

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

LEONARDO BERTUCI JUNIOR

**CARACTERIZAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO DE FILMES DE
QUITOSANA E PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA INCORPORADOS
COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Grupo de Pesquisa em Embalagens e Alimentos Funcionais – MFBIOPACK – UFGD

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DOURADOS/MS
2019**

LEONARDO BERTUCI JUNIOR

**CARACTERIZAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO DE FILMES DE
QUITOSANA E PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA INCORPORADOS
COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia na área de concentração Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Sílvia Maria Martelli.

**DOURADOS/MS
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

B552c Bertuci Junior, Leonardo
CARACTERIZAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO DE FILMES DE QUITOSANA E PROTEÍNA
ISOLADA DE SOJA INCORPORADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE [recurso
eletrônico] / Leonardo Bertuci Junior. -- 2019.
Arquivo em formato pdf.

Orientadora: Silvia Maria Martelli.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Grande
Dourados, 2019.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Nanocristais de celulose. 2. biodegradação. 3. proteína isolada de soja. I. Martelli, Silvia
Maria. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Caracterização e biodegradação de filmes de quitosana e proteína isolada de soja incorporados com nanocristais de celulose”**, de autoria de Leonardo Bertuci Junior, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof.^a Dr.^a Silvia Maria Martelli

Presidente da banca examinadora

Prof. Dr. Marcelo Fossa da Paz

Membro Examinador (UFGD)

Prof.^a Dr.^a Chaiane Regina Rech

Membro Examinador (SENAI)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai, minha mãe e irmão, e especialmente a minha esposa e filha que me agraciou com seu nascimento durante o andamento deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Tassiana e minha filha Giovanna, que sempre acreditaram em mim e por serem minha eterna fonte de inspiração e meu porto seguro.

À minha orientadora Silvia Maria Martelli por acreditar em meu potencial e me ajudar na conclusão deste trabalho. Ensinar não é somente transferir conhecimento, mas dar condições para que outras pessoas possam construir sua própria produção e isso você o faz com maestria, pois saber ensinar é uma arte no qual poucos sabem fazer, e você o faz com excelência. Muito obrigado!

Ao meu irmão Marcello Lima Bertuci que me ajudou na execução deste trabalho, ficando muitas vezes até tarde da noite no laboratório e por diversas vezes também ficando no final de semana.

À minha colega de laboratório Marivane Turim Koschevic, por sua orientação na realização do trabalho como também sua ajuda na interpretação dos dados.

A colega Chaiane pela ajuda na construção deste projeto.

Ao professor Alexandre Parizi pela ajuda nas análises e também nas interpretações dos dados.

RESUMO

A produção de embalagens oriundas de matérias primas sintéticas vem aumentando exponencialmente, com isso tem ocasionado graves problemas ambientais devido a alta longevidade desses materiais. Surge então a necessidade da substituição de produtos de origem sintética por produtos de fontes renováveis, e o desenvolvimento de novos produtos a partir de processos mais limpos de fabricação. Os nanocristais de celulose são materiais que tem chamado atenção dos cientistas devido à suas características físicas e químicas e sua aplicação como reforço em outras matrizes poliméricas. Neste contexto o objetivo deste trabalho foi a obtenção de nanocristais de celulose, a partir da palha do milho (*Zea mays*) e incorporação dos nanocristais em matrizes poliméricas de quitosana e proteína isolada de soja, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica dos filmes. Os filmes foram caracterizados por meio de análise termogravimétrica, difratometria de raios-x, ensaios mecânicos, ultravioleta-visível, permeabilidade a vapor de água, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, cor, umidade e morfologia. Os resultados foram interpretados com base nas interações intermoleculares entre os componentes do filme, considerando-se também as mudanças na estrutura da proteína isolada de soja e quitosana conforme sugeriram as medidas de fluorescência. Nas análises de difração de raios-x observou-se um aumento na cristalinidade dos filmes com a adição dos nanocristais, e um aumento na temperatura de degradação da primeira curva na análise termogravimétrica. Os filmes reforçados com nanopartículas apresentaram maior absorvância a luz ultravioleta na faixa de 200 a 360nm. A tensão de ruptura dos filmes foi aumentada em até 42% bem como suas propriedades de barreira ao vapor de água. A adição de nanocristais nos filmes poliméricos a base de quitosana e proteína de soja, não casaram diferenças significativa na degradação dos mesmos, mostrando que o nanocristais são biodegradáveis. Portanto a adição de nanocristais aumenta as propriedades físicos químicos das substancia tornando os polímeros naturais viáveis para a substituição das embalagens feitas com polímeros sintéticos.

Palavras-chaves: Nanocristais de celulose; biodegradação; proteína isolada de soja.

ABSTRACT

The production of packaging from synthetic raw materials has been increasing exponentially, which has caused serious environmental problems due to the high longevity of these materials. Then comes the need to replace products of synthetic origin with products from renewable sources, and the development of new products from cleaner manufacturing processes. Cellulose nanocrystals are materials that have attracted the attention of scientists due to their physical and chemical characteristics and their application as reinforcement in other polymeric matrices. In this context the objective of this work was to obtain cellulose nanocrystals from corn straw (*Zea mays*) and incorporation of nanocrystals in polymeric matrices of chitosan and soy protein isolate, aiming to improve mechanical properties and stability. thermal of the films. The films were characterized by thermogravimetric analysis, x-ray diffraction, mechanical, ultraviolet-visible tests, water vapor permeability, Fourier transform infrared spectroscopy, color, humidity and morphology. The results were interpreted based on intermolecular interactions between film components, also considering changes in protein structure of soybean and chitosan as suggested by fluorescence measurements. X-ray diffraction analyzes showed an increase in the crystallinity of the films with the addition of nanocrystals, and an increase in the degradation temperature of the first curve in thermogravimetric analysis. The nanoparticle reinforced films showed higher absorbance to ultraviolet light in the range of 200 to 360nm. The tensile strength of the films has been increased by up to 42% as well as their water vapor barrier properties. The addition of nanocrystals in the chitosan and soy protein based polymeric films did not match significant differences in their degradation, showing that the nanocrystals are biodegradable. Therefore the addition of nanocrystals increases the chemical physical properties of the substance making the natural polymers viable for the replacement of packages made with synthetic polymers.

Keywords: Nanocrystals the Cellulose; Chitosan; Isolated Soy Protein; biodegradation;

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Ilustração gráfica das estruturas primária, secundária, terciária e quaternária das proteínas	20
Figura 2- Fluxograma do processo utilizado para obtenção da SPI	21
Figura 3. Obtenção de quitosana por meio da desacetilação de quitina	22
Figura 4- Estrutura química da quitina (x) e da quitosana (y).....	23
Figura 5- Protonação dos grupos amins em meio ácido	24
Figura 6. Estrutura organizada da madeira de uma árvore evidenciando a composição da parede celular das células vegetais.	25
Figura 7- Estrutura das microfibrilas de celulose evidenciando suas regiões amorfas e cristalinas.	26
Figura 8- Este esquema mostra as regiões amorfas dos nanocristais mais suscetíveis a hidrólise acida.....	27
Figura 09- Corpos de prova de SPI (A) e quitosana (B).	34
Figura 10-Respirômetro utilizados para o experimento de degradação.....	37
Figura 11- Comparação entre matéria prima (A), fibra mercerizada (B)e fibra branqueada (C).....	38
Figura 12- Mostra os trechos simétricos e assimétricas das ligações C-H de cadeias alifáticas em a) Palha de milho in natura b) Palha de milho Mercerizada c) Palha de milho branqueada	39
Figura 13- Difratoograma dos biofilmes de quitosana e SPI com diferentes concentrações de nanocristais.....	42
Figura 14- Curvas termogravimétricas dos filmes de SPI (A) quitosana (B) na taxa de aquecimento de 10o C/min e fluxo de nitrogênio constante de 50 mL/min. perda demassa (% residual).....	43
Figura 15- Curvas termogravimétricas derivadas (DTGA´s) dos filmes de quitosana (A) Pura; (B) 1% CNC; (C) 2,5% CNC e SPI (D) Puro; (E) 1% CNC; (F) 2,5% CNC.....	45
Figura 16- Espectros de fluorescência obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação, entre 350 a 720 nm. da amostra quitosana e SPI.....	48
Figura 17- (A) Liberação de CO ₂ nos filmes de quitosana e SPI.(B)Produção de CO ₂ acumulado durante o período de 40 dias	55
Figura 18- Evolução da biodegradabilidade de biofilmes de quitosana e SPI com diferentes concentrações nanocristais de celulose.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Conteúdo de nutrientes (kg.ha-1) nos restos culturais produto do cultivo de milho.....	28
Tabela 2- Planejamento experimental para a extração de CNC da palha do milho	29
Tabela 3- Formulações dos filmes de quitosana e SPI.....	31
Tabela 4- Rendimento dos nanocristais obtidos da palha do milho, em diferentes temperaturas.....	40
Tabela 5- Estágios de perda de massa, com suas respectivas temperaturas de degradação térmica e, consequentemente, a massa residual dos filmes de quitosana e proteína de soja isolada	47
Tabela 6- Propriedades mecânicas dos filmes de SPI com CNC.....	49
Tabela 7- Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana com CNC.....	50
Tabela 8- Determinação da cor, espessuras e PVA.....	51
Tabela 9- Percentuais de Carbono(C) e Nitrogênio (N), e seus respectivos de mmol e razão molar C/N dos biofilmes de quitosana e SPI	53
Tabela 10- Quantidade de CO ₂ liberada nos respirômetros.....	54

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1- Fórmula para PVA.....	31
Equação 2- Diferença total de cor (ΔE)	33
Equação 3- Fórmula de liberação de CO_2	37

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

SPI – Proteína de Soja Isolada.

CNC- Nanocristais de Celulose.

UV-vis - Espectroscopia no ultravioleta visível.

PVA – Permeabilidade a Vapor da gua.

FTIR - A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

TGA - Análise termogravimétrica.

PET - Polietileno tereftalato.

pH – Potencial Hidrogeniônico.

TNT – Tecido não tecido.

mmol – Milimol.

ΔE - variação de cor.

C/N – Razão entre quitosana e nitrogênio

VER- Vermiculita

VMS- Vermiculita mais solo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.	12
2. OBJETIVOS.	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	15
3.1 POLÍMEROS SINTÉTICOS.	15
3.2 ATERROS E OS POLÍMEROS SINTÉTICOS.....	16
3.3 POLÍMEROS NATURAIS COMO ALTERNATIVA AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL. .	17
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS APLICADOS Á FORMAÇÃO DE FILMES. 18	
3.4.1 Proteína Isolada de Soja.	19
3.4.2 Quitosana.....	22
3.4.3 Nanocristais de Celulose.	24
3.4.4 Palha do Milho.	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.	29
4.1 OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR DA PALHA DE MILHO.29	
4.1.1 Mercerização, branqueamento e extração dos nanocristais de palha de milho.	29
4.1.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	30
4.1.3 Cor instrumental.....	30
4.2 DESENVOLVIMENTO/PREPARO DOS FILMES.	31
4.2.1 Filmes isolados de proteína de soja.....	31
4.2.2 Filmes quitosana.....	32
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	32
4.3.1 Permeabilidade ao vapor de água.....	32
4.3.2 Transmitância UV-Vis.	33
4.3.3 Difração em raios X	33
4.3.4. Ensaio Mecânico de Resistência À Tração	33
4.3.5 Determinação de Cor.....	35
4.3.6 Espessura.....	35
4.3.7 Análise elementar.....	35
4.4.8 Análise Estatística	35
4.4 ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	37
5.1 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS DO MILHO.	37

5.1.1 Mercerização e Branqueamento.....	37
5.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	38
5.1.3 Processo de Extração de Nanocristais	39
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCMPÓSITOS	40
5.2.1 Difração de Raios-X.....	40
5.2.2 termogravimétrica (TG).	43
5.2.3 Espectroscopia Na Região Do UV-Vis.	47
5.2.4 Ensaio mecânico de resistência à tração.....	48
5.2.4.1 Filmes de SPI.	48
5.2.4.2 Filmes de Quitosana.	49
5.2.5 Permeabilidade a vapor de água.....	50
5.2.6 Espessura.....	52
5.2.7 Análise de Cor.....	52
5.2.8 Analise Elementar.	53
5.2.9 Analise de Respirômetria.	54
5.2.10 Biodegradabilidade do biofilme.....	56
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	58
7. CONCLUSÃO.	59
8. REFERÊNCIAS.....	61

1. INTRODUÇÃO

Os materiais provenientes de polímeros sintéticos cresceram em importância e produção. No século XXI, foram produzidos mais de 250 milhões de toneladas por ano ultrapassando a produção mundial de aço, caracterizando a era do plástico. A predominância deste tipo de material se dá devido ao baixo custo e a grande estabilidade química de sua estrutura molecular. Suas propriedades físicas, como o ponto de fusão e resistência, têm sido aplicadas na fabricação de diversos tipos de utensílios que facilitam a vida humana, como garrafas de refrigerantes, hastes de cotonetes, sacos de supermercados, tubos de encanamento, escovas de dente e até para-choques de veículos (ROSA et al., 2002; OJEDA, 2008).

Os polímeros podem ser classificados em dois tipos: i) os biopolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras, e ii) os polímeros artificiais produzidos a partir de matérias-primas de fontes não renováveis como: petróleo e outros minerais. O consumo de polímeros sintéticos ao longo dos anos vem produzindo grande número de resíduos desse material os quais se acumulam pelos aterros gerando problemas ambientais, pelo fato de possuírem elevada resistência a degradação biótica e abiótica, demorando anos para se decompor (BRITO et al., 2011). Por isso, amplia-se a possibilidade de estudo e utilização dos chamados polímeros biodegradáveis como possível alternativa na minimização desses graves problemas (BARDI E ROSA, 2007).

Uma alternativa largamente estudada para reduzir os impactos da poluição ambiental causados pelos plásticos derivados de petróleo é a substituição dos mesmos por materiais poliméricos derivados de produtos naturais. Dentre os biopolímeros, a proteína isolada de soja (SPI – do inglês “*Soy Protein Isolate*”) tem sido estudada extensivamente devido a sua aplicação em diversos setores de atividade, tais como: adesivos, plásticos, revestimentos, emulsificantes na química de alimentos e na agricultura pela técnica de *Mulching* empregada por produtores de hortaliças em cultivo protegido, com o intuito de encontrar um material com um tempo de vida similar ao tempo de duração da cultura (GIACOMELLI, 2005; MORENO, MORENO E TARQUIS, 2013)

Materiais à base de SPI, no entanto, não apresentam, na maioria dos casos, propriedades físico-químicas e mecânicas satisfatórias, isto juntamente com a dificuldade de processamento e alto custo, tornam suas aplicações restritas. Em decorrência da necessidade de melhorar tais propriedades, tentativas como a combinação com outros polímeros

biodegradáveis e modificações químicas, tem sido desenvolvida (GIACOMELLI, 2005; GONÇALVES, 2009).

A quitosana é um polissacarídeo natural de origem animal, abundante, que pode formar uma matriz por si só e/ou com outros agentes de reticulação devido à presença de grupos amino (NH_2), tornou-se um dos polímeros mais atraentes derivados de recursos renováveis, porque possui propriedades notáveis, que encontram aplicações em muitas áreas da ciência e tecnologia de materiais, particularmente relacionadas a biomateriais e produtos médicos (GANDINI E BELGACEM, 2013).

Neste contexto, a aplicação de Nanocristais de Celulose, “Cellulose nanocrystals”(CNC) como agentes de reforço para matrizes poliméricas tem chamado atenção da comunidade científica, uma vez que oferecem uma combinação única de propriedades física e ambientais. Os nanocompósitos baseados em CNC geralmente exibem propriedades térmicas, mecânicas e de barreira (permeação de líquidos e gases) superiores em relação ao polímero puro ou composto convencional (FLAUZINO NETO, 2012).

Desta forma, este estudo visa a elaboração e caracterização de filmes produzidos a partir de matrizes de SPI e quitosana, incorporados com diferentes concentrações de nanocristais de celulose.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a influência da adição de nanocristais de celulose obtidos de palha de milho, nas propriedades de nanocompósitos de quitosana e proteína isolada de soja.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter nanocristais de celulose da palha de milho, avaliando os parâmetros de extração.
- Avaliar o rendimento e a qualidade dos nanocristais obtidos da palha do milho.
- Incorporar os CNC em matriz de quitosana e SPI e identificar os grupos funcionais e seus possíveis deslocamentos nos filmes a partir da obtenção de espectros no infravermelho dos filmes;
- Avaliar a influência da adição de nanocristais de celulose na coloração, permeabilidade a vapor de água e nas propriedades mecânicas dos filmes;
- Determinar o rendimento e a qualidade dos nanocristais obtidos da palha do milho.
- Caracterizar os filmes através de análises físico-químicas.
- Realizar teste de biodegradação.

3. REVISÃO DA LITERATURA.

3.1 POLÍMEROS SINTÉTICOS.

O Brasil produziu 300 mil toneladas de plástico de politereftalato de etileno (PET) em 2002, esse número aumentou exponencialmente em 15 anos chegando 6.378.073 milhões de toneladas em 2017 segundo Cempre (2017) e ABRE (2017). Desde montante é reciclado apenas 31%, num total de 550 mil toneladas de resíduos. O mercado para embalagens PET vem crescendo durante os últimos anos, atingindo taxas de 2,5% ao ano, o mesmo ocorrendo com o número de recicladores deste material, que vem aumentando a uma taxa de 30% ao ano (CEMPRE, 2017; FEIPLASTIC 2017).

Grande parte dos resíduos plásticos vendidos, tornam-se resíduos em menos de um ano, ou até mesmo após seu uso Al-salem, Lettieri e Baeyens (2010). Em países considerados de terceiro mundo a proporção de resíduos plásticos é de 4% em relação aos resíduos sólidos urbanos, já em países emergente e de primeiro mundo esse valor varia entre 9% à 11% World Bank (2009). No Brasil a proporção pode chegar até 31% de resíduos plásticos, fazendo assim com que a vida útil dos aterros/lixões seja mais curta.

O crescimento acentuado do consumo de polímeros sintéticos está relacionado ao mercado de embalagens, principalmente para bebidas como refrigerantes, água e sucos. Os óleos vegetais também têm sido embalados em PET em substituição aos tradicionais recipientes de metal Feiplastic (2017). Esse índice elevado de consumo de plástico vem produzindo grande número de resíduos desse material, os quais se acumulam pelos aterros gerando problemas ambientais, em função de sua elevada resistência a degradação biótica e abiótica, demorando anos para se degradar (BRITO et al., 2011).

Os impactos ambientais causados por polímeros sintéticos englobam desde o processo de produção até sua destinação final. Como exemplo cita-se o consumo de recursos naturais e outras matérias primas, na geração de efluentes líquidos e geração de resíduos sólidos. As garrafas PET geram até oito vezes mais resíduos do que seu próprio peso. Estes resíduos são medidos pelas emissões atmosféricas, efluentes líquidos (água usada e descartada no processo produtivo) e resíduos sólidos (VALT, 2007).

Geralmente as garrafas e sacolas plásticas vão parar nos rios, mares e lagos, agravando a poluição da água e o problema das enchentes. O plástico demora mais de 100 anos para se decompor e pode causar até a perda de biodiversidade. Fragmentos de plástico

podem ser consumidos por animais que os confundem com comida, levando-os à morte. Isto está se tornando grave nos oceanos, onde estudos indicam que boa parte das águas já está contaminada (GUIMARÃES E ALBUQUERQUE, 2010).

Suas propriedades físicas, como o ponto de fusão e resistência, têm sido aplicadas na fabricação de todo o tipo de utensílios que facilitem a vida humana. Das garrafas de refrigerantes, passando pelas hastes de cotonetes, sacos de supermercados, tubos de encanamento, escovas de dente e até para-choques de veículos, os polímeros estão presentes em quase a totalidade dos utensílios de uso cotidiano (Rosa et al., 2002).

