **Developments in carbohydrate chemistry**. Saint Paul (USA): AACC, p. 87-135, 1992.

BROWN Jr., M.R.; SAXENA, I.M.; KU

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CAMPAGNER, M. R. et al. Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos: preparação, propriedades e avaliação da biodegradação. **Polímeros**, vol. 24, n. 6, p. 740-751, 2014.

CAMPOS, N.L.C. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis ativos de amido de semente de jaca**. 2017. 46 f. Dissertação (Mestrado em ciência) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo-USP, São Paulo, 2017.

CASTELLÓ, M. L.; DWECK, J.; ARANDA, D. A. G.; Kinetic study of thermal processing of glycerol by thermogravimetry. **J Therm Anal Calorim**, v. 105, p.737–746, 2011.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. 1. ed. São Paulo: Fundação Cargill, 2002.

CERQUEIRA, M.A. et al. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films - A comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 175-184, 2002.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHEN, Y. et al. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 4, 607-615, 2009.

CORDOBA, A. Y. M. **Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável**. 2011. 270 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

COSTA, L.A. **Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis à base de amido de semente de jaca incorporados com antocianinas**. 2017. 58 f. Monografia (Bacharel em Química) - Universidade Federal de Ceara, Fortaleza, 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. 1. ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DENARDIN, C. C.; Silva, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.

DIAS, A. B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

DLICKA, K. Cellulose biosynthesis in higher plants. **Trends in Plant Science**, v.1, n.5, p.149-156, 1996.

DORADO, J. et al. Infrared spectroscopy analysis of hemp (*Cannabis sativa*) after selective delignification by *Bjerkandera* sp. at different nitrogen levels. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 28, n.6, p. 550-559, 2001.

DUTRA, R. C. L. et al. Avaliação da Aplicabilidade de técnicas FT-IR de reflexão (UATR) e de transmissão para a determinação do teor de acrilonitrila (NA) em NRB. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n.3, p. 249-255, 2008.

DUTTA, H. et al. Effect of acid concentration and treatment time on acid-alcohol modified jackfruit seed starch properties. **Food Chemistry**, v. 128, n. 2, 284-291. 2011.

EICHHORN, S.J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**, v. 7, n.2, p. 303-315, 2011.

ELIASSON, A C. **Starch in food**: structure, function and applications. 1. ed. New York: Cambridge England, 2004.

ESCOBAR, D. Efeito do teor de fibras de celulose sobre biofilmes a base de amido de mandioca. 2009. Disponível em: <http://bioplasticnews.blogspot.com/2009/08/efeito-do-teor-de-fibras-de-celulose.html?m=1>. Acesso em: 6 agost. 2009.

FARIAS, M.G. **Elaboração e caracterização de filmes de amido e polpa de acerola por casting, extrusão termoplástica e termoprensagem**. 2006. 188 f. TESE (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Chemistry, Ultrastructure and Reactions**. 1. ed. Walter de Gruyter: Berlin, 1989.

FILHO, H. D. F; LOPES, G. A. C. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de raios X. **Estação Científica** v.3 n. 1, p. 31-45, 2013.

GARCIA, A.; SPIM, J.A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. 1. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2000.

GENNADIOS, A. et al. Effect of pH of wheat gluten and soy protein isolate. **Food Chemistry**, v.41, p. 1835-1839, 1993.

GHASEMLOU, M. et al. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 1117-1126, 2013.

GONÇALVES, S. P. C. **Biodegradação de filmes de PHBV, PCL, PP e blendas pela ação de micro-organismos de solo**. 2009. 157 f. Tese (Doutorado em Microbiologia Aplicada) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v.57, n.1, p.190-199, 1992.

GUERRERO, P. et al. Mechanical and thermal properties of soy protein films processed by casting and compression. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 1, p. 145-151, 2010.

GUERRERO, P. Propriedades mecânicas e térmicas de filmes de proteína de soja processados por fundição e compressão. **Jornal de Engenharia de Alimentos**, v. 100, n. 1, p.145-151, 2010.

