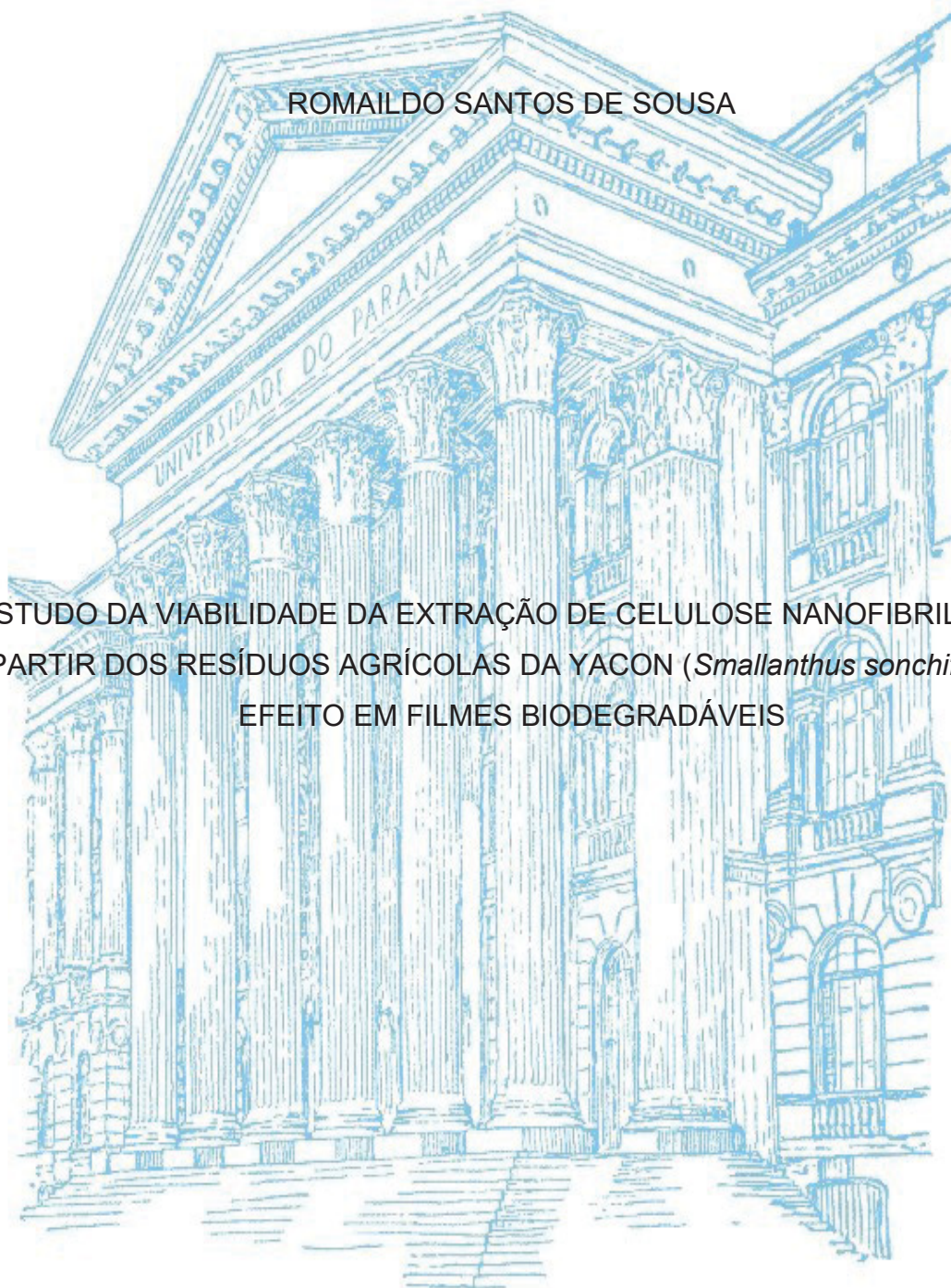


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ROMILDO SANTOS DE SOUSA

ESTUDO DA VIABILIDADE DA EXTRAÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA A
PARTIR DOS RESÍDUOS AGRÍCOLAS DA YACON (*Smallanthus sonchifolius*):
EFEITO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS



CURITIBA

2021

ROMAILDO SANTOS DE SOUSA

ESTUDO DA VIABILIDADE DA EXTRAÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA A
PARTIR DOS RESÍDUOS AGRÍCOLAS DA YACON (*Smallanthus sonchifolius*):
EFEITO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Lucia Masson

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S725e

Sousa, Romildo Santos de

Estudo da viabilidade da extração de celulose nanofibrilada a partir dos resíduos agrícolas da Yacon (*Smallanthus Sonchifolius*) : feito em filmes biodegradáveis [recurso eletrônico] / Romildo Santos de Sousa. – Curitiba, 2021.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2021.

Orientador: Maria Lucia Masson

1. Yacon. 2. Nanotecnologia. 3. Quitosana. 4. Nanocelulose. 5. Carboximetilcelulose. I. Universidade Federal do Paraná. II. Masson, Maria Lucia. III. Título.

CDD: 664.022

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS - 40001016019P6

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ROMILDO SANTOS DE SOUSA** intitulada: **Estudo da viabilidade da extração de celulose nanofibrilada a partir dos resíduos agrícolas da yacon (*Smallanthus sonchifolius*): efeito em filmes biodegradáveis.**, sob orientação da Profa. Dra. MARIA LUCIA MASSON, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 16 de Novembro de 2021.

Assinatura Eletrônica
23/12/2021 13:32:09.0
MARIA LUCIA MASSON
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
24/01/2022 12:17:56.0
TALITA SZLAPAK FRANCO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
22/12/2021 10:45:09.0
EDNA REGINA AMANTE
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

Assinatura Eletrônica
22/12/2021 10:11:28.0
VITOR RENAN DA SILVA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
07/02/2022 10:44:31.0
GLÊNARA APARECIDA DE SOUZA MARTINS
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS)

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus familiares pelo apoio.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR), por meio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEAL), pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por conceder apoio financeiro por meio da bolsa de estudo.

À professora Dra. Maria Masson pela orientação, incentivo, paciência e apoio, e aos demais professores do Curso pelos ensinamentos durante a minha permanência no PPGEAL/UFPR.

Aos Membros das Bancas dos Exames de Qualificação I e II e da Defesa pelas contribuições que, sem dúvidas, foram de grande ajuda para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus professores da Graduação e do Mestrado, em particular à Dra. Valéria Momenté e à Dra. Edna Amante, que me incentivaram a realizar o Curso de Doutorado na UFPR.

Aos professores Dr. Umberto Klock, Dr. Alan de Andrade e Dra. Graciela de Muniz, do Laboratório de Polpa e Papel/Química da Madeira do Departamento de Engenharia Florestal da UFPR, assim como aos pesquisadores de iniciação científica Evandro e João e aos de pós-graduação Dr. Eraldo, Dra. Marina, Dr. Nelson e Dra. Talita por contribuírem na primeira etapa deste trabalho.

Aos técnicos responsáveis pelo Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho do Departamento de Química, Laboratório de Difração e Espalhamento de Raios X do Departamento de Física, Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR e aos demais pesquisadores dos laboratórios do Departamento de Engenharia Química da UFPR: Central Analítica Multiusuária das Usinas Piloto (CAMUP), Laboratório de Engenharia e Processos (LABEP), Laboratório de Engenharia Bioquímica e de Biotecnologia (ENGEBIO), Laboratório de Reologia e Emulsões (EMULTEC) e Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS); dos quais utilizei de forma pontual ou necessitei de algum equipamento, vidraria ou reagente químico, de grande importância para a parte experimental deste trabalho.

Ao técnico responsável pelo Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LABTECAL), Dr. Wanderlei do Amaral, principalmente pela ajuda na colheita dos caules da planta, bem como aos demais pesquisadores do LABTECAL pelas eventuais contribuições.

Aos colegas de Curso, em especial à Dra. Aline Argenta, à Dra. Andressa da Silva, à M.a Grazielle Oliveira, à M.a Josimária Costa, à M.a Luana Paludo, ao M.e Klayton Alves, ao Dr. Lucas Carvalho, ao M.e Lucas Ribeiro, à M.a Mariana Martins e à M.a Rayssa Simoni, pela ajuda e contribuições e, sobretudo, pela companhia e pelos momentos de descontração durante o Doutorado.

À galera do Tocantins, em particular ao M.e Thiago Novais, à M.a Francine Batista, à M.a Catiara Pereira, às Eng.^{as} de alimentos Shisdeane Oliveira e Thaís Morais, pelo apoio em vários momentos durante este período.

Aos meus colegas do Clube de Vôlei da UFPR por todo o companheirismo em três anos e meio de jogos, memes, churrascos e aventuras, que jamais serão esquecidos por mim.

Agradeço também a cada um dos funcionários da UFPR, sejam eles os responsáveis pela limpeza, segurança, restaurantes ou dos setores pelos quais necessitei de algum serviço, em particular ao atual secretário do PPGEAL, Rubens de Souza.

E agradeço a todos aqueles que me ajudaram de forma direta ou indireta no desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigado a cada um de vocês!

RESUMO

O estudo da viabilidade tecnológica do uso do caule da planta yacon (*Smallanthus sonchifolius*) como fonte alternativa para obtenção de celulose nanofibrilada (CNF) foi realizado, bem como a aplicabilidade da CNF em filmes de quitosana e carboximetilcelulose (CMC). Foram aplicados processos mecânico e químico de polpação ao caule da yacon. As polpas obtidas foram branqueadas com soluções diluídas de hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e clorito de sódio (NaClO_2). A composição química (extrativos, lignina e holocelulose), coordenadas de cor (CIELab) e rendimento das polpas branqueadas ou não foram comparadas estatisticamente ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey, e uma análise por espectrofotometria no infravermelho (FTIR) foi realizada. Os resultados apontaram baixo rendimento da polpação química, demasiadamente escura, porém com menor teor de extrativos e lignina em sua composição química. A polpa química branqueada com NaClO_2 proporcionou o aumento da brancura, bem como, reduziu o conteúdo de materiais não celulósicos, sendo evidenciado na análise de infravermelho. A partir desta, foi submetida ao processo de desfibrilação mecânica em moinho coloidal, onde foi obtida uma suspensão da CNF com fibras de 5-60 nm de diâmetro, alto índice de cristalinidade (70,6%) e estabilidade térmica, sendo ideal para aplicar como coadjuvante em materiais. A CNF obtida foi incorporada em filmes à base de quitosana e CMC, em monocamada e em bicamada, por meio da técnica de *casting*, utilizando glicerol como plastificante. Os efeitos das concentrações das fibras em suspensão nos filmes e o impacto da bicamada foram investigados por meio dos seguintes parâmetros: umidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA), solubilidade em água, propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e morfológicas e cinética de biodegradação. O filme à base de quitosana e CNF apresentou elasticidade e PVA aumentada e resistência à tração diminuída comparado ao seu filme controle, enquanto as formulações com CMC se mostraram transparente e totalmente solúveis em água, mesmo adicionado da CNF, comparadas aos demais filmes, não indicado para embalar produtos úmidos e sensíveis à luz UV-VIS. Ainda, foram elaborados filmes em bicamada que apresentaram bom desempenho nas propriedades mecânicas e de barreira contra a permeação de vapor de água e luz, sobretudo quando adicionados da CNF. Através da microscopia eletrônica de varredura, não foram identificadas fissuras ou separação de fases das matrizes poliméricas nos filmes, apesar da diferença de cargas eletrostáticas. Ainda, foi possível verificar que os filmes apresentaram características competitivas às embalagens produzidas com polímeros sintéticos, determinadas em paralelo neste estudo. Contudo, agregar valor a um resíduo por meio da produção da CNF e aplicá-la como material de reforço em filmes à base de polissacarídeos são caminhos promissores para contribuir na redução de impactos no meio ambiente.

Palavras-chave: Nanocelulose. Nanotecnologia. Embalagens. Quitosana. Carboximetilcelulose.

ABSTRACT

The technological feasibility study of the use of the stem of the yacon plant (*Smallanthus sonchifolius*) as an alternative source for obtaining nanofibrillated cellulose (NFC) was carried out, as well as the applicability of NFC in chitosan and carboxymethylcellulose films (CMC). Mechanical and chemical pulping processes were applied to the yacon stem. The pulps obtained were bleached with dilute solutions of sodium hypochlorite, hydrogen peroxide and sodium chlorite (NaClO_2). The chemical composition (extractives, lignin and holocellulose), color coordinates (CIELab) and pulp yield were statistically compared ($p < 0.05$) by Tukey's test, and an infrared spectrophotometric (FTIR) analysis was performed. The results showed a low yield of chemical pulping, but with a lower content of extractives and lignin in its chemical composition. The chemical pulp bleached with NaClO_2 provided an increase in whiteness, as well as reduced the content of non-cellulosic materials, which was evidenced in the infrared analysis. From this, it was submitted to the mechanical defibrillation process in a colloidal grinder, where a suspension of NFC with fibers of 5-60 nm in diameter, high crystallinity index (70.6%) and thermal stability was obtained, being ideal for application as an adjunct to materials. The NFC obtained was incorporated in films based on chitosan and CMC, in monolayer and bilayer, through the casting technique, using the glycerol plasticizer. The effects of suspended fiber concentrations in the films and the impact of the bilayer were investigated using the following parameters: moisture, thickness, water vapor permeability (WVP), water solubility, mechanical, optical, thermal and morphological and kinetic properties of biodegradation. The chitosan and NFC-based films showed increased elasticity and WVP and decreased tensile strength compared to its control film, while formulations with CMC were transparent and totally soluble in water, even with NFC added, compared to the other films, not indicated for packaging moist and UV-VIS light sensitive products. Furthermore, bilayer films were produced that presented good performance in terms of mechanical and barrier properties against the permeation of water vapor and light, especially when added with NFC. Through "scanning electron microscopy", no cracks or phase separation of polymer matrices in the films were identified, despite the difference in electrostatic charges. Still, it was possible to verify that the films presented competitive characteristics to packages produced with synthetic polymers, determined in parallel in this study. However, adding value to a waste through the production of NFC and applying it as a reinforcement material in polysaccharide-based films are promising ways to contribute to reducing impacts on the environment.

Keywords: Nanocellulose. Nanotechnology. Packaging. Chitosan.

Carboxymethylcellulose.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PARTES AÉREAS E RAÍZES DE ARMAZENAMENTO E RIZOMA DA PLANTA YACON (<i>Smallanthus sonchifolius</i>).....	20
FIGURA 2 – EXEMPLO DE FILME BIODEGRADÁVEL (A) E DE APLICAÇÃO DE COBERTURA EM MAÇÃ POR IMERSÃO EM SOLUÇÃO FILMOGÊNICA (B).....	30
FIGURA 3 – ESTRUTURA QUÍMICA DA QUITINA E DA QUITOSANA.....	34
FIGURA 4 – ESTRUTURA DA CARBOXIMETILCELULOSE	37
FIGURA 5 – ILUSTRAÇÃO DA ESTRUTURA HIERÁRQUICA DA PAREDE CELULAR VEGETAL	41
FIGURA 6 – REGIÃO DE DOMÍNIO DA NANOTECNOLOGIA.....	42
FIGURA 7 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE CULTIVO DA YACON UTILIZADA NESTE TRABALHO	45
FIGURA 8 – ESQUEMA GERAL DA METODOLOGIA UTILIZADA PARA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE CELULOSE DO CAULE DA YACON	47
FIGURA 9 – REFINADOR DE DISCOS TIPO BAUER	49
FIGURA 10 – MOINHO COLOIDAL SUPER MASSCOLOIDER (MASUKO SANGYO®, MKCA6-2J).....	55
FIGURA 11 – SOLUÇÃO AQUOSA MISTA COM QUITOSANA E CMC	57
FIGURA 12 – COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS FILMES DE QUITOSANA (2%) E DE CMC (2%), SEM ADIÇÃO DA CNF	58
FIGURA 13 – ESQUEMA DA PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES FORMADORAS DE FILMES (SFF) DE QUITOSANA E CMC	60
FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO DO PREPARO DOS FILMES EM MONOCAMADA E EM BICAMADA DE QUITOSANA (Q) E CARBOXIMETILCELULOSE (C)	62
FIGURA 15 – IMAGEM E MEV DO CAULE DA YACON (CY), DA POLPA MECÂNICA (PM), DA POLPA QUÍMICA E DAS POLPAS TRATADAS COM NACLO (HS), H ₂ O ₂ (PH) E NACLO ₂ (CS)	74
FIGURA 16 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA FIBRA DO CAULE DA YACON (a) E DAS FIBRAS DAS POLPAS: POLPA MECÂNICA (b); POLPA QUÍMICA (f); POLPA MECÂNICA TRATADA COM NaClO (c),	

H ₂ O ₂ (d) E NaClO ₂ (e); E POLPA QUIMICA TRATADA COM NaClO (g), H ₂ O ₂ (h) E NaClO ₂ (i).....	76
FIGURA 17 – IMAGEM E MET DA CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF)	77
FIGURA 18 – CURVAS DE TG E DE DTG DA FIBRA DO CAULE DA YACON (CY), DA POLPA QUÍMICA (PQ), DA POLPA QUÍMICA BRANQUEADA COM NaClO ₂ (PQ-CS) E DA CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF) EM FUNÇÃO DA PERDA DE PESO	78
FIGURA 19 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA FIBRA DO CAULE DA YACON (CY), POLPA QUÍMICA (PQ), POLPA QUÍMICA BRANQUEADA COM NaClO ₂ (PQ-CS) E CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF)	80
FIGURA 20 – COMPORTAMENTO DO CONTEÚDO DE UMIDADE DOS FILMES DURANTE O PROCESSO DE SORÇÃO	89
FIGURA 21 – IMAGENS DOS FILMES DESENVOLVIDOS A PARTIR DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF	92
FIGURA 22 – ESPECTROS DE TRANSMISSÃO DE LUZ (UV-VIS) DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF	94
FIGURA 23 – MICROGRAFIAS DE MEV DOS FILMES DE QUITOSANA (Q) E CMC (C): SUPERFÍCIE (A=Q0, C=Q1, E=C0, G=C1, I= Q0+C0, K= Q1+C1) E SEÇÃO TRANSVERSAL (B=Q0, D=Q1, F=C0, H=C1, J= Q0+C0, L= Q1+C1), AMPLIADAS 500× E 1200×, RESPECTIVAMENTE	96
FIGURA 24 – CURVAS DE TG (A, C, E) E DE DTG (B, D, F) DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF	99
FIGURA 25 – GRAU DE BIODEGRADAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF.....	101
FIGURA 26 – COMPORTAMENTO MECÂNICO (A) E ESPECTROS DE TRANSMISSÃO DE LUZ (UV-VIS) (B) DOS FILMES DE AMIDO/CNF	126
FIGURA 27 – MICROGRAFIAS DE MEV DOS FILMES DE AMIDO/CNF: SUPERFÍCIE (A=CONTROLE, C=F16) E SEÇÃO TRANSVERSAL	

(B=CONTROLE e D=F16), AMPLIADAS 500× E 1200×, RESPECTIVAMENTE	127
FIGURA 28 – CURVAS DE TG (A) E DE DTG (B) DOS FILMES DE AMIDO/CNF	127
FIGURA 29 – GRAU DE BIODEGRADAÇÃO DOS FILMES DE AMIDO/CNF	128

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PARTES DAS PLANTAS E/OU RESÍDUOS VEGETAIS FONTES DE FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS	20
TABELA 2 – TIPOS DE PROCESSOS DE POLPAÇÃO MAIS UTILIZADOS PELAS INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE	25
TABELA 3 – PARAMÊTROS DOS TRATAMENTOS QUÍMICOS DE BRANQUEAMENTO DAS POLPAS MECÂNICA (PM) E QUÍMICA (PQ)	51
TABELA 4 – ESPESSURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES À BASE DE QUITOSANA (Q) E CMC (C) COM CNF	59
TABELA 5 – ESTIMATIVAS DA QUANTIDADE DE BIOMASSA DA PLANTA YACON GERADA POR HECTARE	68
TABELA 6 – EFEITO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NO RENDIMENTO DOS PROCESSOS DE POLPAÇÃO E BRANQUEAMENTO DAS POLPAS	70
TABELA 7 – EFEITO DOS PROCESSOS DE BRANQUEAMENTO DAS POLPAS NAS COORDENADAS DE COR (L^* , a^* , b^*) E NA VARIAÇÃO TOTAL DE COR (ΔE^*).....	72
TABELA 8 – VALORES MÉDIOS DA ESPESSURA DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF	81
TABELA 9 – VALORES MÉDIOS DA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E DA ELONGAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF.....	83
TABELA 10 – VALORES MÉDIOS DA PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA) DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF	86
TABELA 11 – VALORES MÉDIOS DA SOLUBILIDADE EM ÁGUA DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF	87

TABELA 12 – VALORES MÉDIOS DAS COORDENADAS DE COR (L^* , a^* , b^*), DA VARIÇÃO TOTAL DE COR (ΔE^*) E DO ÍNDICE DE OPACIDADE DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC COM CNF	91
TABELA 13 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA OS RESULTADOS DO EFEITO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NO RENDIMENTO DOS PROCESSOS DE POLPAÇÃO E BRANQUEAMENTO DAS POLPAS	123
TABELA 14 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA OS RESULTADOS DO EFEITO DOS PROCESSOS DE BRANQUEAMENTO DAS POLPAS NAS COORDENADAS DE COR (L^* , a^* , b^*) E NA VARIÇÃO TOTAL DE COR (ΔE^*).....	124
TABELA 15 – ANOVA PARA OS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	125
TABELA 16 – VALORES MÉDIOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES AMIDO COM CNF	126

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo geral	18
1.1.2	Objetivos específicos.....	18
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1	CAULE DA YACON: ALTERNATIVA PARA OBTENÇÃO DE CELULOSE..	19
2.2	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA.....	23
2.2.1	Pré-tratamentos para obtenção de fibras de celulose	23
2.2.2	Processos de obtenção de celulose nanofibrilada.....	26
2.2.3	Caracterização das fibras celulósicas.....	27
2.3	EMBALAGENS PARA PRODUTOS ALIMENTÍCIOS.....	27
2.3.1	Filmes e coberturas biodegradáveis	29
2.3.2	Produção de filmes biodegradáveis.....	30
2.3.3	Filmes biodegradáveis à base de polissacarídeos	33
2.3.3.1	Quitosana	34
2.3.3.2	Carboximetilcelulose.....	36
2.3.3.3	Amido	37
2.3.4	Materiais de reforço para filmes à base de polissacarídeos	38
2.3.4.1	Celulose.....	40
2.3.4.2	Aplicação de estruturas de celulose nanofibrilada em embalagens	41
2.4	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	43
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	45
3.1	MATERIAIS	45
3.1.1	Matéria-prima	45
3.1.2	Reagentes utilizados na caracterização e obtenção da celulose nanofibrilada	46
3.1.3	Matrizes poliméricas e reagentes utilizados nas formulações dos filmes	46
3.2	ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS DA YACON..	46
3.3	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE NANOFIBRILADA	47
3.3.1	Preparo das amostras	47
3.3.2	Processos de polpação e de branqueamento aplicado às fibras do caule da yacon	48

3.3.2.1	Processo mecânico de polpação	48
3.3.2.2	Processo químico de polpação.....	50
3.3.2.3	Branqueamento das polpas celulósicas	50
3.3.3	Caracterização da fibra bruta e das polpas	51
3.3.3.1	Teor de umidade.....	51
3.3.3.2	Teor de cinzas	52
3.3.3.3	Teor de extrativos totais	52
3.3.3.4	Teor de lignina total	52
3.3.3.5	Teor de holocelulose	53
3.3.3.6	Rendimento	53
3.3.3.7	Cor da superfície	53
3.3.3.8	Microscopia eletrônica de varredura.....	54
3.3.3.9	Espectroscopia no infravermelho.....	54
3.3.4	Processo de extração da celulose nanofibrilada	54
3.3.5	Caracterização da celulose nanofibrilada	55
3.3.5.1	Microscopia eletrônica de transmissão.....	56
3.3.5.2	Análise termogravimétrica	56
3.3.5.3	Difração de raios-X.....	56
3.4	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	57
3.4.1	Testes preliminares de preparo e obtenção dos filmes	57
3.4.2	Formulação dos filmes.....	60
3.4.3	Aplicação da CNF obtida da yacon em filmes de amido de mandioca: estudo complementar.....	62
3.4.4	Caracterização dos filmes	63
3.4.4.1	Espessura.....	63
3.4.4.2	Propriedades mecânicas	63
3.4.4.3	Permeabilidade ao vapor de água	64
3.4.4.4	Solubilidade em água	64
3.4.4.5	Estudo de sorção de vapor de água	65
3.4.4.6	Propriedades ópticas	65
3.4.4.7	Microscopia eletrônica de varredura.....	66
3.4.4.8	Análise termogravimétrica	66
3.4.4.9	Biodegradação	67
3.5	ANÁLISE DOS RESULTADOS	67

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS DA YACON..	68
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA BRUTA E DAS POLPAS CELULÓSICAS .	69
4.2.1	Composição química, rendimento e cor da superfície	69
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	73
4.2.3	Espectroscopia no infravermelho.....	75
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE NANOFIBRILADA.....	77
4.3.1	Microscopia eletrônica de transmissão.....	77
4.3.2	Termogravimetria.....	78
4.3.3	Difração de raios-X.....	79
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	80
4.4.1	Espessura.....	81
4.4.2	Propriedades mecânicas	83
4.4.3	Permeabilidade ao vapor de água	85
4.4.4	Solubilidade em água	87
4.4.5	Estudo de sorção de água.....	88
4.4.6	Propriedades ópticas	90
4.4.7	Microscopia eletrônica de varredura.....	95
4.4.8	Análise termogravimétrica	97
4.4.9	Biodegradação	100
4.4.10	Resultados e considerações gerais sobre os filmes de amido de mandioca: resultados não discutido.....	101
5	CONCLUSÕES	103
	REFERÊNCIAS.....	105
	ANEXO 1 – DADOS METEOROLÓGICOS DA REGIÃO DA ÁREA CULTIVO	121
	APÊNDICE 1 – COMPOSIÇÃO DO SOLO DA ÁREA CULTIVADA.....	122
	APÊNDICE 2 – ANOVA DOS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA BRUTA E DAS POLPAS CELULÓSICAS.....	123
	APÊNDICE 3 – ANOVA DOS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA BRUTA E DAS POLPAS CELULÓSICAS.....	124
	APÊNDICE 4 – ANOVA DOS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC	125
	APÊNDICE 5 – RESULTADOS DOS FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA/CNF..	126

1 INTRODUÇÃO

A raiz tuberosa da yacon (*Smallanthus sonchifolius*) é considerada como um alimento funcional promissor, além de ser objeto de inovações tecnológicas para conservar e fornecer alternativas de produtos alimentícios e, conseqüentemente, incentivar a produção e consumo a partir dessa matéria-prima. Porém, do mesmo modo que ocorre com outras culturas agrícolas, com incentivos ao aumento da produtividade, o destino inapropriado dos resíduos agrícolas pode acarreta em sérios problemas ambientais.