3.2 O RESÍDUO PLÁSTICO E SUAS DESTINAÇÕES PÓS-CONSUMO

Com o aumento populacional bem como o de suas atividades coletivas tem gerado uma produção exponencial de resíduos sólidos, ocasionando muitos problemas relacionados à destinação final do lixo, que quase sempre é descartado de forma inadequada gerando a contaminação do meio ambiente, e consequentemente colocando em risco a saúde pública (LIMA et al., 2017).

O gerenciamento dos resíduos sólidos sempre foi um problema para municípios e estados, onde a forma de se gerenciar se resume em: coletar, transportar e depositar em áreas escolhidas sem os requisitos técnicos por falta de acompanhamento e suporte técnico, isso fica ainda mais evidente em municípios considerados pequenos surgindo assim os lixões (MONTEIRO et al., 2001; SÃO PAULO, 2013)

Assim para tentar amenizar os problemas ambientais gerados pelo descarte não só dos polímeros sintéticos mas também dos outros resíduos das atividades humanas, surge a técnica do aterro visando o controle e proteção do ambiente usando técnicas de engenharia e normas de orientações para operação de compactar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada etapa do trabalho (MONTEIRO et al., 2001).

A escolha de lugares que possivelmente possam se tornar aterro pode ser um trabalho muito árduo para estados e municípios, por isso existe a norma NBR nº 13.896/1997 que dispõe sobre os critérios para os projetos de implementação e operação de aterros sanitários, sendo alguns deles: distância mínima de 200 metros de recursos hídricos; aspectos de declividades superior a 1% e inferior a 30% distância superior de 500 metros de centros populacionais; acesso ao aterro; vida útil; fechamento perimetral; drenagem de água pluviais; tratamento do líquido percolado (chorume). Contudo, em alguns estados para facilitar a

escolha adequada desses locais são usadas técnicas de geoprocessamento incorporada em sistema de informação geográfica (SIG) (LUZ et al., 2017).

Mesmo em lugares como os aterros a degradação dos polímeros sintéticos é muito lenta podendo levar até 500 anos, levando os aterros a saturação em pouco tempo. A "degradação" desses plásticos gera partículas de plásticos menores, que se acumulam nos ecossistemas em grandes quantidades modificando a microbiota da região. Uma opção são os polímeros biodegradáveis, plásticos com propriedades similares mas com um menor tempo de degradação, podendo ser utilizado para compensar esse problema (MARIANO-TORRES; LÓPEZ-MARURE E DOMIGUEZ-SÁNCHEZ, 2015)

3.3 POLÍMEROS NATURAIS COMO ALTERNATIVA AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL

Há uma tendência crescente para empregar polímeros naturais como reforços em plásticos, originando compósitos. Os fatores que influenciam essa tendência são características dos materiais poliméricos como a flexibilidade durante o processamento, rigidez altamente específica e o baixo custo produtivo, que tornam esses materiais de grande interesse para os fabricantes (FARUK E BLEDZKI, et al., 2012).

Nos últimos anos, cresceu o interesse em desenvolver filmes e coberturas ativas de base biológica que são caracterizados por atividades antimicrobianas e antifúngicas, a fim de melhorar a conservação de alimentos e reduzir o uso de conservantes químicos. Uma vez que na indústria alimentícia, há grande risco de contaminações dos produtos, e às preocupações em relação ao impacto ambiental negativo dos materiais de embalagem convencionais.

O Brasil sendo um país de grande biodiversidade possui um ambiente propício para estudos avançados, para o desenvolvimento de polímeros naturais mais resistentes, a fim de que possamos usufruir de produtos com alto valor agregado e sobretudo de baixo impacto ambiental para o planeta. A aplicabilidade destes polímeros vai desde materiais simples até grandes componentes para uso na medicina, aviação, alimentação, cosméticos, dentre outros (SILVANA et al., 2016).

Na indústria de alimentos a aplicação dos biopolímeros se dá através de filmes e coberturas comestíveis ou não, filmes biodegradáveis são utilizados para reforçar os alimentos, resultando na melhoria da durabilidade durante o processamento, a estocagem e distribuição. Outros benefícios da aplicação destes polímeros como novos materiais incluem a biodegradabilidade, o uso de recursos renováveis e, também, a possibilidade do controle

genético da produção visando à manipulação e modificação na estrutura e funcionalidade dos mesmos (KESTER E FENNEMA, 1986).

Dois polímeros naturais têm chamado a atenção da comunidade científica. a proteína isolada de soja (SPI – do inglês “Soy Protein Isolate”) devido, principalmente, a sua competitividade econômica, uma vez que o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja (em primeiro lugar aparece os Estados Unidos) com uma safra de 116,996 milhões de toneladas e uma área plantada de 35,100 milhões de hectares na temporada 2017/2018 (EMBRAPA , 2018).

O segundo polímero é a quitosana, considerado o segundo segundo polímero mais abundante apenas perdendo para a celulose. Suas fontes na natureza são conchas de crustáceos, esqueletos de moluscos e insetos, e algumas espécies de fungos. Quitosana pura dificilmente ocorre na natureza, tendo de ser sintetizada a partir da quitina (MUZZARELLI 1983).

A inserção dos filmes de polímeros naturais na indústria de alimento deve ser observada com muita atenção, uma vez que a aplicação desta nova tecnologia seja necessária à realização de teste que comprovem a sua eficácia quanto a propriedades de barreira, propriedades mecânicas e sua degradabilidade. Este último por sua vez o mais importante, sendo que a utilização destes novos produtos traz a proposta de reduzir o impacto ambiental gerados pelo uso das embalagens convencionas.

Sendo assim faz-se necessário que atestem a eficácia dos biopolímeros na minimização dos impactos ambientais, surgindo assim pesquisas que envolvessem a biodegradabilidade destes materiais como: efeito da temperatura (degradação térmica) devido a contato com a água (degradação hidrolítica), ou por efeitos ambientais, como a luz solar (foto degradação) ou organismos (biodegradação) (SCUDERO-CASTEJÓN; MORENO, 2011).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS APLICADOS Á FORMAÇÃO DE FILMES

Inúmeros estudos têm sido desenvolvidos visando à produção e caracterização de filmes biodegradáveis à base de macromoléculas naturais, como proteínas de soro de leite, gelatina, zeína, quitosana, quinoa, amido de mandioca, proteína de soja, pectina, alginato, celulose entre outros. Dentre estes, o que mais tem chamado atenção quanto à aplicabilidade

em embalagens degradáveis são apenas três: celulose, quitosana e proteína de soja. Devido a grande disponibilidade na natureza e o baixo custo de produção.

3.4.1 Proteína Isolada de Soja

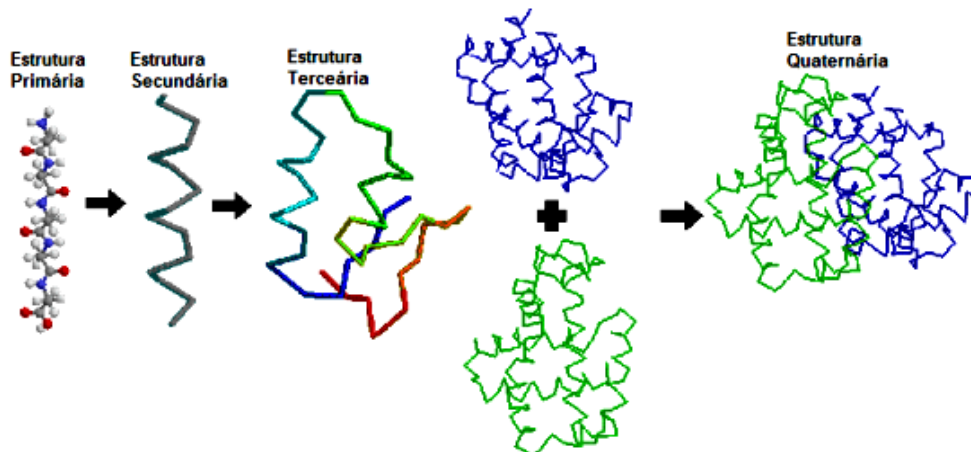
As proteínas possuem uma estrutura com até 20 monômeros diferentes (aminoácidos) de alto potencial emulsificante. Sendo assim são amplamente utilizados na produção de biofilmes devido às suas propriedades funcionais, variedade de fontes disponíveis e de baixo custo de produção. A formação de filmes de proteína tem sido possível em pH distante do seu ponto isoelétrico (pI), uma vez que no pI, a coagulação não permite a formação de uma matriz homogênea (MAURIE AÑÓN, 2006).

As proteínas podem ser consideradas polímeros de alta massa molar, formados por cadeias de aminoácidos unidas entre si por ligações peptídicas, conforme o arranjo destes grupos de aminoácidos pode haver uma alteração das propriedades físicas e químicas, na formação de biofilmes (PRATT E VOET 2014)

Em termos de níveis de organização as proteínas possuem estruturas: primária, secundária, terciária e quaternária Pratt e Voet (2014). A estrutura primária de uma proteína consiste na sequência de aminoácidos da sua cadeia polipeptídica ou das suas cadeias polipeptídicas, no caso de esta ser constituída de mais de uma cadeia. A estrutura secundária, por sua vez, compreende o arranjo espacial dos átomos de um esqueleto polipeptídico, sem levar em consideração a conformação de suas cadeias laterais. Inclui os padrões regulares de dobramento de polipeptídeos, como as hélices, as folhas pregueadas e as voltas Voet e Pratt (2006). A estrutura terciária de uma proteína descreve o dobramento dos elementos estruturais secundários e especifica as posições de cada átomo na proteína, incluindo as das cadeias laterais (KARLIN E ZHU, 1996).

A estrutura quaternária de uma proteína é a conformação espacial da molécula dada pela interação entre diferentes cadeias polipeptídicas. Essas subunidades associam-se em geral com uma geometria específica, onde apenas proteínas feitas de duas ou mais cadeias polipeptídicas apresentam esta estrutura Giacomelli (2005). Na Figura 1 representa os níveis de organização de uma proteína.

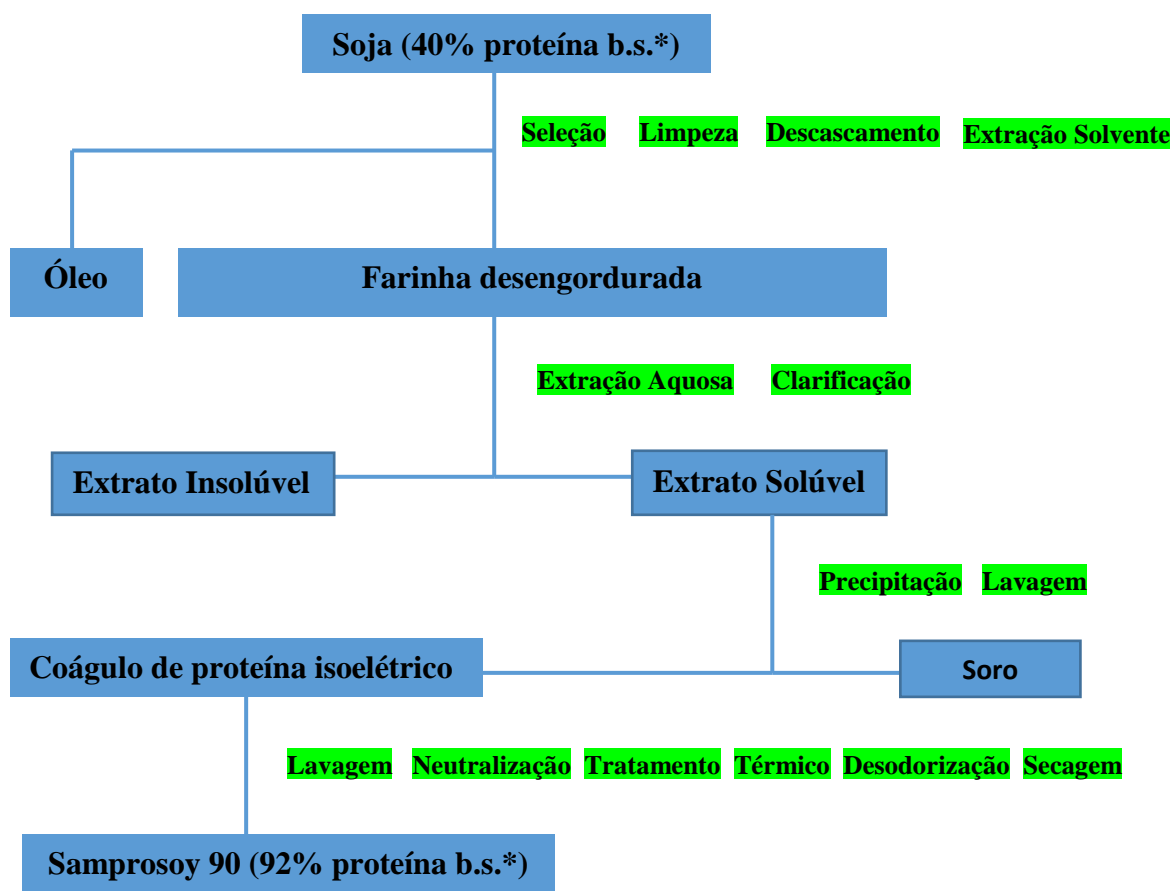
Figura 1- Ilustração gráfica das estruturas primária, secundária, terciária e quaternária das proteínas.



Fonte: (GIACOMELLI, 2005).

A SPI é uma proteína extraída a partir das sementes de soja, que possuem 20% de óleo e 40% de proteína. No processo de extração à origem pelo menos 90% da proteína é retirada dos flocos desengordurada que recebe tratamento de purificação em etapas baseado na sua reatividade química e solubilidade, separando os componentes não proteicos Lodha e Netravali (2005). Tanto a farinha desengordurada como a farinha são colocadas em solução alcalina diluída (pH ~ 9,0); centrifugação para eliminar o resíduo insolúvel e obter o extrato alcalino; adição de ácido até pH isoeletrico (pH 4,5); centrifugação para obtenção do precipitado (isolado isoeletrico) e do sobrenadante “soro”; lavando o precipitado com água fria para eliminar o resíduo do ácido restantes e após é realizado o tratamento com álcali até pH 7-8 para dispersão do precipitado e secagem da proteína isolada por atomização, explorando a variação da solubilidade do SPI em função do pH, restando apenas o SPI que é um pó de coloração creme, processo representado pela Figura 02 (KUMAR et al., 2002).

Figura 2- Fluxograma do processo utilizado para obtenção da SPI.



Fonte: (GIACOMELLI, 2005).

Como os filmes são feitos por materiais poliméricos, apresentam pouca flexibilidade, são rígidos e quebradiços, características estas que se agravam se a umidade for baixa. Por isso se faz necessária a adição de um plastificante à matriz polimérica, ainda na fase de preparação do filme para melhorar suas características de flexibilidade, reduzindo as forças de atração entre as moléculas de proteína nos sistemas de baixa umidade Coupland et al. (2000). Para que haja a emulsificação tanto o SPI quanto o plastificante devem estar dissolvidos em água, após a secagem em estufa de circulação os filmes ainda continuam com um bom percentual de água, que também atuará como um plastificante. Para a utilização do plastificante deve ser observado a compatibilidade com a matriz polimérica utilizada e a definição da proporcionalidade entre os componentes a fim de adequar a composição final a uma determinada aplicação (MADALENO et al., 2009).

O uso do glicerol como plastificante nos filmes poliméricos é muito comum para melhorar a tenacidade e a flexibilidade segundo Lodha e Netravali (2005). Filmes com teor

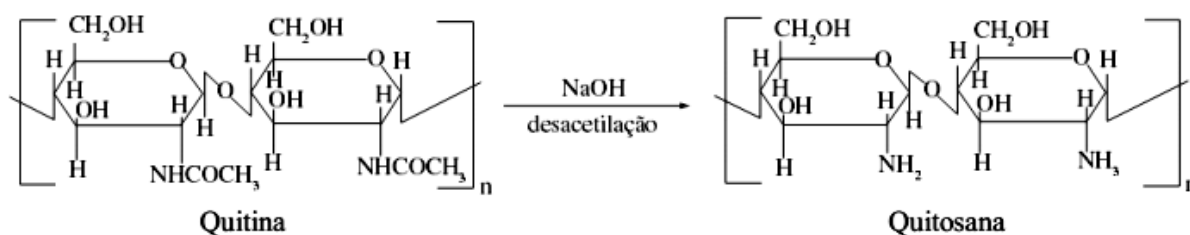
baixo de proteína e de glicerol, produzidos em meio alcalino tem a capacidade de reduzir a permeabilidade ao vapor de água. Considerando os fatores desejáveis que um filme deve ter para ser aplicado na indústria de alimentos como: baixa permeabilidade ao vapor de água, baixa solubilidade e boa resistência mecânica, as melhores condições de processo que atenderiam a estas características foram 15,2% de extrato proteico de soja, 29,2% de glicerol em pH 6,1 (ROCHA et al., 2014).

Filmes proteicos melhoram as propriedades mecânicas e de barreira dos alimentos diminuindo a perda de aromas voláteis e a passagem do gás oxigênio. No entanto, de acordo com Coupland et al. (2000), os filmes feitos de proteínas são sensíveis à umidade, uma vez que a água dentro dos filmes tem efeito plastificante. Vários estudos têm sido conduzidos com a intenção de melhorar a performance desses filmes. Um método muito utilizado para aumentar as propriedades de barreira e físicas dos filmes tem sido a incorporação de outras matérias-primas capazes de suprir as deficiências existentes como é o caso das fibras de celulose, nanocristais de celulose ou microfibrilas em matriz a base de amido (ABDELMOULEH et al., 2005).

3.4.2 Quitosana

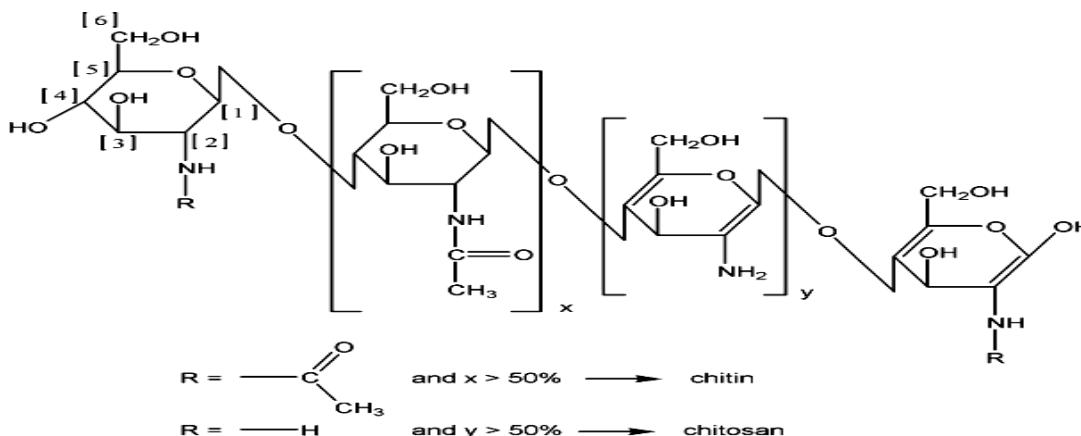
A quitina é o segundo polímero mais abundante na natureza só perdendo para a celulose que faz parte da composição da parede celular das plantas. É encontrada nos componentes estruturais do exoesqueleto dos artrópodes, e de fungos. A quitina, com estrutura poli (β - (1-4) - N-acetil-D-glucosamina), é um polissacarídeo natural de grande importância, onde, através do processos químicos de desacetilação (Figura 3), é possível obter o seu principal derivado: a quitosana um copolímero formado por unidades monoméricas de β (1-4) 2-acetamida-2-deoxi-D-glicose (ou D-glucosamina) estrutura muito similar a da celulose figura 04 .(PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009, SUH; MATTHEW, 2000).