HAN, J.H. et al. Propriedades físicas e mecânicas de filmes comestíveis de amido de ervilha contendo emulsões de cera de abelha. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 6, p. 290-296, 2006.

HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Lignin structure, properties, and applications. In Biopolymers. **Springer Berlin Heidelberg**. p. 1-63, 2009.

HEIKKINEN, J. et al. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 883-900, 2004.

HON, D.N.S. **Wood and cellulosic chemistry**. New York: Marcel Dekker, 2000.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253-267, 2001.

IBARRA, D. et al. Chemical characterization of residual lignins from eucalypt paper pulps. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, n. 1, p. 116-122, 2005.

Instituto Adolfo Lutz. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. 4ª. São Paulo, 1. ed. Digital, 1002 p., 2008.

Instituto brasileiro de geografia e estatística. **Tabela de composição dos alimentos**. Rio de Janeiro, 80 p, 1981.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Fundamentos da termogravimétrica, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2005.

JUNIOR, I. R. **Tecnologia do PVC**. 1. ed. São Paulo: Braskem, 2002.

KABIR, M. M. et al. Chemical treatments on plant-based natural fiber reinforced polymer composites: **An overview, Composites Part B: Engineering**, v. 43, n.7, p. 2883-2892, 2012.

KESTELMAN, V. N., YARAVENKO, V. L. MELNIKOVA, E. I., **Int. Biodeter. Bull.**, v. 81, n. 15, 1972.

KESTER, J. J.; FENNEMA. O.R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v.40, n.12, p.47-59, 1986.

KITTIPONGPATANA, O. S., KITTIPONGPATANA, N. Preparation and physicochemical properties of modified jackfruit starches. **Food Science and Technology**, v. 44, p. 1766-1773, 2011.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable raw material. **Angewandte Chemie-International**, v. 44, n.22, p. 3358- 3393. 2005.

KNOTHE, G.; VAN, J. G.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel. Matérias-primas alternativas e tecnologias para a produção de biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Editora Egdgard Blücher, 2006.

KROON-BATENBURG L.M.J; KROON J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. **Glycoconj J.**, v.14, n. 6, p. 77–90, 1997;.

LACERDA, T. M. **Hidrolise de polpa de sisal como via de produção de etanol e materiais**. 2012. 258 f. Tese – (Doutorado em Química) -Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of Plasticizers on Mechanical and barrier Properties of Rice Starch Film. **Starch/Stärke**, v. 56, p. 348–356, 2004.

LARAGON, J. M.; CATALA, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. **Materials Science and Technology January**, v. 201, n. 20, p. 1-7, 2004.

LAROTONDA, F. D. S. **Desenvolvimento de biofilmes a partir da fécula de mandioca**. 2002. 65 f. Dissertação (Mestrado em engenharia de alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amido de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.3, p. 579-588, 2007.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromol. Rapid Commun**, v. 25, n.7, p. 771-787, 2004.

LIU, Q. et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v.82, n. 1, p.170-177, 2008.

LOBO, A. R.; SILVA, G. M. A. Amido resistente e suas propriedades físico-químicas. **Revista Nutrição**, v.16, n.2, p. 219-226, 2003.

LORETO N. D. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis ativos de amido de semente de jaca**. 2017. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). – Universidade de São Paulo- USP, São Paulo, 2017.

MACHADO, L.D.B.; MATOS, J.R.; Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO Junior., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, p. 209-228, 2004.

MACHADO, T.R. **Elaboração e avaliação de filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca e bagaço de cevada**. 2003. 57 f. TCC (Trabalho de conclusão de curso licenciatura em química) – Universidade Estadual de Goiás – UEG, Anápolis, 2003.

MADRIGAL-ALDANA, D. L.; TOVAR-GÓMEZ, B.; OCA, M. M., SÁYAGO-AYERDI, S. G.; GUTIERREZ-MERAZ, F.; BELLO-PÉREZ, L. A. Isolation and characterization of Mexican jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L) seeds starch in two mature stages. **Starch/Stärke**, v.63, n.6, p. 364-372, 2011.