Os resíduos oriundos da atividade agrícola da yacon são geralmente descartados, incinerados e/ou usados como material de baixo valor comercial (alimentação animal). O aproveitamento do caule da yacon pode representar uma alternativa potencialmente viável para produção de polpa (ou pasta) celulósica, por tratar-se de um material vegetal que contém fibras, renovável e biodisponível. Além disso, o caule possui baixo conteúdo de lignina, é de fácil utilização e tem baixo custo de transporte e de armazenagem, por ser mais leve que as madeiras lenhosas comerciais.

Dentre as pesquisas que utilizam fibras naturais, aquelas que propõem fibras naturais vegetais como reforço na preparação de novos materiais para embalagens por meio da Nanotecnologia, são as que mais se destacam. Com a Nanotecnologia é possível produzir novos materiais com a capacidade de promover melhorias a outros já existentes.

As embalagens produzidas com recursos provenientes do petróleo possuem excelentes características físicas e mecânicas, ideais para serem usadas em alimentos. Porém, essas embalagens são de difícil decomposição e, assim, causam acúmulo de grandes quantidades de resíduos não biodegradáveis, que podem agravar problemas ambientais e, portanto, devem ser substituídas. Os polímeros de fontes renováveis (biopolímeros) aparecem como alternativas promissoras para confecção de embalagens, que se decompõem com facilidade no meio ambiente. As embalagens do tipo filmes biodegradáveis podem ser obtidas pela técnica de *casting*, que consiste basicamente na solubilização dos biopolímeros em um solvente que depois é evaporado. Além disso, as propriedades desses filmes podem ser melhoradas com a utilização da técnica de bicamada, no qual é feita a sobreposição das matrizes poliméricas solubilizadas.

Dentre os biopolímeros utilizados na produção de filmes, destacam-se os polissacarídeos, como quitosana, carboximetilcelulose (CMC) e amido, devido à sua diversidade, biodisponibilidade, abundância e, principalmente, comportamento termoplástico. No entanto, os filmes formados com polissacarídeos apresentam principalmente restrições quanto a resistência mecânica e a permeabilidade ao vapor de água, sendo necessário utilizar materiais auxiliares para melhorar essas propriedades.

As celuloses nanofibriladas (CNF) são ditas como materiais de reforço eficientes quando incorporadas em filmes à base de polissacarídeos. A CNF é um tipo de material produzido em escala nano a partir das fibras de celulose de matérias-primas de origem vegetal e apresentam características únicas a depender, não somente, da fonte e do processo de extração. A escolha do processo de extração da CNF tem um grande impacto no rendimento, influencia a estrutura morfológica e a composição química e, conseqüentemente, afeta a sua qualidade. A CNF pode ser obtida a partir de polpas celulósicas oriundas de processos mecânicos e químicos de polpação, dos quais são os mais empregados industrialmente, seguidos de tratamentos de branqueamento e/ou deslignificação. A partir da polpa branqueada a CNF pode ser extraída por meio de vários processos, sendo que o processo de desfibrilação mecânica realizado em moinho coloidal tem sido considerado um método adequado para esse fim.

O presente trabalho se insere no contexto atual de pesquisas que visam inovações tecnológicas e atende as expectativas internacionais para fazer uso consciente de resíduos agrícolas, beneficiando a sociedade e o meio ambiente. Os resíduos agrícolas da yacon, classificados como matéria-prima não madeira, podem ser uma alternativa promissora para extração de suas fibras de celulose. Além disso, transformar as fibras naturais de modo a possibilitar outros usos, como a sua incorporação em filmes biodegradáveis como material de reforço, contribui para redução de danos ao meio ambiente. Contudo, a eficiência da CNF em filmes é dependente de uma série de fatores, como as características das fibras, sua forma de obtenção e concentração na matriz polimérica, que devem ser estudadas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade tecnológica da utilização dos caules da planta yacon (*Smallanthus sonchifolius*) para produção de celulose nanofibrilada, aplicadas em filmes biodegradáveis à base de polissacarídeos.

1.1.2 Objetivos específicos

- a. Tratar as fibras lignocelulósicas do caule da yacon por diferentes processos de polpação e de branqueamento;
- b. Caracterizar quimicamente o caule bruto da yacon e as polpas obtidas no item (a);
- c. Obter a celulose nanofibrilada em moinho coloidal a partir da polpa celulósica branqueada obtida;
- d. Investigar o índice de cristalinidade, as características morfológicas e químicas da suspensão aquosa de celulose nanofibrilada;
- e. Produzir filmes biodegradáveis à base de quitosana e CMC em monocamada e em bicamada, e filmes de amido de mandioca, reforçados com a celulose nanofibrilada;
- f. Avaliar o efeito da incorporação da celulose nanofibrilada nas propriedades mecânicas, barreiras ao vapor de água e contra a luz e ópticas dos filmes;
- g. Investigar as características morfológicas, a estabilidade térmica e de biodegradabilidade dos filmes.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste tópico do trabalho é descrito o estado da arte, que visa abordar os principais temas relacionados às embalagens de alimentos, direcionado aos filmes biodegradáveis. Serão tratados de forma mais ampla os filmes à base de polissacarídeos, para explicar algumas propriedades funcionais e as vantagens e desvantagens desses biopolímeros, bem como os aspetos que podem ser melhorados por meio da Nanotecnologia. Depois, o componente de interesse do presente trabalho: a celulose nanofibrilada. Serão revisadas as tecnologias que foram utilizadas na extração da celulose nanofibrilada, as características e a pertinência de pesquisar sua aplicação em filmes como material de reforço. Será apresentado também o caule da planta yacon como uma alternativa para obtenção de celulose nanofibrilada.

2.1 CAULE DA YACON: ALTERNATIVA PARA OBTENÇÃO DE CELULOSE

Sabe-se que a relevância das plantas nas indústrias de polpa e papel decorre da presença de celulose nas células que formam as fibras da parede celular. Normalmente, as indústrias obtêm a celulose a partir de fibras vegetais, principalmente das madeiras oriundas de eucaliptos, pinheiros e acácias (HE; TANG; WANG, 2007).

Além da madeira, outras partes das plantas podem ser viáveis para obtenção de fibras lignocelulósicos. Também, ao longo dos últimos anos, fontes alternativas têm sido estudadas, como os resíduos proveniente das agroindústrias e de atividades agrícolas, com a finalidade de utilizar esses materiais para minimizar possíveis impactos ambientais e agregar valor econômico. As partes das plantas ou resíduos vegetais mais pesquisados são apresentados na TABELA 1.

As plantas que não são consideradas fonte de madeira, na maioria das vezes, contêm um baixo teor de lignina comparado as madeiras, influenciando positivamente o aspecto econômico devido a aplicação de processos menos rigorosos para remover esse polímero indesejável na produção de fibras de celulose (SIRÓ; PLACKETT, 2010). As matérias-primas vegetais não madeireiras representam uma das maiores fontes atuais e potenciais de fibras naturais, principalmente para países em desenvolvimento. Uma alternativa para obtenção de fibras, seria os resíduos agrícolas

da yacon, pois é cultivada em muitos países em desenvolvimento, principalmente na América do Sul, dentre eles, o Brasil (GUSSO; MATTANNA; RICHARDS II, 2015).

TABELA 1 – PARTES DAS PLANTAS E/OU RESÍDUOS VEGETAIS FONTES DE FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

Tipo	Matéria-prima (Referência)
Folha	<ul style="list-style-type: none"> • Sisal (MORÁN et al., 2008) • Palha de trigo (BEHZAD; AHMADI, 2016) • Palha de milho (DE SOUZA et al., 2015)
Fruto	<ul style="list-style-type: none"> • Amora (WANG; SHANKAR; RHIM, 2017)
Casca	<ul style="list-style-type: none"> • Tâmara (RAO; RAO, 2007) • Coco-verde (LEITE et al., 2010; CARDOSO; GONÇALEZ, 2016) • Cevada (MUSSATTO et al., 2006) • Soja, arroz e aveia (DE SOUZA et al., 2015; DE OLIVEIRA et al., 2017)
Caule de planta que não produzem madeira	<ul style="list-style-type: none"> • Bambu (HE; TANG; WANG, 2007; RAO; RAO, 2007; YUAN et al., 2016) • Rami (CASTRO, 1976) • Mandioca (AZZINI et al., 1996) • Girassol (FORTUNATI et al., 2016) • Kans (<i>Saccharum spontaneum</i>) e milho (JAHAN; RAHMAN, 2012) • Cana-de-açúcar (DE SOUZA et al., 2015)

FONTE: O autor (2021).

A yacon (*Smallanthus sonchifolius*) (FIGURA 1) é uma planta nativa da Cordilheira dos Andes, pertence à família Compositae ou Asteraceae e é conhecida, em inglês, por *leafcup* e *yacón* e, em espanhol, como *yacon* e *yacuma* (Equador, Bolívia), *arboloco* (Colômbia) e *jicama* (Peru).

FIGURA 1 – PARTES AÉREAS E RAÍZES DE ARMAZENAMENTO E RIZOMA DA PLANTA YACON (*Smallanthus sonchifolius*)



FONTE: Adaptado de Honoré et al. (2015).

A planta é do tipo perene que forma um sistema radicular bastante ramificado, com folhas em variados formatos, sendo pinatífidas na base do caule e triangulares na parte apical, opostas cruzadas e formam uma ala de cada lado do pecíolo. As flores estão agrupadas nas extremidades dos ramos e a inflorescência é pequena, cerca de 30 mm de diâmetro, de coloração amarela ou alaranjada. Os caules são aéreos, cilíndricos em seção transversal, de cor esverdeada, apresentam tricomas na sua superfície e podem chegar até 3,0 m de altura (FAO, 1994, 2007; VILHENA; CÂMARA; KAKIHARA, 2000; DUARTE; WOLF; GRUSKOSKI DE PAULA, 2008). Além disso, a yacon apresenta bastante adaptabilidade à diferentes tipos de condições climáticas, altitudes e tipos de solos, pois é cultivada tanto ao nível do mar (Peru, Nova Zelândia e Estados Unidos), quanto nas montanhas andinas, que chega até 3.300 m de altitude (FERNÁNDEZ et al., 2006; FAO, 2007).

A principal utilização da raiz tuberosa da yacon se deve ao fato que acumula os carboidratos na forma de fruto-oligossacarídeos que não são metabolizados pelo organismo e tem valor energético relativamente baixo, apresentando benefícios à saúde de pessoas diabéticas e obesas, sendo frequentemente consumida fresca (FERNÁNDEZ et al., 2006; DUARTE; WOLF; GRUSKOSKI DE PAULA, 2008; GENTA et al., 2009; OLIVEIRA; BRAGA; FERNANDES, 2013).

Porém, outras partes da planta podem ser aproveitadas para produção de subprodutos de alto valor agregado, como o caule, já que são considerados resíduos. De acordo com dados apresentados por Lachman et al. (2003), de trabalhos realizados na Europa datados de 1995 e 1940, o teor de fibras do caule seco da yacon é de 23,82% e 26,85%, respectivamente. Ainda, na sua composição inclui 9,73% a 11,37% de proteína, 9,60% a 10,23% de cinzas e 1,98% a 2,26% lipídios. Sabe-se que a composição química das plantas, em geral, varia de acordo com as condições climáticas, solo de cultivo, tempo de colheita, entre outros fatores, assim, acredita-se as plantas cultivadas no Brasil apresentem valores diferentes. Não foi possível encontrar informações sobre a composição química do caule da yacon cultivada no Brasil.

As pesquisas com o caule da yacon são mais escassas que suas folhas e raízes, e seu caule é realmente descartado ou usado como ração animal (LACHMAN; FERNÁNDEZ; ORSÁK, 2003; SHIN et al., 2017). No entanto, há relatos de que os caules jovens são usados como alimento vegetal fresco, na forma de aipo, e caules secos usados para fazer infusão de chá junto com a folha (VALENTOVÁ;

ULRICHOVÁ, 2003). Portanto, o caule do yacon é promissor biomassa a ser utilizada como matéria-prima fibrosa, pois representa uma fração considerável de sua composição química.

Estima-se que a cada ano, cerca de 40% dos resíduos agrícolas gerados nos países em desenvolvimentos sejam destinados à queima no campo, o que corresponde à $42,5 \times 10^8$ toneladas de biomassa seca, produzindo emissões de gases poluentes que contribuem para o efeito estufa (BRASIL, 2010). Embora a maior parte dos resíduos agrícolas da yacon sejam geralmente incinerados e/ou destinados ao uso como alimentação (forragem) de bovinos e suínos, tanto da parte subterrânea quanto da parte aérea da planta (FAO, 1994; SANTANA; CARDOSO, 2008), esses materiais lignocelulósicos apresentam um grande potencial para a indústria nacional, abrindo oportunidade para o desenvolvimento de atividades mais nobres, como para as indústrias de polpa e papel. Além disso, esses materiais lignocelulósicos apresentam vantagens quando comparados as madeiras utilizadas industrialmente, pois possuem consideráveis teores de carboidratos (em especial, a celulose) e baixo conteúdo de lignina, são de fácil manipulação (transporte e armazenagem) e tem baixo valor comercial, quando comparado com as madeiras de pinus e eucalipto.

A conscientização da produção de raiz tuberosa da yacon aumentou expressivamente depois que uma seca generalizada atingiu a região dos Andes nos anos de 1982 e 1983, sendo declarada uma espécie vegetal ameaçada de extinção, ressaltando a importância de realizar pesquisas relacionados a cultivar (FAO, 1994). A raiz tuberosa da yacon foi introduzida no Brasil no ano de 1989 por imigrantes japoneses, na cidade de Capão Bonito, em São Paulo (VILHENA; CÂMARA; KAKIHARA, 2000). Há relatos de produção nos estados do Espírito Santos e Paraná (DUARTE et al., 2008; DE ANDRADE et al., 2014; VAZ-TOSTES et al., 2014). No entanto, durante o levantamento bibliográfico, não foi encontrado dados oficiais da produção brasileira da raiz tuberosa da yacon.

Contudo, diante do exposto, o uso crescente da raiz tuberosa da yacon e do seu interesse científico, possibilitar o aproveitamento dos seus resíduos agrícolas para extração de fibras celulósicas e aplicá-la na prática é uma abordagem de gerenciamento de resíduos ecologicamente correta (*eco-friendly*).

2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA

A escolha do processo de obtenção de fibras de celulose tem um grande impacto no rendimento, influencia a estrutura e a composição química e, conseqüentemente, afeta a qualidade do produto. O processo de isolamento das fibras de celulose consiste basicamente em submeter o material lignocelulósico a processos de pré-tratamento, e um tratamento mecânico e/ou químico de refinamento (ABDUL KHALIL et al., 2016).

2.2.1 Pré-tratamentos para obtenção de fibras de celulose

Os pré-tratamentos são as etapas mais importante no processo de obtenção da CNF de materiais lignocelulósicos madeireiros ou não. Os pré-tratamentos têm por objetivo facilitar a separação das fibras pela remoção de componentes não celulósicos (hemiceluloses e lignina) e, conseqüentemente, aumentar a eficiência do processo por meio da redução do consumo de energia em métodos mecânicos de obtenção. Portanto, alguns processos de pré-tratamento tais como polpação, hidrólise, oxidação e branqueamento têm sido citados por vários autores (VU; PAKKANEN; ALÉN, 2004; IWAMOTO; ABE; YANO, 2008; GONZALEZ et al., 2011; IOELOVICH; MORAG, 2011; ABDUL KHALIL et al., 2014; VANHATALO; DAHL, 2014).

O método de produção de polpa celulósica mais amplamente empregado pelas indústrias de papel e celulose é o processo *kraft*, que corresponde à 70% da produção total mundial (EKSTRAND et al., 2016). As vantagens do *kraft* se resumem em flexibilidade com a matéria-prima utilizada, digestão em menor intervalo de tempo e fibras com características de pouca degradação e altos níveis de alvura após o branqueamento da pasta. Porém, o processo *kraft* produz gases com odor desagradável, baixo rendimento e alto custo com tratamento de branqueamento da polpa (TOUCINI, 2013).

O processo *kraft* (palavra de origem sueca/alemã, que denota força, resistência) é considerado um método químico de polpação, que consiste na utilização de uma solução aquosa alcalina para produzir a polpa celulósica a partir de matrizes vegetais, principalmente de madeiras provenientes de eucaliptos, pinheiros e acácias. Nesse processo, os cavacos de madeiras (pequenos pedaços de madeira) são cozidos em digestores contínuos ou descontínuos (batelada) com o licor branco,

composto basicamente por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), com um teor de sulfidez em torno de 25% (concentração de Na₂S presente no licor branco). A aplicação desse processo é feita sob altas temperaturas, pressão elevada e tempo variável, que resulta no rompimento da estrutura da parede celular vegetal. Por consequência dessas condições de processo ocorre a separação das fibras devido a solubilização da lignina. Por fim, a polpa obtida segue para um sistema de depuração e lavagem para remoção do licor negro (solução aquosa formada por compostos solubilizados no cozimento ou químicos residuais e extrativos) (SOMESHWAR; PINKERFON, 1992; EKSTRAND et al., 2013; TOUCINI, 2013; HOU et al., 2016).

Apesar de gerar uma grande quantidade de resíduos lignocelulósicos, as indústrias tipicamente possuem um setor de recuperação de efluentes líquidos (ou recuperação química) gerados na produção da celulose, geralmente nas etapas de polpação e branqueamento, com intuito de reduzir a carga de poluentes e recuperar os agentes químicos (SOMESHWAR; PINKERFON, 1992; TOUCINI, 2013; BAJPAI, 2015). Além disso, estudos recentes demonstram que é possível realizar o aproveitamento desses rejeitos produzidos pelas indústrias de papel e celulose e, assim, reduzir custos de produção e impactos ambientais (SOMESHWAR; PINKERFON, 1992; EKSTRAND et al., 2013, 2016; SILVA et al., 2016).

O processo químico de polpação com NaOH (ou processo soda) é similar ao *kraft* e aplicado geralmente na produção polpa de plantas que não produzem madeira. Mas a principal diferença está no uso de temperaturas mais baixas, licor de cozimento mais diluído composto por NaOH e tempo de cozimento mais curto, além de reduzir a quantidade de produtos químicos nas etapas de branqueamento (SOMESHWAR; PINKERFON, 1992; MUSSATTO et al., 2006).

Na TABELA 2 estão descritos os processos de polpação mais utilizados pelas indústrias de polpa de celulose. As características técnicas de cada processo são variáveis, tais como temperaturas, pressões, rendimentos e, conseqüentemente, as características químicas e físicas das polpas obtidas. Em caules não madeireiros, os métodos mais empregados são os que compreendem aos processos alto rendimento e químicos (MUSSATTO et al., 2006; JAHAN; RAHMAN, 2012; FORTUNATI et al., 2016; KARIMI et al., 2016; YUAN et al., 2016).

Porém, as fibras obtidas nesses processos apresentam características dimensionais não desejáveis na produção de filmes biodegradáveis (fibras relativamente muito longas). Assim, processos combinados podem ser empregados

para obter celulose nanofibrilada, embora possam aumentar os custos de produção (SIRÓ; PLACKETT, 2010; KLEMM et al., 2011).

TABELA 2 – TIPOS DE PROCESSOS DE POLPAÇÃO MAIS UTILIZADOS PELAS INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Tipo de processo	Características	Exemplos
Processos de alto rendimento	A polpa é obtida por ação mecânica com baixa ou nenhuma aplicação de energia química.	Mecânico: utiliza-se desfibrilador mecânico para obter polpa de estrutura fibrosa. Termomecânico (TMP): Tratamento sob pressão (≈ 2 bar) aproximadamente à 130 °C durante 2-4 minutos antes da refinação em desfibriladores. Quimtermomecânico (CTMP): Tratamento térmico com produtos químicos para amaciamento e posterior refino sob pressão.
Processo semiquímico	Ocorre a aplicação de tratamentos químicos seguidos de mecânicos.	Processo kraft semiquímico: Tratamento em digestor (batelada) com produtos químicos e depois refinação em desfibriladores.
Processos químicos	A polpação é realizada exclusivamente por soluções químicas (ácidas ou alcalinas) que solubilizam os componentes não celulósicos presentes na matriz vegetal.	Processo sulfito: sulfitos ou bissulfitos. Processo soda: hidróxido de sódio. Processo kraft: hidróxido de sódio e sulfeto de sódio.

FONTE: Adaptado de Someshwar e Pinkerfon (1992) e SENAI-SP (2013).

Normalmente, após a etapa de polpação, a pasta celulósica obtida evidencia uma coloração escura (marrom) devido à presença residual da lignina, sendo necessário aplicação de processos de branqueamento com intuito de promover maiores níveis de alvura, sem que promova perdas das propriedades da celulose. Além desse, um processo de deslignificação (pré-branqueamento) pode ser aplicado anteriormente, caso a pasta possua alto teor de lignina não solubilizada e para reduzir a quantidade de produtos químicos e de estágios no branqueamento (SILVA et al., 2009; BAJPAI, 2015). No entanto, a aplicação dos processos de deslignificação e branqueamento depende do produto que se deseja obter, por exemplo para produzir papel sulfite.

O branqueamento ocorre por meio de ação de agentes químicos que oxidam os compostos não celulósicos presentes na polpa, podendo ser realizado em um ou múltiplos estágios, que variam de acordo com o teor de lignina presente na polpa e com a qualidade do produto desejado. De modo geral, têm-se utilizado o hipoclorito de sódio (NaClO), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e clorito de sódio (NaClO₂) para

branquear e, ao mesmo tempo promover a deslignificação da polpa celulósica (SOMESHWAR; PINKERFON, 1992; CARA et al., 2006; SILVA et al., 2009; BERGLUND et al., 2016; KAUR; BHARDWAJ; LOHCHAB, 2016; BALEA et al., 2017).

2.2.2 Processos de obtenção de celulose nanofibrilada

A CNF pode ser isolada por meio de vários processos mecânicos ou quimiomecânicos. Atualmente, vários métodos estão sendo estudados para obter CNF a partir de diferentes matrizes vegetais, dentre eles: *cryocrushing* (imersão em nitrogênio líquido e posteriormente esmagadas por altas forças de cisalhamento e impacto), *grinding* ou *micro-grinding* (desfibrilação, micro-moagem,), *electrospinning* (método electromecânico por extrusão sob efeito de alto campo elétrico), homogeneização a alta pressão (HPH), ultra-som e tratamentos enzimáticos (RAMAKRISHNA et al., 2006; IWAMOTO; ABE; YANO, 2008; SIRÓ; PLACKETT, 2010; SPENCE et al., 2011; ROJAS; BEDOYA; CIRO, 2015; ABDUL KHALIL et al., 2016; BEHZAD; AHMADI, 2016). Esses processos ainda são considerados inviáveis para a produção industrial em larga escala, principalmente devido ao alto custo de produção e manutenção (ABDUL KHALIL et al., 2016). Porém, o processo de desfibrilação (*grinding*) realizado em moinho coloidal tem sido considerado um método apropriado para produzir celulose nanofibrilada de forma mais viável economicamente, além disso as fibras apresentam características física e ópticas desejáveis para aplicações em embalagens (SPENCE et al., 2011).

No processo de desfibrilação, a suspensão de celulose passa por um moinho coloidal (ou desfibrilador mecânico), onde a pedra de esmeril superior é fixa e a pedra de esmeril inferior rotaciona com velocidade variável, provocando a ruptura da estrutura da parede celular por cisalhamento. A partir disso, forma-se uma suspensão coloidal de celulose fibrilada com elevado teor de água (ROJAS; BEDOYA; CIRO, 2015). Para obter fibras ainda menores ou para produzir um produto mais uniforme, a suspensão pode ser tratada por múltiplas passagens através do moinho coloidal. Além disso, deve-se considerar a consistência da suspensão (sólidos totais em suspensão) e a distância entre as pedras de esmeril do moinho (IWAMOTO; ABE; YANO, 2008; NAKAGAITO et al., 2009; BERGLUND et al., 2016).