Figura 3- Obtenção de quitosana por meio da desacetilação de quitina.



Fonte: (SPIN-NETO, 2008).

Figura 4- Estrutura química da quitina (x) e da quitosana (y)



Fonte:(KHOR, 2001).

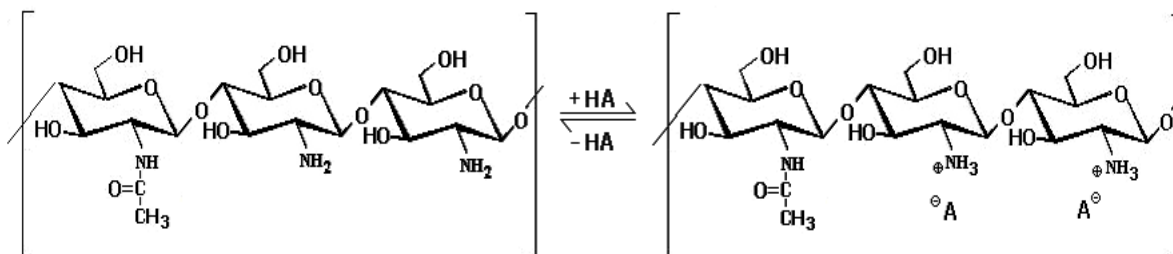
Além da grande disponibilidade desse material na natureza outro aspecto que levanta interesse é seu amplo espectro antimicrobiano que, associado à biocompatibilidade, à biodegradabilidade e a não toxicidade, tornam este polímero particularmente interessante para aplicações na agricultura, medicina, meio ambiente e na indústria de alimentos. Portanto, estudos estruturais desses compostos tornam-se importante para uma melhor compreensão das suas funções (SPIN-NETO, 2008; PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009).

No Brasil a produção de quitina ainda é pequena (EUA e o Japão maiores produtores), sendo esse polímero obtido a partir das cascas de crustáceos do tipo *Ucides cordatus* e *Litopenaeus vannamei*. O resíduo da produção de camarão contém cerca de 15% a 20% de quitina, 25% a 40% de proteína e 40% a 55% de carbonato de cálcio. Os resíduos de caranguejos possuem altos níveis de nutrientes como N, P, Ca e Mg Andrade et al. (2012). Pode-se ainda obter quitina da parede celular dos fungos do gênero *Mycelia*. A obtenção desta matéria prima geralmente está associada com a indústria alimentícia, que descarta diariamente toneladas desse material. Mesmo que estes sejam biodegradáveis, causam problemas ambientais pelo descarte inadequado. A medida que vão se acumulando criam desordem social, uma vez que produzem cheiro desagradável podendo atrair insetos vetores de doenças, o que pode causar danos à saúde humana, desse modo existe necessidade de pesquisas que busquem uma solução para esse problema (CRAVEIRO,1998; ROCHA et al, 2014).

A quitosana normalmente é insolúvel em soluções de pH básico. Quando estão em soluções ácidas, os grupos amino que estão livres são protonados e a molécula torna-se altamente solúvel, como mostra a Figura 5. O ácido acético e o ácido fórmico são os mais usados para a solubilização da quitosana. Podendo ser também solubilizados por alguns ácidos inorgânicos, como: ácido nítrico, clorídrico, perclórico e fosfórico, mas somente depois

de prolongada agitação e aquecimento (SUH E MATTHEW, 2000; OKAMOTO et al., 1995; RINAUDC E PAVLOV E DESBRIÈRES, 1999).

Figura 5- Protonação dos grupos aminas em meio ácido.



Fonte: (RINAUDC; PAVLOV; DESBRIÈRES, 1999).

A solubilidade da quitosana está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados ($-NH_3^+$) presentes que formam o polímero. Quanto maior a quantidade destes grupos, maior o número de interações eletrostáticas repulsivas entre as cadeias e também maior a sua solvatação em água. Deste modo, um substrato com alta densidade de sítios negativos imerso nessa solução se comportará como um suporte adequado à atração e subsequente formação de um filme homogêneo (ASSIS, 2003).

A quitosana apresenta propriedades antimicrobianas e estimulantes do sistema imune, as quais são manifestadas na aceleração da cicatrização de feridas. Outras propriedades que estão presentes na quitosana incluem: inibição de células, efeito antifúngico, atividade antiácida e antiúlcera, ação hemostática e hipocolesterolêmica. (SPIN-NETO, 2008)

Este polímero natural possui múltiplos campos de aplicação, podendo ser utilizado em diversas áreas como na indústria alimentícia, através do desenvolvimento de embalagens inteligentes que mostram a qualidade do alimento conforme as condições de armazenamento, na agricultura, no tratamento de águas residuais e principalmente na indústria farmacêutica, na qual é possível destacar o desenvolvimento de novas drogas com grande especificidade, melhor ação terapêutica e minimização de efeitos colaterais e por fim na medicina com o potencial para fazer a substituição de cartilagem já desgastada (TIYABOONCHAI, 2003).

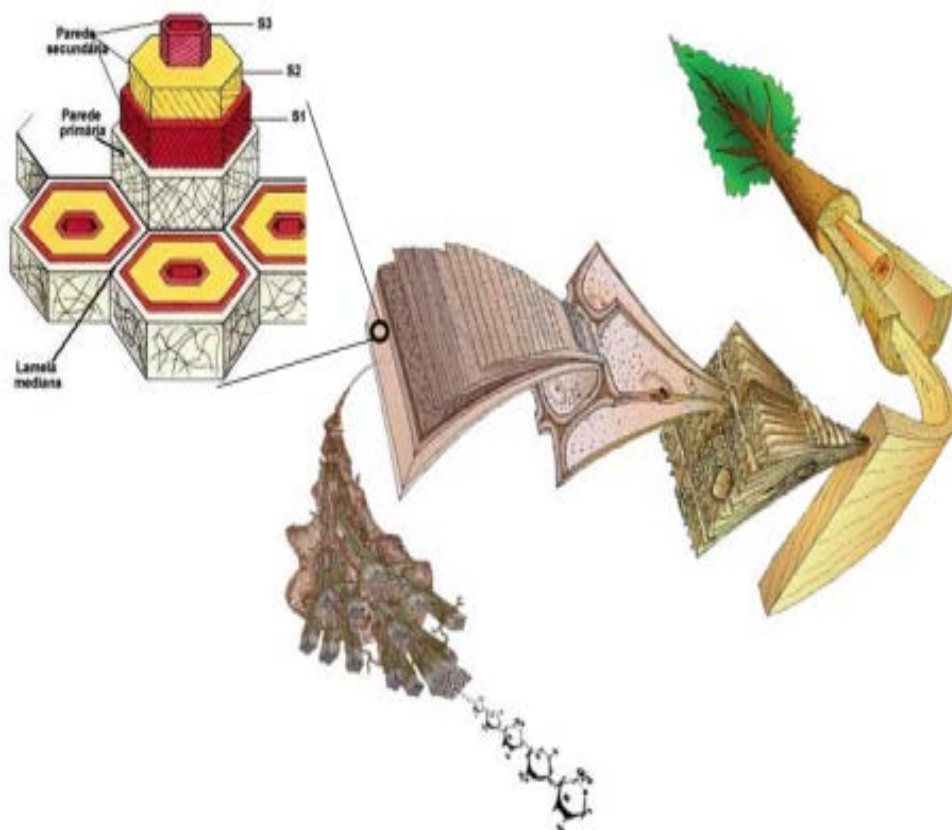
3.4.3 Nanocristais de Celulose

Filmes de (SPI) e de quitosana, não apresentam propriedades físicas e mecânicas satisfatórias para o uso na indústria alimentícia. Uma alternativa para o aperfeiçoamento dessas propriedades, é a utilização de nanopartículas como reforços.

A celulose é uma das nanopartículas mais utilizadas por ser a mais abundante na crosta terrestre, uma vez que faz parte da parede celular das plantas e da composição de alguns organismos marinhos (PEREIRA et al., 2014).

A organização da parede celular é bem simples, consiste de uma rede de microfibrilas de celulose em uma matriz de polissacarídeos e proteínas, dispostas em 2 camadas primária e secundária que são majoritariamente constituídas de hemicelulose, lignina e celulose. A camada secundária é subdividida em camadas S1, S2 e S3 (Figura 6). A camada S2 é a mais espessa, responsável pela resistência mecânica da fibra, pois é basicamente constituída de celulose (~90%) nas microfibrilas (TAINZ et al., 2017; FELDMAN, 1985).

Figura 6- Estrutura organizada da madeira de uma árvore evidenciando a composição da parede celular das células vegetais.

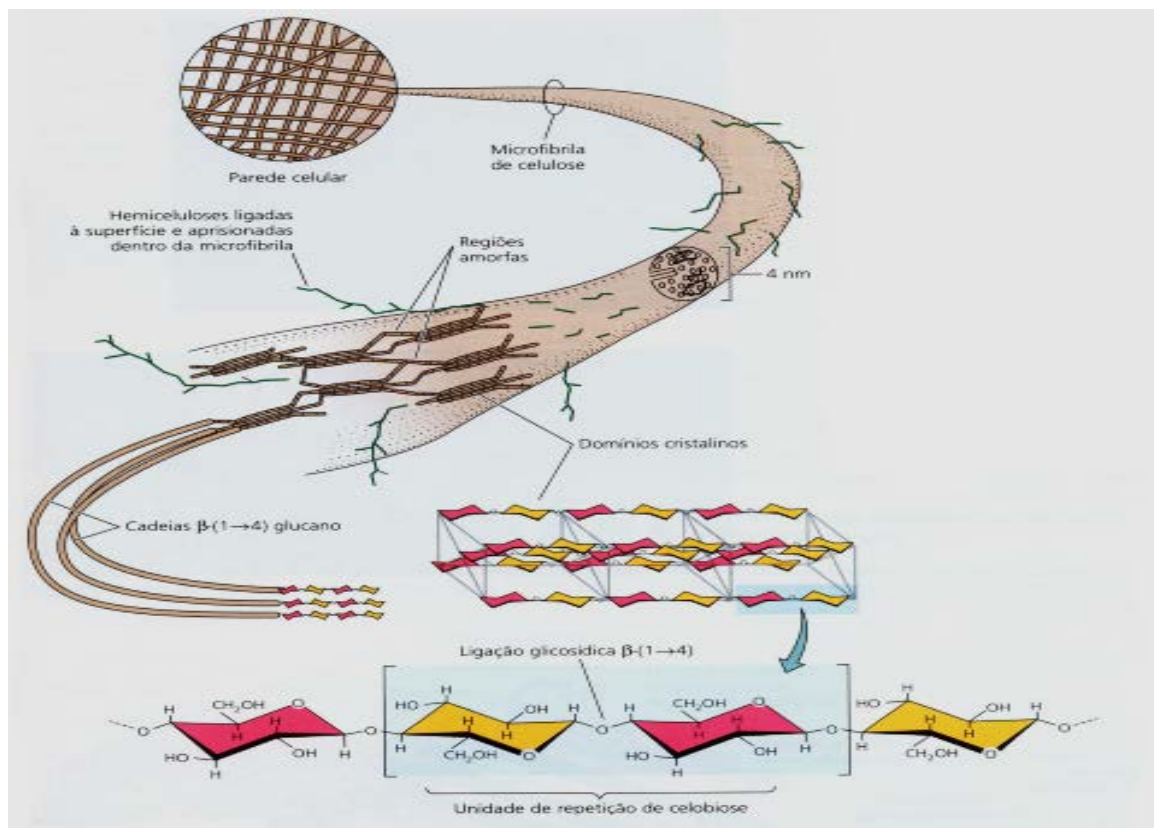


Fonte:(TAINZ et al., 2017).

Isso ocorre porque a biossíntese é orquestrada por complexos terminais específicos (CT) ligados à membrana plasmática. Para árvores e plantas os CT são organizados em rosetas de seis membros com cada subunidade polimerizando 6 cadeias de celulose e o

complexo todo 36 cadeias. Essas cadeias são dispostas lado a lado e serão posteriormente organizadas em nanofibrilas. As nanofibrilas primárias têm ao redor de 5 nm de diâmetro, mas a combinação de maiores quantidades pode formar estruturas mais espessas, as microfibrilas que contém regiões amorfas e cristalinas (Figura 7) (TAINZ et al., 2017; FELDMAN, 1985).

Figura 7- Estrutura das microfibrilas de celulose evidenciando suas regiões amorfas e cristalinas.



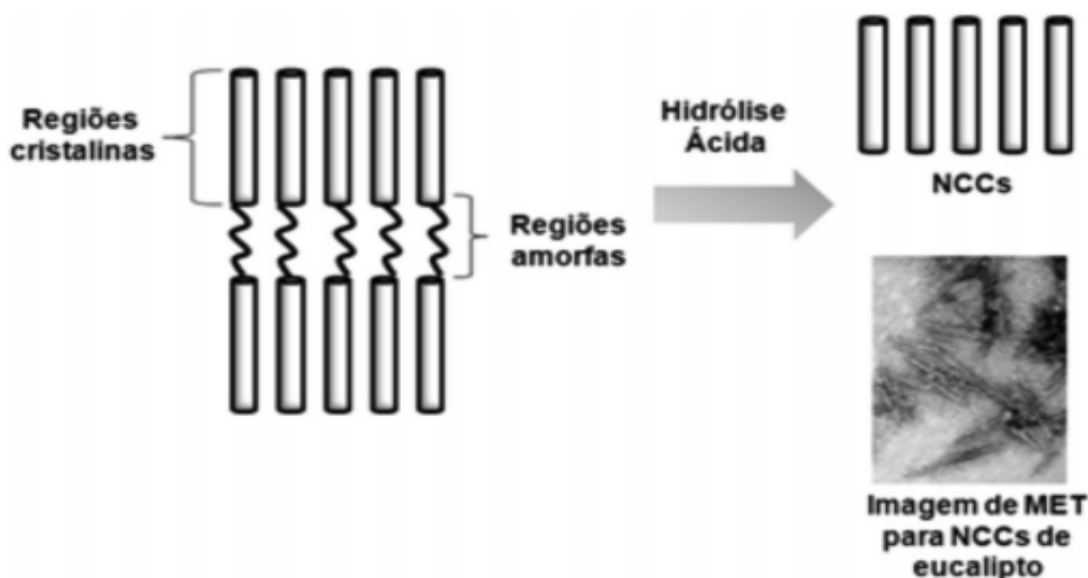
Fonte: (TAINZ et al., 2017).

As regiões cristalinas das microfibrilas de celulose são formadas por nanocristais, que apresentam propriedades mecânicas, óticas e térmicas diferentes quando comparados com as estruturas celulósicas de maior dimensão Pereira et al (2014). De fato, há uma grande expectativa com relação à utilização dessas nanoestruturas no desenvolvimento de materiais avançados como: filmes finos e dispositivos óticos (SAMIR E ALLOIN E DUFRESNE, 2005)

Isso se justifica pelo fato de serem de fácil obtenção e por apresentarem excelentes propriedades mecânicas (apresentam módulo elástico próximo ao do Kevlar), aliada a uma baixa densidade ($1,6 \text{ g cm}^{-3}$), biodegradabilidade, biocompatibilidade e possibilidade de funcionalização química devido à presença de hidroxilas superficiais.

Para a obtenção dos nanocristais de celulose existem diferentes métodos, incluindo hidrólise enzimática e hidrólise assistida por ultrassom. Porém, a metodologia mais utilizada é a hidrólise ácida. Nesta reação, as regiões amorfas, mais acessíveis, são mais rapidamente atacadas ficando assim os domínios cristalinos que, quando utilizadas as condições ideais, permanecem intactos como exemplificado na Figura 8.

Figura 8- Este esquema mostra as regiões amorfas dos nanocristais mais suscetíveis a hidrólise ácida.



Fonte: (PEREIRA et al., 2014).

O procedimento típico para obtenção de nanocristais, ou *nanowhiskers* de celulose em dispersão aquosa consiste em submeter as fibras celulósicas à hidrólise ácida (H_2SO_4 ou HCl) sob condições controladas (tempo, temperatura). Posteriormente a suspensão é diluída e lavada com sucessivas centrifugações. Por fim é realizada uma diálise contra água destilada para remoção do ácido residual da dispersão (MOON et al., 2011).

3.4.4 Palha do Milho

O milho é uma cultura essencial para a economia do Brasil, tendo em vista que seu cultivo se adaptou bem ao clima e hoje atinge todas as regiões do país e sua produção vem

aumentando a cada ano. O Brasil ocupa a terceira posição mundial, com a safra 2018/19 estimada em 90,5 milhões de toneladas, perdendo para o Estados Unidos 371,517 milhões de toneladas e China com 256,000 milhões de toneladas. (BRASILIA, 2018)

Quando ocorre a colheita do milho maduro são gerados resíduos como: o caule, a folha, o sabugo e a palha da espiga que não são usados na indústria, então são deixados no campo para a ciclagem de nutrientes pois a palha apresenta alto níveis de nutrientes como pode ser observado na Tabela 1. Possuem também a característica de evitar a total evaporação da água do solo, assim aumentando a unidade do solo Koopmans e Koppejan (1997). Como a palha em si apresenta poucas umidades cerca de 15% tem a possibilidades de utilização dos seus resíduos para a produção de energia através da combustão. (NOGUEIRA ; RENDEIRO, 2008).

Tabela 1- Conteúdo de nutrientes (kg.ha-1) nos restos culturais produto do cultivo de milho.

Nutrientes	Convencional (média ± desvio padrão)	Direto (média ± desvio padrão)
P	0,02 ± 0,08	0,03 ± 0,02
Ca²	50,00 ± 8,75	65,00 ± 11,00
NO	26,85 ± 14,24	30,60 ± 9,91
NH₄	0,95 ± 0,16	0,67 ± 0,1
Mg²⁺	80,00 ± 15,77	81,00 ± 45,00
K⁺	47,00 ± 27,30	86,00 ± 21,24
Fe	6,00 ± 3,95	8,60 ± 21,24
Cu	650,50 ± 151,07	620 ± 188,47
Zn	0,29 ± 0,05 0,30 ± 0,12	0,30 ± 0,12

Fonte: OLIVEIRA JUNIOR et al., 2015)

O processo de decomposição dos resíduos vegetais deixados no solo é altamente complexo, seu controle ocorre por ações de microrganismos e sua decomposição é alterada de acordo com as características físicas e químicas do solo. Os restos culturais, destinados a cobertura do solo possuem funções importantes na proteção destes contra os agentes erosivos, adição de Carbono, formação da matéria orgânica e na manutenção da fertilidade e conservação dos solos (HOLTZ , 1995; REDIN, 2010)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR DA PALHA DE MILHO

4.1.1 Mercerização, branqueamento(Extração de lignina) e extração dos nanocristais de palha de milho

A primeira etapa, mercerização foi realizada da seguinte forma, em um recipiente adequado (Erlemeyer) foram adicionadas 20 gramas de fibra para 400 mL de solução de hidróxido de sódio 5%, e deixado em *shaker* a temperatura ambiente por 4 h sob agitação de 160-180 rpm. Após esse período, a solução foi filtrada em TNT (tecido nao tecido), disposta em placas de petri grandes 10mm e secas em estufa (com circulação de ar) por aproximadamente 24h.

Em seguida, 20 gramas de fibra mercerizada foi adicionada em 400 mL de solução de peróxido alcalino / hipoclorito alcalino, sob agitação na chapa de aquecimento a temperatura de 50 °C (solução) por 1h30 minutos, filtrada em TNT, disposta em placas de petri grandes e secas em estufa (com circulação de ar) por aproximadamente 24h.