MADRUGA, M.S.; ALBUQUERQUE, F.S.M.; SILVA, I.R.A. AMARAL, D.S., MAGNANI, M.; NETO, V.Q. Chemical, morphological and functional properties of Brazilian jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L) seeds starch. **Food Chemistry**, v. 143, p. 440-445, 2014.

MAITI, S. et al. Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n.1, p. 562-567, 2013.

MALI, S. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized fillms from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 4, p. 453-460, 2006.

MALI, S. et al. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p. 379-386, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MARIANO, M. **Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal**. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MARQUES, P. T. et al. Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 4, p. 726-732, 2006.

MARTIN, A. R. et al. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009.

MARTIN, A. R.; MATTOSO, L.H.C. Estudo do comportamento térmico de fibras de sisal e seus componentes através de DSC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro. **Anais...** São Carlos: UFSCar-DEMA, 2000. p. 50601-50610.

MARTIN-POLO, M. et al. Hydrophobic Films and their efficiency against moisture transfer. 2. Influence of the physical state. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.40, n.3, p. 413-418, 1992.

MATTA JR. M.D., SARMENTO, S.B.S. Propriedades de Barreira e Solubilidade de Filmes de Amido de Ervilha Associado com Goma Xantana e Glicerol. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.21, n1, p. 67-72, 2011.

MATTOS, A.P. **Caracterização termoquímica do glicerol bruto e aproveitamento energético da queima do glicerol em uma planta de médio porte de produção de biodiesel**. 2014. 193 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Mecânica) Itajubá – MG, 2014.

MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Milk-protein-based edible films and coating. **Food Technology**, v. 48, n. 1, p. 97-103, 1994.

MENDES A.M. et al. **Resistência dos Materiais**. 2007. Disponível em link<[http://www.fem.unicamp.br/~assump/Projetos/2007/Relat\\_Ensaio\\_Polimero.pdf](http://www.fem.unicamp.br/~assump/Projetos/2007/Relat_Ensaio_Polimero.pdf)> . Acesso em: 22 jan. 2020.

MENDES, F.M. **Produção e caracterização de bioplásticos a partir de amido de batata**. 2009. 198 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MORAES, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. 2009. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MORAES, J.O. et al.. Ampliação da produção de filmes à base de amido de mandioca usando fita adesiva. **Jornal de Engenharia de Alimentos**, v. 119, n. 1, p. 800-808, 2013.

MORITA, H. Characterization of Starch and Related Polysaccharides by Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 64-67, 1956.

MOSIER, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Biouresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005.

MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 82-87, 2008.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n.12, 2222-2234, 2002.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between water-saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. **Starch/Stärke**, v. 35, n. 12, p. 407-410, 1983.

NICKERSON, R. F.; HABRLE, J. A. Cellulose Intercrystalline Structure. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 39, n. 11, p. 1507-1512, 1947.

NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I $\beta$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n.31, p. 9074-9082, 2002.

OATES, C.G.; POWELL, A. D. Bioavailability of carbohydrate material stored in tropical fruit seeds. **Food Chemistry**, v. 56, p. 405-414, 1996.

OLIVEIRA, J.C. **Síntese e caracterização de nanocompositos poliméricos reforçados com whiskers de celulose da fibra de licuri**. 2015. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

OUDIANI, A. E. et al. Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated Agave americana L. fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n.3, p. 1221-1229, 2011.

PACHAURI, N.; HE, B. Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research. American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual Meeting, Portland, OR, 2006.

PARKER, R.; RING, S.G. Aspects of the Physical Chemistry of Starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, n. 1, p. 1-17, 2001.

PASCOAL, A.M. et al. Extraction and chemical characterization of starch from s. lycocarpum fruits. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n.2, p. 1304-1310, 2013.