2.2.3 Caracterização das fibras celulósicas

As características das fibras celulósicas dependem do tipo de matéria-prima e dos processos aos quais são submetidas, assim a investigação das suas propriedades é de suma importância para a sua aplicação. Além das normas oficiais de análises químicas das fibras de celulose, vários trabalhos utilizam métodos que possibilitam complementar a avaliação das características morfológicas, químicas, físicas e térmicas das fibras. Os métodos mais empregados são: microscopia eletrônica de varredura ou microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia no infravermelho com a transformada de Fourier, difração de raios X e análises termogravimétricas para avaliar a morfologia (tamanho das fibras), sua composição química, cristalinidade e a estabilidade térmica das fibras (SEHAQUI et al., 2011; MOUNIKA; RAVINDRA, 2015; ADEL et al., 2016; HOU et al., 2016; LAVORATTI; CRISTINE; ZATTERA, 2016).

Nos estudos de Lavoratti, Cristine e Zattera (2016), as CNF branqueadas, obtidas por desfibrilação mecânica em um moinho coloidal (*grinding*) de *Eucalyptus sp.*, apresentaram diâmetros próximos de 70-90 nm. Além disso, os autores concluíram que o processo empregado proporcionou maior rendimento e a celulose apresentou maior cristalinidade, sendo considerada um bom material para aplicação em compósitos de resina de poliéster.

Os resultados de Adel e seus colaboradores (2016) mostraram, por meio da caracterização química realizada por FTIR, o efeito do pré-tratamento sobre a composição da palha de arroz, do bagaço de cana-de-açúcar e do caule de algodão. Os pesquisadores verificaram a ausência de bandas nos comprimentos de ondas (1748 cm^{-1} e 1527 cm^{-1}) para as amostras tratadas, sugerindo que a remoção de lignina, pectina e hemiceluloses foi eficaz. Deste modo, é possível avaliar a CNF por diferentes vertentes, seja ela por análises morfológicas, químicas, físicas ou térmicas, para melhor direcionar a sua aplicação, como por exemplo em embalagens para alimentos.

2.3 EMBALAGENS PARA PRODUTOS ALIMENTÍCIOS

As embalagens fazem parte da evolução da humanidade desde o tempo do antigo Egito, devido a evidência de achados de vidro e cerâmica, atribuído ao

armazenamento de alimentos, há mais de 3000 a.C. (TRINETTA, 2015). No decorrer dos anos seguiram inúmeras descobertas e invenções atribuídas às mudanças de hábitos alimentares, as quais deram origem a uma sucessão de novas embalagens. Dentre os diversos materiais usados na produção de embalagens primárias para produtos alimentícios, destaca-se o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o policloreto de vinila (PVC), que demonstram versatilidade de aplicação e resistência mecânica (CASTRO; POUZADA, 2003; FELLOWS, 2017).

Ainda, os plásticos derivados do petróleo apresentam inúmeras vantagens em relação aos outros materiais para produção de embalagens de alimentos, como barreira contra umidade e gases, resistência às forças de tração e impacto, facilidade de manuseio e impressão, conveniência e custo relativamente baixo são as que sobressaem (FELLOWS, 2017). Em 2017, a indústria mundial de plásticos atingiu a marca de 348 milhões de toneladas, quase 4% a mais em relação ao ano anterior, sendo que os maiores produtores são os países do continente asiático (50,1%), Europa (18,5%) e *North American Free Trade Agreement* (NAFTA) (17,7%) (PEMRG, 2018).

Os principais objetivos que envolvem o desenvolvimento de embalagens são possibilitar o transporte e garantir a proteção dos alimentos contra danos mecânicos e contaminação, além de fornecer informações relevantes para os consumidores. Essas embalagens são geralmente produzidas com polímeros sintéticos, que constituem excelentes propriedades de resistência mecânica e de barreiras para os compostos aromáticos, gases e vapor de água (VANDERROOST et al., 2014; FELLOWS, 2017).

Os polímeros são macromoléculas compostas por muitas subunidades (monômeros) de repetição e as reações pelas quais os monômeros são unidos são chamadas de polimerizações (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2016). Em suma, o termo 'polímero sintético' é usado quando se refere aos polímeros obtidos a partir de produtos petroquímicos, que são sintetizados em laboratórios e/ou indústrias, e o termo 'biopolímeros' é vinculado aos polímeros obtidos de fontes renováveis.

As embalagens produzidas com polímeros sintéticos são extremamente estáveis e de difícil degradação no meio ambiente, sendo reconhecidas como um grande problema ambiental de âmbito mundial. Deste modo, a biodegradação de plásticos tem sido bastante estudada durante as últimas três décadas, com o objetivo de encontrar materiais com durabilidade e resistência em uso e degradabilidade após

o descarte. Por consequência, a indústria de alimentos tem buscado utilizar embalagens constituídas essencialmente por biopolímeros, os chamados filmes e coberturas (ou revestimentos) biodegradáveis (SHAH et al., 2008; LEITE et al., 2010; TRINETTA, 2015).

Neste contexto, os filmes são ditos biodegradáveis quando constituídos essencialmente de materiais derivados de fontes renováveis, capazes de minimizar de forma significativa os impactos gerados no meio ambiente, bem como degradar integralmente em um ciclo de compostagem por meio da ação microbiana, gerando um material orgânico rico em carbono, similar ao húmus, reiniciando o ciclo do carbono (CASTRO; POUZADA, 2003).

2.3.1 Filmes e coberturas biodegradáveis

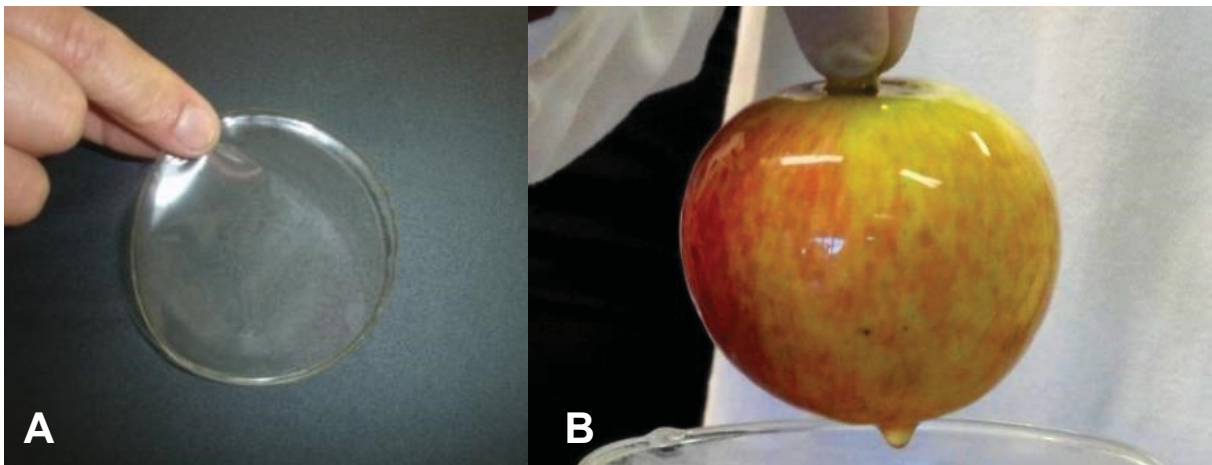
Nas últimas décadas, há grande interesse no desenvolvimento de materiais que possam substituir as embalagens plásticas tradicionais com intuito de aplicá-las na indústria de alimentos. Assim, os filmes e os revestimentos (ou coberturas) biodegradáveis têm chamado a atenção de pesquisadores e da indústria do mundo inteiro, para tentar minimizar o impacto causado pelas embalagens produzidas com polímeros sintéticos (GALUS; KADZIŃSKA, 2016; FELLOWS, 2017; ZHAO et al., 2019).

Os filmes e os revestimentos biodegradáveis podem ser obtidos com a mesma solução formadora de filme, mas são distintos de acordo com sua forma de aplicação (FIGURA 2). Há inúmeras definições para filmes e revestimentos, mas entende-se que os filmes são pré-formados e aplicados posteriormente no produto e os revestimentos são formados diretamente na superfície do produto, aplicada de forma líquida pelo método de aspersão ou imersão (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996; KROCHTA; MULDER-JOHNSTON, 1997).

No geral, os filmes e revestimentos biodegradáveis aumentam a qualidade dos produtos alimentares, protegendo-os contra a deterioração física, química e biológica. A aplicação desses tipos de embalagens pode oferecer resistência mecânica e proteção contra migração excessiva de gases (vapor de água, oxigênio, dióxido de carbono, dentre outros) e mudanças químicas induzidas pela luz, pois promove uma barreira semipermeável a esses efeitos em produtos alimentícios. Ainda podem ser utilizados como meio de transporte de ingredientes auxiliares na

preservação do alimento embalado, tais como: antioxidantes, antimicrobianos e flavorizantes, e estes são chamados de filmes ativos, pois apresentam propriedades funcionais (SOBRAL, 2000; FAKHOURI et al., 2007; HAN, 2014). Contudo, a aplicação dos filmes e as suas propriedades estruturais e funcionais irá depender do produto a ser embalado com esses materiais.

FIGURA 2 – EXEMPLO DE FILME BIODEGRADÁVEL (A) E DE APLICAÇÃO DE COBERTURA EM MAÇÃ POR IMERSÃO EM SOLUÇÃO FILMOGÊNICA (B)



FONTE: Adaptado de FIEP (2016), (A); John (2014), (B).

2.3.2 Produção de filmes biodegradáveis

Os componentes utilizados na produção de filmes biodegradáveis têm uma finalidade específica, mas a formulação de filmes deve incluir pelo menos um agente capaz de formar uma matriz contínua e coesa (GUILBERTT; GONTARD; CUQ, 1995). Várias pesquisas demonstram a eficácia de biopolímeros como substitutos dos sintéticos, pois possibilita a formação de uma matriz polimérica com boas características funcionais, tais como resistência mecânica e barreira ao vapor de água e gases (SHAH et al., 2008).

As propriedades dos filmes biodegradáveis dependem das características de seus componentes, bem como das interações entre os polímeros e outros compostos adicionados (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Os polímeros renováveis mais utilizados na elaboração de filmes são os polissacarídeos (amido e seus derivados, quitosana, celulose e seus derivados, entre outros); as proteínas (gelatina, caseína, zeína, etc.); e os lipídios (ceras, ésteres de ácido graxo, etc.) ou a mistura

dos mesmos, com intuito de melhorar suas propriedades funcionais. O termo "biopolímeros" é impróprio para os lipídios, pois não são polímeros. Apesar disso, são biomateriais comestíveis, biodegradáveis e coesivos e a maioria deles são sólidos à temperatura ambiente, que possuem temperaturas de transição de fase características (FAKHOURI et al., 2007; HAN, 2014).

No geral, os filmes biodegradáveis desenvolvidos à base de hidrocolóides (polissacarídeos ou proteínas) demonstram resistência mecânica e propriedades ópticas desejáveis (transparentes), mas são afetados negativamente em ambientes com alta umidade, devido ao seu caráter hidrofílico. Os filmes formulados a partir de lipídios apresentam barreira ao vapor de água, embora sejam opacos e inflexíveis (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996).

Há várias formas de elaboração de filmes biodegradáveis a partir dessas matérias-primas, sendo que a técnica mais empregada é a tipo *casting* (LAVORGNA et al., 2010; HAQ et al., 2016; KUSMONO; WILDAN; LUBIS, 2021; TARIQUE; SAPUAN; KHALINA, 2021). A técnica de *casting* é geralmente utilizada na produção de filmes em escala laboratorial, na qual é feita a solubilização da macromolécula, com capacidade de formar uma matriz contínua e coesa, em um solvente (por exemplo, água). Então a solução (ou emulsão) formadora de filme é depositada sobre uma superfície seguida pela evaporação do solvente em ambiente climatizado controlado (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; ASTM, 2019).

Na produção de filmes biodegradáveis pelo processo tipo *casting*, o controle da espessura de filmes se torna difícil quando se trabalha com soluções formadora de filme muito viscosas, porque dificulta seu espalhamento. As propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água dependem das propriedades reológicas da solução formadora de filme (SOBRAL, 2000). Assim, geralmente, utiliza-se baixas concentrações de componentes que promove uma redução da viscosidade da solução formadora de filmes.

Além da possibilidade de desenvolver filmes com emulsão de vários constituintes poliméricos, a formação de filmes por multicamadas também é possível pela técnica de *casting*. Os filmes de dupla camada (ou bicamada) podem fornecer melhores propriedades quando comparados aos de uma única camada (FERNÁNDEZ-PAN; MATÉ CABALLERO, 2011). Isso porque a bicamada pode gerar uma maior barreira semipermeável capaz de minimizar efeitos danosos aos produtos.

A produção de filmes em bicamada consiste em um sistema preparado pela técnica de *casting* composto de duas etapas. A primeira camada é preparada como descrito anteriormente, porém com a evaporação parcial do solvente, isto é, até se obter uma camada com superfície firme mas ainda com propriedades adesivas, a partir disso, a segunda camada pode ser adicionada para concluir o processo de evaporação do solvente (RIVERO; GARCÍA; PINOTTI, 2009).

O uso de plastificantes é outro parâmetro largamente discutido na produção de filmes biodegradáveis. Os plastificantes conferem maior flexibilidade à estrutura polimérica, pois promovem o rompimento das ligações de hidrogênio existentes entre o solvente e o biopolímero e, assim, reduzem as forças de atração intermoleculares, aumentando mobilidade das macromoléculas (MATTA JR et al., 2011). Geralmente, quando incorporados em filmes de hidrocolóides, os plastificantes reduzem a temperatura de transição vítrea e resistência à tração mas, simultaneamente, possibilitam o aumento da permeabilidade ao vapor de água e à gases, sua flexibilidade, alongamento à ruptura e solubilidade (RAHMAN; BRAZEL, 2004).

Diferentes plastificantes têm sido adicionados em filmes para modificar ou melhorar suas propriedades (HENG; WAN; TAN, 1996). Para os filmes formados à base de polissacarídeos, os plastificantes mais empregados são os polióis, como glicerol e sorbitol e outros compostos poli-hidroxi de baixo peso molecular ou poliéteres à diferentes concentrações (SHEKARABI et al., 2014; SABERI et al., 2016; FELLOWS, 2017; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017; MA et al., 2018; AFONSO et al., 2019).

O glicerol ou glicerina (nome comercial) é um composto orgânico, pertencente à função álcool, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. Utilizado em uma série de segmentos industriais (alimentos, farmacêutica, couro e têxteis, entre outros), também tem sido considerado como uma matéria-prima para produção de filmes biodegradáveis (WANG et al., 2001; PÉREZ et al., 2008).

Os efeitos da concentração de plastificante nas propriedades de filmes foram investigadas por Arvanitoyannis e Biliaderis (1998). Os autores verificaram que com o aumento do teor de plastificante houve uma diminuição da temperatura de transição vítrea e da resistência à tração, enquanto a permeabilidade de gases e ao vapor de água e a percentagem de alongação aumentavam.

Resultados similares foram encontrados por Cerqueira et al. (2012). Os autores estudaram a influência da concentração do glicerol em propriedades físico-

químicas dos filmes à base de polissacarídeos. A presença ou aumento da concentração de glicerol provocou um aumento da solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e elasticidade dos filmes, mas a tensão e temperatura de transição vítrea diminuíram. Nos estudos realizados por Shimazu et al. (2007), o uso do glicerol exerceu plastificação mais efetiva que o sorbitol, tornando os filmes de amido de mandioca mais hidrofílicos, devido ao aumento da sua capacidade de interação com a água, e mais flexíveis.

Na literatura, os filmes à base de quitosana são adicionados ou não de plastificante, sendo o glicerol comumente utilizado. O comportamento dos filmes de quitosana adicionado de glicerol é semelhante aos filmes à base de outros polissacarídeos citados anteriormente, isto é, permite tornar os filmes menos resistentes, porém mais flexíveis, que facilita a sua moldagem (AFONSO et al., 2019; DEBONE et al., 2019).

2.3.3 Filmes biodegradáveis à base de polissacarídeos

No cenário atual, a busca pela utilização de biopolímeros na produção de filmes está diretamente relacionada à redução do impacto ambiental (PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017). Os polissacarídeos são carboidratos que compreendem uma distinta classe de biopolímeros, exibem uma gama de variedade de estruturas químicas complexas com diferentes funções e uma ampla faixa de aplicações. Estima-se que a maior parte dos carboidratos encontrados na natureza seja encontrada na forma de polissacarídeos (aproximadamente 90%), pois formam os principais componentes das estruturas das paredes celulares das plantas, algas marinhas e animais (MORETTO et al., 2008).

Os inúmeros polissacarídeos apresentam características específicas e diferem entre si na identidade das unidades de monossacarídeos repetidas, no grau de ramificação ou linearidade, no tamanho das cadeias e nos tipos de ligações entre as unidades (NELSON; COX, 2014). A ampla biodisponibilidade e fácil processamento torna os carboidratos candidatos promissores para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, quando comparados a outros biopolímeros, como as proteínas (ABDUL KHALIL et al., 2018).

De acordo com Ustunol (2009), filmes à base de polissacarídeos têm deficiência como barreira à umidade, devido seu carácter hidrofílico. Por outro lado,

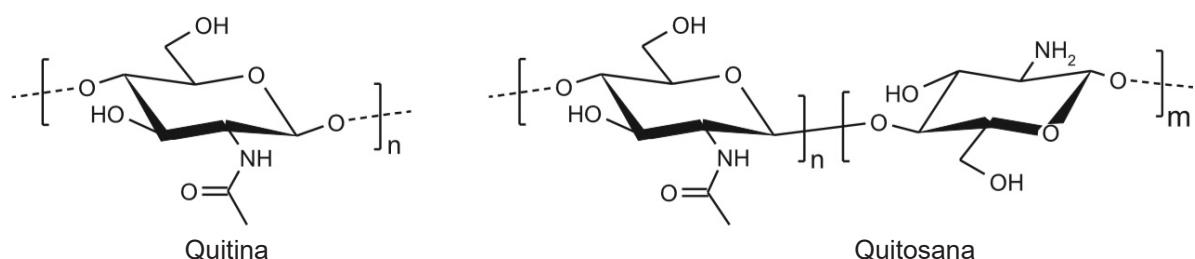
apresentam barreiras para gases, são não-gordurosos e têm apelo visual (transparentes), que os tornam desejáveis para aplicação como envoltórios (embalagens). Há inúmeros estudos na literatura sobre a produção de filmes biodegradáveis utilizando polissacarídeos, dentre eles a quitosana (HUANG; XIE; XIONG, 2018; NATARAJ et al., 2018; CHANG et al., 2019); e a CMC (AKHTAR et al., 2018; ESTEGHLAL; NIAKOUSARI; HOSSEINI, 2018).

Várias pesquisas atribuem boas propriedades funcionais de filmes produzidos com quitosana, CMC e amidos, tais como resistência mecânica e barreira para gases. Esses biopolímeros têm sido considerado como candidatos mais promissores para o futuro de materiais por serem biodisponíveis e abundantes e terem comportamento termoplástico (ALTIOK; ALTIOK; TIHMINLIOGLU, 2010; FERNÁNDEZ-PAN; MATÉ CABALLERO, 2011; LUCENIUS; PARIKKA; ÖSTERBERG, 2014; AKHTAR et al., 2018; AFONSO et al., 2019; DEBONE et al., 2019).

2.3.3.1 Quitosana

A quitosana (FIGURA 3) é um polissacarídeo derivado da quitina, o principal biopolímero encontrado nos exoesqueletos de crustáceos e moluscos, como nas lagostas e caranguejos. Estima-se que a produção anual de quitina seja de 1 bilhão de toneladas, sendo considerada o segundo biopolímero mais abundante na natureza, depois da celulose (NELSON; COX, 2014). A quitina é um produto insolúvel em água e a sua estrutura química (FIGURA 3) contém homopolímero linear composto por resíduos de N-acetilglicosamina unidos por ligações glicosídicas β -(1-4) (NELSON; COX, 2014).

FIGURA 3 – ESTRUTURA QUÍMICA DA QUITINA E DA QUITOSANA



FONTE: Adaptado de Silva, Dos Santos e Ferreira (2006).
 LEGENDA: n , m é o número de repetição das unidades.

Contudo, o processo de obtenção da quitosana ocorre por meio da desacetilação da quitina em condições alcalina de reação (solução de NaOH concentrado) ou por processo de hidrólise enzimática (desacetilase) (MOURA et al., 2015), sendo considerada um polímero catiônico pseudonatural (RINAUDO, 2006). A desacetilação da quitina por meio químico apresenta algumas vantagens sobre a reação realizada por enzimas, pois esta última tem alto custos e baixo rendimento, sendo o processo químico o mais utilizado para obtenção da quitosana (MOURA et al., 2015). Em resumo, a reação de desacetilação por meio químico (alcalino) consiste em três etapas: desmineralização, desproteinização e descoloração da quitina (ANNU; AHMED; IKRAM, 2017). O processo de desacetilação promove a remoção de grupos acetil da cadeia da quitina, onde são substituídos por um grupo amino (NH_2) (MOURA et al., 2015). O produto resultante da reação é considerado quitosana se apresentar pelo menos 50% de grau de desacetilação (GD) (DE FARIAS; SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR; DE ALMEIDA PINTO, 2019). A quitosana geralmente é comercializada com cerca de 85% de GD (EMBUSCADO; HUBER, 2009).

O GD é um parâmetro empregado para determinar o teor de unidades N-acetil-D-glicosamina na estrutura da quitosana e deve ser considerado, pois afeta as suas propriedades físico-químicas, como a solubilidade, sendo difícil obter quitosana com elevado GD e possibilidade de degradação do polímero (SILVA; DOS SANTOS; FERREIRA, 2006). No entanto, quanto maior a quantidade de grupos amino protonado ($-\text{NH}_3^+$) na cadeia polimérica, maior a solubilidade da quitosana (DOS SANTOS et al., 2003; WEISSPFLOG et al., 2021). A solubilidade da quitosana é praticamente nula em água a pH neutro, porém é solúvel em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos e inorgânicos, como em ácido acético e clorídrico, respectivamente (EMBUSCADO; HUBER, 2009).

A quitosana tem sido empregada em distintas áreas, tais como na agricultura (mecanismo de defesa e estimulação do crescimento de plantas); tratamento de água e resíduos (floculante para clarificar a água e remoção de íons metálicos); indústria de alimentos (conservante, espessante estabilizante e revestimento para frutas); farmacológicas e farmacêutica (liberação controlada de drogas, tratamento de acne e feridas e higiene bucal), dentre outras (RINAUDO, 2006; SATITSRI; MUANPRASAT, 2020; YANG et al., 2020; RASTOGI et al., 2022). Esse interesse pelo uso da quitosana é devido a suas propriedades notáveis, como biodegradabilidade, atoxicidade, associado a atividade antimicrobiana e antifúngica, biocompatibilidade e bioadesão

(capacidade de aderência entre um material e o epitélio) (SILVA; DOS SANTOS; FERREIRA, 2006; MOURA et al., 2015; ESCÁRCEGA-GALAZ et al., 2017), além de possuir registro no banco de dados do *Chemical Abstracts Service* (CAS) sob o número 9012-76-4 (CAS, 2019).

A quitosana ganhou atenção considerável de pesquisadores devido a suas características atrativas e capacidade para formar filmes biodegradáveis e tem sido estudada principalmente na aplicação para a preservação de alimentos, sendo um biopolímero visto como promissor para a embalagem de alimentos (EMBUSCADO; HUBER, 2009; MOURA et al., 2015). De acordo com os estudos de Moura et al. (2015), filmes produzidos com quitosana com alto peso molecular (201,7 kDa) e baixo GD (64%) apresentam propriedades físico-mecânicas aceitáveis para utilização em embalagens de alimentos. Contudo, estudos com filmes biodegradáveis à base de quitosana tornam-se indispensáveis para proporcionar opções de materiais para produção de embalagens para alimentos, sobretudo com características melhoradas.

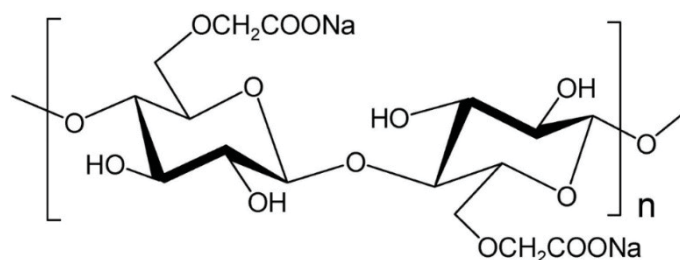
2.3.3.2 Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose (CMC) é amplamente utilizada na indústria como espessante, principalmente em aplicações em alimentos por suas propriedades de ligação à água, clareza da solução e viscosidade (EMBUSCADO; HUBER, 2009). A CMC é registrada no banco de dados do CAS sob o número 9004-32-4 (CAS, 2019). A CMC é um éter de celulose solúvel, geralmente disponível em sua forma de sal de sódio, com grupos carboximetil ligados a alguns dos grupos hidroxila da celulose, como mostrado na FIGURA 4 (NIRMALE; KALE; VARMA, 2017). A forma de obtenção da CMC consiste no tratamento da polpa de madeira purificada, com NaOH 18%, produzindo celulose alcalina. A partir disso, a celulose alcalina reage com o sal sódio do ácido cloroacético, formando o sal sódico do éter carboximetílico (celulose-O-CH₂-CO₂-Na⁺) (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; AKHTAR et al., 2018).