Após em um recipiente adequado (Becker) foi adicionado 1 grama de fibra para 15 mL de solução de ácido sulfúrico 60% m/m, agitado, em chapa aquecedora e alterado os parâmetros de acordo com o planejamento experimental: Fatorial 2², com 4 repetições no ponto central e 4 axiais Tabela 2.

Tabela 2- Planejamento experimental para a extração de CNC da palha do milho.
Fonte: Dados da pesquisa.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis com valores reais	
	X ₁	X ₂	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	-1	-1	30	30
2	1	-1	90	30
3	-1	1	30	50
4	1	1	90	50
5	0	0	60	40
6	0	0	60	40
7	0	0	60	40
8	0	0	60	40
9	-1,41	0	18	40
10	+1,41	0	102	40
11	0	-1,41	60	26
12	0	+1,41	60	54

Após cada ensaio, adicionou-se 25 mL de água gelada para cessar o processo de hidrólise e a solução foi acondicionada a solução em tubo de lipídios, para posteriormente centrifugação. Os tubos contendo a solução ácida foram centrifugados por cerca de 10 a 12 vezes. Após cada centrifugação, o sobrenadante foi descartado e completado o volume de água, em seguida a solução foi ultrassonificada por 10 minutos, intercalando, 10 minutos de centrifugação com 10 minutos de ultrassom. A presença dos nanocristais de celulose foi observada pela turvação do sobrenadante, após cada lavagem os tubos de amostra foram comparados com um tubo com água destilada a fim de identificar a presença dos mesmos.

Em seguida o líquido com nanocristais foi colocado em membrana de diálise (SIGMA-Dialysis Tubing, Benzoylated), com largura plana de 9mm, para que seja retirado todo resquício de ácido sulfúrico. As membranas eram condicionadas em Becker de 2 litros preenchidos com água destilada, sendo trocada uma vez por dia em um período de 3 dias.

Depois dos procedimentos descritos foram determinados os rendimentos para cada amostra e plotada a superfície resposta para o experimento. A melhor condição foi escolhida para a extração de grandes quantidades empregadas na confecção dos filmes.

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais e seus possíveis deslocamentos, foram avaliados usando um Espectrofotômetro modelo FT/IR-4100 tipo A no Laboratório de Óptica da UFGD. A faixa de comprimento de onda usado foi de 550 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Esta análise serviu para constatar se a primeira e segunda etapa, mercerização e branqueamento, realmente tiveram sucesso na remoção da lignina.

4.1.2 Cor instrumental

A cor dos filmes foi determinada utilizando-se o colorímetro Hunterlab (Colorquest II, Fairfax, USA), seguindo o método HUNTERLAB. Os parâmetros L^* , a^* e b^* foram determinados para cada formulação em triplicada. O cálculo de diferença total de cor (ΔE) foi realizado pela Equação 3:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: ΔL^* é a variação em mais claro e escuro; Δa^* é a variação em vermelho e verde; Δb^* é a variação em azul e amarelo.

4.2 DESENVOLVIMENTO/PREPARO DOS FILMES

Os filmes/biocompósitos de proteína de soja e quitosana incorporados ou não com os nanocristais de celulose foram obtidos pela técnica de *casting* Tabela 3 (FAKHOURI *et al.*, 2013).

Inicialmente foram realizados alguns ensaios com concentração de quitosana 2% e proteína de soja 6% variando as concentrações de plastificante entre 10%, 20% e 30%, visando conhecer o comportamento das soluções obtidas e dos filmes formados em relação as características visuais, solubilidade em água e resistência mecânica .

Tabela 3- Formulações dos filmes de quitosana e SPI.

* Todas a formulações usaram glicerol como plastificante, com relação de 20% com o SPI e a quitosana.

Fonte: Dados da pesquisa.

Formulação	SPI (g/100g solução)	Quitosana (g/100g solução)	CNC (ml /100 g biopolímero)
Quitosana pura	-	2	-
Quitosana 1% CNC	-	2	24,10
Quitosana 2,5% CNC	-	2	60,24
SPI puro	6	-	-
SPI 1% CNC	6	-	72,30
SPI 2,5 % CNC	6	-	180,723

Os filmes usados para o teste de caracterização, foram elaborados SPI e quitosana, reforçados com nanocristais de celulose, obtidos da palha do milho. Para o processo de extração é necessárias três etapas: mercerização, branqueamento e extração de nanocristais de celulose. Após o tratamento para a extração dos nanocristais, os mesmos são aplicados em filmes de quitosana e proteína de soja, depois levados para a análise térmica e física.

4.2.1 Filmes isolados de proteína de soja

Para a obtenção dos filmes de proteína foi feita uma adaptação a metodologia descrita por Freitas *et al.* (2009). Os filmes foram preparados misturando 18 g de proteína isolada de soja com 3,6 g de glicerol e 300 mL de água destilada usando um agitador magnético com

aquecimento 90°C por 20 minutos. O pH das soluções foi ajustado para 8,0 por adição de uma solução de NaOH 0,1N. Estas soluções foram então misturadas e alíquotas de 50 mL distribuídas em placas de 11,8 cm de diâmetro, os filmes secaram a temperatura de 45°C por 24h em uma estufa com circulação.

Os filmes foram colocados em dessecadores a uma temperatura de 25°C. O ambiente RH (humidade relativa) dentro dos dessecadores foi obtido com solução saturada de nitrato de magnésio.

4.2.2 Filmes quitosana.

A preparação da solução de quitosana foi realizada pela dissolução de 6 g de quitosana em 297 mL de água destilada. O pH foi ajustado adicionando 3ml de ácido acético e adicionou-se 0,320 g de glicerol agente plastificante, após mantido a solução sobre repouso por 2h, logo após a solução com a quitosana já diluída foi colocada sob agitação magnética a temperatura ambiente por 5h a uma rotação de 1000 rpm. A filtração da solução foi realizada com TNT (para retirar o material insolúvel. Após a centrifugação a solução foi vertida em placas de Petri e levada a estufas de circulação para secagem a 43°C por 24h.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.3.1 Permeabilidade ao vapor de água

A PVA dos filmes foi determinada utilizando o método padrão E96 da ASTM modificado, e foi expressa em $\text{gmm/m}^2\text{d.kPa}$. A permeabilidade ao vapor d'água foi determinada gravimetricamente a 25 °C. Os filmes ($0,0019 \text{ m}^2$) foram fixados em células de acrílico contendo em seu interior cloreto de cálcio anidro (CaCl_2). O cloreto de cálcio anidro foi previamente seco em estufa a 140°C por 24 h e cerca de 5 g de CaCl_2 anidro foram utilizadas em cada célula. As células foram acondicionadas em uma cuba hermética contendo solução de cloreto de sódio concentrada. Desta forma se determinou o ganho de peso (umidade) de cada célula com o tempo ocasionado pelo gradiente de UR de 2-75 %. As células foram pesadas a cada 60 min em uma balança analítica (OHAUS) por 10 horas e subsequentemente duas pesagens após 24 h e a relação linear entre a quantidade de água

transferida por unidade de área e tempo foi obtida. A PVA foi calculada de acordo com a equação 2.

$$PVA = \frac{\frac{m}{t \cdot S}}{A \cdot p_s \left(\frac{UR_1 - UR_2}{100} \right)} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde a espessura média de cada filme (m); A é a área de permeação (0,0019 m²); UR1 é a umidade relativa no interior da cuba (75 %); UR2 é a umidade relativa no interior das células (2 %); ps é a pressão de saturação do vapor a temperatura do ensaio (kPa); e o termo $\frac{m}{t}$ (g água/dia) foi calculado a partir da regressão linear obtida pelo ganho de massa em função do tempo.

4.3.2 Transmitância UV-Vis

É a razão entre a quantidade de luz que atravessa o meio e a quantidade de luz que incide perpendicularmente à superfície. A determinação de transmitância foi realizada pelos métodos ASTM D 1746 e D 1003, e medida em percentual (%). O equipamento utilizado foi o VARIAN CARY 50 CONC.

4.3.3 Difração em raios X

Os ensaios de difração de raios-X, para os filmes, foram realizados em um difratômetro, com radiação K α de cobre, voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 (2 θ /5 s) para valores de 2 θ entre 5 e 45°. A análise foi realizada pelo grupo de pesquisa em Química de Superfícies e Moléculas Bioativas da UFMS em Campo Grande-/MS.

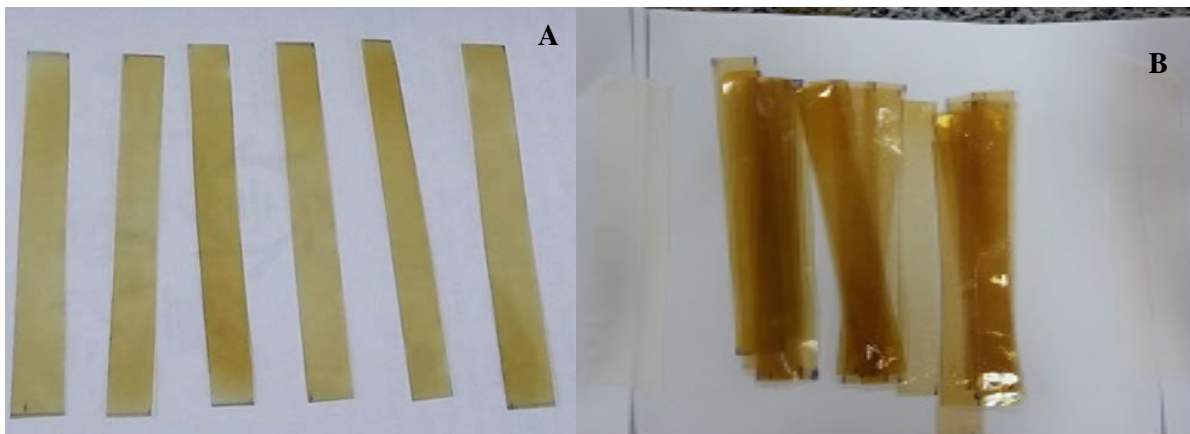
4.3.4. Ensaio Mecânico de Resistência À Tração

Os testes mecânicos de resistência à tração dos filmes foram realizados conforme a norma ASTM D882 (American Society for Testing And Materials, 2012), utilizando-se a máquina universal de ensaios da marca Emic (modelo DL2000) e célula de carga TRD-21 com capacidade de carregamento igual a 50 kg (490,5 N).

Os corpos de prova (Figura 09) foram obtidos a partir dos filmes, apresentando espessura uniforme de 0,08-0,120 mm, 130 mm (comprimento), 10 mm (largura) e condicionados antes da realização dos ensaios a 22 \pm 1°C, 58 \pm 3% UR, durante 48 h.

Posteriormente, os corpos de prova foram posicionados na máquina universal de ensaios com espaçamento de 50 mm entre as garras mecânicas.

Figura 09- Corpos de prova de SPI (A) e quitosana (B).



Fonte: dados da pesquisa.

Os testes de resistência à tração foram realizados com velocidade constante de 10 mm.min^{-1} , a $22 \pm 1^\circ\text{C}$ e $58 \pm 3\%$ UR. Para cada tratamento (formulação) dos sistemas foram realizadas 15 replicatas. Os dados foram coletados da máquina universal de ensaios por meio do *software* Tesc® versão 1.13. O ensaio mecânico de resistência à tração foi utilizado para analisar as modificações nos filmes de quitosana e SPI, por meio das medidas das propriedades tensão máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade (módulo de Young).

A análise estatística para testar a igualdade das médias dos tratamentos em cada um dos sistemas foi realizada pela análise de variância (ANOVA), acompanhada de um teste *F*. Para examinar as diferenças entre as médias por comparação múltipla foi utilizado o teste de Tukey. O nível de significância dos testes estatísticos foi de 5% e os dados foram tratados nos *software* Excel® 2013 da Microsoft® Corporation e STATISTICA® version 7 da StatSoft Inc. As propriedades mecânicas dos filmes serão obtidas a partir de corpos de provas, segundo as normas técnicas como a ASTM D638 (ASTM, 2010). As avaliações de diferentes parâmetros, tais como: módulo de elasticidade, tensão na ruptura e alongamento máximo, permitiram relacionar características dos componentes e composição com propriedades macroscópicas do produto final.

4.3.5 Cor instrumental

Mesma metodologia utiliza no item 4.1.2.

4.3.6 Espessura

A espessura foi obtida pela média dos valores de cinco pontos aleatórios em diferentes segmentos do filme, utilizando-se um micrômetro digital (Model COOLANT PROOF IP 65, Mitutoyo, Japan, resolução 0,001 mm).

4.3.7 Análise elementar- CHN

As amostras dos filmes de quitosana e SPI foram secas em estufa de circulação por 24h, em seguida foram trituradas e acondicionadas em eppendorf, para o transporte até o Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo, localizado.

Análise elementar é uma técnica para determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio em uma amostra, seu funcionamento é baseado no método de Pregl-Dumas, em que as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão, usando analisador elementar - Perkin Elmer 2400 series ii.

4.3.8 Análise Estatística

O programa Statistica 7 foi utilizado para calcular as análises de variância (ANOVA), aplicado teste de Tukey para determinar diferenças entre as propriedades dos materiais no intervalo de 95% de confiança.

4.4 ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO

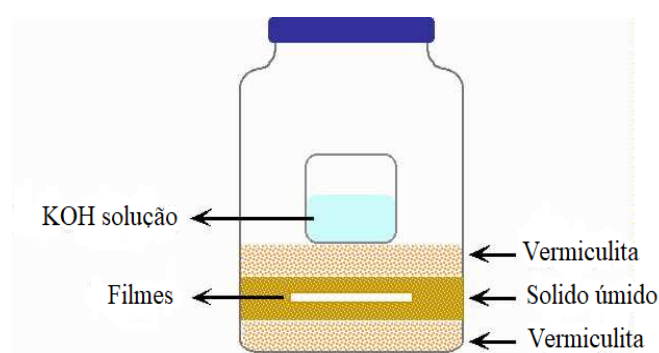
Para esta análise foi utilizada uma metodologia de Bartha e Pramer (1965), que desenvolveram uma metodologia para a captação e quantificação do CO₂ proveniente da respiração aeróbica. O método Respirométrico de Bartha, padronizado pela norma brasileira NBR 14283 (ABNT, 1999), este método tem sido utilizado para avaliar o tempo de degradação

de compostos orgânicos bem como sua estabilidade quando no solo, a partir de medidas da liberação do CO₂ gerados pela atividade dos microrganismos (CAMARGO et al. ; 2009)

Os ensaios de degradação foram realizados em três etapas. Sendo que a primeira etapa consistiu na coleta do solo agrícola na fazenda experimental da UFGD (Universidade Federal da Grande Dourados), após o solo foi peneirado usando uma malha de 2 mm para retirar as impurezas, logo em seguida o solo foi colocado em uma estufa de circulação a 50°C por 48h para o cálculo da umidade. Depois disso, o solo foi misturado com vermiculita nas proporções de solo 2: 1: vermiculita (VMS), e a umidade ajustada para 60%.

Na segunda etapa, os respirômetros (Figura 10) com os filmes de quitosana e SPI foram preparados para a biodegradação em solo agrícola em triplicatas, totalizando 24 frascos levando em consideração os branco (não possuíam filmes apenas o solo agrícola e vermiculita), duas referência e seis amostras. os respirômetros de 2000 mL foram preenchidos com três camadas de materiais. O primeiro foi de 100 g de vermiculita (VER), o seguinte foi de 350 g de (VMS), onde foi colocado um pedaço de amostra de filme (em média 250 mg) no meio e, finalmente, 100 g de VER. As camadas no controle consistiram apenas em VER / VMS / VER na mesma quantidade do teste de amostra.. Uma vez preparadas as três camadas, um recipiente de plástico de 50ml contendo 30 mL de KOH (cerca de 0,06 N) foi posicionado na camada superficial da vermiculita, para interceptar o CO₂ evoluído da biodegradação e o respirômetro foi fechado hermeticamente. A biodegradação se seguiu em uma B.O.D – Modelo SP-500 em temperatura de 35°C por 30 dias.

Figura 10- Respirômetros utilizados para o experimento de degradação



Fonte: (MARTELLI, 2008).

O último passo corresponde à avaliação da quantidade de CO₂ evoluiu da biodegradação. Assim, em intervalos periódicos de tempo, o biômetro foi aberto e o béquer com KOH foi removido. Uma alíquota de 10 mL foi retirada e titulada novamente com HCl

0,1 N. Subseqüentemente, a solução de KOH no béquer foi substituída por uma nova dentro dos respirômetros.

Para o cálculo da geração de gás carbônico em cada respirômetros, foi utilizado a seguinte formula:

$$\mu\text{mol CO}_{2\text{solo(resíduo)}} = (A - B) \times 50 \times f_{\text{HCl}} \quad \text{Equação 03}$$

Em que:

A= é o volume de HCl 0,1 N gasto para titular o branco (mL);

B= é o volume de HCl 0,1 N gasto para titular o tratamento (mL);

50= é um fator para transformar equivalente em μmol de CO_2 ;

f_{HCl} = é o fator do HCl 0,1N.

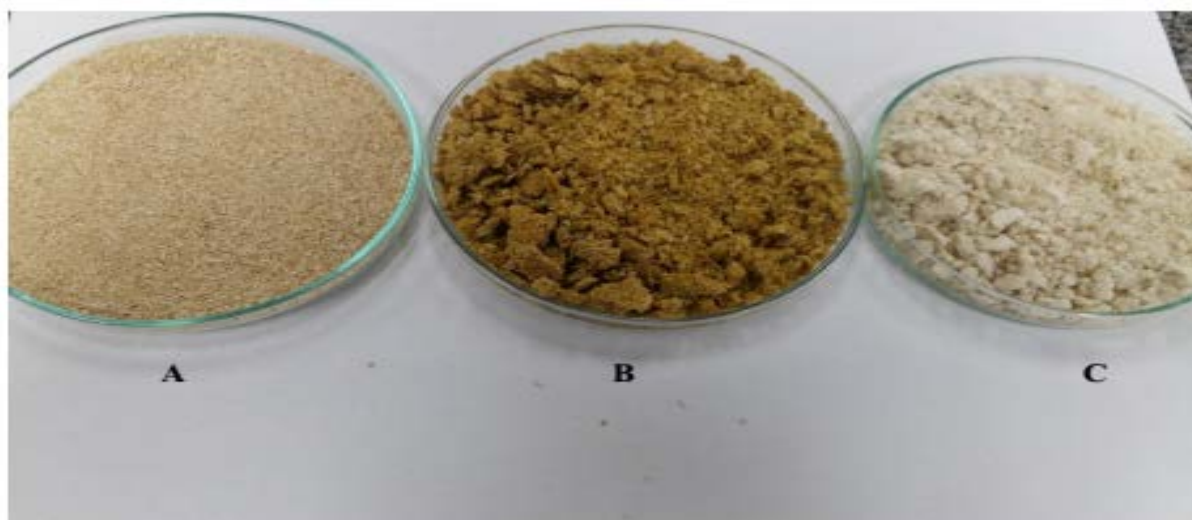
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS DO MILHO

5.1.1 Mercerização e Branqueamento

O processo de mercerização é aplicado em fibras naturais, com o objetivo de obter um produto final branco (Figura 11). Este processo permite a remoção de diversas impurezas presentes nas fibras, as quais são responsáveis pela sua cor, como a lignina e hemicelulose que são os principais componentes da biomassa. Palha de milho apresentam de 57 a 58% de hemicelulose e 14% lignina e 41% de celulose de acordo com Salazar e Silva (2005), enquanto outras como fibras de curauá apresentam cerca de 10% de hemicelulose e 8% de lignina segundo Leão e Caraschi,(1998). Por esse motivo a palha de milho precisa passar pelos 2 processos de branquiamento para que esses elementos indesejados sejam eliminados.

Figura 11- Comparação entre matéria prima (A), fibra mercerizada (B) e fibra branqueada (C).



Fonte: Dados da pesquisa.