PAULA, M.O. et al. Hidrólise ácida de celulose de sisal: estudos visando obtenção de nanofibras e de bioetanol . In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2009. Foz do Iguaçu. **Anais ... Foz do Iguaçu: Revista Polímeros**, 2009.

PELLISSARI, F.M. et al. Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (Musa paradisiaca). **Starch/Stärke**, v. 64, n. 5, p. 382-391, 2012.

PÉREZ-GAGO; KROCHTA, J.M. Denaturation time and temperature affects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. **Journal of Food Science**, v.66, n.5, p.705-710, 2001.

- PRETTE A.P. **Aproveitamento de polpa e resíduos de jaca (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) através de secagem convectiva.** 2012. 161f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2012.
- RAPHAEL, E. **Estudo de eletrólitos poliméricos a base de ágar para a aplicação em dispositivos eletrônicos.** 2010. 147 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v.38, p.1629-1652, 2013.
- RIBEIRO, E. P. **Química de Alimentos.** 2. Ed. São Paulo: Blucher, 2007.
- RILEY, C.K.; WHEATLEY, A.O.; ASEMOTA, H.N. Isolation and characterization of starches from eight *Dioscorea alata* cultivars grown in Jamaica. **African Journal of Biotechnology**, v.5, n.17, p. 1528-1536, 2006.
- ROCHA, G O. **Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de misturas de amido de mandioca e extrato proteico de soja.** 2009. 92 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.
- ROSA, D. S. et al. Estudo do efeito da incorporação de plastificante de fonte renovável em compostos de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p.570-577, 2013.
- SALCEDO, S. S. NIETO, A. VALLET-REGI. M. Fosfato Hydroxyapatite /  $\beta$ -tricálcio / andaimos agarose macroporosos para engenharia de tecido ósseo. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, n. 1, p. 62-71, 2008.
- SAMIR, M. A. S. A., ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612 - 626, 2005.
- SANCHES, E. A. **Estudo de XRD e SAXS aplicados à polianilina e a poli(Ômetoxianilina).** 2011. 148 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- SANTANA, R. F. **Desenvolvimento e caracterização de bioplásticos a base de amido da semente de jaca plastificados com glicerol ou sorbitol.** 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado em engenharia de alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB. Itapetinga, 2013.
- SANTOS, C. T. Farinha da Semente de Jaca: **Caracterização Físico - Química e Propriedades Funcionais.** 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, Bahia, 2009.
- SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.
- SANTOS, L.S. et al. Efeito dos métodos de extração na composição, rendimento e propriedades da pasta do amido obtido da semente de jaca. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.15, n.3, p.255-261, 2013.

SCHEIBE, A. S. **Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de tape-casting**. 2012. 154 f. Dissertação (Mestrado em engenharia de alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I.S. Preparação, Caracterização e Degradação de Blendas PS/TPS Usando Glicerol e Óleo de Buriti como Plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 6-13, 2010.

SCHOCH, T.J.; MAYWALD, E.C. Preparation and properties of various legume starches. **Cereal Chemistry**, v. 45, n. 6, p. 564-573, 1968.

SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAAMED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, p. 246-265, 2008.

SHIMIZU, F.L. **Remoção de lignina e hemicelulose: influência na acessibilidade à celulose e sacarificação enzimática**. 2018. 76 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia) - Universidade Estadual Paulista, Campus Rio Claro, 2018.

SILVA, E. M. **Produção e Caracterização de filmes Biodegradáveis de Amido de Pinhão**. 201. 43 f. Dissertação (Mestrado engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Santa Catarina, 2000.

SILVA, R. V. **Compósito de resina poliuretana derivada do óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003, 157 f. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

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

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X ; KIELMLE, D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. New York, John Wiley and Sons, 2005.

SINGH, D.; CHEN, S. The white-rot *fungus* Phanerochaete chrysosporium: Conditions for the production of lignin-degrading enzymes. **Applied Microbiology**, v.81, n. 3, p. 399-417, 2008.

SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**. v. 81, n. 2, p. 219-231, 2003.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

SÓLYOM, J. **Fundamentals of the Physics of Solids**. 1. ed. Structure and Dynamics. New York: Springer, 2002.

SOUZA, C.A. et al. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **Food Science and Technology**, v. 46, n.1, p. 110-117, 2012.

SOUZA, T.S. et al. Osmotic dehydration of jackfruit (*Artocarpus integrifolia* L.): application of mathematical models.. **Acta Scientiarum. Technology**, v.31, n.2, p.225-230, 2009.

STUART, B.H. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. 1. ed. England: John Wiley & Sons, 2004.

SUEIRO, A. C. et al. Filmes biodegradáveis de amido de mandioca, pululana e celulose bacteriana. **Química Nova**, v. 39. n. 9, p. 1059-1064, 2016.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch - composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n.2, p. 151–165, 2004.

THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composite coating: past, presente and future. **Trends in Food Science and Technology**, v. 14, p. 71-78, 2003.

TULYATHAN, V.; TANANUWONG, K.; SONGJINDA, P.; JAIBOON, N., Some physicochemical properties of jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* lam.) seed flour and starch. **Scienceasia**, v. 28, n.1, p. 37-41, 2002.

UMPIERRE, A.P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e valorização do glicerol. **Revista Virtual Química**, v. 5, n. 1, p. 106-116, 2013.

UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. 1. ed. Rapra Technology, England, 2004.

VAN SOEST, J. J. G; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, n. 6, p. 208-213, 1997.

VANIER, N.L. et al. Physicochemical, crystallinity, pasting and morfologia properties of bean starch oxidised by diferente concentrações of sodium hypochlorite. **Food chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1255-1262, 2012.

VASCONCELOS, M. O. P. **Filmes bioativos de quitosana, alginato e suas blends aditivadas com nanoZnO: produção e caracterização**. 2016. 66 f. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de alimentos). – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2016.

VIEIRA, D. C. M.. **Produção de biofilme (membrana de biocelulose) por *Gluconacetobacter xylinus* em meio de resíduos de frutas e folhas de chá verde**. 2013. 177 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica Área de Fermentações) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

WADA, M. et al. Cellulose III crystal structure and hydrogen bonding by synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Macromolecules**, v. 37, n. 23, p. 8548-8555, 2004.

YOSHIDA, C. M. P.; ANTUNES, A. J. Aplicação de filmes proteicos à base de soro de leite. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 420-430, 2009.

YUNOS, M. Z. B.; RAHMAN, W. A. W. A. Effect of Glycerol on Performance Rice Straw/Starch Based Polymer. **Journal of Applied Sciences**, v. 11, n. 13, p. 2456–2459, 2011.

## 10.APÊNDICE.

# Efeito dos métodos de tratamento do amido de semente de jaca (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) na produção e biodegradação de bioplásticos

### Resumo-Abstract

RESUMO - O amido vem sendo utilizado como um dos materiais na fabricação de filmes biodegradáveis. Um meio de valorização eficaz é buscar o amido em resíduos sólidos descartados no ambiente. Sendo assim, procurou-se trabalhar com o amido extraído da semente de jaca com o intuito de analisar o efeito de tratamento em vários solventes. Os amidos foram caracterizados por DRX, TG e FTIR, e em seguida se realizaram medidas de espessura, solubilidade em água, permeabilidade do vapor de água e degradação dos bioplásticos através da catálise enzimática por micro-organismo.

*Palavras-chave: amido, biopolímeros, biodegradação, catálise enzimática.*

ABSTRACT - Starch has been used as one of the materials in the manufacture of biodegradable films. An effective means of recovery is to obtain the starch in solid waste discarded in the environment. Therefore, it was sought to work with the starch extracted from the jackfruit in order to analyze the effect of treatment in several solvents. Starches were characterized by DRX, TG and FTIR, followed by measurements of thickness, water solubility, water vapor permeability and bioplastic degradation through enzymatic catalysis by microorganism.