As soluções de CMC tendem a ser claras, viscosas e estáveis, porém comercialmente apresentam uma ampla faixa de graus de viscosidade, além disso, as soluções podem ser tanto pseudoplásticas como tixotrópicas (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

É possível obter filmes utilizando CMC com características propícias para uso em alimentos. Tais filmes são inodoro e de sabor agradável, além de apresentar características como flexibilidade, biodegradabilidade, resistência mecânica, transparentes, insípido, resistente a óleos e gorduras, atóxico, solubilidade em água e com propriedades moderadas de permeação de umidade e oxigênio (FERNÁNDEZ-PAN; MATÉ CABALLERO, 2011; AKHTAR et al., 2018).

FIGURA 4 – ESTRUTURA DA CARBOXIMETILCELULOSE



FONTE: Adaptado de Nirmale, Kale e Varma (2017).
 LEGENDA: n é o número de repetição das unidades.

Em aplicações em filmes biodegradáveis, a baixa viscosidade da CMC é desejada em relação aos graus viscosos, pois concentrações mais altas podem ser obtidas em soluções de fundição. O peso molecular também é um outro fator importante a ser levado em consideração, pois afeta a resistência do filme (EMBUSCADO; HUBER, 2009).

2.3.3.3 Amido

Sabe-se que o amido é um dos principais polissacarídeos de armazenamento de carboidratos nos vegetais, além de fornecer cerca de 80% das calorias de consumo humano e ser utilizado na indústria de alimentos com diferentes propósitos, tais como: nutricional, tecnológico, funcional, sensorial e estético (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Ainda, o amido é biopolímero registrado no banco de dados do *Chemical Abstracts Service* (CAS) sob o número 9005-25-8 (CAS, 2019). Os amidos comerciais são obtidos de grãos (milho, trigo, arroz), raízes (mandioca) e tubérculos (batata, cará, inhame), além de caules, folhas, frutos e, inclusive, do pólen (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; WITCZAK et al., 2016).

Na produção de filmes à base de amido, o amido de mandioca é apreciado pela sua baixa temperatura de gelatinização e estabilidade em gel. Além disso, filmes

de amido de mandioca têm sido descritos como incolores, insípidos, inodoros, não tóxicos e biodegradáveis (SHIMAZU; MALI; VICTÓRIA, 2007; NAIR et al., 2011; NGUYEN et al., 2016; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017).

A SFF de amido de mandioca é feita por meio da dispersão de grânulos de amido em água preaquecida, sob alta taxa de cisalhamento (agitação). Posteriormente, a solução é aquecida até a temperatura de gelatinização para formação de um gel viscoso. Mas quando os grânulos não são completamente gelatinizados, os mesmos formam uma fase descontínua de grânulos remanescentes, chamados de fragmentos ou grânulos fantasmas, sendo um problema que afeta as propriedades funcionais dos filmes (SABERI et al., 2016; ZHANG et al., 2017). A partir disso, foram elaborados filmes de amido de mandioca em paralelo com o estudo proposto no presente trabalho.

2.3.4 Materiais de reforço para filmes à base de polissacarídeos

Uma das limitações na utilização tecnológica à comercialização de filmes biodegradáveis produzidos a partir de polissacarídeos é a sua susceptibilidade à umidade ambiente por seu caráter hidrofílico. Essa característica hidrofílica favorece a perda da eficiência do filme, principalmente no que concerne às propriedades mecânicas e de permeabilidade, que são essenciais para o bom desempenho funcional da embalagem (DUNCAN, 2011; FELLOWS, 2017).

Nesse contexto, uma das possíveis soluções é aplicação de materiais de reforço na formulação dos filmes à base de polissacarídeos, que possam melhorar suas propriedades físico-mecânicas. Os materiais de reforço mais empregados atualmente são os de origem orgânica, como as fibras naturais de celulose, na tentativa de potencializar o uso de recursos renováveis e de reduzir os impactos ambientais causado pelo descarte de resíduos de atividades agrícolas e industriais. Quando comparados com os materiais de reforço inorgânicos (exemplo, os sais de metais pesados), os orgânicos apresentam vantagens, tais como a biodisponibilidade, abundância, menor custo devido a sua fácil processabilidade, dentre outras (ANGLÈS; SALVADÓ; DUFRESNE, 1999).

Apesar dos sais de metais pesados (exemplos: lítio, manganês, zinco, bário, cobre e prata) serem utilizados como estabilizantes térmicos em plásticos (isto é, evitam a degradação durante seu processamento que acaba afetando o desempenho

do produto final), eles possuem limites de migração quando destinados a entrar em contato com alimentos. No entanto, existe o risco eminente que a migração ocorra e deteriore as características sensoriais dos alimentos e, devido ao preço elevado, seu uso acaba sendo limitado a casos onde são realmente necessários (RODOLFO JUNIOR; NUNES; ORMANJI, 2006; BRASIL, 2008).

A Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (FAO) vem incentivando o uso das fibras naturais desde 2009, quando propuseram a comemoração do Ano Internacional das Fibras Naturais. O objetivo dessa iniciativa idealizada em 2005, foi de impulsionar inovações para aplicação das fibras naturais no campo industrial e proporcionar benefícios ambientais decorrentes de seu uso. Além disso, a relevância da produção de fibras naturais para os pequenos agricultores, especialmente aqueles residentes em países pobres ou em desenvolvimento, motivou a Instituição. Estima-se que anualmente os agricultores colhem mais de 35 milhões de toneladas de uma gama de fibras de plantas e animais no mundo, sendo que essas fibras naturais são utilizadas de diferentes formas pela sociedade desde os primórdios da civilização (FAO, 2009).

Assim, diante de incentivos internacionais, vantagens e da enorme quantidade e variedade de fontes de fibras naturais disponíveis, de origem vegetal, ocorreu significativo número de artigos publicados e patentes sobre a utilização desses materiais orgânicos como reforço em matrizes poliméricas (LEITE et al., 2010; MACHADO et al., 2014; ADEL et al., 2016; GÓMEZ H. et al., 2016; LAVORATTI; CRISTINE; ZATTERA, 2016; DE OLIVEIRA et al., 2017).

A incorporação de fibras de diferentes fontes renováveis tem sido relatada como um material adequado para melhorar as propriedades de filmes de polissacarídeos. De acordo com Margarita, Delia e Florencia (2011), o desempenho de fibras naturais utilizadas como material de reforço está relacionado diretamente com as características da celulose. Contudo, o uso de fibras de celulose geralmente aumenta as propriedades mecânicas (resistência à tração e módulo de elasticidade) dos filmes, e diminui a sua capacidade de alongamento e a permeabilidade ao vapor de água (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009; DIAS et al., 2011).

Porém, a efetiva melhoria das propriedades funcionais de filmes biodegradáveis com adição de fibras, depende da concentração de incorporação das fibras, o qual é restrita devido à dificuldade de promover dispersão uniforme na matriz polimérica (MARGARITA; DELIA; FLORENCIA, 2011). Deste modo, o uso de fibras

de celulose em tamanho nano pode possibilitar um aumento da dispersão desse agente auxiliar de reforço na formulação de filmes.

2.3.4.1 Celulose

A utilização da celulose é um meio alternativo e próspero no desenvolvimento de produtos biodegradáveis. Esse polímero é um dos principais componentes estruturais das fibras naturais de origem vegetal, sendo o polímero natural mais abundante, renovável e sustentável na natureza, com uma produção de biomassa estimada de $7,5 \times 10^{10}$ toneladas por ano (GÓMEZ H. et al., 2016; LAVORATTI; CRISTINE; ZATTERA, 2016).

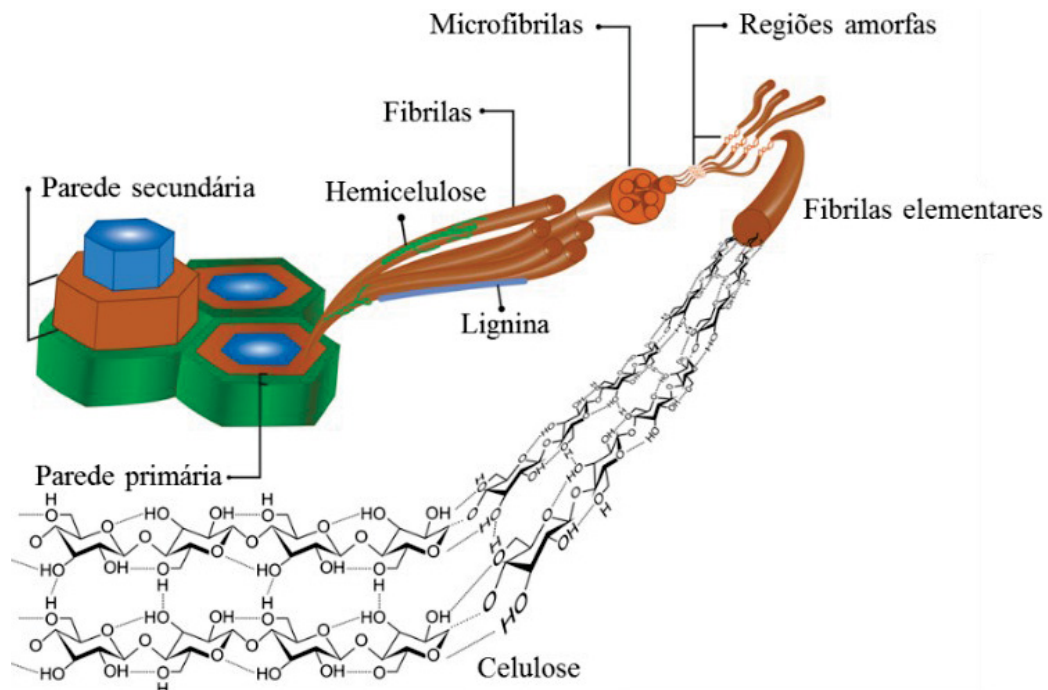
A celulose consiste em um polímero de cadeia linear, constituída de inúmeras unidades de β -D-glicopiranosil, unidas por ligações glicosídicas pelos carbonos nas posições 1 e 4, de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, levando a uma elevada massa molecular e grau de cristalinidade, além de ser insolúvel em água e apresentar uma estrutura rígida (MORETTO et al., 2008; AOUADA et al., 2009; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; NELSON; COX, 2014).

Por meio da FIGURA 5, podemos observar o arranjo dos polímeros que constituem a estrutura da parede celular vegetal. As fibras de celulose (ou fibrilas) são constituídas por microfibrilas de fibrilas elementares (ou nanofibras, unidades estruturais básicas) (ROJAS; BEDOYA; CIRO, 2015).

No interior de cada nanofibrila, é que as cadeias de celulose são dispostas em estruturas altamente ordenadas (cristalinas) e regiões que são desordenadas (amorfas). Além da celulose, lignina, hemicelulose, extrativos (vários compostos químicos, que podem ser removidos com solventes orgânicos ou água) e compostos minerais fazem parte da estrutura básica das fibras naturais de origem vegetal (BLEDZKI; GASSAN, 1999; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; TOUCINI, 2013; ROJAS; BEDOYA; CIRO, 2015; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

De acordo com Bilgic et al. (2016), o conjunto de celulose e hemicelulose é denominado de holocelulose, que é responsável pela maior fração das estruturas orgânicas. A quantidade desses componentes nas fibras naturais é influenciada por diferentes fatores, tais como: matriz vegetal, condições de desenvolvimento e tempo de colheita, parte da planta, entre outros (DUFRESNE; BELGACEM, 2013).

FIGURA 5 – ILUSTRAÇÃO DA ESTRUTURA HIERÁRQUICA DA PAREDE CELULAR VEGETAL



FONTE: Adaptado de Rojas et al. (2015).

A lignina é uma parte importante das plantas, devido a sua participação na formação da parede celular, contribuindo na rigidez e resistência do vegetal (NASEEM et al., 2016). No entanto, a lignina é um biopolímero indesejável para os produtores de papel e celulose, pois afeta os aspectos econômicos devido aos gastos gerados para efetuar sua remoção. Além disso, a presença da lignina influencia diretamente a alvura da polpa celulósica, característica importante de um produto de alta qualidade. Assim, a avaliação do teor de lignina é de extrema importância e que influencia na carga de reagentes químicos na produção da polpa, bem como, os processos posteriores à polpação (deslignificação e/ou branqueamento).

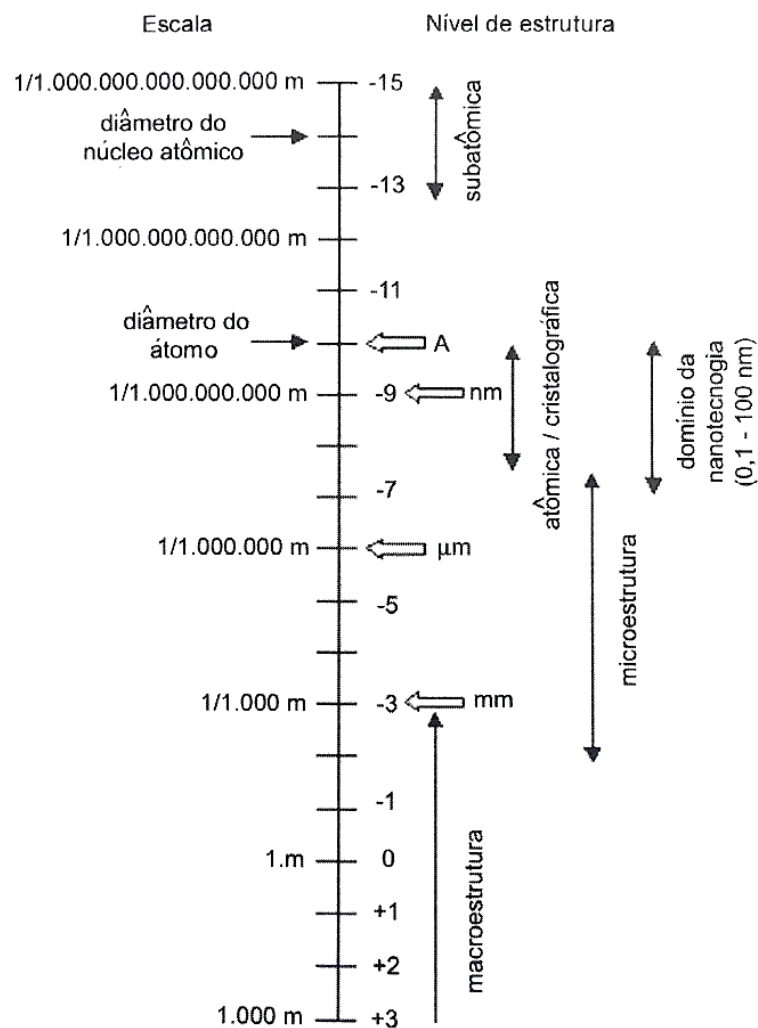
2.3.4.2 Aplicação de estruturas de celulose nanofibrilada em embalagens

As propriedades das fibras de celulose estão, progressivamente, se difundindo no âmbito científico, como um meio de se incorporar fibras naturais no âmbito industrial, por exemplo, em embalagens biodegradáveis como material de reforço. Estudos recentes utilizam as fibras de celulose como material auxiliar nas propriedades de filmes, reduzindo drasticamente sua escala de tamanho por meio da aplicação da Nanotecnologia (DURÁN; MATTOSO; DE MORAIS, 2006; KARKARE,

2008; MOORE, 2010; DUFRESNE; BELGACEM, 2013; LOREVICE; MOURA; MATTOSO, 2014; BEHZAD; AHMADI, 2016).

De acordo com Durán et al. (2006), Nanotecnologia consiste na habilidade de manipular estruturas moleculares na escala compreendida entre 0,1 e 100 nm ($1 \text{ nm} = 1,0 \times 10^{-9} \text{ m}$) (FIGURA 6), sendo uma ciência multidisciplinar que engloba diversas áreas do conhecimento, tais como a física, biologia, engenharia, química, informática, entre outras. Moore (2010) afirma que a Nanotecnologia está fortalecendo a ciência dos materiais já existentes permitindo a evolução de uma gama de outros novos, por meio do controle da estrutura em escala nanométrica, que possibilita o desenvolvimento de materiais com comportamento e finalidade não previstos anteriormente, demonstrando a sua importância.

FIGURA 6 – REGIÃO DE DOMÍNIO DA NANOTECNOLOGIA



FONTE: Adaptado de Durán et al. (2006).

No entanto, há diferenças existentes na literatura a respeito da nomenclatura aplicada aos componentes da celulose com relação ao seu tamanho. As organizações internacionais de normatização estão promovendo discussões com pesquisadores de diversos lugares do mundo, afim de padronizar as questões sobre nanomaterial de celulose (terminologia, forma de obtenção e caracterização) para fins de comercialização (ISO, 2016; TAPPI, 2016).

Foi realizado um levantamento de classificação por Moon e seus colaboradores (2011) relacionado às terminologias das unidades de celulose. Os autores adotaram vários termos de acordo com as características de tamanho, origem da celulose e formas de obtenção, sendo que para fins deste trabalho, foi estudada a celulose fibrilada do caule da yacon, em escala nano. Pela classificação, as fibras de plantas refinadas mecanicamente que apresentam 4 a 20 nm de diâmetro e 500 a 200 nm de comprimento são denominadas de celulose nanofibrilada (CNF). Os autores ressaltam que a principal diferença na terminologia das unidades de celulose está fundamentada no processo de fibrilação que produz diâmetros de partículas mais finas.

2.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Como exposto nesse capítulo, a preocupação ocasionada pelo acúmulo de resíduos de embalagens no meio ambiente, produzidas com polímeros sintéticos, que motivou interesses em pesquisas com foco em biopolímeros na elaboração de embalagens para alimentos. Diferentes polímeros renováveis têm sido utilizados para substituir os sintéticos na produção de embalagens. Os filmes biodegradáveis elaborados a partir de biopolímeros vêm ganhando notoriedade atualmente devido ao seu apelo ambiental para substituição das embalagens convencionais. Dentre os biopolímeros mais utilizados na produção de filmes biodegradáveis, estão os polissacarídeos, onde destacam-se a quitosana, a CMC e os amidos. No entanto, os filmes elaborados com esses biopolímeros apresentam restrições quanto à resistência mecânica e barreira à umidade, exigindo pesquisas que visem melhorar essas deficiências.

Outro aspecto apresentado foi que as fibras de celulose podem ser obtidas por diferentes métodos de polpação, dentre eles, os processos que envolvem força mecânica ou produtos químicos são os que mais se destacam. Os principais

processos de separação de fibras (polpação) das indústrias de papel e celulose são os processos mecânico e soda. Após a polpação, as fibras de celulose podem ser branqueadas e submetidas à desfibrilação mecânica para obtenção de nanofibras. A celulose nanofibrilada obtida de materiais lignocelulósicos já é utilizada como material de reforço em filmes biodegradáveis, no entanto, o comportamento desses materiais são dependentes das características das fibras, da sua forma de obtenção e de sua concentração na matriz polimérica.

A utilização de materiais de reforço na formulação de filmes biodegradáveis aparece como alternativa para melhorar as propriedades deficientes de filmes à base de polissacarídeos, na busca por substituição das embalagens plásticas convencionais. As fibras naturais são consideradas agentes de reforço quando incorporadas em filmes biodegradáveis, dentre elas destacam-se as fibras de celulose obtidas de resíduos de atividades agrícolas, pois trazem benefícios ambientais e econômicos em decorrência de seu uso. Assim, os resíduos das atividades agrícolas da yacon podem ser uma alternativa promissora na obtenção de fibras de celulose, uma vez que são geralmente destinados ao uso como alimentação animal ou a incineração.

Diante disto, com a combinação de processos de polpação e branqueamento e concentração da celulose nanofibrilada obtida a partir dos resíduos agrícolas da yacon, são esperadas melhorias nas propriedades deficientes dos filmes elaborados com quitosana e CMC neste trabalho. As metodologias empregadas neste trabalho visam produzir filmes biodegradáveis que apresentem características funcionais (resistência mecânica, permeação de luz e vapor de água, entre outras) similares às das embalagens plásticas convencionais aplicadas na indústria de alimentos, bem como, entender a influência das variáveis de processo na qualidade final da celulose nanofibrilada e dos filmes.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Esta seção descreve os materiais e os métodos que foram empregados no desenvolvimento deste trabalho, envolvendo desde a coleta dos caules da planta yacon até a caracterização dos filmes. A realização dos experimentos se concentrou no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LABTECAL), do Departamento de Engenharia Química (DEQ), e nos Laboratórios de Polpa e Papel e Química da Madeira, do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal (DETF), ambos da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba - PR.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Matéria-prima

Os caules da planta yacon (*Smallanthus sonchifolius*) foram cedidos por um produtor rural e a colheita realizada no mês de maio/2017 na Colônia Murici em São José dos Pinhais - PR, Brasil (coordenadas: 25°37'8,37"S 49°07'15,72"O; à 882 m de altitude) (FIGURA 7).

FIGURA 7 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE CULTIVO DA YACON UTILIZADA NESTE TRABALHO



FONTE: O autor (2017).

NOTAS: As informações geográficas obtidas por GPS (marca Garmin, modelo eTrex Vista) foram compiladas no software ArcGIS (ESRI, Redlands, CA).

3.1.2 Reagentes utilizados na caracterização e obtenção da celulose nanofibrilada

Os reagentes utilizados na caracterização química, no processo de polpação e nos de branqueamento das polpas celulósicas foram: Álcool etílico absoluto 99,8% P.A. (Neon Química®, Brasil), tolueno 99,5% (Anidrol®, Brasil), ácido sulfúrico 98% (Sigma-Aldrich®, Brasil), hidróxido de sódio 97% P.A. (Neon Química®, Brasil), hipoclorito de sódio em solução 10 – 12% puro (Neon Química®, Brasil), peróxido de hidrogênio 35% P.A. (Neon Química®, Brasil), clorito de sódio 78% P.A. (Neon Química®, Brasil) e ácido acético glacial 99,7% P.A. (Dinâmica®, Brasil).

3.1.3 Matrizes poliméricas e reagentes utilizados nas formulações dos filmes

As matrizes poliméricas dos filmes foram compostas por quitosana comercial com grau de desacetilação de 85% (Polymar® S/A, Brasil) e CMC de sódio de baixa viscosidade de 50 – 200 cps (Sigma-Aldrich®, Estados Unidos). O glicerol 99,5% P.A. (Biotec®, Brasil) foi utilizado como plastificante e água destilada foi empregada como solvente em todas as formulações, sendo que o ácido acético glacial 99,7% (Sigma-Aldrich®, Brasil) foi adicionado na formulação dos filmes de quitosana para ajudar na solubilização.

3.2 ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS DA YACON

A literatura é escassa de informações sobre resíduos da planta yacon. Deste modo, foi feita uma estimativa da geração de resíduos agrícolas da yacon a partir da área de cultivo utilizadas neste estudo, sendo que os dados meteorológicos da região no período de cultivo estão apresentados no ANEXO 1 – DADOS METEOROLÓGICOS DA REGIÃO DA ÁREA CULTIVO. O cultivo da yacon foi feito em uma área rural com dimensões de 4 m de largura e 90 m comprimento, totalizando 360 m², sendo que a composição do solo está apresentada no APÊNDICE 1. De acordo com o produtor, o plantio foi realizado em meados de setembro de 2016, utilizando-se rizóforos, com espaçamento de 1,0 m entre linhas e 0,50 m entre plantas. A amostragem contou com a parte aérea de 30 plantas, isto é, caules, folhas e flores, que foram coletadas em pontos aleatórios da área de cultivo. Como resultados, foram estimados a quantidade de plantas produzidas por hectare (unidades) e a biomassa gerada (kg) de caules, folhas e flores, que são considerados resíduos agrícolas.

3.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE NANOFIBRILADA

Na FIGURA 8 é apresentado um esquema geral simplificado da metodologia que foi adotada para o desenvolvimento da primeira etapa desta pesquisa, que envolve desde o preparo das amostras para a caracterização da fibra bruta até à obtenção e caracterização da celulose nanofibrilada (CNF), para alcançar os objetivos específicos (a), (a), (c) e (d).

FIGURA 8 – ESQUEMA GERAL DA METODOLOGIA UTILIZADA PARA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE CELULOSE DO CAULE DA YACON



FONTE: O autor (2016).

Na sequência estão descritas detalhadamente cada uma das etapas apresentadas no esquema geral da metodologia empregada neste trabalho, na qual foi resumida na FIGURA 8.

3.3.1 Preparo das amostras

Após a colheita, os caules da yacon foram lavados em água corrente para retirar as sujidades e cortados em cavacos (pequenos pedaços do caule), com auxílio de uma tesoura de poda, com tamanhos de aproximadamente 5 cm de comprimento longitudinal. Cerca de 12 kg de amostras com 85,96% de umidade foram secas em estufa com circulação forçada de ar (modelo 400/ND, Nova ética®, Brasil) a 40 °C por 48 horas para obter umidade de 6,79%, sendo que os teores de umidade foram

determinados conforme descrito no item 3.3.3.1. Posteriormente, os caules da yacon secos (CY) foram acondicionados em sacos de polietileno, selados e armazenados em ambiente seco e arejado até realização do experimento.