Os resultados foram expressos em valores L^* (luminosidade ou brilho), que variam do preto (0) ao branco (100) CIE (1983). A avaliação de luminosidade para a palha de milho *in natura*, mercerizada e branqueada, apresentaram valores de 76,42, 54,39 e 77,53 respectivamente. Neste contexto, é possível observar que a luminosidade da amostra mercerizada é inferior à amostra *in natura*, constatando-se que o processo de mercerização altera a coloração da amostra, este fato pode ocorrer pela hidroxialquilização que converte compostos lipofílicos em solúveis em água. Em relação ao branqueamento, esta amostra apresentou maior índice de luminosidade em relação as outras, assim, observa-se que o processo aplicado obteve resultado esperado, pois, atuou no clareamento da palha do milho e possível remoção de impurezas.

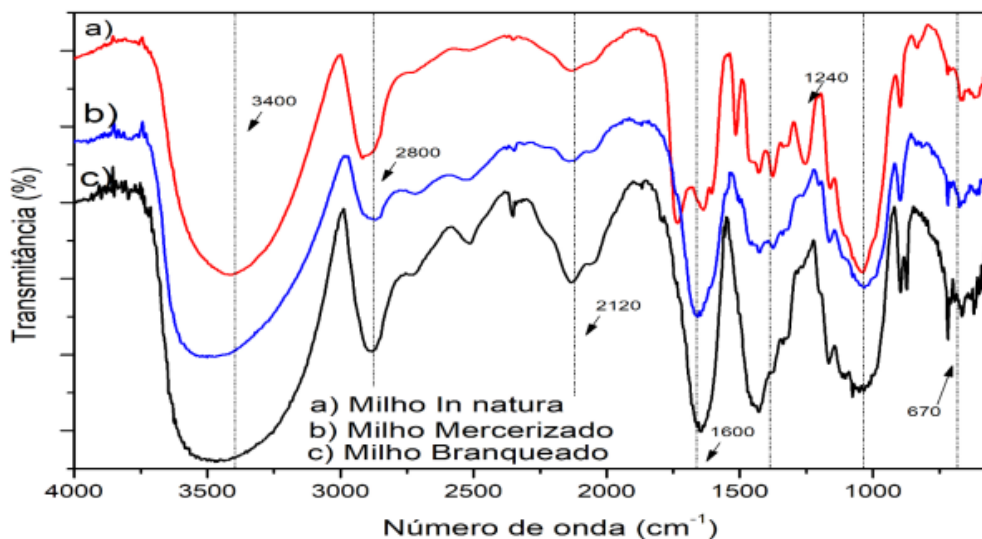
As fibras branqueadas apresentaram uma remoção parcial da lignina e até mesmo, uma determinada degradação da celulose durante os processos de branqueamento.

5.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Nos espectros de FTIR representados no Figura 12. foi possível verificar bandas em torno de 3400cm^{-1} , picos referentes a trechos simétricos e assimétricas das ligações C-H de cadeias alifáticas. As bandas da região 1600 e 670cm^{-1} , são faixas compreendidas pelos grupos funcionais característicos da celulose, hemicelulose e lignina e suas unidades de

repetição, enquanto a banda em 1240cm^{-1} , pode ser atribuída à C-O, ligados a grupos aromáticos, apresentaram diminuição na intensidade destes sinais, e, portanto, correlaciona-se a redução destes compostos, que foram eliminados no tratamento químico (PAIVA, 2010) .

Figura 12- Mostra os trechos simétricos e assimétricas das ligações C-H de cadeias alifáticas em a) Palha de milho in natura b) Palha de milho Mercerizada c) Palha de milho branqueada.



Fonte: Dados da pesquisa.

Os espectros obtidos, na região do infravermelho, das fibras sujeitas a diferentes condições de tratamentos, possibilitaram monitorar a eficácia dos tratamentos através do aumento e/ou redução de intensidade de picos relacionados a grupos funcionais característicos

5.1.3 Processo de Extração de Nanocristais

Observando a Tabela 3, pode-se verificar que os parâmetros que obtiveram os melhores resultados foram 1 e 3, isso acontece porque a hidrólise afeta o grau de cristalinidade dos nanocristais. Para as amostras que sofreram a hidrólise ácida, o tempo de extração influencia o grau de cristalinidade, amostras submetidas a menores tempos e temperaturas durante a extração apresentaram maior cristalinidade Rosa et al. (2007). Isto provavelmente ocorreu devido à destruição parcial da parte cristalina, uma vez que a fibra vegetal tende a sofrer desnaturação em altas temperatura ficando com uma aparência verde escura.

Tabela 4- Rendimento dos nanocristais obtidos da palha do milho, em diferentes temperaturas.

Paramentos	Tempo (Min.)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
1	60 Min.	26 °C	2,0
2	30 min.	30 °C	--
3	90 min.	30 °C	2,0
4	18 min.	40 °C	1,2
5	60min.	40 °C	1,8
6	102 min.	40 °C	--
7	30 min.	50 °C	0,9
8	90 min.	50 °C	0,9
9	60 min.	54 °C	1,3

Fonte: Dados da pesquisa

Segundo Dufresne (2017) tempos acima de 60 minutos para extração dos nanocristais indicam a presença da lignina residual na segunda etapa de branqueamento, ela dificulta a hidrólise ácida, sendo necessário mais tempo para que ocorra e separação da parte cristalina da amorfa. Uma vez que a hidrólise ocorre principalmente nas regiões amorfas e o grau de cristalinidade das fibras celulósicas varia com a origem da fibra precursora, este último fator é importante na definição da dimensão dos NCCs.

De acordo com a tabela 4, o parâmetro que obteve a melhor resultado foi o de número 1 pois à extração ocorre em menos tempo, já os tratamentos 2 e 6 não apresentaram os nanocristais, o motivo é que processo está relacionado ao tempo, em um curto período de tempo a hidrólise não ocorre não havendo separação das partes amorfas e cristalinas da celulose, em tempos muito longo s fibra tende a se desnaturar adquirindo um aspecto verde escuro, assim toda a fibra acaba se perdendo.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS

5.2.1 Difração de Raios-X

A quitosana no estado sólido, é classificada em muitos trabalhos científicos, como misturas de cadeias cristalinas e amorfas assim como a proteína de soja , que provavelmente encontram-se interligadas Holanda (2011). Na quitosana o grupo das hidroxilas, carbonilas e amino terminais da estrutura favorecem a formação de fortes interações intra e intermolecular,

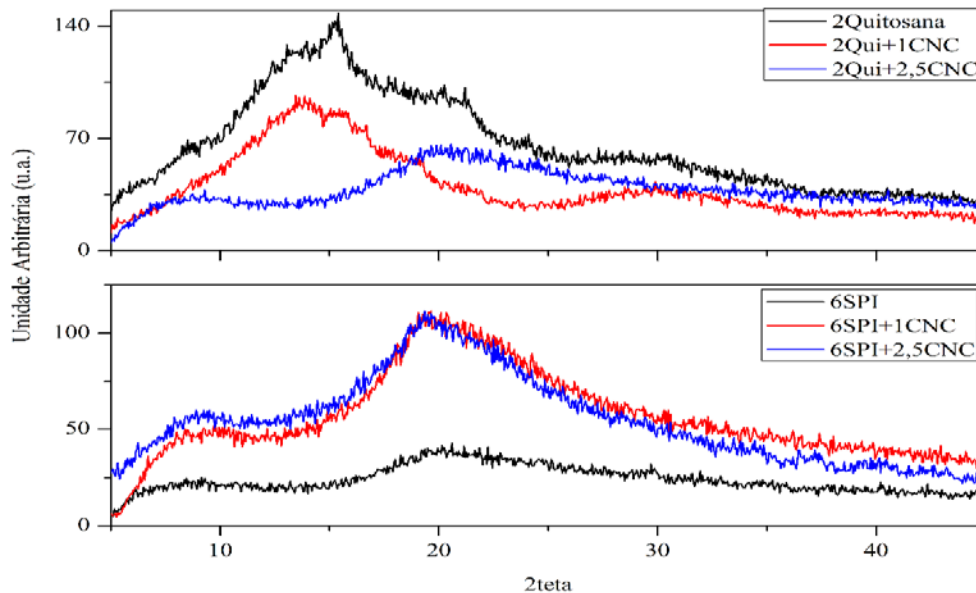
uma vez que as pontes de hidrogênio que atuam como ligações secundárias influenciando a mudança nas ligações das moléculas do filmes de quitosana originando assim regiões amorfas OLIVEIRA et al., 2012).

Já nos filmes de SPI , as proteínas interagem não mais intra, mas intermolecularmente, através da formação de ligações de hidrogênio, pontes dissulfeto e ligações hidrofóbicas formando uma rede. Esta rede, pouco hidratada, cujas propriedades são, sobretudo, função do tipo, das atribuições e da intensidade das ligações estabelecidas (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993)

Os picos agudos e bem definidos no difratograma referentes aos planos cristalográficos e caracterizam tanto os filmes de quitosana como os de proteína de soja bem cristalizados (CHOO ; KIM, 2004). Os ângulos de difração referentes a esses biofilmes (Figura 12), aproximam-se dos valores apresentados por Santos (1989) e $8,3^\circ$ $11,28^\circ$; $18,1^\circ$ e $22,44^\circ$, de onde pode-se concluir que a que os filmes utilizados nesse trabalho tem alta cristalinidade. (SANTOS 1989).

Em seu trabalho Barros e Branciforti (2018) dizem que a permeabilidade de gases como oxigênio e o vapor de água, tendem a diminuir com o aumento do grau de cristalinidade do filme uma vez que, cristalinidade e permeabilidade tem relação entre si, através da observação do aumento do caminho difusional, devido à maior tortuosidade das regiões cristalinas e, conseqüente isso acarreta na diminuição da permeabilidade.

Figura 13- Difratoograma dos biofilmes de quitosana e SPI com diferentes concentrações de nanocristais.



Fonte: Dados da pesquisa.

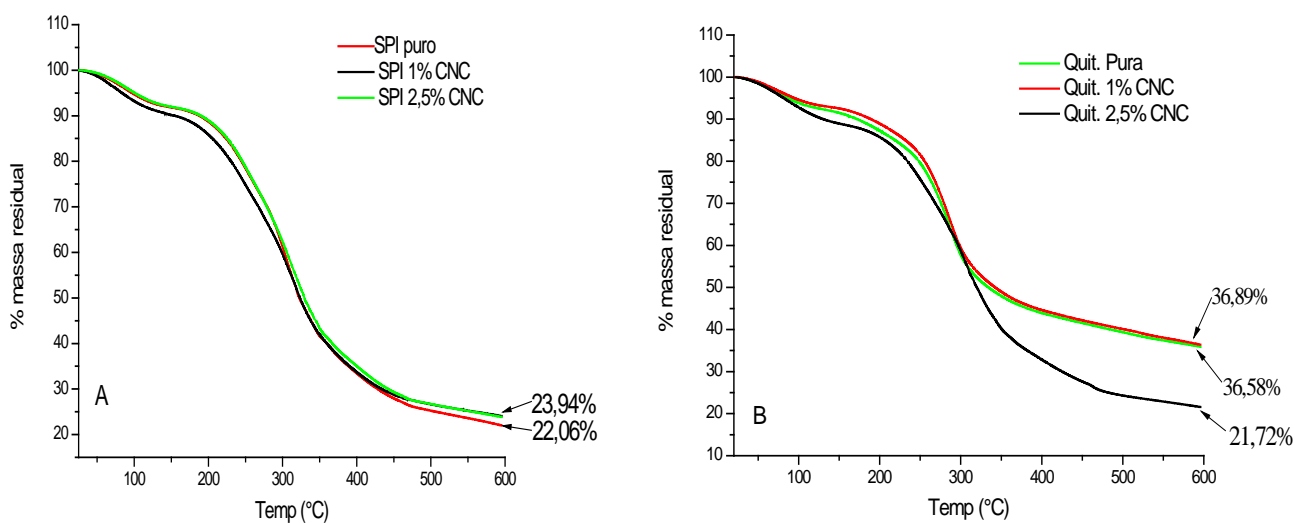
Como observado na Figura 13 a pico em 20°, aproximadamente, presente nos 2 filmes de quitosana e no SPI indicam uma região de cristalinidade. O difratograma mostra que ao elevar a quantidade de nanocristais de celulose nos biofilmes, aumenta também a quantidade de regiões cristalinas e diminui o espaçamento basal das amostras. Na SPI pura o espaçamento era de 1,17 nm já nas amostras de quitosana 2,5% de CNC esse espaçamento cai para 0,25 nm. Nas amostras de quitosana esse efeito é inverso uma vez que o espaço basal aumento conforme a adição de nanocristais aumentam, na amostra de SPI puro o espaçamento é de 0,47 nm subindo para 2,34nm em filmes com 2,5% de CNC. Este fato ocorre devido a configuração das ligações dos nanocristais chamadas de “paralelismo” quando todas as cadeias de CNCs são dispostas de tal forma que o link de 1 a 4 aponta na mesma direção caracterizando uma estrutura cristalina mostrando assim uma intercalação perfeita entre os matérias (TEIXEIRA et al., 2010; MOON et al., 2011).

Com base na análise da Figura 13, podemos constatar também, que na amostra de quitosana com a adição de nanocristais houve uma diminuição na cristalinidade, já nas amostras de filmes de SPI houve um aumento da cristalinidade, o que indica que a quitosana possui mais áreas cristalinas e os filmes de proteína de soja mais áreas amorfas. (SAKATA et al., 2006).

5.2.2 Termogravimetria (TG)

Técnica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos filmes de quitosana e proteína de soja isolada representados na figura 14, considerando a possível utilização dos mesmos como coberturas, envoltório ou como embalagens de alimentos, e que os mesmos podem ser submetidos a processos térmicos durante a preparação, processamento ou mesmo no consumo.. (BARRETO,2003)

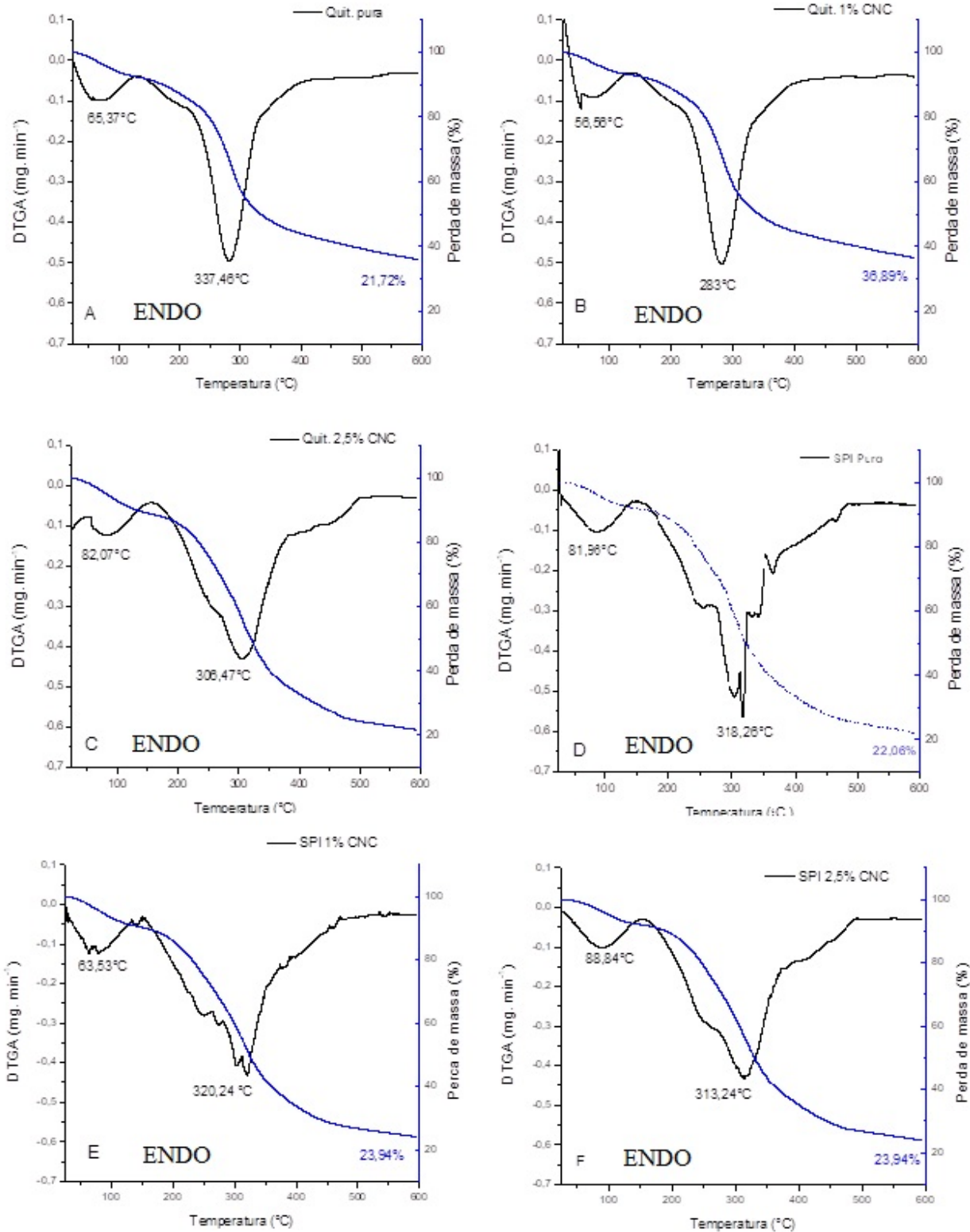
Figura 14- Curvas termogravimétricas dos filmes de SPI (A) quitosana (B) na taxa de aquecimento de 10o C/min e fluxo de nitrogênio constante de 50 mL/min. perda de massa (% residual).



Os gráficos da Figura 15, mostram que os filmes de quitosana e de proteína de soja, respectivamente, apresentaram apenas dois estágios de degradação, sendo que o primeiro estágio de perda de massa corresponde a perda de água e de compostos de baixa massa molecular na temperatura que varia de 65°C à 88°C, que encontram-se ligada aos “sítios ligantes” da molécula de quitosana bem como com as moléculas formadoras dos filmes de SPI, devido a hidrofiliabilidade causada por estas ligações de hidrogênios, formados por

agrupamentos de hidroxila de unidade de glicose, bem como a decomposição (térmica e oxidativa), vaporização e eliminação de compostos voláteis (ZACCARON, 2005; FAMÁ; GOYANES; GERSCHENSON, 2007).

Figura 15- Curvas termogravimétricas derivadas (DTGA's) dos filmes de quitosana (A) Puro; (B) 1% CNC; (C) 2,5% CNC e SPI (D) Puro; (E) 1% CNC; (F) 2,5% CNC.



Fontes: Dados da pesquisa.

Os resultados obtido para os filmes nas análises de termogravimetria são muito similares aos encontrado por outros autores, tais como Martins et al. (2012) e Guerrero et al. (2011), que obtiveram temperaturas entre 60 a 88°C no primeiro estágio (perda de água) e o segundo estágio com o início a 240°C e alcançando um máximo a 380° C.

Os filmes contendo ou não CNCs apresentaram dois estágios de perda de massa, sendo que o primeiro estágio à referente a perda de água, que ocorreu entre as temperaturas de 60 a 88°C. A degradação destes filmes está de acordo com os estudos feitos por (KHUTORYANSKIY et al., 2004).

O segundo estágio de degradação foi observado nas temperaturas de pico de 318,26 °C (SPI Puro), 320,24°C (SPI 1,5% CNC), 313,24°C (SPI 2,5% CNC), 337,46°C (Quit. Pura), 283°C (Quit. 1% CNC), 306,47°C (Quit.2,5% CNC), que estão associados com a degradação do grupo carbonila e formação de CO₂. Dados da literatura indicam que a temperatura de degradação da cadeia principal se encontra entre 292 a 350°C (SCHMIDT, GIACOMELLI e SOLDI, 2005).