*Keywords: starch, biopolymers, biodegradation, enzymatic catalysis.*

### Introdução

Há tempos que a geração de resíduos sólidos causam impactos ambientais se tornando uma preocupação crescente na atualidade. Na sua grande maioria os polímeros não biodegradáveis são os responsáveis por tantos estragos. Uma das alternativas para minimizar esses impactos, ocasionados na maioria das vezes pela má disposição no ambiente, é a substituição desses polímeros convencionais pelos biodegradáveis. Neste caso, estes materiais se degradam naturalmente com uma velocidade de no mínimo 67 vezes mais rápido, devido a ação da catálise enzimática por micro-organismos. Dentre os materiais estudados encontram-se o amido e, como uma forma eficaz de valorizar os resíduos gerados da semente de jaca (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) estudos precisam ser realizados com o intuito de amenizar a problemática ambiental. A estrutura semicristalina dos polissacarídeos amilose e amilopectina, constituintes majoritários do amido, influencia diretamente nas propriedades mecânicas, óticas, solubilidade e biodegradação dos bioplásticos (1-2) o que justifica a produção de filmes a base desses materiais. Dentro desta perspectiva, o presente trabalho investigou o tratamento do amido extraído da semente de jaca verificando a condição que melhor se apresenta como promissora produção e biodegradação de bioplásticos.

### Experimental

A metodologia consiste em obter o amido da semente de jaca pelo método de extração utilizando vários solventes e depois realizar toda a caracterização para seleção dos melhores materiais na fabricação de filmes biodegradáveis. O amido de semente de jaca foi obtido

sem tratamento (A-FA00) e tratado com os seguintes solventes e condições: Lavagem com hidróxido de sódio 0,2% por três vezes e depois com o metabissufito de sódio 0,2%, pelo mesmo número de vezes (A-FA01); metabissufito de sódio 0,2%/20 min (A-FA02); éter etílico PA por 6 h, no extrator de soxhlet (A-FA03) e hidróxido de sódio 0,2%/20 min (A-FA04).

Os filmes foram produzidos utilizando o método casting deixando atingir a faixa de temperatura de gelatinização (90-95 °C) por 15 min, e em seguida submetendo a um banho ultrassônico de 40 kHz por 40 min e secos na estufa em circulação de ar a temperatura de 40 °C por 24 h. Os amidos (sem e com tratamentos) foram caracterizados a partir de DRX, TG, FTIR e medidas de espessura, solubilidade em água, permeabilidade do vapor de água e degradação dos bioplásticos foram feitas.

### Resultados e Discussão

A composição do amido da semente de jaca mostrou que os teores de 6,21% para proteína, 1,27% de lipídios e 6,22% de fibras brutas foram maiores que os relatados por Santana e colaboradores (2). A diferença pode ser atribuída às condições ambientais (clima, solo, etc) e ao estado de maturação da semente. Estes fatores são importantes, pois eles podem interferir na maneira como os bioplásticos serão formados. O tratamento via A-FA03 removeu o conteúdo lipídico da amostra, responsável pela coloração amarronzada nos bioplásticos e também limitou a retrogradação da amilose, dando origem a filmes quebradiços. O tratamento via A-FA04 solubilizou frações de fibras finas de baixa capacidade de sedimentação.

Já o tratamento com A-FA02 evitou a oxidação dos constituintes fenólicos. O tratamento por A-FA01 possibilitou comparar os resultados com os bioplásticos obtidos por meios dos tratamentos A-FA03 e A-FA04. A tabela 01 apresenta os resultados dos filmes formados a partir dos amidos tratados. Observa-se que todas as amostras, independentemente do tipo de tratamento, foram “totalmente” degradadas em 15 dias. Este processo, relativamente rápido e acelerado, só foi possível devido a ação de micro-organismos, ou seja, teve-se neste caso uma catálise de natureza enzimática.