A amostragem e preparação do material para as análises de composição química do caule da yacon seguiu os procedimentos da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), descrito na norma T 257-cm02 (TAPPI, 2012). Os cavacos foram moídos em um moinho de facas e martelos (Marconi®, modelo MA 340, Brasil) e o pó obtido foi tamisado em um conjunto de peneiras para padronizar o tamanho das amostras, sendo utilizado o material que passou pela peneira de 40 mesh e que ficou retido na peneira de 60 mesh.

3.3.2 Processos de polpação e de branqueamento aplicado às fibras do caule da yacon

Para obter a celulose nanofibrilada (CNF), conforme apresentado na FIGURA 8, os cavacos foram submetidos à dois pré-tratamentos distintos para desagregação das fibras de celulose, através de polpação mecânica e química. As polpas obtidas seguiram para os tratamentos de branqueamento, sendo utilizado soluções diluídas de hipoclorito de sódio (NaClO), de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e de clorito de sódio (NaClO₂) como agentes químicos.

O teor de umidade dos cavacos e das polpas celulósicas (branqueadas ou não) foi determinado conforme será descrito no item 3.3.3.1, com a finalidade de estabelecer o peso seco necessário para cada etapa subsequente. A polpa branqueada que apresentou os melhores resultados foi submetida à desfibrilação mecânica (item 3.3.4) com intuito de obter a CNF. Os parâmetros de interesse considerados como melhores resultados foram escolhidos em termos de rendimento do processo, da eficiência na remoção da lignina e do índice de cristalinidade da polpa branqueada.

3.3.2.1 Processo mecânico de polpação

Por ser um material não resistente as altas temperaturas empregadas nas indústrias, foi proposto um processo mecânico de polpação com água quente para obter uma polpa a partir dos caules da yacon. Além disso, a polpação mecânica foi aplicada por dois motivos principais: (1) não faz uso de agentes químicos durando o

processo e; (2) o aproveitamento da água residual do destilador de água, que será descrito a seguir; caracterizando um processo ecológico.

Para obter a polpa mecânica (PM), os cavacos foram previamente umedecidos em água destilada à temperatura ambiente por 1 hora. O material lignocelulósico foi então desagregado através de um refinador de discos tipo Bauer (Regmed®, Brasil) (FIGURA 9) durante 5 minutos, em baixa consistência (1:20, p:v), com água quente descartada por um destilador de água (tipo Pilsen) que saia a 65 °C.

FIGURA 9 – REFINADOR DE DISCOS TIPO BAUER



FONTE: O autor (2019).

A PM seguiu para a depuração em um classificador de fibras tipo *brecht-holl* (Regmed®, modelo BH-6/12, Brasil) e e então centrifugada e armazenada em sacos plasticos sob temperatura de refrigeração (8 °C).

3.3.2.2 Processo químico de polpação

O processo de obtenção da polpa química (PQ) foi realizado por tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH), muito utilizado pelas indústrias de papel e celulose. As condições operacionais de processo foram seguidas conforme o método descrito por Fortunati et al. (2016), com algumas adaptações. As amostras de cavacos foram acomodadas em frascos de vidro temperado na proporção de 1:10 (p:v) de material em base seca:solução de NaOH a 5% e submetidos ao tratamento térmico em autoclave de laboratório (Phoenix®, Brasil) a 120 °C por 1 hora, com controle automático de tempo e temperatura. O material lignocelulósico seguiu para a lavagem e desagregação no refinador de discos tipo Bauer com água a temperatura ambiente, em baixa consistência (1:20, p:v) por 5 minutos. Finalmente, a PQ seguiu para a depuração no classificador de fibras, centrifugada e armazenada em sacos plásticos sob temperatura de refrigeração até a etapa de branqueamento.

3.3.2.3 Branqueamento das polpas celulósicas

Os processos de polpação diminuem a concentração dos componentes não celulósicos do material, mas não os removem completamente. Deste modo, as polpas (PM e PQ) seguiram para o processo de branqueamento com objetivo de melhorar as propriedades finais das fibras. As condições experimentais dos processos de branqueamento seguiram as das metodologias descrita por Balea et al. (2017), Berglund et al. (2016) e Cara et al. (2006), com algumas modificações, e estão apresentadas na TABELA 3.

Os tratamentos para branquear as polpas foram aplicados em um único estágio, utilizando soluções diluídas de hipoclorito de sódio (NaClO), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e clorito de sódio (NaClO₂) como agentes químicos de branqueamento. Esses três agentes químicos de branqueamento foram escolhidos pelos seguintes motivos: NaClO é o mais utilizado pelas indústrias; H₂O₂ tem um apelo ambiental e; NaClO₂ por ser considerado um eficiente branqueador e, sinergicamente promover a deslignificação da polpa celulósica. Contudo, adotou-se uma consistência padrão de 10%, isto é, na proporção de 1:10 (p:v) de material em peso seco:solução branqueadora.

TABELA 3 – PARÂMETROS DOS TRATAMENTOS QUÍMICOS DE BRANQUEAMENTO DAS POLPAS MECÂNICA (PM) E QUÍMICA (PQ)

Parâmetros	Tratamentos		
	NaClO ⁽¹⁾	H ₂ O ₂ ⁽²⁾	NaClO ₂ ⁽³⁾
Codificação do tratamento	HS	PH	CS
Concentração da solução	5%	1%	1,7%
pH da solução	11	11,5	4,5
Ajuste do pH da solução	NaOH 4M	NaOH 4M	C ₂ H ₄ O ₂
Temperatura	70 °C	80 °C	80 °C
Tempo	60 minutos	45 minutos	120 minutos

FONTE: Adaptado de (1) Balea et al. (2017), (2) Berglund et al. (2016) e (3) Cara et al. (2006).

NOTAS: Foi utilizado 10% como consistência padrão, ou seja, 1:10 (p:v) de material peso seco:solução. O ajuste do pH da solução foi realizado antes de entrar em contato com a amostra, com auxílio de um pHmetro (Quimis®, Q-400A) previamente calibrado. As temperaturas dos processos foram atingidas e mantidas em banho termostático (Ethik Technology®, 500-3D).

LEGENDA: (1) Hipoclorito de sódio, (2) Peróxido de hidrogênio (3) Clorito de sódio; NaOH: Hidróxido de sódio; e C₂H₄O₂: Ácido acético.

Em resumo, a polpa (PM; PQ) foi colocada em um becker de vidro (500 mL), seguida da solução diluída do agente químico (HS; PH; CS) e mantida em banho termostático para realizar o processo de branqueamento, respeitando os parâmetros estabelecidos na TABELA 3. Após o tratamento, a polpa branqueada obtida (PM-HS; PM-PH; PM-CS; PQ-HS; PQ-PH; PQ-CS) foi lavada em água corrente, com a finalidade de eliminar possíveis resíduos do reagente, e centrifugada e armazenada em sacos plásticos, mantidas sob temperatura de refrigeração até sua caracterização.

3.3.3 Caracterização da fibra bruta e das polpas

A composição química das amostras foi determinada em triplicata, conforme será descrito nos itens de 3.3.3.1 a 3.3.3.5. Além dessas, foram realizadas análises de rendimento gravimétrico dos processos (3.3.3.6), de cor de superfície (3.3.3.7), , análises de microscopia eletrônica de varredura (3.3.3.8) e espectroscopia no infravermelho (3.3.3.9).

3.3.3.1 Teor de umidade

O teor de umidade das amostras foi determinado conforme o método T 412-om02 (TAPPI, 1999a), por secagem direta em estufa (Nova ética®, modelo 400/ND, Brasil) a 105 °C por 24 horas, utilizando-se de 2 g de amostra, e o resultado expresso em porcentagem (%).

3.3.3.2 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado pelo método T 211-om02 (TAPPI, 2002), que consiste na determinação de componentes inorgânicos presente na amostra, por incineração. Para tanto, 2 g de amostra seca foi depositada em cadinhos de porcelana e colocados em forno mufla (Quimis®, modelo Q318M, Brasil) a 550 °C, segundo o método gravimétrico.

3.3.3.3 Teor de extrativos totais

Os materiais extratíveis em madeira consistem naqueles componentes solúveis em solventes orgânicos neutros. Para quantificar o teor de extrativos totais (ET) seguiu-se o método T 204-om97 (TAPPI, 1997), sendo determinado pela Equação 1.

$$ET = \left[\frac{P_a - (P_{a+c} - P_c)}{P_a} \right] \times 100 \quad (1)$$

Para extração, 2 g de amostra seca (P_a) foi acondicionada em cartucho de celulose, no qual foi depositado dentro da coluna do extrator *Soxhlet*. O processo de extração ocorreu por meio de uma solução 1:2 (v:v) de álcool etílico:tolueno (200 mL) durante 8 horas. Após a solução foi recuperada e substituída por outra de álcool etílico (200 mL) e mantida em contato com amostra por mais 6 horas. Na sequência a amostra no cartucho foi transferida para um Erlenmeyer (1 L), adicionando-se 500 mL de água destilada quente (100 °C), mantendo-o em banho termostático (Solab®, modelo SL-150, Brasil) a 100 °C durante 1 hora. Finalmente o material foi filtrado em cadinho filtrante de vidro sinterizado seco previamente pesado (P_c) e colocado em estufa a 105 °C por 24 horas para secagem da amostra (P_{a+c}).

3.3.3.4 Teor de lignina total

A quantidade de lignina total (LT) representa a soma da quantidade da lignina insolúvel em ácido (LI) e da lignina solúvel (LS). A LI foi determinada de acordo com a norma T 222-om02 (TAPPI, 1999b), que consiste na hidrólise ácida dos polissacarídeos das amostras livres de extrativos em solução de ácido sulfúrico a 72% seguido da filtração da lignina insolúvel no ácido em cadinho filtrante de vidro sinterizado, depois seca e pesada.

O conteúdo de LS foi determinado por espectrofotômetro UV-VIS (modelo UV-1800, Shimadzu®, Japão) conforme descrito por Zanuncio e Colodette (2011). O filtrado após a hidrólise na determinação da LI foi tomado como amostra, onde 25 mL foi completado para 100 mL em um balão volumétrico. A leitura das alíquotas foi realizada no comprimento de onda (λ) de 215 nm e 280 nm no modo absorvância e o teor de LS (%) calculado pela Equação 2, sendo que uma solução de 3 mL de ácido sulfúrico a 72%, diluída em um balão de 1 L, foi utilizada no controle (branco).

$$LS(\%) = [4,538 \times \text{Abs}(215 \text{ nm}) - \text{Abs}(280 \text{ nm})] \times 1,11 \quad (2)$$

3.3.3.5 Teor de holocelulose

O teor de holocelulose (HOLO), que representa a quantidade de celulose e hemicelulose, foi determinado por diferença, isto é, 100% subtraído de extrativos totais (ET) e lignina total (LT) (Equação 3), conforme adotado por outros autores (TOREZANI et al., 2017).

$$\text{HOLO} = 100 - [\text{ET} + \text{LT}] \quad (3)$$

3.3.3.6 Rendimento

O rendimento gravimétrico bruto (RG) das polpas foi calculado por meio da Equação 4, levando em consideração o peso seco da amostra recuperada (P_f) e o peso seco da amostra empregada no processo (P_i).

$$\text{RG}(\%) = \left[\frac{P_f}{P_i} \right] \times 100 \quad (4)$$

3.3.3.7 Cor da superfície

As medidas de cor das polpas foram determinadas utilizando um colorímetro (HunterLab®, Color Quest II Spera, USA), previamente calibrado, operando no sistema CIELab (L^* : 0=preto e 100 =branco; a^* : +a = vermelho, -a = verde; b^* : +b = amarelo, -b = azul), utilizando a placa de cor branca como fundo padrão (HUNTERLAB, 1996). O ângulo de observação utilizado foi o de 10° e o iluminador D65. A variação total de cor (ΔE^*) foi obtida por meio da Equação 5, onde representa a diferença entre o valor do padrão e a da amostra (Padrão: é a polpa empregada no branqueamento, PM e PQ).

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (5)$$

3.3.3.8 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da fibra bruta do caule e das polpas (branqueadas ou não) foram visualizadas através de um microscópio eletrônico de varredura (TESCAN®, modelo VEGA3 LMU) do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, adaptando os procedimentos descrito por Xie et al. (2016). As amostras foram fixadas em um suporte cilíndrico (*stub*) metálico recoberto com fita condutora de cobre, em seguida passaram por secagem em estufa a 40 °C por 2 horas e foram metalizadas com fina camada de ouro, sendo que as imagens foram capturadas com uma voltagem de aceleração de 15 kV.

3.3.3.9 Espectroscopia no infravermelho

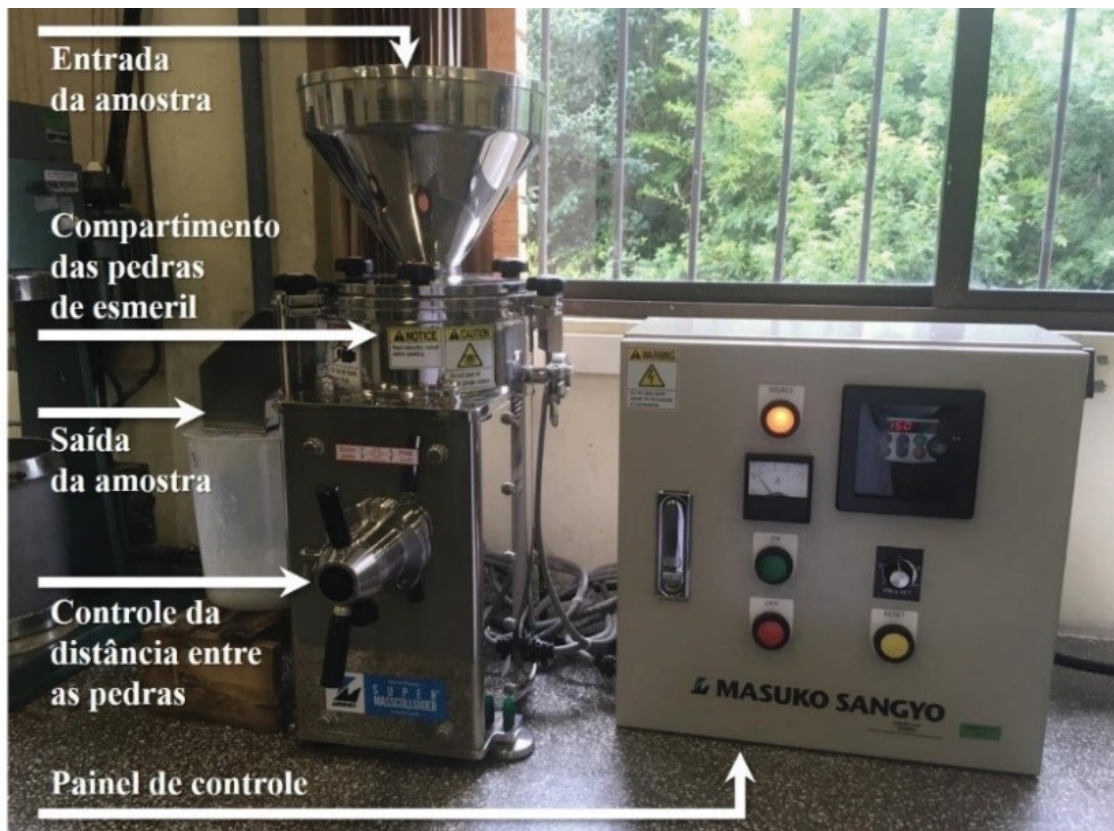
A espectroscopia de infravermelho fornece informações estruturais sobre os grupos funcionais presentes no material analisado, sendo possível verificar o efeito dos processos e tratamento na remoção da lignina. Deste modo, a análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho do Departamento de Química da UFPR, para avaliar o efeito dos processos empregados sobre a estrutura química das amostras, particularmente na identificação ou não de grupos funcionais da lignina. Os espectros foram obtidos utilizando o espectrômetro FTIR (Bruker®, modelo Vertex 70, USA), no modo reflectância difusa (DRIFT). Para cada amostra foi realizado 512 varreduras no intervalo de 4000 e 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram manipulados em unidades de Kubelka-Munk, fazendo correção da linha base pelo método *concave rubber band correction*.

3.3.4 Processo de extração da celulose nanofibrilada

A polpa branqueada que apresentou os melhores resultados foi submetida à desfibrilação mecânica em moinho coloidal Super Masscolider (Masuko Sangyo®, modelo MKCA6-2J, Japão) (FIGURA 10) com intuito de obter a CNF. Foram considerados melhores resultados a polpa branqueada com o menor teor de extrativos totais e de lignina residual, maior rendimento e brancura.

O processo de fibrilação ocorreu conforme o proposto por Iwamoto, Abe e Yano (2008), com algumas modificações. Para tanto, a polpa branqueada foi dispersa e homogeneizada em 2 L de água destilada para formar uma suspensão a uma consistência de 1% (p:v), usando um liquidificador sem lâminas cortantes com 450 W de potência. A suspensão celulósica foi passada quatro vezes através do moinho coloidal (entrada da amostra, FIGURA 10) a 1500 rpm para obter um produto (CNF) homogêneo, e adotou-se 0,1 mm de distância entre as pedras de esmeril do moinho. A suspensão da CNF foi colocada em frascos de polietileno de alta densidade e mantidos sob temperatura de refrigeração até a sua caracterização.

FIGURA 10 – MOINHO COLOIDAL SUPER MASSCOLOIDER (MASUKO SANGYO®, MKCA6-2J)



FONTE: O autor (2019).

3.3.5 Caracterização da celulose nanofibrilada

A caracterização da CNF foi realizada por meio de análises de microscopia eletrônica de transmissão (3.3.5.1), análise termogravimétrica (3.3.5.2) e difração de raios-X (3.3.5.3), que serão descritas a seguir.

3.3.5.1 Microscopia eletrônica de transmissão

Para visualizar a estrutura da CNF foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão do CME da UFPR, com auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL®, modelo JEM 1200EX-II). A tensão de aceleração utilizada foi de 60kV, com aumento de 5 mil e 15 mil vezes. A CNF foi preparada através da sua dispersão em solução aquosa (1:1000, v:v), onde uma gota da solução CNF foi colocada em uma tela (*grid*) de cobre recobertas com filme de parlódio e depois seca em estufa a vácuo por 2 horas à 40 °C. A faixa de diâmetro das fibras de celulose foi determinada por meio do programa ImageJ, conforme proposto por De Oliveira et al. (2016).

3.3.5.2 Análise termogravimétrica

Com intuito de avaliar a resistência térmicas das amostras, foi realizado um estudo por análise termogravimétrica (TG) na Central Analítica Multiusuária das Usinas Piloto (CAMUP) da UFPR. A análise foi realizada em balança termogravimétrica (PerkinElmer®, modelo 4000, USA), com adaptação da metodologia de Xie et al. (2016). Os ensaios aconteceram utilizando cerca de 2 mg de amostra depositadas em um cadinho de cerâmica (panelinha), sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 20 mL.min⁻¹ e fluxo de calor de 10 °C.min⁻¹, em um intervalo de temperatura de 30 °C a 800 °C.

3.3.5.3 Difração de raios-X

Para avaliar o efeito dos processos sobre as características das fibras de celulose, foi determinado o índice de cristalinidade (IC), que representa uma relação da fase cristalina e da fase amorfa. O IC da CNF foi obtido por meio de difração de raios-X (DRX) utilizando o difratômetro (Bruker®, modelo D8 Venture) do Laboratório de Difração e Espalhamento de Raios X do Departamento de Física da UFPR. As curvas de difração foram obtidas por meio de radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) a 40kV e 20 mA e com intensidades de difração um intervalo angular 2θ (ângulos de Bragg) de 10° a 40°. O cálculo do IC foi feito de acordo com Segal et al. (1959) por meio da Equação 6, onde I_{002} e I_{am} representam as intensidades máxima dos picos perto de $2\theta = 22^\circ$ e de 18° , respectivamente.

$$IC (\%) = \left[\frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right] \times 100 \quad (6)$$

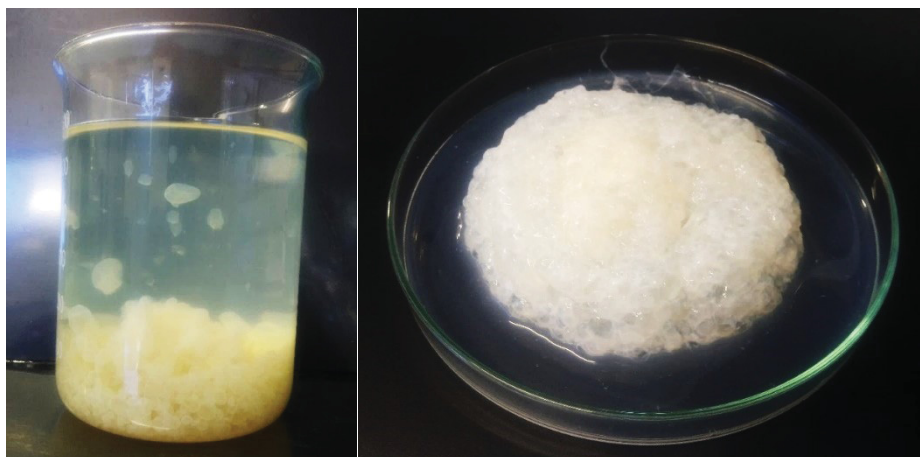
3.4 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.4.1 Testes preliminares de preparo e obtenção dos filmes

Inicialmente, pretendia-se fazer uma solução mista com as matrizes poliméricas (quitosana e CMC), adicionada de glicerol e diferentes concentrações da CNF, a fim de obter filmes de uma única camada. No entanto, ainda no preparo das SFF, a CMC ao entrar em contato com a quitosana solubilizada (ou vice-versa) provocava uma complexação das matrizes, independentemente da concentração utilizada. Contudo, a complexação das matrizes poliméricas resultava na formação de uma estrutura gelatinosa similar a esponja, com grandes cavidades e exsudato (FIGURA 11), resultado das características químicas dos biopolímeros.

Noshirvani et al. (2017) relatam a dificuldade para fazer a mistura da quitosana com a CMC, pois a CMC possui caráter aniônico e a quitosana caráter catiônico em soluções ácidas, mas ressaltam a possibilidade da mistura. Também, Franco et al. (2020) conseguiram elaborar filmes de quitosana adicionados com CMC, porém com baixo desempenho nas propriedades mecânicas. Contudo, não foi possível obter filmes a partir de uma única SFF solubilizando as duas matrizes poliméricas, conforme a proposta inicial. Assim, optou-se por utilizar a técnica de monocamada e bicamada para produzir os filmes de quitosana e CMC.

FIGURA 11 – SOLUÇÃO AQUOSA MISTA COM QUITOSANA E CMC

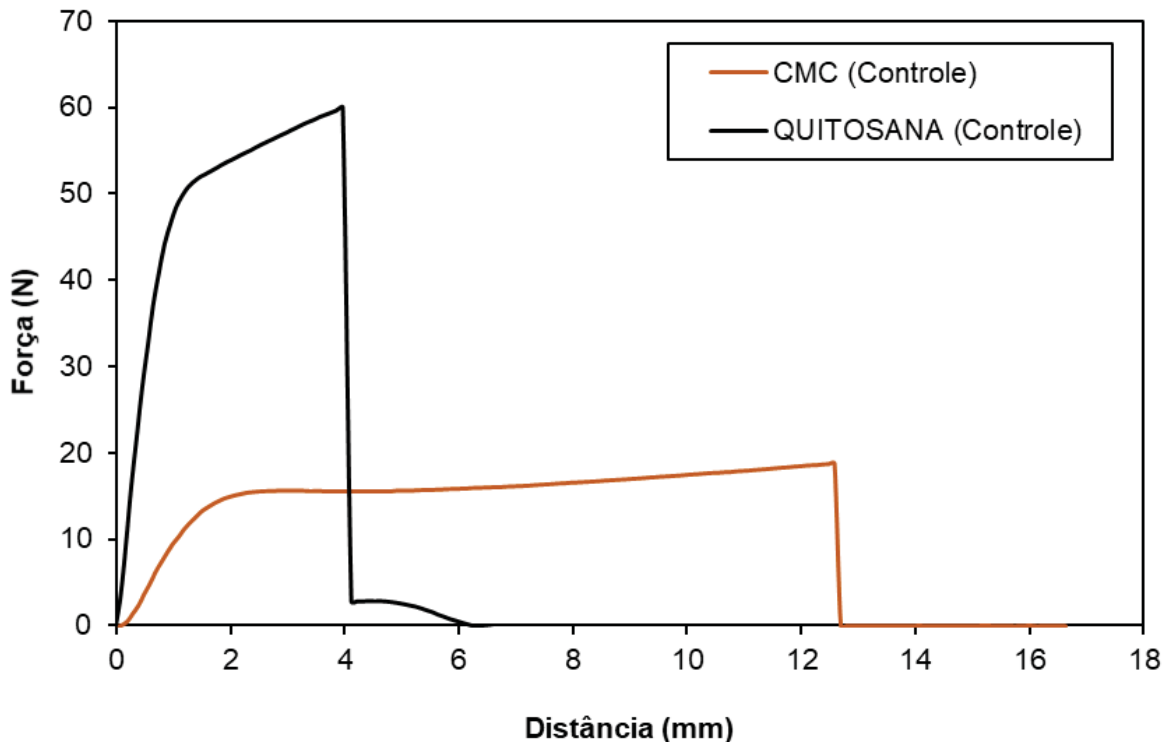


FONTE: O autor (2019).