De forma geral, é possível concluir que os de filmes SPI reforçados com os nanocristais de celulose tiveram um aumento significativo no primeiro estágio da temperatura de degradação como mostra a Figura 14, devido as funções na estabilidade térmica de nanocompósitos que são duas : um efeito de barreira, o que deve melhorar a estabilidade térmica, ou um efeito catalítico sobre a degradação da matriz de polímero, reduzindo assim sua resistência Lima Júnior, et al (2016), mas não houve um aumento significando na segunda etapa de degradação. Nos filmes de quitosana adição de nanocristais diminuiu as propriedades térmicas, este resultado pode estar ligado a diminuição de cristalinidade. Com a adição dos nanocristais de celulose houve um aumento na perca de massa tanto nos filmes de quitosana como nos filmes de proteína de soja como mostra Tabela 04. Nos resultados obtidos não teve uma diferença significativa nos valores TG dos filmes em questão.

Tabela 5- Estágios de perda de massa, com suas respectivas temperaturas de degradação térmica e, conseqüentemente, a massa residual dos filmes de quitosana e proteína de soja isolada.

Amostras	Etapas De Decomposição									
	1 Puro			2 1% CNC			3 2,5 % CNC			
	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%)	
Proteína	de	45,24	593,81	22,06	31,24	593,94	23,94	26,70	593,95	23,94
Soja(A)										
Quitosana(B)		24,53	595,17	21,72	24,60	595,17	36,89	24,53	595,17	21,72

Ti = temperatura inicial Tf = temperatura inicial

Fonte: Dados da pesquisa.

5.2.3 Espectroscopia na Região do UV-vis

A transmitância verifica o quanto de luminosidade passa pela superfície do filme. Já a análise de absorvância quantifica o quanto esse filme absorve de um comprimento de onda específico. A utilização de um comprimento de onda no ultravioleta é importante, pois se o filme barra a passagem de luz UV ele será eficaz na proteção de alimentos expostos a esse tipo de radiação para que os mesmos não sofram com a fotodegradação,

Os espectros de absorção na região do UV-vis das amostras mostram absorções na faixa de 200 a 360 nm resultado semelhante com o obtido por Vargas (2016). As transições eletrônicas nos grupos funcionais presentes, que podem ser responsáveis pelas absorções observadas, são: R₂CO (280nm), R-CHO(290 nm), RCOOH (205 nm) tendo a transição n → π* e o grupo funcional C=C (217 a 245 nm) com a transição π → π*. Os grupos funcionais oxigenados são os principais responsáveis pelas absorções em todas as amostras (SOUZA, 2017).

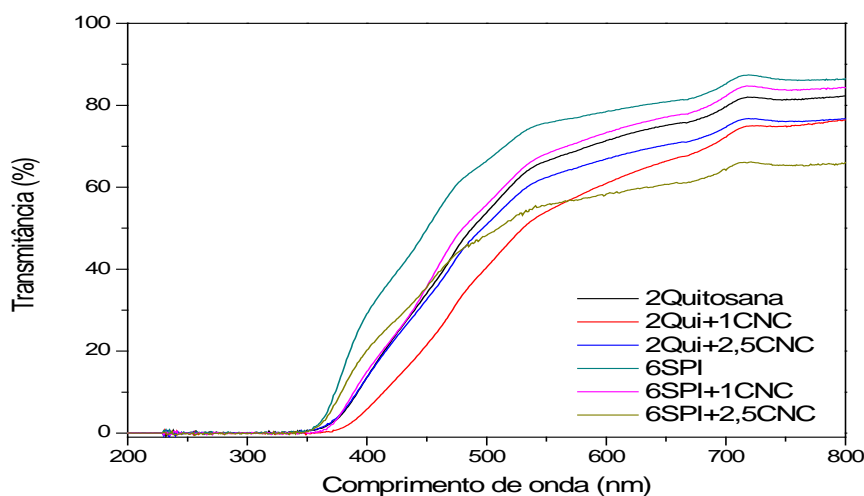
Com a adição dos nanocritais de celulose nota-se que aumenta a banda de absorção de luz uv-vis, como é observado nos filmes de quitosana 2,5% CNC (347 nm) e de SPI 2,5% CMC. As propriedades ópticas dependem fortemente do tamanho da partícula, da morfologia (forma) ou da natureza do agente passivador (DANIEL; ASTRUC, 2004).

A transmitância das amostras foi investigada em uma série de comprimentos de onda de excitação (Figuras 16). As amostras sintetizadas apresentam curvas de fluorescência que indicam uma maior homogeneidade no tamanho das nanopartículas preparadas. A aparência

de um único pico de emissão indica a presença de população de nanopartículas com distribuição de tamanho mais homogêneo para as amostras. A relação entre o comprimento da onda de excitação e a intensidade de emissão forma o deslocamento de Stokes, pode ser associado ao efeito de defeitos de superfície, ou ao efeito do tamanho das nanopartículas (PENG, 2012; SAHU 2012; EVANGELISTA et al., 2017; TEIXEIRA et al., 2017).

Como mostram a Figura 16, não houve grande diferença na transmitância entre os filmes com ou sem a adição de nanocristais, os picos de refração ficam entre 360 a 490 nm, indicando a presença de carotenoides, que absorvem a luz visível na faixa dos tons de azul e, portanto, sendo responsável pelas cores visualizadas laranjas e amarelo Solomons (2005). Os carotenoides se tornam potenciais antioxidantes, retardando o seu envelhecimento do produto e no corpo humano estimula a produção de melanina (MACHADO, 2005; JONES,2006; SARON,2006).

Figura 16- Espectros de fluorescência obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação, entre 350 a 780 nm. da amostra quitosana e SPI.



Fonte: Dados da pesquisa.

5.2.4 Ensaio mecânico de resistência à tração

5.2.4.1 Filmes de SPI.

Os resultados das propriedades mecânicas tensão máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade do filme de SPI (controle) e das modificações

com CNC. O valor médio, o desvio-padrão e a comparação múltipla entre as médias das propriedades mecânicas estão apresentados na Tabela 6.

Os resultados da adição do CNC no filme de SPI mostraram que as tensões máximas e na ruptura foram elevadas com diferenças significativas somente para o ensaio SPI 1% CNC. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, a adição de 1% do CNC elevou a tensão máxima e na ruptura do SPI, respectivamente, em 25% e 19%.

Os valores da deformação específica dos filmes de SPI foram reduzidos com a adição de 1% do CNC (aproximadamente 36%). De acordo com a análise estatística não foi observado diferença significativa com a adição de 2% de CNC na matriz do SPI controle.

Na análise dos resultados obtidos, a adição do CNC contribuiu significativamente para aumentar a rigidez (módulo de elasticidade) na matriz dos filmes de SPI somente na formulação contendo SPI 1% CNC (elevação de aproximadamente 29%).

Tabela 6- Propriedades mecânicas dos filmes de SPI com CNC.

Amostras	Tensão máxima (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
SPI puro	15,17±0,29 ^a	14,50±0,71 ^a	52,13±7,76 ^a	548±22 ^a
SPI 1% CNC	18,90±0,42 ^b	17,25±0,50 ^b	33,14±5,37 ^b	709±28 ^b
SPI 2,5% CNC	11,00±0,35 ^c	9,20±0,45 ^c	48,61±8,51 ^{a,b}	396±20 ^c

[†] Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa ($p < 0,05$).

Fontes: Dados da pesquisa.

5.2.4.2 Filmes de Quitosana

Os resultados da adição do CNC no filme de quitosana mostraram que as tensões máxima e na ruptura foram elevadas com diferenças significativas. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, a adição de 2,5% do CNC elevou a tensão máxima e na ruptura da quitosana, respectivamente, em 41% e 43%.

Os valores da deformação específica dos filmes de quitosana foram elevados com a adição de 1% do CNC, apresentando diferença significativa de aproximadamente 38% em relação a quitosana (controle).

Na análise dos resultados obtidos, a adição do CNC contribuiu significativamente para aumentar a rigidez (módulo de elasticidade) na matriz dos filmes de quitosana somente para as formulações contendo Quitosana 2,5% CNC (elevação de aproximadamente 11%). Se comparar com os filmes de quitosana com os de SPI pode se observar que os filmes de quitosana apresentaram, um módulo de elasticidade maior isso pode estar ligado ao fato que a adição de nanocristais diminuiu a cristalinidade dos mesmos.

Tabela 7. Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana com CNC.

Quitosana_Controle	Tensão máxima (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
Quitosana_Controle	28,67±2,31 ^a	27,00±2,65 ^a	4,45±0,78 ^a	1409±37 ^a
Quitosana 1%CNC	33,80±2,17 ^b	31,80±2,49 ^a	8,80±0,64 ^b	1459±13 ^a
Quitosana 2,5%CNC	40,45±2,76 ^c	38,50±3,54 ^b	6,12±1,38 ^a	1559±10 ^b

[†] Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa ($p < 0,05$).

Fontes: Dados da pesquisa.

5.2.5 Permeabilidade a vapor de água

Quanto mais elevada for a atividade da água (a_w), mais rápido os microrganismos (como bactérias, leveduras e bolores) serão capazes de crescer logo a importância da a_w está na sua relação com a conservação dos alimentos.

A água pode segundo Labuza, Tannembaum e Karel (1970) pode ser encontrada de três formas nos alimentos: Água livre (disponível ou não ligada); Água adsorvida (hidratada); Água ligada quimicamente. Sendo que a água livre é liberada com mais facilidade. Atua como meio de dispersão e nutriente para o crescimento de microrganismos ou reações químico-enzimáticas, tendo que para haver um melhoramento da estabilidade dos alimentos, a água livre tem que ser reduzida através de processos como o congelamento, desidratação parcial ou adição de açúcar ou sal. O uso de embalagens que diminuem a permeabilidade do vapor de água e outro método que ajuda mesmo que um pouco a melhorar conservação do alimento (CUNHA, 2016)

Os resultados obtidos com os nanocompositos mostram uma diminuição considerável na permeabilidade do vapor de água (PVA), em relação ao filme puro. Pode-se observar que ocorreu uma maior redução da permeabilidade com o aumento da adição dos nanocristais, isto é, quanto mais nanocristais é adicionado à matriz polimérica (quitosana), mais difícil vai ser a

passagem do vapor de água. Segundo Paralikar et al (2008), os nanocristais proporcionam uma barreira física, assim criando um caminho difícil para a umidade que tenta permear a membrana, sem falar que a alta cristalinidade dos CNC e a forte interação entre os seus grupos hidroxilas entre as cadeias de celulose facilitam suas propriedades de barreira.

Os filmes de quitosana com 1% e 2,5% de CNC , apresentaram uma melhoria na redução do PVA cerca de 80% e 95% respectivamente como indica a Tabela 08. Isso mostra que os nanocristais estavam bem dispersos pela matriz polimérica da quitosana, resultado parecido com a de Garcia et al (2006) que utilizou CNC extraídos de microfibras de α -celulose para reforço de filmes Carrageenan. Também constatou que o aumento da adição de CNC sobre uma matriz pode fazer com que os nanocristais se aglomerem prejudicando as propriedades de barreiras dos filmes, este problema ocorre com outros compostos poliméricos como descritos por Farias et al. (2012) onde a aglomeração de CNC causou um aumento da espessura aumentando a permeabilidade dos filmes.

Outra explicação para os resultados inconclusivos demonstrados pelos filmes de SPI é a concentração do plastificante, como relata Mali et al. em seu trabalho dizendo que o aumento da concentração do glicerol, usado como plastificante em filmes, tem uma tendência ao aumento da permeabilidade de vapor de água com o aumento de sua concentração. Portanto, o efeito do glicerol na permeabilidade está associado à sua concentração na formulação, visto que afeta a solubilidade do permeante no biopolímero e a formação de espaços vazios na estrutura polimérica. Aumentando-se a solubilidade e a difusibilidade do permeante no polímero, aumenta a permeabilidade.

Tabela 08. Determinação da cor, espessuras e PVA.

Biofilmes	Diferença de cor (ΔE^*)	Espessura	vapor d'água ($g.\mu m.m^{-2}.dia^{-1}.kPa^{-1}$)
SPI puro			-
SPI 1% CNC	91,42± 0,04 ^a	0,19± 0,034 ^a	4,10.10 ⁻⁴ ± 0,356
SPI 2,5 % CNC			-
	90,50 ± 1,23 ^b	0,30± 0,110 ^a	
Quit. puro			20,53.10 ⁻⁴ ± 0,519 ^b
	93,24± 0,43 ^b	0,07± 0,007 ^b	
Quit. 1% CNC			0,99.10 ⁻⁴ ± 0,096 ^a
	90,78± 0,03 ^a	0,08± 0,014 ^a	
Quit. 2,5% CNC			2,30.10 ⁻⁴ ± 0,204 ^a
	90,50± 1,23 ^a	0,07±0,006 ^b	

† Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa ($p < 0,05$).

Fontes: Dados da pesquisa.

Segundo a Tabela 08, não foi possível calcular o PVA para os filmes de SPI puro e com 2,5% CNC, uma vez que as cápsulas perderam massa ao invés de ganhar, o que significa que água saiu da capsula ao invés de entrar.

5.2.6 Espessura

Os valores de espessura variaram entre 0,078 mm à 0,19 mm nas formulações controle, e com 1% de nanopartícula de mandioca até 0,26 mm, já nas formulações com 2,5% SNC a espessuras variam 0,78 mm(quitosana) à 0,30 mm(SPI), assim mostrando que adição de nanopartículas aumenta a espessura dos filmes, havendo dessa forma diferenças significativas entre as amostras ($p < 0,5\%$) como mostra tabela 8. Quando se produzem filmes por casting, o controle da espessura depende largamente da viscosidade que é diretamente ligada a solubilidade, se considera ótima uma solubilização superior a 80%. A Solubilidade da proteína de soja e da quitosana estão diretamente relacionada com o pH sendo que é menor próxima a seu ponto isoelétrico e máxima próxima a pH 8 (RODRIGUES; GOZZO E MORETTI, 2013)

No entanto, filmes com espessuras uniformes são mais favoráveis a apresentar melhores resultados em testes mecânicos, porque a espessura uniforme serve como uma base para determinar várias propriedades dos filmes (Nascimento, Calado E Carvalho, 2012).

5.2.7 Análise de Cor

Os filmes obtidos com SPI e quitosana em todas as concentrações testadas apresentaram-se transparentes e brilhantes. Verificou-se efeito significativo das fontes de CNC sobre a diferença de cor dos filmes é não-significativo para concentração e interação entre concentração e tipo de amido (Tabela 8).

O croma a^* indica a variação de cor do verde (- 60) ao vermelho (+ 60). Os biofilmes quitosana mostraram variação de -1,58 a 3,03 e os filmes de SPI entre 1,53 a 3,05, indicativo para o componente vermelho, com diferença significativa ($p \geq 0,05$). Os valores obtidos do croma b^* estão relacionados com variação das cores do azul (- 60) a amarelo (+ 60). Os resultados obtidos da quitosana para o croma b^* mostraram variação entre 29,45 a 43,01, já para SPI varia entre 26,65 a 43,25, valores positivos para o componente amarelo. Os maiores

valores do croma b* foram observados nos biofilmes com maior concentração de nanocristais, influenciada pela sua coloração levemente amarelada.

Segundo Akin e Hasirci (1995) em seus trabalhos observaram a mudança da coloração de amarelo para laranja vivo nos primeiros minutos de reação entre o glutaraldeído e a solução de gelatina. Butler et al. (1996) observaram que os filmes à base de quitosana apresentam uma coloração amarelada, que é acentuada à medida que a espessura aumenta. Em outros estudos observaram que os compostos desenvolvidos com maior proporção de isolado protéico de soja apresentaram-se mais opacos, em virtude da presença de partículas insolúveis.

5.2.8 Analise Elementar

Os resultados de análise elementar de carbono e hidrogênio para Quitosana e spi estão listados na (Tabela 8). Com base nas porcentagens obtidas foram calculadas as quantidades de cada elemento por grama de composto e também os valores da razão entre as quantidades de carbono e nitrogênio (C/N).

Os filmes de Quitosana com a concentração de 1% e 2,5% de nanocristais, apresentaram queda nas porcentagens de nitrogênio, bem como também nos teores de carbono em relação da matriz, o que se reflete em um aumento da Razão molar C/N. O aumento da razão molar entre o carbono e nitrogênio confirma a inclusão de novos fragmentos na cadeia polimérica, com conseqüente aumento do número de átomos de carbono, já que a Quitosana contém apenas um átomo de nitrogênio por unidade monomérica. Já com os filmes de SPI não houve alteração considerável na concentração de nitrogênio e carbono, dos filmes reforçados com nanocristais em relação a sua matriz.

Tabela 09- Percentuais de Carbono(C) e Nitrogênio (N), e seus respectivos de mmol e razão molar C/N dos biofilmes de quitosana e SPI.

Filmes	C%	N%	C mmol g⁻¹	N mmol g⁻¹	C/N
SPI Puro	46,05	11,55	38,37	8,25	4,65
SPI 1% CNC	45,08	11,29	37,56	8,06	4,66
SPI 2,5% CNC	46,97	11,76	39,14	8,40	4,65
Quit. Puro	41,38	6,17	34,48	4,40	7,83
Quit. 1% CNC	36,83	5,41	30,69	3,86	7,95

Quit. 2,5% CNC	39,83	5,80	33,19	4,14	8,01
----------------	-------	------	-------	------	------

Fonte: Dados da pesquisa.

Os filmes de quitosana com 1% de CNC apresentaram um comportamento diferentes dentre os outros filmes. Nesses filmes a razão molar entre carbono e nitrogênio é que mais se aproxima do valor apresentado pela matriz, sendo assim apresentando um baixo grau de modificação da superfície.

5.2.9 Análise de Respirometria

Os respirômetros ficaram incubados no período de 40 dias em uma estufa BOD em uma temperatura constante de 25 °C. A Tabela 10 fornece os valores de CO₂ desprendidos dos respirômetros do ensaio e do controle. Para se determinar a quantidade de gás carbônico produzida devido a biodegradação, subtraiu-se o CO₂ gerado no respirômetro controle daquele observado na média do tratamento, obtendo-se os dados de produção acumulada ao longo dos 40 dias.

Tabela 10- Quantidade de CO₂ liberada nos respirômetros.

	Quit. pura (μmol)	Quit. 1% CNC (μmol)	Quit. 2,5% CNC (μmol)	Controle (μmol)	SPI puro (μmol)	SPI 1 % CNC (μmol)	SPI 2,5% CNC (μmol)
26/Mar/18	114,02	115,2	112,46	104,39	127,2	127,72	127,2
30/Mar/18	97,85	97,69	93,73	85,85	126,17	127,72	126,69
03/Abri/18	102,33	99,75	101,3	92,7	126,17	124,63	126,02
07/Abri/18	38,31	36,05	39,5	37,44	75,55	43,77	39,5
11/Abri/18	56,13	58,4	53,25	46,04	63,55	60,1	64,37
15/Abri/18	48,77	51,5	49,55	46,35	53,25	51,5	52,22
19/Abri/18	48,92	52,73	47,89	38,62	56,13	48,1	56,65
23/Abri/18	33,47	36,77	35,22	30,5	36,05	36,92	35,22
29/Abri/18	44,8	43,77	43,77	42,95	45,16	43,77	37,8
03/Mai/18	45,83	46,35	45,32	42,95	41,2	46,35	43,77

Fonte: Dados da pesquisa.