**Tabela 1.** Análise dos bioplásticos

Código	A-FA01	A-FA02	A-FA03	A-FA04
Espessura (mm)	90	80	120	102
Solubilidade* (%)	3,5	3,0	4,9	4,6
Permeabilidade** (g mm m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> KPa <sup>-1</sup> )	4,48	3,60	5,17	4,97
Biodegradação*** (%)	100	100	100	100

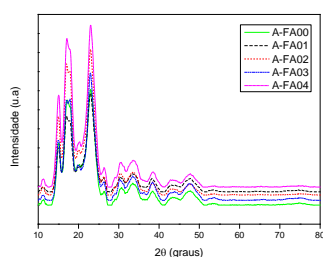
\*meio aquoso

\*\*1 dia

\*\*\*15 dias

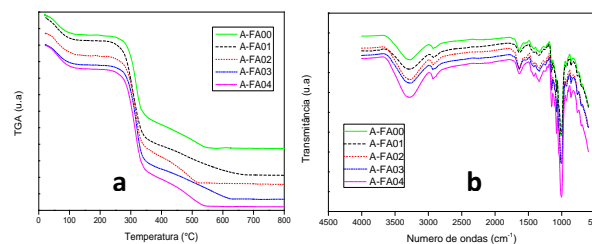
Quando se coloca esses materiais biodegradáveis frente a filmes oxi-biodegradáveis, que tem na sua composição óxidos atuando como catalisador, percebe-se a vantagem da sua degradação ocorrer em um período de tempo muito mais inferior. Uma espessura menor foi verificada para A-FA02 e maior para A-FA03. As amostras A-FA02 e A-FA03 tiveram solubilidade bem próximas entre si, o mesmo observado entre as amostras A-FA01 e A-FA04. Verifica-se que a permeabilidade dos materiais mantém certa relação direta com os valores de espessura e solubilidade.

Os amidos (tratado e não tratado) apresentaram os picos de Bragg mais intensos em  $2\theta = 15, 17, 18$  e  $23^\circ$  e foram caracterizados como padrão de cristalinidade do tipo A, Figura 1.



**Figura 1:** Difratograma das amostras com e sem tratamento

As curvas TG das amostras apresentam três estágios principais de perda de massa, figura 02-a. O primeiro estágio, entre  $30^\circ\text{C}$  e  $105^\circ\text{C}$ , é atribuída a saída de água e compostos voláteis. O segundo estágio está associado a degradação do amido anidro em duas etapas consecutivas, entre  $300\text{-}350^\circ\text{C}$  e  $350\text{-}500^\circ\text{C}$ . Para as amostras A-F00, A-FA04, A-FA02 toda massa foi perdida em  $550^\circ\text{C}$  enquanto que para as outras duas isso só ocorreu a partir de  $660^\circ\text{C}$ , concordando com os resultados encontrados na literatura. Além do mais, os resultados TG vem a corroborar com os de FTIR, afirmando que se obteve o amido via processo de extração.



**Figura 02:** a) Curva TG das amostras com e sem tratamento  
b) FTIR das amostras com e sem tratamento

Através dos resultados de FTIR, figura 02-b, foi possível identificar amido nas amostras com as seguintes principais bandas típicas de absorção: entre  $1200$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  tem-se as vibrações de deformações nos grupos C-O em álcoois e O-C-O em éter; na faixa de  $950$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  as bandas se referem as ligações glicosídicas do amido, C-O-C. Ainda se observa uma banda larga na região de  $3400$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$  referente as vibrações de estiramento do grupo -OH. Entre  $2996$  e  $2897\text{ cm}^{-1}$  tem-se banda de estiramento C-H e, a banda em  $1680\text{ cm}^{-1}$  se refere a vibração de deformação do grupo OH da água e as bandas de vibração dos grupos C-C e C-O-H se encontram em  $1400$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Entre  $1340$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$  tem-se bandas que correspondem a deformação de grupos C-OH.