Após este primeiro teste, foram realizados ensaios para definir a concentração da CNF a ser adicionada na SFF de quitosana e CMC. Os testes ocorreram como proposto na metodologia adotada neste trabalho (ver no item 3.4.2), porém em triplicata e com placas de Petri (acrílico) de 9 cm de diâmetro, mantendo a proporção de SFF na placa ($0,41 \text{ g.cm}^{-2}$). Assim, foram realizados testes para filmes de quitosana (2%) e CMC (2%) com a CNF em suspensão na proporção de 1:1 e 1:2 (matriz:CNF; p:p) e glicerol (30%).

Por meio da FIGURA 12, pode-se visualizar o comportamento mecânico dos filmes controle (sem CNF) de quitosana e CMC. É possível notar a resistência à uma força constante do filme de quitosana e a sua pouca elasticidade, em contramão, o filme de CMC pode ser considerado dúctil, pois apresenta grande deformação plástica.

FIGURA 12 – COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS FILMES DE QUITOSANA (2%) E DE CMC (2%), SEM ADIÇÃO DA CNF



FONTE: O autor (2019).

Na TABELA 4 estão apresentados os resultados preliminares da resistência à tração e do alongamento à ruptura dos filmes adicionados com a CNF. Pode-se

observar que o filme controle de quitosana é mais espesso e resistente à tração que o elaborado somente com CMC, porém menos elástico.

TABELA 4 – ESPESSURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES À BASE DE QUITOSANA (Q) E CMC (C) COM CNF

Parâmetros	Controle	Q-1:1	Q-1:2	Controle	C-1:1	C-1:2
Espessura (mm)	71,3 ^b	88,0 ^a	100,3 ^a	60,6 ^a	63,5 ^a	69,3 ^a
Resistência à tração (MPa)	34,5 ^a	18,6 ^b	16,5 ^b	13,26 ^a	14,82 ^a	15,14 ^a
Alongamento à ruptura (%)	19,85 ^b	97,7 ^a	95,76 ^a	37,01 ^a	37,27 ^a	29,76 ^a

FONTE: O autor (2019).

NOTAS: Os dados correspondem à média \pm desvio-padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$).

A incorporação da CNF provocou alterações significativas ($p < 0,05$) na espessura e nas propriedades mecânicas dos filmes de quitosana (TABELA 4). A espessura e a elasticidade foram aumentadas, em contrapartida a resistência diminuiu conforme o aumento da concentração da CNF, possivelmente devido interação entre os constituintes desse filme, que será apresentado com mais detalhes na caracterização dos filmes. É importante deixar claro que a compatibilidade e aderência entre os componentes exercem uma função importante na capacidade dos filmes de transferir tensões e deformação elástica da matriz para o material de reforço (FRANCO et al., 2020).

Os filmes de CMC não sofreram modificações significativas ($p < 0,05$) em nenhum parâmetro avaliado, mas apresentaram uma leve tendência a aumentar a espessura e a resistência e reduzir a elasticidade.

A partir deste estudo preliminar, optou-se por usar somente CNF em suspensão na proporção de 1:1 (matriz:CNF; p:p) nos filmes de quitosana e CMC, conforme descrito na metodologia (item 3.4.1), para não enfraquecer a resistência à tração do filme de quitosana.

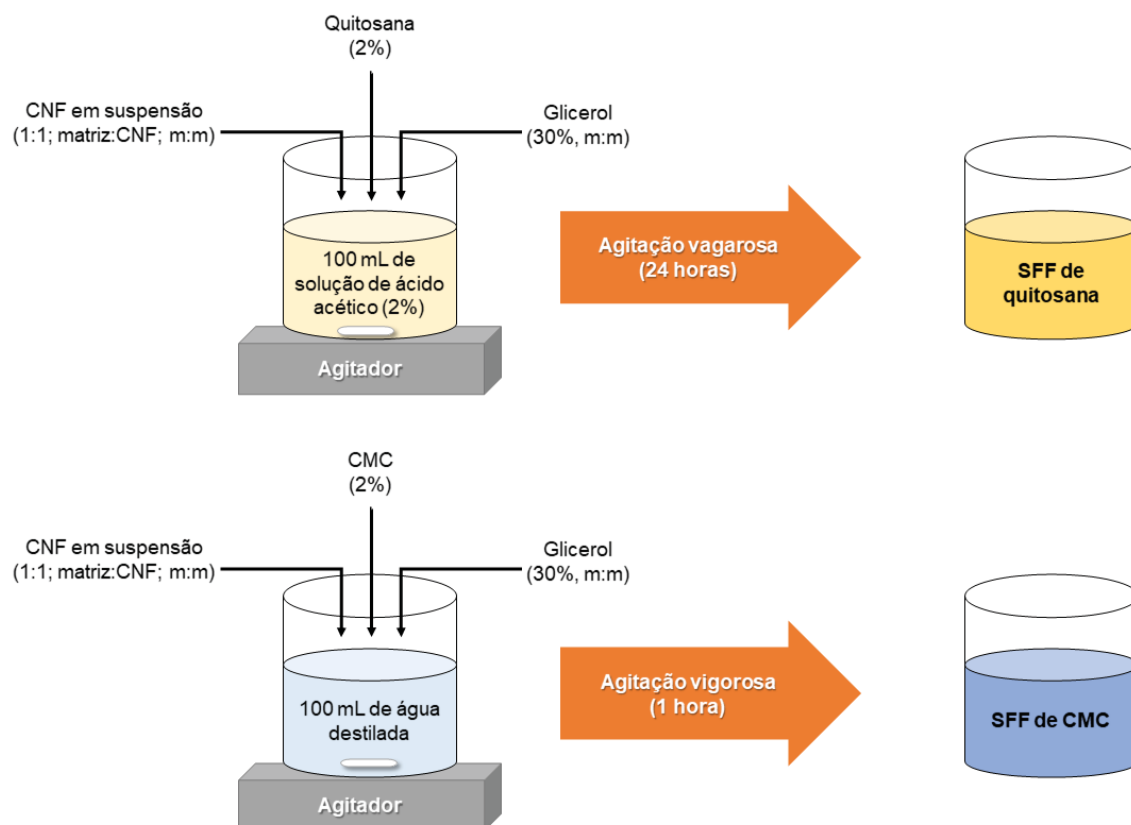
Outro aspecto determinado a partir de estudos preliminares foi a ordem da SFF a ser adicionada na placa antes da secagem dos filmes de bicamada. Para isso, foi estabelecido que a SFF mais viscosa seria primeiramente depositada nos suportes quadrados de acrílico. A viscosidade foi determinada por meio de um viscosímetro (DV-II+Pro Brookfield) do Laboratório de Reologia e Emulsões (EMULTEC), com 50 mL de amostra das SFF de quitosana e CMC a 20 °C. Um teste com água destilada foi usada com referência, que resultou em 1,12 mPa.s. A SFF com 2% de quitosana

apresentou maior viscosidade ($975,79 \pm 3,67$ mPa.s) em comparação com a SFF de CMC a 2%, que exibiu $14,68 \pm 0,14$ mPa.s, representando viscosidade 66 vezes maior. De acordo com Sobral (2000), o controle da espessura de filmes se torna difícil quando se trabalha com SFF muito viscosas, porque dificulta seu espalhamento. Assim, optou-se por adicionar primeiramente nos suportes quadrados de acrílico a SFF de quitosana e posterior solução filmogênica de CMC, para ajustar/corrigir possíveis irregularidade na espessura e na superfície dos filmes em bicamada.

3.4.2 Formulação dos filmes

Os filmes foram obtidos a partir das soluções formadoras de filmes (SFF) de quitosana e CMC com glicerol e CNF e uma formulação sem adição da CNF foi utilizada como referência (controle), para alcançar os objetivos específicos (e), (f) e (g) deste trabalho. Um esquema da preparação das SFFs está mostrado na FIGURA 13, que serão detalhadas a seguir.

FIGURA 13 – ESQUEMA DA PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES FORMADORAS DE FILMES (SFF) DE QUITOSANA E CMC



FONTE: O autor (2020).

a. Quitosana

A SFF de quitosana foi obtida pela metodologia adaptada de Debone et al. (2019). A mistura dos componentes foi elaborada com quitosana a 2%, glicerol a 30% (p:p) e CNF em suspensão na proporção de 1:1 (matriz:CNF; p:p) em 100 mL de solução aquosa diluída de ácido acético (2%) sob agitação vagarosa por 24 horas a temperatura ambiente. A quantidade de glicerol e CNF foi determinada em relação ao peso da matriz polimérica utilizado no filme. Durante o período de agitação, o becker foi coberto por filme de PVC transparente para evitar a perda de água (evaporação) da solução.

b. CMC

Para obter a SFF de CMC, foi utilizada o método modificado de Akhtar et al. (2018). Foram incorporados os componentes – CMC a 2%, glicerol a 30% (p:p) e CNF em suspensão na proporção de 1:1 (matriz:CNF; p:p) – em 100 mL de água destilada sob agitação vigorosa por 1 hora a temperatura ambiente. A quantidade de glicerol e CNF foi determinada em relação ao peso da matriz polimérica utilizado no filme.

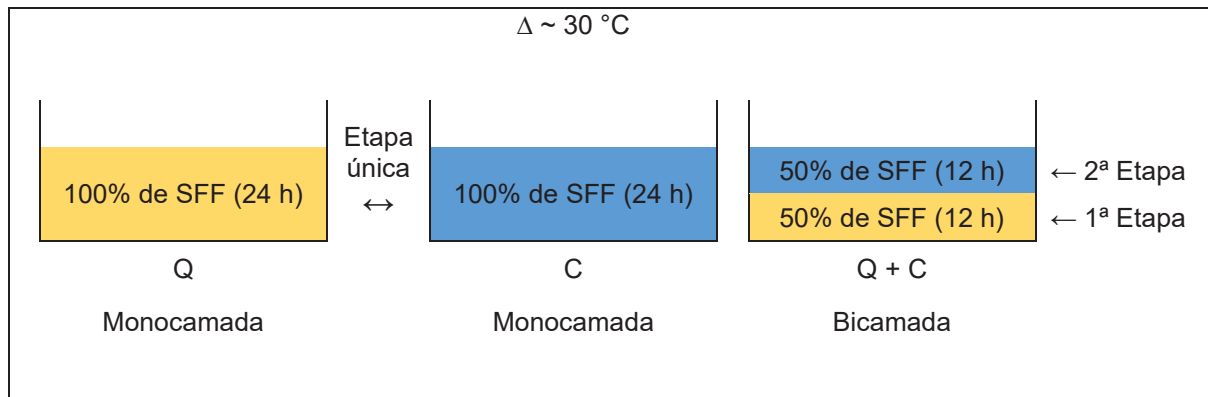
Foram desenvolvidos filmes à base de quitosana e CMC, em monocamada e em bicamada, pela técnica de *casting*, adicionados ou não da CNF em suspensão (tendo aproximadamente 1% de sólidos), preparadas conforme descritos nos itens (a) e (b) supracitados.

Para os **filmes monocamada**, a SFF foi depositada (60 g no total) em suportes quadrados de acrílico (12 cm²) e submetidas ao processo de secagem em estufa com circulação de ar forçado (Nova ética®, modelo 400/ND, Brasil) a 30 °C por 24 horas.

A forma de obtenção dos **filmes em bicamada** foi baseada na metodologia descrita por Rivero, García e Pinotti (2009), sendo que o peso total de SFF (60 g) e o tempo de secagem (12 horas) necessários foram dividido em duas etapas, conforme a ilustração abaixo (FIGURA 14). Após o fim da primeira etapa, o suporte de acrílico foi retirado da estufa e a SFF de CMC foi adicionada diretamente sobre a camada de quitosana, que estava parcialmente seca, mas ainda com propriedades adesivas.

Após a secagem, todos os filmes foram retirados dos suportes de acrílico e acondicionados em dessecador contendo solução saturada de brometo de sódio (NaBr) a 58% de umidade relativa (UR) e 25 °C por 48 horas, para controlar as condições dos ensaios de caracterização das amostras.

FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO DO PREPARO DOS FILMES EM MONOCAMADA E EM BICAMADA DE QUITOSANA (Q) E CARBOXIMETILCELULOSE (C)



FONTE: O autor (2019).

No total, foram elaboradas seis formulações de filmes diferentes, adicionadas com glicerol, sendo nomeadas da seguinte forma:

- a. **Q0** = Filme controle de quitosana.
- b. **Q1** = Filme de quitosana com CNF.
- c. **Q0+C0** = Filme controle de quitosana e CMC em bicamada.
- d. **Q1+C1** = Filme controle de quitosana e CMC em bicamada, com CNF em ambas as camadas.
- e. **C0** = Filme controle de CMC.
- f. **C1** = Filme de CMC (2%) com CNF.

3.4.3 Aplicação da CNF obtida da yacon em filmes de amido de mandioca: estudo complementar

Os filmes foram produzidos conforme Martins et al. (2020), com algumas modificações. Utilizou-se amido de mandioca comercial (19,54% de amilose) (Curitiba, Paraná, Brasil) e o plastificante glicerol (CAS n° 56-81-5) (99,7% de pureza, Neon®, São Paulo, Brasil).

O amido de mandioca a 4% e glicerol a 1% foram dissolvidos em 100 mL de água destilada. Após, a solução foi mantida sob agitação vagarosa em banho termostático (72 °C por 5 min). A solução formadora de filme foi retirada do banho termostático e foram adicionados 16% da suspensão de CNF (F16) e um filme sem CNF (F0) foi produzido. Neste processo não foi observado formação de bolhas de ar. Os filmes foram produzidos pela técnica de evaporação do solvente, na qual as formulações foram vertidas sobre suportes quadrados de acrílico (12 cm²) mantendo

uma gramatura de $0,36 \text{ g.cm}^{-2}$ e levadas a estufa de circulação forçada de ar a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Por fim, os filmes foram retirados das placas e acondicionados em dessecador com UR de 58% a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os filmes foram analisados estatisticamente em termos de espessura, propriedades mecânicas, PVA, solubilidade em água e propriedade ópticas, além disso, por MEV, TG/DTG e teste de biodegradação, conforme métodos já descritos anteriormente (item 3.4.4, pág. 63).

3.4.4 Caracterização dos filmes

Todos os filmes foram caracterizados quanto espessura (item 3.4.4.1), propriedades mecânicas (item 3.4.4.2), permeabilidade ao vapor de água (item 3.4.4.3), solubilidade em água (3.4.4.4), estudo de sorção de vapor de água (item 3.4.4.5), propriedades ópticas e de barreira contra a luz (item 3.4.4.6). Ainda foi feita uma investigação dos filmes quanto às características morfológicas (item 3.4.4.7), estabilidade térmica (item 3.4.4.8) e teste de biodegradabilidade (item 3.4.4.9).

3.4.4.1 Espessura

A medida da espessura (mm) dos filmes foi feita em cinco pontos aleatórios de cada amostra por meio de um micrômetro digital (Mitutoyo®, Japão). Para determinar as propriedades mecânicas (item 3.4.4.2), a permeabilidade ao vapor de água (item 3.4.4.3) e o índice de opacidade (item 3.4.4.6) foram realizados os mesmos procedimentos já citados, porém da região exposta da amostra do filme antes da análise.

3.4.4.2 Propriedades mecânicas

Os parâmetros de alongamento à ruptura (%) e de resistência máxima à tração (MPa) dos filmes foram determinados em um texturômetro (Brookfield®, modelo Brookfield CT3, USA), seguindo a norma da *American Society for Testing and Materials* - ASTM D882-18 (2018). Foram realizadas 8 repetições de cada amostra de filme, com dimensões de 100 mm de comprimento e 25 mm de largura, e analisadas com velocidade de tração de 1 mm.s^{-1} e distância inicial das garras de 50 mm.

3.4.4.3 Permeabilidade ao vapor de água

O parâmetro de permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinado em triplicata por gravimetria pelo método E96/96M-16 da ASTM (2016). Para tanto, os filmes foram cortados em forma de disco e colocados em cápsulas de difusão com 28,3 cm² de área de permeação. É importante destacar que, para controle, os filmes feitos em bicamada foram colocados nas cápsulas de difusão com a camada de quitosana voltada para dentro. As cápsulas de difusão, contendo cloreto de cálcio seco (considerando UR = 0%) em seu interior, foram seladas e dispostas em câmara com solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) a 75% de UR à 25 °C. A PVA do filme foi calculada por meio da Equação 7, fazendo regressão linear ($r^2 > 0,99$) entre o ganho de peso (g) e o tempo (h) durante o período de permeação em estado estacionário, para encontrar o coeficiente angular da reta que determina a taxa de permeação. O ganho de peso das cápsulas foi determinado por sucessivas pesagens em balança analítica com intervalos de 24 horas durante 5 dias.

$$PVA = \frac{W \times L}{A \times p_s \times (a_{w1} - a_{w2})} \quad (7)$$

Sendo PVA expressa em g. m⁻¹.Pa⁻¹.s⁻¹, W é a taxa de ganho de peso (água) pela cápsula de difusão (g.h⁻¹), L a espessura (mm), A é a área de permeação da cápsula (m²), p_s é a pressão de saturação do vapor de água à 25 °C (Pa) e a_{w1} e a_{w2}, são as atividades de água nas condições externa e interna da cápsula, respectivamente.

3.4.4.4 Solubilidade em água

A solubilidade em água (S_a) foi determinada de acordo a norma ASTM D570-98 (2018), pelo procedimento de imersão em 24 horas, utilizando-se amostras de filmes de 50 mm de diâmetro, nos quais foram previamente secos em estufa com circulação de ar forçado a 50 °C por 24 horas, com subsequente determinação do peso. As amostras foram colocadas em recipientes com 50 mL de água destilada e acondicionados a 23 °C por 24 h. Após, os filmes foram removidos cuidadosamente dos recipientes e a água superficial foi drenada. Foi realizada uma nova secagem das amostras em estufa a 50 °C por 24 horas e, posteriormente, pesadas. O cálculo do valor da S_a dos filmes foi feito pela Equação 8 e expressa em porcentagem, sendo m_i

a peso seco inicial do filme e m_f a peso seco do resíduo de filme não dissolvido em água.

$$S_a (\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (8)$$

3.4.4.5 Estudo de sorção de vapor de água

Um estudo de sorção de vapor de água dos filmes foi realizado baseado no princípio apresentado no trabalho de Guo et al. (2018), no qual o comportamento de sorção das amostras foram observadas em função da umidade relativa do ambiente. No presente trabalho, as amostras (1 cm²), em seu estado natural (dessecador de UR = 58%), foram acondicionadas em diferentes recipientes contendo 8 (oito) soluções saturadas de sais, onde cada uma delas mantêm uma UR específica dentro do recipiente, que variava de 11,3% a 90,3%. Os recipientes foram fechados e mantidos em estufa a 25 °C por 30 dias e a porcentagem de sorção de água (SOR) dos filmes foi calculada usando a Equação 9, onde m_i e m_f são os pesos inicial e final das amostras, respectivamente. Importante ressaltar que as amostras não ficaram em contato direto com as soluções saturadas de sais, e sim com a UR específica que cada uma delas proporcionam ao recipiente fechado.

$$\text{SOR} (\%) = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100 \quad (9)$$

3.4.4.6 Propriedades ópticas

Os parâmetros de cor dos filmes (L^* , a^* , b^* , ΔE^*) foram determinados por colorimetria, assim como descrito no item 3.3.3.7 (Cor da superfície), diretamente sobre o filme e utilizando a cerâmica branca de calibração como padrão.

O índice de opacidade e as propriedades de barreira contra a luz dos filmes foram determinadas em espectrofotômetro UV-VIS, conforme Noshirvani et al. (2017), com algumas modificações. O índice de opacidade dos filmes foi estabelecido no $\lambda=600$ nm, no modo absorvância (A_{600}) com amostras de dimensões de 10 mm de largura e 40 mm de comprimento, que foram colocadas dentro da cubeta de quartzo para fazer a leitura no espectrofotômetro (Shimadzu® UV-1800, Japan), sendo que uma cubeta vazia foi utilizada como referência. O índice de opacidade (OPC) foi

calculado por meio da Equação 10, onde x é a espessura média (mm) da amostra analisada.

$$\text{OPC} = \frac{(A_{600})}{x} \quad (10)$$

As propriedades de barreira dos filmes contra a luz ultravioleta e visível foram medidas em comprimentos de onda entre 200 e 700 nm, no modo transmitância, usando um espectrofotômetro de UV-VIS (Shimadzu® UV-1800, Japan) do Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS).

É importante revelar que, para controle de medida, todos filmes foram colocados nos suportes das análises de propriedades ópticas de modo que a área frontal, onde há o primeiro contato com a incidência da luz, fosse a camada que foi exposta ao ar de secagem.

3.4.4.7 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das regiões da superfície em contato com o ar de secagem e da seção transversal dos filmes foi visualizada em microscópio eletrônico de varredura (JEOL®, JSM 6360-LV, Japão) do CME da UFPR, seguindo a metodologia adaptada de Farhan e Hani (2016). Para tanto, amostras secas (dessecador com sílica gel por 20 dias) dos filmes foram fraturadas e posteriormente fixadas em um suporte cilíndrico metálico e revestidas por uma fina camada de ouro. As imagens foram obtidas com voltagem de aceleração de 12 kV com uma ampliação de 500× e 1200×.

3.4.4.8 Análise termogravimétrica

Com intuito de avaliar a estabilidade térmica dos filmes, foi realizado um estudo por análise termogravimétrica (TG) seguindo a metodologia de Wang, Shankar e Rhim (2017), com algumas adaptações. Foi utilizado o mesmo equipamento descrito no item 3.3.5.2, em atmosfera dinâmica de nitrogênio (20 mL.min⁻¹), com fluxo de calor de 10 °C.min⁻¹, em um intervalo de temperatura de 30 °C a 800 °C. Foram tomadas como amostras, discos de 1 cm de diâmetro que foram depositados em cadinhos de platina (panelinhas). As curvas da TG e da derivada termogravimétrica (DTG) foram tratadas e obtidas conforme estabelecido no item 3.5 (Análise dos resultados).

3.4.4.9 Biodegradação

O teste de biodegradabilidade foi realizado seguindo a metodologia adaptada descrita por Zhao et al. (2019), que consiste na avaliação da perda de peso dos filmes em função do tempo ao longo de 4 semanas. O estudo foi realizado com um solo orgânico obtido em uma loja de jardinagem local (Curitiba, Brasil). O solo foi despejado em uma bandeja até obter uma espessura de aproximadamente 5 cm e as amostras secas dos filmes (2 cm²) enterradas à 3 cm de profundidade. O experimento foi conduzido em temperatura controlada a 25 °C com a pulverização de água destilada na superfície uma vez por dia afim de manter a umidade do solo. As amostras foram removidas a cada semana (tempo 7, 14, 21 e 28 dias) e enxaguados com álcool seguido de secagem suave (30 °C) durante 48 horas. Por fim, as amostras secas foram pesadas com precisão e a perda de peso do filme degradado no solo foi calculada.

3.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados dos experimentos foram submetidos à análise de variância (*One-Way ANOVA*, $p < 0,05$) e as médias comparadas aplicando-se o teste de Tukey, ao nível de 5% de significância, com auxílio do programa *Statistica* (*StatSoft*®, versão 13.0, USA). As curvas de FTIR, de TG/DTG e de DRX foram analisadas por meio do software *OriginPro 8.6* (*OriginLab*®, Northampton, MA, USA), utilizando o método de *Savitzky-Golay*, a pelo menos 15% de corte nos pontos, que permite remover possíveis ruídos/interferências nas curvas oriundos do equipamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste projeto de pesquisa com relação à caracterização da fibra bruta e obtenção e caracterização da CNF a partir do caule da yacon. Assim como, os resultados referentes ao desenvolvimento dos filmes biodegradáveis à base de quitosana e CMC, em monocamada e em bicamada, adicionados ou não da CNF.

4.1 ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS DA YACON

A partir da área de cultivo da planta yacon, foi realizado uma estimativa sobre os resíduos da planta yacon. Forma coletadas em pontos aleatórios da plantação, a parte aérea de 30 plantas, composta por caules, folhas e flores. Os resultados do levantamento estão apresentados na TABELA 5, onde foram estimados a quantidade de plantas produzidas por hectare (unidades) e a biomassa gerada (kg) de caules, folhas e flores.

TABELA 5 – ESTIMATIVAS DA QUANTIDADE DE BIOMASSA DA PLANTA YACON GERADA POR HECTARE

Estimativas	Planta	Caule	Folha	Flor
Percentual da parte aérea	-	74,2%	24,6%	1,2%
Por linha de plantio	180 unidades	329,3 kg	109,4 kg	5,3 kg
Por área de cultivo	720 unidades	1317,0 kg	437,7 kg	21,1 kg
Produção por hectare	20000 unidades	36584,0 kg	12159,0 kg	587,2 kg

FONTE: O autor (2017).

NOTAS: As amostras da parte aérea da planta foram coletadas antes da colheita da raiz tuberosa da yacon e, portanto, não foram consideradas nos cálculos de estimativas.

O caule representa a maior fração da parte aérea da planta da yacon, cerca de 74%, seguida das folhas (24,6%) e flores (1,2%). Como já mostrado, a planta possui uma estrutura com vários caules (FIGURA 1, pág. 20), similar à de outras culturas, como a planta da mandioca (*Manihot esculenta*). Neste estudo, uma planta apresenta em média 10 caules, pesando 1,829 kg, e as folhas e flores pesavam aproximadamente 0,608 kg e 0,029 kg, respectivamente.