Analisando os percentuais de atividade metabólica, pela liberação de dióxido de carbono, nos filmes com ou sem a incorporação dos nanocompósitos, notou-se que no decorrer do monitoramento independente da concentração de CNC incorporados aos filmes, a

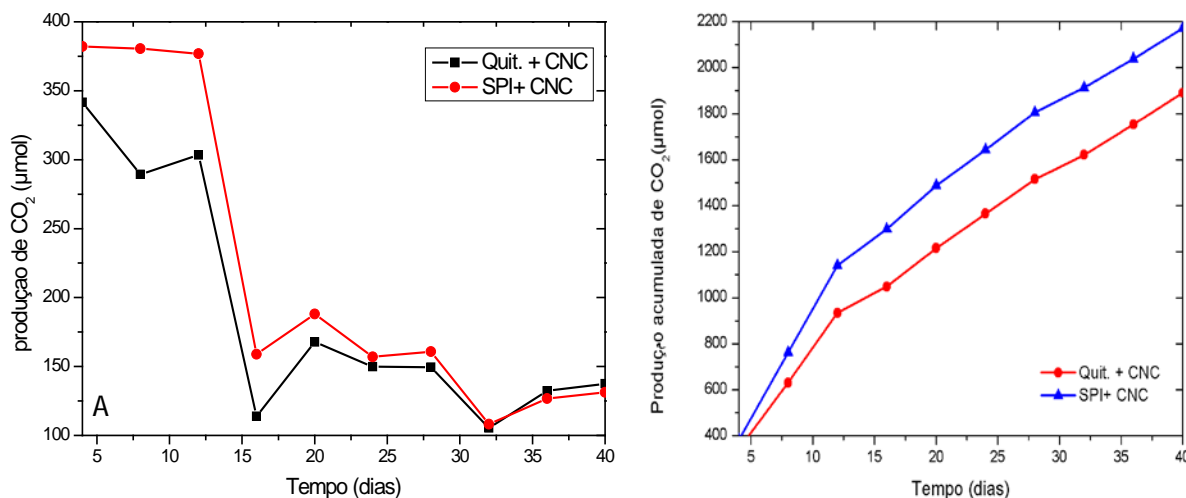
liberação do CO₂ obteve poucas variações entre os filmes de quitosana e os de SPI, estes polímeros são degradados por fungos, que podem secretar enzimas, que catalisam reações de oxidação de polissacarídeos. Já as bactérias podem liberar enzimas para degradar este tipo de macromolécula. Além disso fungos e bactérias pode agir cooperativamente (CHANDRA, 1998).

De acordo com Campagner et al. (2014), os polímeros de amido e SPI apresentam comportamento biodegradável, onde a degradação dos materiais poliméricos ocorre através da ação de organismos vivos, como bactérias e fungos. Já Jayasekara et al. (2005), diz que principal alteração que um polímero degradável sofre é a diminuição na massa molecular em função da degradação dos nanocompósitos originando moléculas menores. Em outro trabalho Condés et al., (2015) constataram que a perda de massa foi semelhante para todos os filmes de amido de milho, adicionados ou não de nanocristais, atingindo valores entre 80 e 90% de biodegradação total após três semanas de exposição, muito parecido com o resultado obtido com os filmes de SPI neste trabalho.

Observou-se que nas primeiras semanas o processo de liberação de CO₂ é menor nos filmes de quitosana em relação dos SPI Figura 17a, uma vez que a espirometria serve para quantificar a atividades de microbianas no solo através da liberação de dióxido de carbono. O fato da liberação de CO₂ ser menor nos filmes de quitosana pode ser explicado, por ser um polímero versátil, e possuir atividade antimicrobiana e não-toxicidade. Essas propriedades antibacterianas inerentes e a capacidade de formação de película de quitosana fazem dela uma escolha ideal para o uso como um material antimicrobiano biodegradável de embalagem que pode ser usado para melhorar a capacidade de armazenamento de alimentos perecíveis (DUTTA et al., 2009).

Tem sido provado de forma convincente que filmes de quitosana apresentam boa atividade antimicrobiana, que pode ajudar a prolongar o prazo de validade dos alimentos. Esta ação é devida a capacidade de ligar-se às moléculas de água, inativar enzimas microbianas e absorver os nutrientes usados pelos micro-organismos, mas não há interferência na degradação dos filmes na natureza (DEVILIEGHRE, VERMEULEN E DEBEVERE, 2004; VILLADIEGO et al., 2005).

Figura 17. (A) Liberação de CO₂ nos filmes de quitosana e SPI.(B)Produção de CO₂ acumulado durante o período de 40 dias.



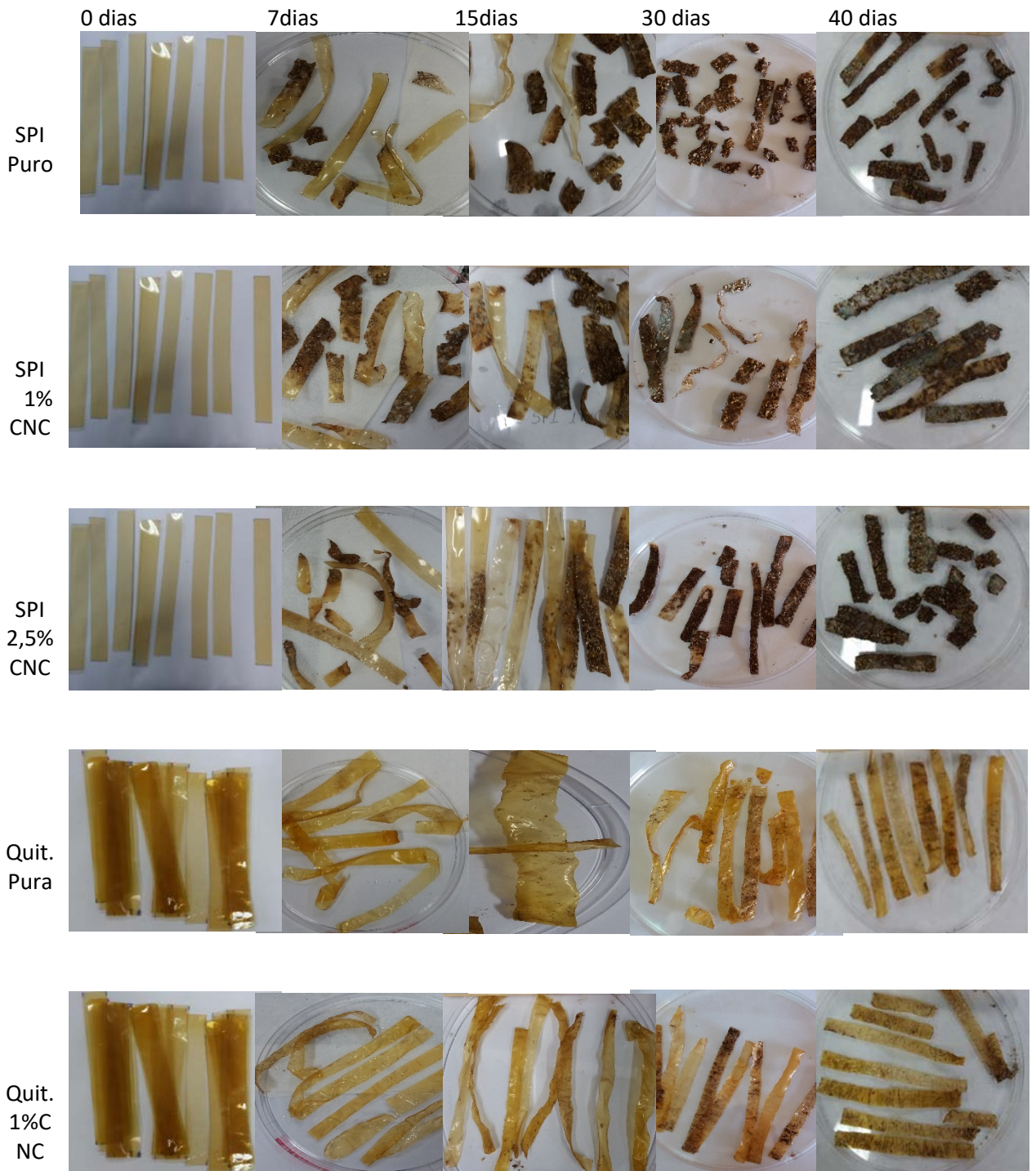
Fonte: Dados da pesquisa.

Na figura 17B é apresentada a produção média acumulada efetivo de CO₂ nos respirômetro que receberam quitosana e SPI ambos reforçados com nanocristais, para tanto, foi descontada a produção nos respirômetro no controle. É observado que o pico de liberação do gás fica no intervalo de 15 dias, sendo liberado aproximadamente 0,29g de CO₂ para os filmes de quitosana e 0,23g para os filmes de SPI, durante todo o experimento.

5.2.10 Biodegradabilidade do biofilme

Em solo com umidade de 33,33%, pH de 5,98 e armazenados em temperatura de 25°C± 2°C, sendo verificados que todos os tratamentos, nos intervalos de 4 dias, apresentaram indícios de biodegradação visível após 3 semanas. Os tratamentos de quitosana (Puro; 1% CNC; 2,5% CNC) apresentaram tempos de degradação total superior 40 dias já os filmes de SPI (Puro; 1% CNC; 2,5% CNC) apresentaram nos tempos de 7 à 30 dias, maior pontos de degradação (Figura 17). Este aspecto pode estar relacionado à maior concentração de celulose bacteriana nestes tratamentos, pois se trata de um polímero formado por moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas formando cadeias lineares não-ramificadas longas (Raven et al., 2001), com elevada capacidade de retenção e absorção de água (Czaja et al., 2006), favorecendo a biodegradabilidade pelos micro-organismos do solo.

Figura 18- Evolução da biodegradabilidade de biofilmes de quitosana e SPI com diferentes concentrações nanocristais de celulose.



Quit.
2,5%
CNC



Fonte: Dados da pesquisa

Autores como Pellicano, Pachekoski e Agnelli (2009) obteve PHBV/Ecoflex® (70/30) escuros, frágeis, com manchas escuras na superfície, como indicação de degradação, para filmes produzidos com 30% de amido apresentaram degradação total a partir do 60º dia, a presença do amido aumenta a velocidade de biodegradação do composto.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados encontrados no estudo confirmam que os nanocristais de celulose, quitosana e a Proteína de soja isolada se apresentam como materiais promissores para o desenvolvimento de compósitos biodegradáveis a serem aplicados na indústria de alimentos na forma de filmes e coberturas para a proteção dos alimentos. A obtenção dos nanocristais de celulose da palha de milha por hidrólise ácida não se mostrou vantajosa por apresentar baixo rendimento em comparação a outros substratos, mas a vantagem deste processo é que nanocristais que apresentam grande potencial para serem utilizados como reforço de matrizes poliméricas biodegradáveis, devido ao seu tamanho nanométrico e alto grau de cristalinidade.

A aplicação dessas nanopartículas nos filmes plastificados com glicerol resultou na obtenção de um material homogêneo com características mecânicas, de barreira e térmicas apropriadas e com o diferencial de serem biodegradáveis. Verificou-se que a concentração de nanocelulose foi a responsável por alterar significativamente as propriedades mecânicas. As nanocargas foram responsáveis por aumentar o módulo de *Young* e a tração máxima, sendo estes resultados consistentes com a literatura.

Na análise de PVA os filmes de SPI não tiveram bom rendimento, uma vez que a adição de nanocristais fez com que a espessura dos filmes aumentasse facilitando assim permeabilidades do vapor sem falar da característica hidrofílica dos filmes proteicos. Já os filmes de quitosana apresentaram espessuras lineares e um bom rendimento nos teste e permeabilidades a vapor de água. Nos testes de biodegradação observou que tanto a quitosana como os filmes a base de proteína isolada de soja, tiveram máxima degradação nas 3

primeiras semanas do estudo e que a adição de nanocristais não interferiu no processo de degradação dos microrganismos presentes no solo.

Portanto a adição de nanocristais à estruturas poliméricas biodegradáveis se torna estratégia para aumentar as propriedades físicas-químicas dos mesmos, que serão utilizados como embalagens para a indústria de alimentos, mas se faz necessários mais estudos sobre essa aplicação, para a determinação do comportamento dessas possíveis embalagens em contato direto com os alimentos, quais microrganismos degradarão esta embalagem na natureza e quais compostos serão liberados por eles na natureza.

7. CONCLUSÃO

O emprego de nanocristais para o reforço de polímeros naturais como quitosana e proteína de soja, é uma forma eficiente de melhorar as propriedades físico-químicas destes materiais, uma vez que se faz necessária investimentos em novas tecnologias para diminuir o impacto ambiental gerado pelo uso de polímeros sintéticos, pois os polímeros biodegradáveis sofrem mais facilmente a ação de microrganismos, por conterem funções orgânicas em suas cadeias alifáticas: carbonilas, hidroxilas, ésteres, hidroxiácidos, mais suscetíveis à ação enzimática,

7. REFERÊNCIAS

ABDELMOULEH, Makki et al. Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: Effect of the fiber treatment on the mechanical performances of cellulose-thermoset composites. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 98, n. 3, p.974-984, 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.22133>.

ABRE- Associação brasileira de embalagens. Disponível em < <http://www.abre.org.br/> >. Acesso em 20 out. 2017.

AKIN, H; HASIRCI, N. Preparation and characterization of crosslinked gelatin microspheres. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 58, p. 95-100, 1995.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 14283: **Resíduos em solos:determinação da biodegradação pelométodo respirométrico**. Rio de Janeiro. 1999

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D882-12**: standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken, 2012. 12 p.

ANDRADE, Sânia M. B. de et al. The Use of Exoskeletons of Shrimp (*Litopenaeus vanammei*) and Crab (*Ucides cordatus*) for the Extraction of Chitosan and Production of Nanomembrane. **Materials Sciences And Applications**, [s.l.], v. 03, n. 07, p.495-508, 2012. Scientific Research Publishing, Inc., <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2012.37070>.

AL-SALEM, S.m.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J.. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. **Progress In Energy And Combustion Science**, [s.l.], v. 36, n. 1, p.103-129, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2009.09.001>.

ASSIS, Odilio B. G.; DA, Silva Valmir L.. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. **Polímeros**, [s.l.], v. 13, n. 4, p.223-228, dez. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282003000400006>.

Associação Brasileira de Normas e Técnicas (ABNT) NBR 14283: Resíduos em solos: determinação da biodegradação pelo método respirométrico. Rio de Janeiro. 1999

ASTM, American Society for Testing and Material, 1995. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM E 96, West Conshohocken.

BARDI, M.a.g.; ROSA, D.s.. AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO EM SOLO SIMULADO DE POLI (ϵ -CAPROLACTONA), ACETATO DE CELULOSE E SUAS BLENDS. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Itatiba, v. 26, n. 1, p.43-47, 20 mar. 2007. Disponível em: <www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/download/15/11>. Acesso em: 18 set. 2016.

BARRETO, Pedro Luiz Manique. **Propriedades Físico-Químicas de Soluções Formadoras e de Filmes de Caseinato de Sódio Plastificados com Sorbitol**. 2003. 114 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Florianópolis, 2003. Cap. 4. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/85484/204411.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 17 nov. 2018.

BRASILIA. Thomé Luiz Freire Guth. Companhia Nacional de Abastecimento. **Boletim Logístico**. 2018. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/boletim-logistico>>. Acesso em: 20 jan. 2019.

Bartha, R. e Pramer. “Features of a flask and Method for Measuring the Persistence and Biological effects of Pesticides in Soil”. *Soil Science*. 100 (1). 68 – 70. 1965.

BARROS, Raimundo Mesquita; BRANCIFORTI, Marcia Cristina. Correlação entre orientação molecular, cristalinidade e permeabilidade de filmes biaxialmente orientados de polietileno linear de baixa densidade. **Matéria (rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 23, n. 1, p.1-12, 5 mar. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0290>.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 6, n. 2, p.127-139, 31 set. 2011. Mensal. Disponível em: <www.dema.ufcg.edu.br/revista>. Acesso em: 17 set. 2016.

BUTLER, B.L.; VERGANO, P. J.; TESTIN, R. F.; BUNN, J.M. WILES, J. L. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science*, v. 61, n. 5, p. 953-958, 1996.

CHANDRA, R. Biodegradable polymers. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 23, n. 7, p.1273-1335, nov. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0079-6700\(97\)00039-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0079-6700(97)00039-7).

Camargo, J.A.; Pereira, N.; Cabello, P.R. et al. / Viabilidade da aplicação do método respirométrico de Bartha. **Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal**, v. 6, n. 2, p. 264-271, mai/ago 2009.

Campagner, M. R.; Moris, V. A. da S.; Pitombo, L. M.; Carmo, J. B.; Paiva, J. M. F. (2014). Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos: preparação, propriedades e avaliação da biodegradação. *Polímeros*, 24 (6), 740-751.

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem . Disponível em <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em 17 de set. 2017.

Condés, M. C., Añón, M. C., Mauri, A. N., & Dufresne, A. (2015). Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals. *Food Hydrocolloids*, 47, 146–157.

GONTARD, Nathalie; GUILBERT, StÉphane; CUQ, Jean-louis. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. **Journal Of Food Science**, [s.l.], v. 58, n. 1, p.206-211, jan. 1993. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb03246.x>.

COUPLAND, John N et al. Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 43, n. 1, p.25-30, jan. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0260-8774\(99\)00129-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0260-8774(99)00129-6).

CUNHA, H.V.F. **A diferença entre Atividade de Água (Aw) e o Teor de Umidade nos alimentos**. 2016. Disponível em: <<https://foodsafetybrazil.org/diferenca-entre-atividade-de-agua-aw-e-o-teor-de-umidade-nos-alimentos/>>. Acesso em: 30 maio 2018.

Craveiro AA, Craveiro AC, Queiroz DC “Quitosana: A fibra do futuro”. Editora Universitária, 1998.

CZAJA, Sara J. et al. Factors predicting the use of technology: Findings from the center for research and education on aging and technology enhancement (create).. **Psychology And Aging**, [s.l.], v. 21, n. 2, p.333-352, 2006. American Psychological Association (APA). <http://dx.doi.org/10.1037/0882-7974.21.2.333>.

Daniel, M. C., & Astruc, D. (2004), "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology." *Chemical reviews*, v. 104, n. 1, pp. 293-346.

DEVLIEGHERE, F.; VERMEULEN A.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. *Food Microbiology* v. 21, p. 703–714, 2004.

DUFRESNE, Alain. **Nanocellulose::** From Nature to High Performance Tailored Materials. 2. ed. France: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017. 650 p.

DUTTA, P.K.; SHIPRA TRIPATHI; MEHROTRA, G.K, JOYDEEP DUTTA. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry* v.114, p.1173–1182, 2009.

EMBRAPA. Embrapa Soja. **Soja em números (safra 2017/2018)**, 2017. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>. Acesso em: 01 junho 2018.

EVANGELISTA, Thamasia Fernanda de Sá et al. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEC DE QUITOSANA FUNCIONALIZADOS COM β -CD E CARRAGENA COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE LIBERAÇÃO DE FÁRMACOS. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE LATINO AMERICANA DE BIOMATERIAIS, ORGÃOS ARTIFICIAIS E ENGENHARIA DE TECIDOS - SLABO, 14°. , 2017, Maresias - SP. 5ª Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais - OBI... Maresias - SP: [s.n.], 2017. p. 617-626. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/obi2017/anais/PDF/02-215.pdf>>. Acesso em: 31 dez. 2018.

FAMÁ, Lucía; GOYANES, Silvia; GERSCHENSON, Lía. Influence of storage time at room temperature on the physicochemical properties of cassava starch films. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 70, n. 3, p.265-273, out. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.04.003>.

FARIAS, Mônica Guimarães et al. O E F E I T O D A P E R M E A B I L I D A D E A O V A P O R D E Á G U A, A T I V I D A D E D E Á G U A, M O L H A B I L I D A D E E S O L U B I L I D A D E E M Á G U A E M F I L M E S D E A M I D O E P O L P A D E A C E R O L A. In: VI WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 6., 2012, Fortaleza. **Rede agronano**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012. v. 6, p. 135 - 137.