## Conclusões

Diante das problemáticas apresentadas percebe-se que meios avançados de tratamento de resíduos sólidos precisam ser estudados e, dentre as possibilidades promissoras constatou-se a semente de jaca como mais uma fonte de amido a ser empregado na fabricação de filmes biodegradáveis. Conclui-se também que estes bioplásticos, cuja degradação natural ocorre por vias de micro-organismos diante das condições ambientais, apresentam uma vantagem de menor tempo de decomposição perante aqueles que contém na sua composição catalisadores metálicos.

## Agradecimentos



## Referências

1. R. Chandra, R. Rustgi, *J. composites and biodegradable polymers*, **1998**, 23, 1273–1335.
2. R. F. Santana, R. C. F. Bonomo, O. R. R. Gandolfi, *J. science and technology*, **2017**, 55, 278–286.



## SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE CELULOSE DE FIBRA DE SISAL NA MATRIZ POLIMÉRICA DO AMIDO DE SEMENTE DE JACA (*ARTOCARPUS HETEROPHYLLUS* LAM.) UTILIZANDO TERMOGRAVIMETRIA

Devido aos impactos ambientais causados pela geração de resíduos sólidos produzidos a partir de materiais não biodegradáveis, houve um crescente interesse no desenvolvimento de materiais elaborados utilizando recursos renováveis que causem menos dano ao planeta terra. Considerando que as propriedades estruturais, morfológicas e mecânicas tenham influência nas propriedades térmicas desses materiais procurou-se avaliar o efeito das condições de síntese dos bioplásticos a partir de semente de jaca e celulose de fibra de sisal em diferentes proporções (2%, 4%, 6%, 8%, 10% (m/m)). A solução filmogênica foi preparada conforme a metodologia de Fakihouri et al (2007) e sua desidratação mediante o método *casting*. Os biofilmes foram analisados quanto à espessura, solubilidade em água, solubilidade em ácido, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e caracterizados por Ensaios Mecânicos, FTIR-ATR e TG/DTG. Pelo aspecto e consistência dos biofilmes sintetizados observou-se uma semelhança com o plástico convencional. Verificou-se que o aumento da concentração de celulose produziu biofilmes com solubilidade em água de 1,4% e 1,9% em ácido. Esses filmes tiveram uma espessura média de 110  $\mu\text{m}$ . A permeabilidade ao vapor de água das amostras variou inversamente com o percentual de incorporação de celulose apresentando uma diminuição de 5,2 para 4,5  $\text{g mm m}^{-2} \text{dia}^{-1} \text{KPa}^{-1}$ . Este fato pode estar relacionado com a formação de uma matriz mais estruturada em vista de se ter menos grupos hidroxilas presentes após tratamento prévio das amostras. Os testes de tração demonstraram que houve um aumento na tensão máxima e deformação de ruptura (20% para 60% e 30% para 60%) com o aumento da concentração de celulose de 2% para 10%, respectivamente. O espectro de FTIR mostrou a redução na intensidade da banda em 3500 e 3100  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a vibração de deformação do grupo OH que pode ocorrer devido a interação da celulose com os outros componentes (glicerol e amido). As curvas de TG/DTG obtidas para cada biofilme incorporado com celulose de fibra de sisal em diferentes concentrações são similares. As curvas TG apresentam em média uma perda de massa inicial de 12%, até 128  $^{\circ}\text{C}$ , seguida de uma segunda perda de massa com 9% atribuída a degradação do glicerol ocorrida entre 128 e 228  $^{\circ}\text{C}$ . Finalmente, entre as últimas duas faixas (228 e 404  $^{\circ}\text{C}$ , 404 e 565  $^{\circ}\text{C}$ ) ocorre a decomposição térmica dos polissacarídeos em etapas consecutivas com perdas de massa de 52% e 25%. De acordo com os dados TG a celulose incorporada a matriz polimérica do amido independe do percentual que se variou no processo de síntese desses biomateriais, visto que não se observou alterações significativas de deslocamento na faixa de temperatura. Portanto, biofilmes preparados com percentuais entre 2 e 10% de celulose deverão manter as mesmas propriedades térmicas.

Palavras-chave: Amido, Celulose, Biofilmes, TG/DTG.