Foi estimado 20 mil plantas por hectare a partir dos dados coletados na área de plantio, que pode gerar quase 50 mil kg de resíduos (caules, folhas e flores). No entanto, esses valores podem ser ainda maiores devido a forma como que ocorre o

plantio, que pode contribuir para aumentar a densidades de plantas e o rendimento dos tubérculos, podendo chegar a 28500 plantas por hectare (KAMP et al., 2019), além de fatores extrínsecos à planta (solo, clima, etc.).

Uma vez que os resíduos orgânicos gerados diretamente nas atividades agrícolas são geralmente descartados, utilizados nos locais de produção como matéria orgânica para o solo, ração animal ou até mesmo incinerados no campo, eles podem ser fontes alternativas de insumos para outros produtos de valor econômico agregado, como para a produção de fibras naturais de celulose.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA BRUTA E DAS POLPAS CELULÓSICAS

4.2.1 Composição química, rendimento e cor da superfície

O caule da yacon (CY) apresentou 24,45% de extrativos, 15,77% de lignina e 59,77% de holocelulose e a composição química das polpas obtidas estão apresentadas na TABELA 6. Na literatura não há relatos da composição do CY em termos de extrativos, lignina e holocelulose, evidenciando a importância e inovação desta pesquisa.

O teor de lignina apresentado no CY é menor que em caules de tabaco (23%), de girassol (26%), de milho (19%) e bambu (23-28%), sendo uma vantagem, pois torna o processo de extração das fibras menos rigoroso (AKPINAR et al., 2011; BOUFI; CHAKER, 2016; YUAN et al., 2016). Além disso, demanda menos reagentes químicos e tempo. As madeiras duras comerciais usadas para extrair fibras de celulose apresentam valores acima de 19% para eucalipto (*Eucalyptus globulus*) e 25% para pinus (*Pinus radiata*) (CASAS et al., 2012), que confere uma desvantagem dessas madeiras sobre o caule da yacon.

Por meio da análise de variância (TABELA 13 no APÊNDICE 2 – ANOVA dos resultados da caracterização da fibra bruta e das polpas celulósicas) e teste de *Tukey* (TABELA 6 a e b), os processos de polpação aplicados promoveram redução significativa nos teores de extrativos e lignina, sendo que o processo com NaOH foi mais eficiente, quando comparado com o processo mecânico de polpação. É importante destacar que, o rendimento gravimétrico foi calculado baseado na matéria-prima utilizada. Por exemplo, o valor do rendimento da polpa PM foi baseado na

quantidade de CY utilizado no processo. Já o rendimento da PM-CS é de 77,25%, pois foi obtido em relação a quantidade de polpa PM utilizada.

A PM apresentou alto rendimento (60,31%) quando comparada a PQ, e reduziu em 52% a quantidade de extrativos presentes no CY, porém o teor de lignina permaneceu quase que totalmente presente. O processo mecânico de polpação aplicado foi um método simples de transformação do material lignocelulósico em pasta. Por consequência, praticamente todo o material foi aproveitado (maior rendimento) e, assim, na PM se encontram basicamente todos os constituintes químicos do material empregado no início do processo, sendo possível constatar nos espectros de infravermelho (FIGURA 16). Todavia, a água quente empregada no processo mecânico pode ter influenciado positivamente na redução de parte dos componentes extratíveis solúveis, como taninos, gomas, açúcares, pigmentos e amidos.

TABELA 6 – EFEITO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NO RENDIMENTO DOS PROCESSOS DE POLPAÇÃO E BRANQUEAMENTO DAS POLPAS

Parâmetros	(a) Efeito da polpação mecânica e dos branqueamentos				
	CY	PM	PM-HS	PM-PH	PM-CS
ET (%)	24,45 ± 0,71 ^a	12,69 ± 0,98 ^b	1,34 ± 0,11 ^c	1,25 ± 0,04 ^c	1,13 ± 0,08 ^c
LT (%)	15,77 ± 0,09 ^a	13,88 ± 0,47 ^b	4,81 ± 0,25 ^c	5,36 ± 0,22 ^c	3,64 ± 0,19 ^d
HOLO (%)	59,77 ± 0,66 ^d	73,43 ± 0,54 ^c	93,85 ± 0,36 ^b	93,39 ± 0,19 ^b	95,23 ± 0,27 ^a
RG (%)	-	60,31 ± 0,89 ^b	78,57 ± 3,71 ^a	74,94 ± 1,38 ^a	77,25 ± 6,00 ^a
Parâmetros	(b) Efeito da polpação química e dos branqueamentos				
	CY	PQ	PQ-HS	PQ-PH	PQ-CS
ET (%)	24,45 ± 0,71 ^a	1,26 ± 0,13 ^b	0,79 ± 0,07 ^{bc}	0,14 ± 0,01 ^c	0,07 ± 0,01 ^c
LT (%)	15,77 ± 0,09 ^a	2,88 ± 0,26 ^b	1,52 ± 0,06 ^c	1,55 ± 0,05 ^c	0,96 ± 0,04 ^d
HOLO (%)	59,77 ± 0,66 ^d	95,86 ± 0,39 ^c	97,69 ± 0,08 ^b	98,31 ± 0,04 ^{ab}	98,97 ± 0,04 ^a
RG (%)	-	33,29 ± 1,38 ^c	94,91 ± 3,30 ^a	95,02 ± 2,50 ^a	85,95 ± 3,05 ^b

FONTE: O autor (2018).

NOTAS: Os dados correspondem à média ± desvio-padrão, expressos em % (base seca). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$). Os resultados dos parâmetros são apresentados em relação ao material utilizado no início de cada processo.

LEGENDA: (-) não determinado; ET = extrativos totais; LT = lignina total; HOLO = holocelulose; RG= rendimento gravimétrico bruto em relação ao material empregado no processo; CY = caule da yacon; PM = polpa mecânica; PQ = polpa química; HS = polpa tratada com NaClO; PH = polpa tratada com H₂O₂; e CS = polpa tratada com NaClO₂.

O cozimento do CY por meio do tratamento com solução alcalina (NaOH) resultou na remoção de quantidades consideráveis de extrativos e lignina, evidenciando uma polpa com 91,92% de holocelulose, porém com baixo rendimento (33,29%). A matriz vegetal quando submetida a tratamentos com soluções alcalinas

associados a altas temperaturas provoca uma perturbação na estrutura da parede celular devido a clivagem nas ligações ésteres e éteres entre lignina e a hemicelulose, resultando na sua solubilização (GENG et al., 2019). Isso explica a redução significativa desses constituintes na matriz, por outro lado, promove um aumento na pureza das fibras celulósicas.

O efeito dos tratamentos de branqueamento das polpas (PM e PQ) pode ser observado por meio das coordenadas de cor da TABELA 7 a e b e pelas imagens na FIGURA 15 (pág. 73), que demonstraram diferença significativa através de análise de variância (TABELA 14 no APÊNDICE 3 – ANOVA dos resultados da caracterização da fibra bruta e das polpas celulósicas). O branqueamento da polpa também permitiu a deslignificação, pois reduziu significativamente ($p < 0,05$) o teor de lignina na polpa. Os valores de rendimento foram maiores para as polpas cuja a matéria-prima utilizada foi a polpa PQ, visto que o processo com NaOH deixou a polpa PQ mais pura em termos de fibras celulósicas, conforme mencionado anteriormente. Dentre as polpas químicas branqueadas, a PQ-CS apresentou menor rendimento quando comparado com as demais polpas branqueadas. Isso ocorreu, possivelmente pela efetividade do NaClO_2 , isto é, pela remoção de componentes não celulósicos que ainda persistiam na polpa PQ. Outro fator que pode estar relacionado com o menor rendimento da PQ-CS é a etapa de recuperação do material, sobretudo após a depuração das fibras branqueadas, devido a granulometria da malha da peneira utilizada, que permite maior perda de material.

Por outro lado, considerando o material empregado em cada processo/tratamento, obtêm-se os seguintes valores de rendimento em termos de holocelulose: 43,9% (PM); 41,2% (PM-HS); 41,0% (PM-PH); 41,8% (PM-CS); 57,3% (PQ); 56,0% (PQ-HS); 56,3% (PQ-PH) e 56,7% (PQ-CS). Desta forma, pode-se afirmar que o processo de polpação com NaOH (PQ) apresentou maior rendimento de holocelulose em relação ao processo mecânico. Já o branqueamento mais vantajoso para obter maior teor de holocelulose é o com NaClO_2 .

O branqueamento das polpas com NaClO_2 (PM-CS; PQ-CS) foi mais satisfatório, seguido pelo H_2O_2 e NaClO, respectivamente, e isso pode ser confirmado ao analisar a coordenada L^* , sendo que quanto mais próximo de 100 mais clara é a polpa. A hidrólise e o branqueamento combinados auxiliam na purificação e isolamento da celulose, devido à remoção de componentes não celulósicos incluindo lignina e hemiceluloses, além de facilitar a desfibrilação mecânica para obtenção de

CNF (CAO et al., 2015). A aplicação de mais etapas de branqueamento pode ser utilizada para obter polpas com maior grau de alvura, porém quando feito em uma única etapa é vantajoso, pois reduz custos e tempo de processamento.

TABELA 7 – EFEITO DOS PROCESSOS DE BRANQUEAMENTO DAS POLPAS NAS COORDENADAS DE COR (L^* , a^* , b^*) E NA VARIAÇÃO TOTAL DE COR (ΔE^*)

Parâmetros	(a) Efeito da polpação mecânica e dos branqueamentos			
	PM	PM-HS	PM-PH	PM-CS
L^*	52,91 ± 0,02 ^d	61,91 ± 0,02 ^c	74,85 ± 0,09 ^b	80,01 ± 0,05 ^a
a^*	1,44 ± 0,03 ^b	3,25 ± 0,03 ^a	-0,81 ± 0,03 ^c	-1,51 ± 0,01 ^d
b^*	15,19 ± 0,10 ^d	24,23 ± 0,01 ^a	19,64 ± 0,11 ^b	16,83 ± 0,04 ^c
ΔE^*	0,00 ^d	12,89 ± 0,01 ^c	22,50 ± 0,11 ^b	27,32 ± 0,05 ^a
Parâmetros	(b) Efeito da polpação química e dos branqueamentos			
	PQ	PQ-HS	PQ-PH	PQ-CS
L^*	40,46 ± 0,03 ^d	61,77 ± 0,04 ^c	69,39 ± 0,01 ^b	83,60 ± 0,04 ^a
a^*	6,93 ± 0,03 ^a	3,15 ± 0,02 ^b	2,31 ± 0,04 ^c	-0,80 ± 0,02 ^d
b^*	22,08 ± 0,01 ^b	22,07 ± 0,03 ^b	26,98 ± 0,06 ^a	13,15 ± 0,01 ^c
ΔE^*	0,00 ^d	21,64 ± 0,04 ^c	29,71 ± 0,02 ^b	44,73 ± 0,04 ^a

FONTE: O autor (2018).

NOTAS: Os dados correspondem à média ± desvio-padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$). Os padrões (L^* , a^* e b^*) são as polpas PM e PQ.

LEGENDA: PM = polpa mecânica; PQ = polpa química; HS = polpa tratada com NaClO; PH = polpa tratada com H₂O₂; e CS = polpa tratada com NaClO₂.

As coordenadas a^* e b^* são referentes ao croma, isto é, afere a tonalidade do material, do qual, quanto mais próximo de zero, menor é a sua interferência na cor. Pela coordenada a^* , a cor das polpas variou de avermelhada ($+a^*$) para neutra (a^* próximo de 0), em que próximo de zero é propenso a não influenciar na cor das polpas celulósicas. As polpas branqueadas são predominantemente amareladas ($+b^*$), porém para as polpas tratadas com NaClO₂ os valores de b^* são menores.

A cor evidenciada nas polpas está associada aos grupos cromóforos dos componentes, pois celulose e hemicelulose são inerentemente brancas, não absorvendo luz no espectro visível e, deste modo, não contribuindo para a cor. As substâncias orgânicas compostas de ligações insaturadas são geralmente as que conferem cor a polpa, principalmente as que contém ligações do tipo C=O e C=C, como na estrutura da lignina (REIS, 2013; ADEL et al., 2016). Contudo, não foi conseguido demonstrar sua correlação direta das coordenadas de cor com o teor de lignina residual nas polpas neste estudo.

Com a variação total de cor (ΔE^*) é possível observar o quanto o branqueamento modificou o aspecto geral da cor das polpas empregadas no início do processo (PM e PQ). O NaClO evidenciou pouca mudança no valor de ΔE^* nos dois casos em que foi utilizado (PM-HS e PQ-HS), sendo influenciado principalmente pela coordenada L^* . De acordo com Pathare, Opara e Al-Said (2013), ΔE^* maior que 3 é possível afirmar que as diferenças na cor perceptível foram muito distintas, sendo mais evidentes nas polpas branqueadas com NaClO₂ (PM-CS e PQ-CS).

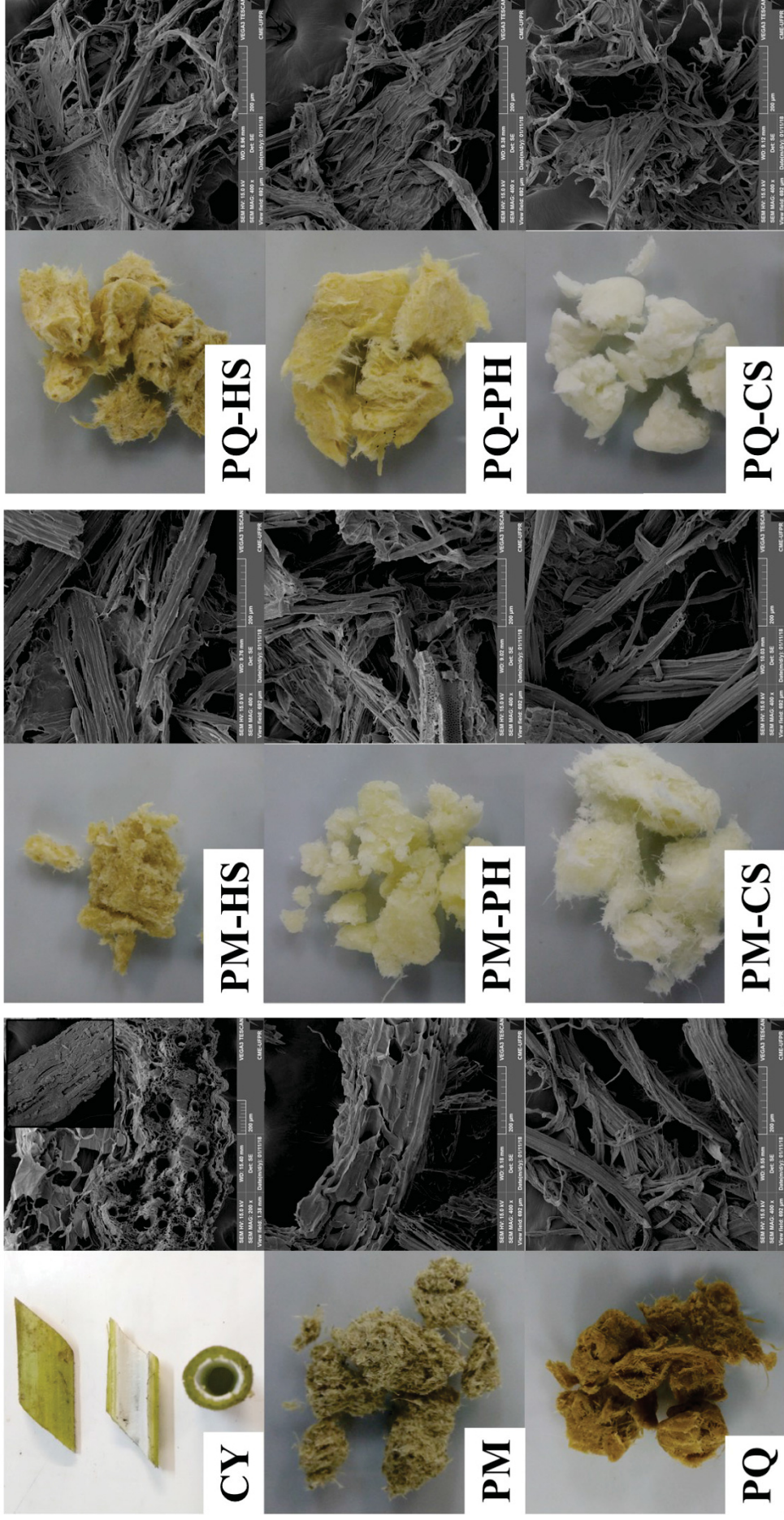
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Na FIGURA 15 (pág.73) são apresentadas as micrografias de MEV do CY e das fibras obtidas nos processos mecânico e químico de polpação, bem como as pastas branqueadas. A estrutura do CY sugere feixes de fibras alinhadas que é similar à de outras plantas da família Asteraceae, que apresenta feixes vasculares análogo a favos (lacunas) com vários tamanhos de diâmetros (FORTUNATI et al., 2016).

A PM apresenta um aspecto irregular com fragmentos de fibras danificadas, rugosidade e algumas regiões com estruturas intactas similar à do CY. A PQ exhibe fibras amolecidas e aglomeradas e feixes de fibras lisos, porém frações de materiais sobre as fibras ainda persiste. Essas características morfológicas puderam ser evidenciadas na composição química das polpas, principalmente na PM, visto que obteve maior rendimento e teor de lignina próximo ao do CY (TABELA 6).

Nas fibras tratadas com NaOH (PQ), foi detectado que o processo de polpação removeu uma parte considerável dos extrativos amorfos das fibras, e este resultado impacta em outras propriedades, como no rendimento (baixo) e resistência à degradação térmica. De modo geral, os agentes químicos promoveram uma redução da rugosidade superficial das polpas branqueadas que foram tratadas inicialmente com NaOH, sobretudo na PQ-CS, tornando-as ainda mais lisas. Enquanto as polpas mecânicas branqueadas mostraram superfícies ainda com fragmentos, principalmente na PM-CS e a PM-PH, e com um aspecto enrijecido das fibras, que poderia ser um fator limitante da sua aplicação.

FIGURA 15 – IMAGEM E MEV DO CAULE DA YACON (CY), DA POLPA MECÂNICA (PM), DA POLPA QUÍMICA E DAS POLPAS TRATADAS COM NACLO (HS), H₂O₂ (PH) E NACLO₂ (CS)



FONTE: O autor (2018).

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho

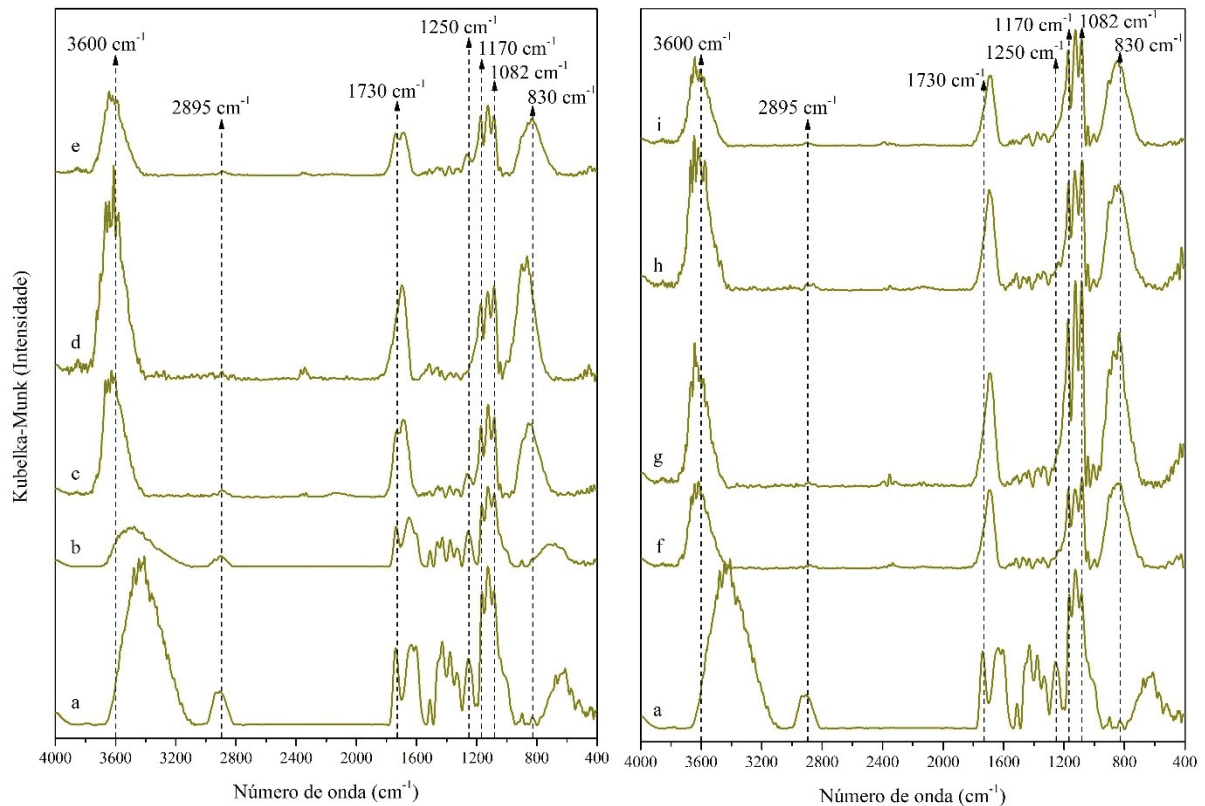
Os efeitos dos processos de polpação e de branqueamento na composição química em relação às fibras do CY foram estudados por infravermelho (FIGURA 16). A técnica de espectrofotometria no infravermelho serve como meio de avaliação das modificações químicas ocorridas na superfície das fibras, sobretudo após os tratamentos químicos aplicados. Fan, Dai e Huang (2012) destacam que a técnica é importante para avaliar a natureza das cadeias moleculares e suas correlações com várias ligações. O processo químico de polpação com NaOH provocou alteração na estrutura química das fibras, diferente do processo mecânico, que promoveu poucas modificações em relação ao caule da yacon (CY), o que foi evidenciado na caracterização química (TABELA 6). Em todos os espectros de infravermelho das amostras apresenta uma banda de grande intensidade em torno de 3600 cm^{-1} atribuída a vibração de alongamento da hidroxila (OH), grupo funcional presente em celulose, hemicelulose e ligninas (PENG; ZHANG; ZHANG, 2019).

Na fibra bruta (espectro a) e na PM (espectro b) é possível verificar que há um alongamento desta banda até cerca de 3100 cm^{-1} . Isso pode estar relacionado com a formação de ligações de hidrogênio a partir de grupos carboxílicos e fenólicos das estruturas de hemicelulose, ligninas e extrativos (PASTORE et al., 2008).

A banda entre $2920\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ representa o estiramento do grupamento C-H presente na celulose, hemicelulose e lignina, e a faixa de $1750\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ é atribuído ao estiramento C=O, sendo possível verificar um aumento de intensidade nessa região (1730 cm^{-1}), possivelmente devido à clivagem por hidrólise das ligações hemiacetal, que geram grupos de aldeído (MORÁN et al., 2008; FIORE; SCALICI; VALENZA, 2014; PENG; ZHANG; ZHANG, 2019).

O processo químico de polpação com NaOH, bem como os tratamentos de branqueamento, reduziram significativamente o teor de lignina do CY e esse fato pode ser observado na região $1500\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$, onde a presença de picos característicos foram reduzidos, que são atribuídos à vibração da estrutura aromática (MORÁN et al., 2008). O pico em 1250 cm^{-1} desaparece após o tratamento alcalino nas fibras do CY, sendo atribuído ao estiramento vibracional da C-O das hemiceluloses (ORUE; ECEIZA; ARBELAIZ, 2018).

FIGURA 16 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA FIBRA DO CAULE DA YACON (a) E DAS FIBRAS DAS POLPAS: POLPA MECÂNICA (b); POLPA QUÍMICA (f); POLPA MECÂNICA TRATADA COM NaClO (c), H₂O₂ (d) E NaClO₂ (e); E POLPA QUÍMICA TRATADA COM NaClO (g), H₂O₂ (h) E NaClO₂ (i)



FONTE: O autor (2018).

Os picos em 1170 e 1082 cm^{-1} são atribuídos à vibração de estiramento do grupo C-O-C do anel de piranose em polissacarídeos (Fiore et al., 2014). Em torno de 830 cm^{-1} ocorre uma intensidade considerável do sinal do espectro, atribuído a presença de carboidratos, como as hemiceluloses (MASCARENHAS; DIGHTON; ARBUCKLE, 2000).