FEIPLASTIC, FEIRA INTERNACIONAL DO PLASTICO, 30., 2019, São Paulo. **Perfil 2017: FEIPLASTIC**. São Paulo: Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico, 2017. 45 p. Disponível em: <<http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2017.pdf>>. Acesso em: 07 nov. 2018.

FELDMAN, D.. Wood—chemistry, ultrastructure, reactions, by D. Fengel and G. Wegener, Walter de Gruyter, Berlin and New York, 1984, 613 pp. Price: 245 DM. **Journal Of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, [s.l.], v. 23, n. 11, p.601-602, nov. 1985. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1985.130231112>.

FREITAS, Daniela de Grandi Castro et al. Reducing fat uptake in cassava product during deep-fat frying. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 94, n. 3-4, p.390-394, out. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.04.005>.

FLAUZINO NETO, Wilson Pires. **Extração de nanocristais de celulose a partir de casa de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósito poliméricos utilizando Carboximetilcelulose como matriz**. 2012. 55 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação e Química, Departamento de Química, Universidades Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012. Cap. 1.

Garcia, M. A., Pinotti, A., & Zaritzky, N. (2006). Physicochemical, water vapor barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films. *Starch*, 58(9), 453-463. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200500484>.

GIACOMELLI, Vanessa Schmidt. **MORFOLOGIA, PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE FILMES DE PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA / DODECILSULFATO DE SÓDIO / POLICAPROLACTONA-TRIOL**. 2005. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Químia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Cap. 1. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/101718>>. Acesso em: 12 out. 2018.

GONÇALVES, Suely Patrícia Costa. **BIODEGRADAÇÃO DE FILMES DE PHBV, PCL, PP E BLENDS PELA AÇÃO DE MICRORGANISMOS DE SOLO**. 2009. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciências Biológicas, Microbiologia Aplicada, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2009. Cap. 1.

GUIMARÃES, Leonardo Durval Duarte; ALBUQUERQUE, Elaine Cristina Barbosa da Silva. Embalagens plásticas num contexto maior. Anais eletrônicos... III SENEPT Seminário Nacional de Educação Profissional e Tecnológica. Belo Horizonte, MG. 2010. Disponível em: <http://www.senept.cefetmg.br/galerias/Anais_2010/Artigos/GT1/EMBALAGENS_PLASTI CAS.pdf>. Acesso em: 05 out 2017.

GUERRERO, P. et al. Characterization of soy protein-based films prepared with acids and oils by compression. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 107, n. 1, p.41-49, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.06.003>.

HOLANDA, Adriana Lima de. Membranas de quitosana para uso em sistema de liberação controlada de insulina: síntese e caracterização. 2011. 114f. (Tese de Doutorado em Engenharia de Processos), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande - Paraíba - Brasil, 2011.

HOLTZ, G. P. **Dinâmica da decomposição da palhada e da distribuição do carbono, nitrogênio e fósforo numa rotação de culturas sob plantio direto na região de Carambeí.**

1995. 129 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)–Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1995.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I. H.; BOWATER, I.; LONERGAN, G.; CHISTIE, G. (2005). Biodegradability of a Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation. *Journal Polymers Environment*, 13 (3), 231-251.

Jones, Loretta; Atkins, Peter Princípios de Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente - 3^a Ed-Porto Alegre:Bookman, 2006.

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

KARLIN, Samuel; ZHU, Zhan-yang. Characterizations of diverse residue clusters in protein three-dimensional structures: Characterizations of diverse residue clusters in protein three-dimensional structures. *Proc. Natl. Acad. Sci., Stanford*, v. 93, n. 1, p.8344-8349, 1 ago. 1996.

Mensal. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/b846/64526ffe8af51106fb88c1d07afb3f6c8fc8.pdf>>.

Acesso em: 10 out. 2018.

KHOR, Eugene. Chitin. **Fulfilling A Biomaterials Promise**, [s.l.], p.1-148, 2001. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-080-44018-7.x5000-3>.

KHUTORYANSKIY, Vitaliy V et al. Morphological and thermal characterization of interpolymer complexes and blends based on poly(acrylic acid) and hydroxypropylcellulose. **Polymer International**, [s.l.], v. 53, n. 3, p.307-311, 4 fev. 2004. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1408>.

KOOPMANS, A.; KOPPEJAN, J. Agricultural and forest residues: generation, utilization and availability. In: REGIONAL CONSULTATION ON MODERN APPLICATIONS OF BIOMASS ENERGY, Malasia: FAO: Kuala Lumpur, 1997. 23 p. Disponível em: <http://wgbis.ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/RWEDP/acrobat/p_residues.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2019.

KUMAR, Rakesh et al. Adhesives and plastics based on soy protein products. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.155-172, nov. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0926-6690\(02\)00007-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0926-6690(02)00007-9).

LABUZA, T. P.; TANNEMBAUM, S. R.; KAREL, M. Water content and stability of low moisture and intermediate-moisture foods. *Food Technology*. p .543-550, 1970.

Leão, A. L.; Tan, I. H.; Caraschi, J. C. – "*Curaua Fiber – A Tropical Natural Fiber from Amazons Potential and Applications in Composites*", in: International Conference on Advanced Composites, Hurghada-Egypt, 15-8 dez. (1998)

Lima Júnior, Reginaldo Gomes de, Glória Maria Vinhas, Rosa Maria Souto-Maior, Andreлина Maria Pinheiro Santos, Edval José Pinheiro Santos, e Yêda Medeiros Bastos de Almeida. "Desenvolvimento e caracterização de filmes à base de Poli(3-hidroxibutirato) aditivado com ZnOnano". *Brazilian Journal of Food Technology* 19, n° 0 (2016). <https://doi.org/10.1590/1981-6723.8215>.

LIMA, P. G. et al. AVALIAÇÃO DE UM ATERRO SANITÁRIO POR MEIO DO ÍNDICE DE QUALIDADE DE RESÍDUOS SÓLIDOS / EVALUATION OF SOLID WASTE IN A LANDFILL BY MEANS OF THE QUALITY INDEX. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, [s.l.], v. 11, n. 1, p.88-106, 27 mar. 2017. Universidade Estadual Paulista - Campus de Tupa. <http://dx.doi.org/10.18011/bioeng2017v11n1p88-106>.

LODHA, Preeti; NETRAVALI, Anil N.. Thermal and mechanical properties of environment-friendly 'green' plastics from stearic acid modified-soy protein isolate. *Industrial Crops And Products*, [s.l.], v. 21, n. 1, p.49-64, jan. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2003.12.006>.

LUZ, Ezequias da et al. Using Geographical Information System for identifying potential areas to sanitary landfill deployment consortium. **Ambiência**, [s.l.], v. 13, n. 2, p.452-469, 2017. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/ambiencia.2017.02.13>.

MACHADO, Bruna A. S. et al. OBTAINING NANOCELLULOSE FROM GREEN COCONUT FIBERS AND INCORPORATION IN BIODEGRADABLE FILMS OF

STARCH PLASTICIZED WITH GLYCEROL. **Química Nova**, [s.l.], p.1275-1285, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140220>.

MACHADO, C. X. *Tomate – o papel do licopeno na proteção antioxidante*. Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005

Madaleno, Emerson; Rosa, Derval dos S.; Zawadzki, Sonia F.; Pedrozo, Tiago H.; Ramos, Luiz P. Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, núm. 4, 2009, pp. 263-270 Associação Brasileira de Polímeros

MALI, S.; GROSSMAN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MERTINO, M. N. & ZARITZKY, N. E. - Carbohydr. Polym., **50**, p.379 (2002).

MARIANO-TORRES, Jaime Alfredo; LÓPEZ-MARURE, Arturo; DOMIGUEZ-SÁNCHEZ, Miguel Ángel. Synthesis and characterization of polymers based on citric acid and glycerol: Its application in non-biodegradable polymers. **Dyna**, [s.l.], v. 82, n. 190, p.53-59, 11 maio 2015. Universidad Nacional de Colombia. <http://dx.doi.org/10.15446/dyna.v82n190.42718>.

MARTELLI, Sílvia Maria. **Environmentally Compatible Polymeric Blends and Composites Based on Oxo-Biodegradable Polyethylene**. 2008. 233 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ph.d. In Biomaterials - Xx Cycle, Department Of Chemistry And Industrial Chemistry, University Of Pisa, Pisa, 2008.

MARTINS, Joana T. et al. Synergistic effects between κ -carrageenan and locust bean gum on physicochemical properties of edible films made thereof. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 29, n. 2, p.280-289, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.03.004>.

MAURI, Adriana N; AÑÓN, María C. Effect of solution pH on solubility and some structural properties of soybean protein isolate films. **Journal Of The Science Of Food And Agriculture**, [s.l.], v. 86, n. 7, p.1064-1072, 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.2457>

MOON, Robert J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 40, n. 7, p.3941-3994, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0cs00108b>.

MONTEIRO, J. H. P. et al. Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos. Secretaria Especial do Desenvolvimento Urbano da Presidência da República. Rio de Janeiro: IBAM, 2001;

MORENO, Marta María; MORENO, Carmen; TARQUIS, Ana María. Mulch materials in processing tomato: a multivariate approach. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 70, n. 4, p.1-5, 30 jan. 2013. Mensal. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-90162013000400005>.

Acesso em: 30 set. 2016.

MUZZARELLI, Riccardo A.a.. Chitin and its derivatives: New trends of applied research. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 3, n. 1, p.53-75, jan. 1983. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0144-8617\(83\)90012-7](http://dx.doi.org/10.1016/0144-8617(83)90012-7).

NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO. G. Caracterização da biomassa vegetal. In: BARRETO, E. J. F.(Coord.). **Combustão e gaseificação da biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia**. Brasília, DF: Ministério de Minas e Energia, 2008.

OJEDA, Telmo Francisco Manfron. **Biodegradabilidade de Materiais Polimeros**. 2008. 113 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Cap. 5.

OKAMOTO, Yoshiharu et al. Evaluation of Chitin and Chitosan on Open Wound Healing in Dogs. **The Journal Of Veterinary Medical Science**, [s.l.], v. 57, n. 5, p.851-854, 1995. Japanese Society of Veterinary Science. <http://dx.doi.org/10.1292/jvms.57.851>.

OLIVEIRA JUNIOR, Raimundo Cosme de et al. Quantificação de restos culturais e concentração de nutrientes na cultura do milho no Município de Belterra/PA. In: XXV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., 2015, Santarém. **403**. Santarém: Embrapa, 2015. v. 1, p. 1 - 5. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/135052/1/403.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2019.

Paiva, G. M. S., Borges, F. M., Batista, N. C., Lima, S. G. e Matos, J. M. E. Síntese de poliuretana obtida do óleo de mamona (*ricinus communis*) na ausência de solventes. 62º Congresso brasileiro para o progresso da ciência. Natal, p. 1, 2010.

PELLICANO, Marília; PACHEKOSKI, Wagner; AGNELLI, José A. M.. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex®. **Polímeros**, [s.l.], v. 19, n. 3, p.212-217, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282009000300009>.

PENG, J., GAO, W., GUPTA, B. K., LIU, Z., ROMERO-ABURTO, R., GE, L.,; SONG, L., ALEMANY, L. B. Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers. **Nano Letters**, v. 12, p. 844 - 849, 2012

PEREIRA, Fabiano Vargas et al. BIO-BASED NANOCOMPOSITES OBTAINED BY INCORPORATION OF CELLULOSE NANOCRYSTALS INTO BIODEGRADABLE POLYMERS THROUGH CASTING, LAYER-BY-LAYER OR ELECTROSPINNING METHODS. **Química Nova**, [s.l.], p.1209-1219, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140141>.

PILLAI, C.k.s.; PAUL, Willi; SHARMA, Chandra P.. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 34, n. 7, p.641-678, jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001>.

Raven PH, Evert RF, Eichhorn SE 2001. A composição molecular das células vegetais. In: Raven P.H.; Evert R. F. and Eichhorn S.E. (orgs). *Biologia Vegetal*. 6ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p. 17-39.

REDIN, M. Composição bioquímica e decomposição da parte aérea e raízes de culturas comerciais e de plantas de cobertura do solo. Dissertação (Mestrado). Santa Maria, 2010

RINAUDC, M.; PAVLOV, G.; DESBRIÈRES, J.. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. **Polymer**, [s.l.], v. 40, n. 25, p.7029-7032, dez. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861\(99\)00056-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861(99)00056-7).

RINAUDC, M.; PAVLOV, G.; DESBRIÈRES, J.. Solubilization of Chitosan in Strong Acid Medium. **International Journal Of Polymer Analysis And Characterization**, [s.l.], v. 5, n. 3, p.267-276, jun. 1999. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10236669908009742>.

Rocha I. P.; J. Rodrigues and L. A. Amorim, “Carcinicultura brasileira em 2003,” Revista da Associação Brasileira de Criadores de Camarão-30, 2004.

ROCHA, Geisa Oliveira et al. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, [s.l.], v. 24, n. 5, p.587-595, 22 set. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1355>.

RODRIGUES, Rosane da Silva; GOZZO, Ângela Maria; MORETTI, Roberto Hermínio. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE EXTRATOS DE GRÃOS, FARINHA INTEGRAL E ISOLADO PROTÉICO DE SOJA. **B.ceppa**, Curitiba, v. 21, n. 2, p.367-378, 02 dez. 2013. Semestral. Disponível em: <<https://revistas.ufpr.br/alimentos/article/viewFile/1171/972>>. Acesso em: 03 jun. 2018.

ROSA, D.S.; HANG-CHUI, Q. S.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J.A.M. 2002.Avaliação da Biodegradação de Poli-(Hidroxibutirato), Poli(Hidroxibutirato-covalerato)e Poli-(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros**. 12(4): 311-317. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/po/v12n4/a15v12n4.pdf> acessado 17/09/2016

ROSA, D. S. E. A. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2007.

SAHU, S., BEHERA, B., MAITIB, T., MOHAPATRA, S. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. **Chemical Communications**, v. 48, n. 70, p. 8835-8837, 2012.

SALAZAR, Rodrigo Fernando dos Santos; SILVA, Maria Lúcia Caetano Pinto da. Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, São Paulo. **ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DA PALHA DE MILHO PARA POSTERIOR UTILIZAÇÃO COMO SUPORTE NA PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS**. Lorena: Researchgate, 2005. v. 6, p. 1 - 6. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/235645089>>. Acesso em: 26 out. 2018

SAMIR, My Ahmed Said Azizi; ALLOIN, Fannie; DUFRESNE, Alain. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 6, n. 2, p.612-626, mar. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bm0493685>.

SANTOS, P. S. **Tecnologia das argilas: fundamentos**. 2. Ed., São Paulo: Edgard Blucher, v. 1, p. 3-5, 1989.

SÃO PAULO. Secretaria do meio Ambiente. Resíduos Sólidos: Cadernos de Educação Ambiental. São Paulo: SMA, 2013.

SAKATA, Y.; SHIRAIISHI, S.; OTSUKA, M. A novel white film for pharmaceutical coating formed by interaction of calcium lactate pentahydrate with hydroxypropyl methylcellulose, **International Journal of Pharmaceutics**, v. 317 p. 20–126, 2006.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. *Revista Química Nova*, Campinas, vol.29, n. 1, p. 124-128, ago. 2006.

SCHMIDT, V.; GIACOMELLI, C.; SOLDI, V. Thermal stability of films formed by soyprotein isolate-sodium dodecyl sulfate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n.1, p. 25-31, 2005.

SOUZA, Debora Rosa da Silva. **Preparação e caracterização de pontos de carbono e material carbonoso nanoestruturado a partir da celulose e nanocristais de celulose**. 2017. 169 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-ARJUMH/tese_debora.pdf?sequence=1>. Acesso em: 02 jan. 2019

SCUDERO-CASTEJÓN, L., Moreno Grau J.M., Biodegradabilidad y toxicidad de materiales plásticos, aplicación de las normas UNE-EN ISO 14852 y 11348-3, Bs. Tesis, Departamento de Ingeniería Industrial, Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, Colombia, 2011. E.

SILVANA DE FARIAS, Silvana et al. BIOPOLÍMEROS: UMA ALTERNATIVA PARA PROMOÇÃO DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. REVISTA GEONORTE, [S.l.], v. 7, n. 26, p. 61 - 77, set. 2016. ISSN 2237-1419. Disponível em: <<http://www.periodicos.ufam.edu.br/revista-geonorte/article/view/2759>>. Acesso em: 04 out. 2018.

Spin-Neto R, Pavone C, Freitas RM, Marcantonio RAC, Marcantonio-Jr E. Chitosan based biomaterials with medical and dental application: literature review. Rev Odontol UNESP. 2008;37(2):155-161.

SUH, J.-k Francis; MATTHEW, Howard W.t. Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review. **Biomaterials**, [s.l.], v. 21, n. 24, p.2589-2598, dez. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612\(00\)00126-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00126-5).

TAIPINA, Márcia de Oliveira. **NANOCRISTAIS DE CELULOSE: OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE**. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Unicamp, Campinas, 2012.

TAIZ, Linclon et al. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2017. 731 p.

TEIXEIRA, Genisson B. et al. SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO BASEADO EM QUITOSANA TIOLADA E NANOPARTÍCULAS DE OURO. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE LATINO AMERICANA DE BIOMATERIAIS, ORGÃOS ARTIFICIAIS E ENGENHARIA DE TECIDOS - SLABO, 14^{o.}, 2017, Maresias - SP. 5^a Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais - OBI... Maresias - SP: [s.n.], 2017. p. 555-564. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/obi2017/anais/PDF/02-192.pdf>>. Acesso em: 31 dez. 2018.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B; Química Orgânica. 8^a ed. Tradução de Robson Mendes Matos. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 1 vol

TIYABOONCHAI, Waree. Chitosan Nanoparticles : A Promising System for Drug Delivery. **Naresuan University Journal**. Thailand, p. 51-66. 9 set. 2003. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=D34DD332D4CC31A9FF1C4027C8FDA5C2?doi=10.1.1.460.1550&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em: 18 out. 2018.

Valt, Renata Bachmann Guimarães. **Ciclo de vida das embalagens para bebidas no Brasil**. Brasília: Thesaurus, 2007

VARGAS, Luiz Felipe Praça. “PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS BIOATIVOS CONTENDO PRATA E TRICLOSAN”, 2016. Acessa em 31/12/2018: <https://posgraduacao.ufms.br/portal/trabalho-arquivos/download/2413>.

VILLADIEGO, A.M.D.; SOARES, N.F.F.; ANDRADE, N.J.; PUSCHMANN, R.; MINIM, R.P.V.; CRUZ, R. Filmes e Revestimento Comestíveis na Conservação de Produtos Alimentícios. Revista Ceres, v. 52, p 221-244, 2005.

VOET, Donald; VOET, Judith G; PRATT, Charlotte W. Fundamentos de bioquímica. Porto Alegre, RS: Artmed, 2006. 931p.

VOET, Donald; PRATT, Charlotte W; VOET, Judith G. Fundamentos de bioquímica: a vida em nível molecular. 4. ed. Porto Alegre, RS: Artmed, 2014. 1167p.

WORLD BANK, 2009, What a Waste: Solid Waste Management in Asia, Report of the Urban Development Sector Unit, Washington, 1999. Disponível em: <http://www.worldbank.org/urban/solid_wm/erm/CWG%20folder/uwp1.pdf> Acesso em 12 de janeiro de 2012.

ZACCARON, Cláudia Menegaz. **BLENDAS DE HIDROXIPROPILMETILCELULOSE/POLI(1-VINILPIRROLIDONA-CO-ACETATO DE VINILA) OU ALGINATO DE SÓDIO: MISCIBILIDADE, PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTABILIDADE TÉRMICA.** 2005. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-graduação em Química, Químia, Florianópolis, Florianópolis, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/102335/221572.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 25 nov. 2018.