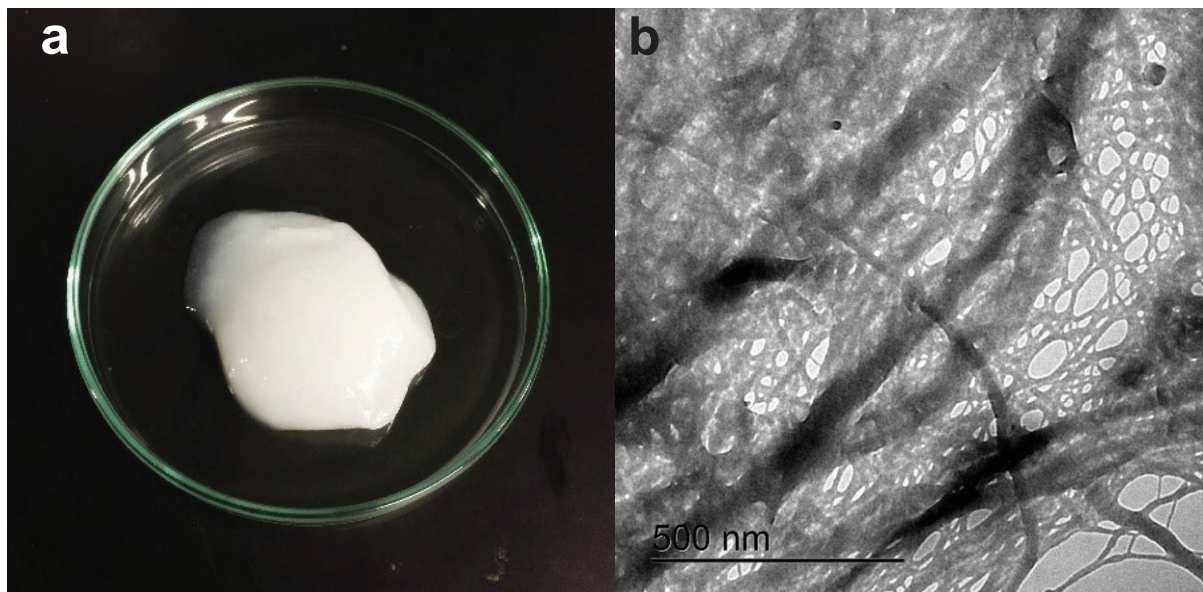
Contudo, dentre as polpas branqueadas e considerando os parâmetros de rendimento, cor e teor de lignina residual nas fibras, é possível dizer que a polpa tratada quimicamente com NaOH associada ao branqueamento com NaClO₂ (PQ-CS) apresentou resultados mais satisfatórios para proceder à extração da CNF, pois demonstrou menor teor de extrativos totais e de lignina residual, maior rendimento e brancura, critérios estabelecidos neste trabalho.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE NANOFIBRILADA

4.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão

O processo para obtenção da CNF permitiu a individualização das fibras e pode ser visualizada na FIGURA 17. A CNF em suspensão exibiu um aspecto viscoso semelhante a um gel estável, onde foi possível verificar que não houve separação de fases durante o seu armazenamento sob temperatura de refrigeração (FIGURA 17 a), além de apresentar uma estrutura em forma de rede e entrelaçadas, com fibras de diâmetro variando de 5 a 60 nm, demonstrando uma variação na uniformidade da desfibrilação (FIGURA 17 b). Diferentes fibras de materiais lignocelulósicos têm aparência e diâmetros semelhante às fibras obtidas (ALEMDAR; SAIN, 2008; ROJAS; BEDOYA; CIRO, 2015; BEHZAD; AHMADI, 2016; FORTUNATI et al., 2016). Contudo, não foi possível estabelecer a extensão da CNF com exatidão a partir da região analisada por MET. Portanto, foi possível obter CNF a partir do caule da yacon, conforme desejado.

FIGURA 17 – IMAGEM E MET DA CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF)



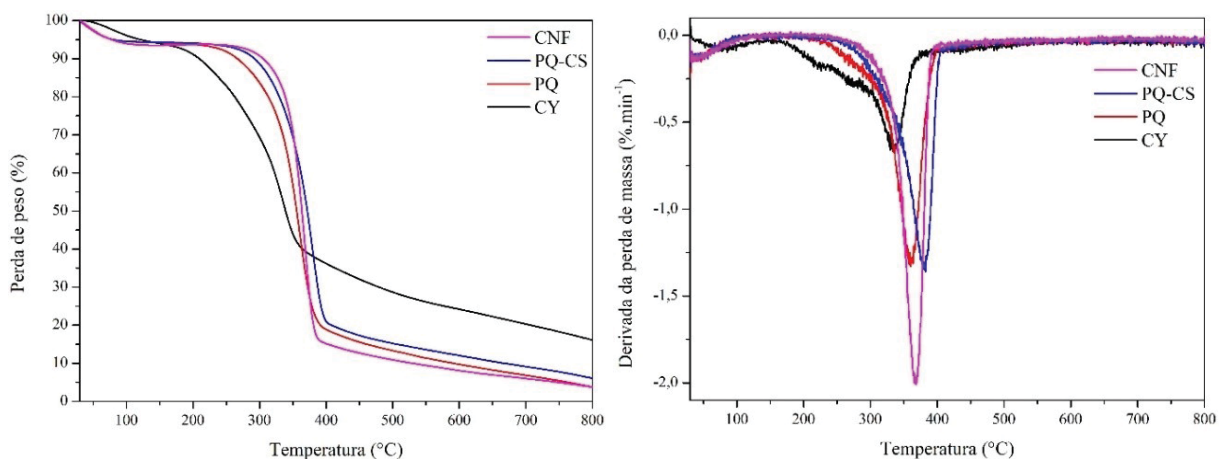
FONTE: O autor (2018).

4.3.2 Termogravimetria

As curvas de TG/DTG do CY, PQ, PQ-CS e da CNF estão apresentadas na FIGURA 18. Os constituintes presentes nos materiais analisados exibem três estágios principais de degradação térmica. O primeiro estágio começa a partir de 30 °C e se alonga até 110 °C, que é provocado principalmente pela perda de peso de água (LAVORATTI; CRISTINE; ZATTERA, 2016).

O segundo estágio ocorre entre 150 °C e 450 °C, que pode ser devido a despolimerização dos componentes celulósicos (celulose e hemicelulose) e da lignina que ainda estão presentes nas amostras. Para o CY, ainda no segundo estágio, há acentuadas perdas de peso entre 150 °C e 300 °C que não são visualizadas explicitamente nas polpas e na CNF, que podem ser atribuídas à decomposição térmica de materiais extrativos, como os polissacarídeos de baixo peso molecular (ex. substâncias pécticas) (SARASINI, 2018). No terceiro estágio acontece uma pequena perda de peso a partir de 450 °C, onde ocorre principalmente a completa degradação da lignina residual (XIE et al., 2016).

FIGURA 18 – CURVAS DE TG E DE DTG DA FIBRA DO CAULE DA YACON (CY), DA POLPA QUÍMICA (PQ), DA POLPA QUÍMICA BRANQUEADA COM NaClO₂ (PQ-CS) E DA CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF) EM FUNÇÃO DA PERDA DE PESO



FONTE: O autor (2018).

A temperatura máxima de resistência térmica ($T_{m\acute{a}x}$) que está em torno de 360 °C é atribuída a celulose, pois as hemiceluloses, bem como os outros componentes, são considerados amorfos e apresentam baixo grau de polimerização (FORTUNATI et al., 2016). Esta característica é atraente para a

CNF cujo o objetivo do seu uso seja na aplicação em materiais na qual a temperatura de processamento é alta, por exemplo, em biocompósitos que pode ultrapassar 200 °C (ALEMDAR; SAIN, 2008). É possível observar na FIGURA 18 que a $T_{máx}$ aumenta conforme o CY (335 °C) passa pelos tratamentos de polpação alcalina (360 °C) e branqueamento com NaClO_2 (380 °C), porém com a aplicação da fibrilação ultrafina a $T_{máx}$ é reduzida para 368 °C. Esta menor resistência à degradação térmica da CNF pode ser relacionada à desfibrilação, na qual a PQ-CS foi submetida, pois o desfibrilação pode provocar modificações nas regiões cristalinas da celulose (LENGOWSKI et al., 2016). Este efeito pode ser notado pela análise de difração de raios-X.

4.3.3 Difração de raios-X

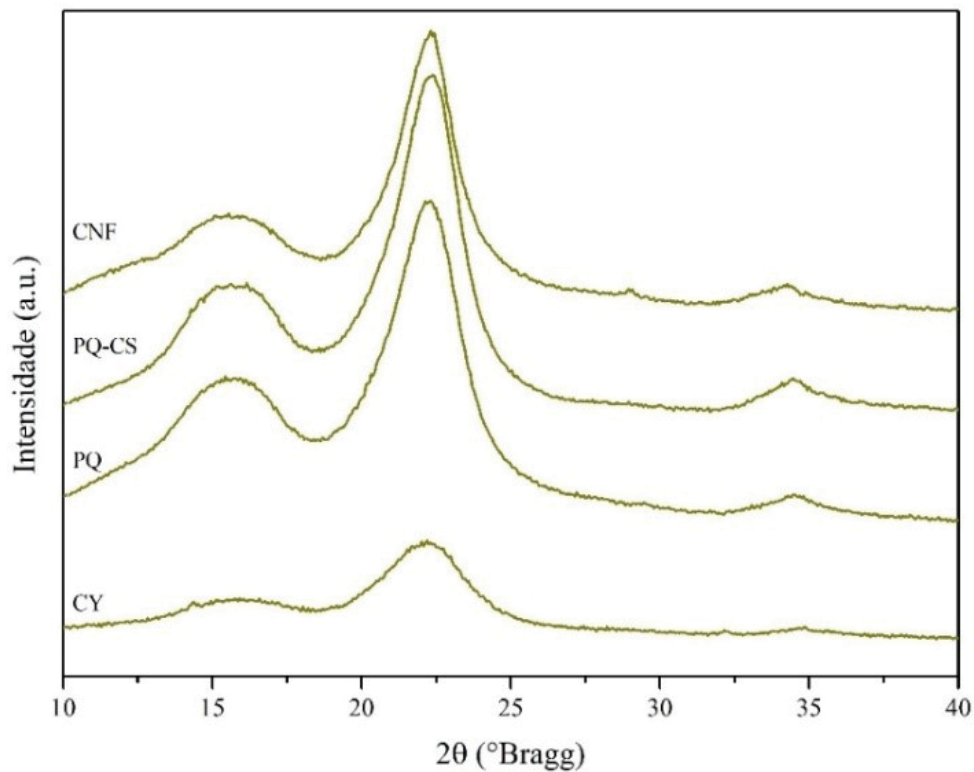
O efeito dos processos na cristalinidade pode ser visualizado através da análise de DRX (FIGURA 19). Pelos perfis de DRX foram identificados picos de intensidade semelhantes em todas as amostras analisadas (CY, PQ, PQ-CS e CNF), localizados em ângulos de difração (2θ) próximos de 17° e 22°. A presença de outro pico de baixa intensidade é visível no ângulo 34°, sendo mais expressivo nas polpas e na CNF. As amostras apresentam uma curva de difração típica de celulose tipo I, semelhante a outros materiais lignocelulósicos. (FORTUNATI et al., 2016; DE OLIVEIRA et al., 2017).

O índice de cristalinidade foi calculado conforme a Equação 6, obtendo-se 52,21%, 65,15%, 71,28% e 70,60% para o CY, PQ, PQ-CS e CNF, respectivamente, sendo índice que representa uma relação da fase cristalina e da fase amorfa do material. O processo de polpação química e o branqueamento da polpa aumentou a cristalinidade em 124,78% e 136,52%, respectivamente. Esse incremento na cristalinidade está relacionado com a remoção componentes amorfos das polpas, como os extrativos e lignina (XIE et al., 2016), que podem ser confirmados pela TABELA 6b.

Além disso, a intensidade do pico das amostras tratadas quimicamente, pode ser um indicativo da eficácia na remoção de matérias não celulósicos e decomposição das regiões amorfas (FORTUNATI et al., 2016). Constata-se ainda que o IC da CNF diminuiu levemente em relação ao da PQ-CS, que pode ser

relacionado com o efeito ação do processo mecânico de desfibrilação, onde a estrutura cristalina pode ter sido afetada (LENGOWSKI et al., 2016).

FIGURA 19 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA FIBRA DO CAULE DA YACON (CY), POLPA QUÍMICA (PQ), POLPA QUÍMICA BRANQUEADA COM NaClO_2 (PQ-CS) E CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF)



FONTE: O autor (2018).

Portanto, de modo geral, as características apresentadas pela CNF obtida a partir dos caules da planta yacon pelo processo químico de polpação com NaOH , seguindo de branqueamento com NaClO_2 e combinado com a desfibrilação mecânica em moinho coloidal, demonstram potencial tecnológico para serem utilizadas em filmes que necessitam de material de reforço.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Os resultados serão descritos segundo a caracterização das propriedades dos filmes à base de quitosana e CMC, em única camada ou em bicamada, adicionados ou não com CNF obtidas dos caules da planta yacon. Assim, será possível observar os efeitos da CNF nos filmes, bem como a eficiência da bicamada. Ainda, como

referência, foi feita algumas análises de caracterização de embalagens comerciais de polietileno transparente (geralmente usadas no setor de hortifrúteis) e branca (comumente usadas para transportar compras de supermercado). É importante destacar que alguns dados da literatura foram convertidos afim de obter unidades de medidas iguais às apresentadas no presente trabalho para facilitar a compreensão do leitor. Ainda, é possível observar a análise de variância dos resultados obtidos por meio da TABELA 15 no APÊNDICE 4 – ANOVA dos resultados da caracterização dos filmes de quitosana e CMC.

4.4.1 Espessura

A espessura representa a dimensão da barreira física transversal que os agentes externos e internos de migração devem permear (atravessar) para interagir com o produto alimentício, afetando a sua qualidade. Conforme pode ser observado na TABELA 8, os valores médios da espessura dos filmes variaram de 71,89 μm a 105,56 μm apresentando diferença ($p < 0,05$) entre as formulações testadas, sendo do filme Q1 (quitosana + CNF) a maior média entre todas as formulações.

TABELA 8 – VALORES MÉDIOS DA ESPESSURA DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF

Filme	Espessura (μm)
Q0	83,22 \pm 1,71 ^b
Q1	105,56 \pm 3,10 ^a
Q0+C0	73,78 \pm 1,58 ^{b^c}
Q1+C1	83,11 \pm 5,93 ^b
C0	71,89 \pm 4,23 ^c
C1	73,33 \pm 4,51 ^{b^c}

FONTE: O autor (2019).

NOTAS: Os dados correspondem à média \pm desvio-padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$).

LEGENDA: Q = Filme com quitosana; C = Filme com CMC; 0 = Filme controle, sem CNF; 1 = Filme com CNF. O sinal de adição (+) na nomenclatura das amostras representa os filmes em bicamada.

Os valores médios de espessura estão na faixa que se assemelha aos obtidos em outros estudos com filmes de quitosana (LUCENIUS; PARIKKA; ÖSTERBERG, 2014; ESCÁRCEGA-GALAZ et al., 2018; NATARAJ et al., 2018) e de carboximetilcelulose (AKHTAR et al., 2018; TEDESCO et al., 2021), sendo que a forma de preparo, a concentração e o plastificante utilizados os principais fatores que

influenciam este parâmetro. Cazón et al. (2017) ressaltam que concentrações de quitosana acima de 2% (p:p) resulta na formação de uma solução muito viscosa. Isso pode gerar filmes mais espessos.

De acordo com Kramer, Guimarães e Carvalho (2019), a espessura do filme é, em regra, diretamente proporcional ao número de camadas, o que não foi observado no presente estudo, possivelmente pelas interações entre os componentes do filme. Os filmes em bicamada (Q0+C0 e Q1+C1) exibiram valores médios de espessura dentro da ampla faixa apresentada pelos filmes em monocamada, pois a quantidade total de SFF foi mantida em $0,41 \text{ g.cm}^{-2}$, porém dividida em uma camada com em $0,205 \text{ g.cm}^{-2}$ de SFF de quitosana e outra camada com $0,205 \text{ g.cm}^{-2}$ de SFF de CMC. Também, é possível notar que todas as formulações apresentaram um coeficiente de variação (razão entre o desvio-padrão e a média) menor do que 10%, aceitável na produção desses materiais.

No entanto, a presença da CNF nos filmes em monocamada e em bicamada aumentou significativamente ($p < 0,05$) a espessura, mesmo com o controle do volume de SFF depositada nos suportes quadrados de acrílico antes da secagem. Este comportamento pode estar relacionado com o aumento do teor de sólidos em suspensão presentes nas soluções filmogênicas, mesmo em escala nano. Outra hipótese é o poder da CNF, em sinergia com a matriz polimérica e o plastificante, de adsorver/absorver umidade do ambiente, que pode aumentar a espessura, que será discutido com mais detalhes no item 4.4.5 (Estudo de sorção de água, pág. 88). Reflexo desse comportamento foi notado na análise de permeabilidade ao vapor de água (item 4.4.3, pág. 85). Além disso, o glicerol tem a capacidade de acelerar a permeação de vapor de água devido a sua característica hidrofílica, que aumenta o espaço intercadeia entre a matriz polimérica-plastificante propiciando adsorção de água (GHANBARZADEH; ALMASI, 2011).

Contudo, as embalagens comerciais transparente e branca analisadas nesta pesquisa demonstraram espessura média de $6,44 \pm 0,38 \text{ }\mu\text{m}$ e $6,56 \pm 0,53 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente. Como foi visto anteriormente, os filmes de quitosana e CMC em monocamada e em bicamada apresentaram espessuras maiores, praticamente de 11 a 16 vezes maior que as espessuras das embalagens comerciais, que demonstra um parâmetro a ser otimizado em filmes de polissacarídeos, sobretudo aos de quitosana deste estudo.

4.4.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas são extremamente importantes para a aplicabilidade dos filmes como embalagens de alimentos. Os filmes de quitosana pura são geralmente rígidos, inflexíveis e quebradiços, sendo necessário melhorar essas propriedades com o uso de aditivos nas formulações (ESCÁRCEGA-GALAZ et al., 2018). A partir de testes iniciais com filmes de carboximetilcelulose pura neste trabalho (dados não medidos), observou-se características semelhantes aos filmes de quitosana pura, mas flexíveis. Portanto, justifica-se a adição do plastificante glicerol às formulações para proporcionar maleabilidade a estes materiais.

Em contrapartida, a suspensão de CNF foi adicionada durante a produção dos filmes de quitosana e CMC com o intuito de atuar como um reforço para estes materiais, dando características distintas às originais, principalmente, mas não somente, às propriedades de resistência à tração e de alongação. Portanto, as propriedades mecânicas dos filmes de quitosana e CMC foram avaliadas e os seus valores médios estão apresentados na TABELA 9.

TABELA 9 – VALORES MÉDIOS DA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E DA ELONGAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF

Filme	Resistência à tração (MPa)	Elongação à ruptura (%)
Q0	30,12 ± 0,84 ^a	19,78 ± 1,80 ^d
Q1	15,79 ± 1,51 ^c	78,21 ± 7,04 ^a
Q0+C0	20,40 ± 2,01 ^b	28,54 ± 2,61 ^{cd}
Q1+C1	26,48 ± 1,85 ^a	47,28 ± 3,35 ^b
C0	15,26 ± 1,03 ^c	51,20 ± 3,93 ^b
C1	17,07 ± 1,70 ^{bc}	30,53 ± 1,47 ^c

FONTE: O autor (2019).

NOTAS: Os dados correspondem à média ± desvio-padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$).

LEGENDA: Q = Filme com quitosana; C = Filme com CMC; 0 = Filmes controle, sem CNF; 1 = Filme com CNF. O sinal de adição (+) na nomenclatura das amostras representa os filmes em bicamada.

Nota-se que o filme de quitosana em monocamada adicionados com CNF (Q1) apresentou menor resistência mecânica (15,79 MPa) e maior alongação (78,21%) quando comparado ao Q0. A CNF pode ter tido pouca interação com a matriz polimérica desses filmes (quitosana), provavelmente a distribuição irregular e dispersão do reforço nanométrico na matriz prejudicou esta propriedade (BRAGA et

al., 2021), que foi comprovado através da análise de microscopia neste estudo (item 0, pág. 95, Contudo, a passagem da luz através da embalagem pode ser atrativo para o consumidor, porém pode provocar alterações na qualidade dos produtos sensíveis a luz, como ranço oxidativo, perda do valor nutricional ou alterações na coloração dos produtos (FELLOWS, 2017). Assim, a escolha do filme de CMC e de quitosana mais adequado também será dependente do produto a ser embalado.

Microscopia eletrônica de varredura). Uma dispersão homogênea do material de reforço no filme pode dividir de forma equilibrada a força mecânica aplicada, promovendo resistência.

O grau de desacetilação da quitosana e sua concentração na solução filmogênica também são fatores a ser considerados nas propriedades mecânicas. Visto que, Ismail et al. (2019) observaram que adição da CNF ao filme de quitosana aumentou a resistência, de 72,0 MPa para 114,1 MPa, e reduziu a alongação, de 20,8% para 7,4%, em comparação com o filme de quitosana pura, na qual tinha grau de desacetilação de 67,2% a 1% na SFF. Valores diferentes foram encontrados por Remedio et al. (2019) com solução filmogênica a 2% de quitosana (GD = 89%), obtendo 29.74 MPa de resistência e 2,69% de deformação.

O filme de CMC quando adicionados da CNF apresentou um leve efeito positivo nano-reforçador sobre as propriedades de resistência à tração, porém não significativo ($p > 0,05$) (TABELA 9). Ainda, o filme C1 exibiu redução significativa ($p < 0,05$) na elasticidade, assim como observado através dos testes preliminares (TABELA 4, pág. 59), que demonstra maior eficiência do reforço nanométrico com esse tipo de matriz polimérica.

Um comportamento semelhante foi relatado por Jannatyha et al. (2020), isto é, maior resistência e menor alongação. Os autores apontaram a distribuição uniforme das nanopartículas na SFF e a compatibilidade de sua composição como sendo as razões de tais resultados. De acordo com Mandal e Chakrabarty (2019), pode ter havido formação de interação intermolecular entre a nanocelulose e a CMC, principalmente ligações de hidrogênio. Tal afirmação, pode justificar o comportamento apresentado nos filmes deste estudo.

Os filmes elaborados em bicamada apresentaram um efeito positivo nas propriedades mecânicas analisadas quando adicionados da CNF, aumentando significativamente ($p < 0,05$) os valores médios de resistência à tração e de alongação, em 30% e 65%, respectivamente. Rivero, García e Pinotti (2009) desenvolveram

filmes em bicamadas a partir de quitosana e gelatina, onde constataram que os filmes elaborados em bicamada apresentaram melhor desempenho mecânico que os laminados, sobretudo na resistência à tração. Essas características tornam os filmes de quitosana e CMC reforçado com CNF em ambas as camadas (Q1+C1) promissor para serem aplicados como embalagens.

Algumas embalagens comerciais produzidas com diferentes polímeros sintéticos apresentam resistência à tração e alongamento variáveis em relação aos filmes de quitosana ou CMC do presente estudo, que podem ser competitivos. Por exemplo, polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polietileno de média densidade (PEMD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e policloreto de vinila (PVC), que têm resistência à tração variando de 6 MPa a 110 MPa e deformação de 5 a 700% (TWEDE; GODDARD, 2009).

As embalagens comerciais avaliadas nesta pesquisa também apresentam variações de comportamento mecânico. A embalagem transparente apresentou resistência de 51,4 MPa e 175,8% de elasticidade, enquanto a embalagem branca mostrou valores de 42,6 MPa e 33,8% para resistência e alongação, respectivamente. Fazendo uma comparação aos filmes de quitosana e CMC em monocamada e em bicamada apresentaram baixa resistência, porém são promissores no parâmetro alongação.

4.4.3 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) representa um parâmetro físico de barreira importante quando o assunto está relacionado com embalagens de alimentos, pois afeta diretamente a qualidade dos produtos, principalmente aqueles que sofrem alterações indesejáveis quando em contato com a umidade do ambiente. Desta forma, a PVA foi determinada nos filmes de quitosana e CMC, apresentada na TABELA 10. Nota-se que houve diferença significativa ($p < 0,05$) da PVA entre as formulações, porém os valores são muito próximos e com a mesma ordem de grandeza (10^{-11}), variando de $5,61 \times 10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ a $9,78 \times 10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com os valores médios relatados na literatura, dependendo das características da matéria-prima e das condições de preparo e análise. Os filmes de quitosana mostraram valores médios de PVA entre $1,78 \times 10^{-11}$ e $6,4 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (SRINIVASA; RAMESH;

THARANATHAN, 2007; BONILLA et al., 2014; QUIHUI-COTA et al., 2017; CAZÓN; VÁZQUEZ; VELAZQUEZ, 2018), enquanto os filmes de carboximetilcelulose mostraram PVA na faixa de $9,14 \times 10^{-11}$ a $3,24 \times 10^{-10}$ $\text{g.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (GHANBARZADEH; ALMASI, 2011; AKHTAR et al., 2018).

TABELA 10 – VALORES MÉDIOS DA PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA) DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF

Filme	PVA $\times 10^{-11}$ ($\text{g.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Q0	5,61 \pm 0,45 ^d
Q1	9,78 \pm 0,63 ^a
Q0+C0	7,87 \pm 0,60 ^c
Q1+C1	7,53 \pm 0,73 ^c
C0	8,12 \pm 0,64 ^{bc}
C1	9,31 \pm 0,34 ^{ab}

FONTE: O autor (2019).

NOTAS: Os dados correspondem à média \pm desvio-padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$).

LEGENDA: Q = Filme com quitosana; C = Filme com CMC; 0 = Filme controle, sem CNF; 1 = Filme com CNF. O sinal de adição (+) na nomenclatura das amostras representa os filmes em bicamada.

O filme Q1+C1 possui barreira contra o vapor de água maior que os filmes de quitosana e CMC com a CNF, cerca de 30% e 24% mais eficiente, respectivamente, evidenciando seu potencial de aplicação quando comparados aos elaborados em monocamada. A presença da CNF possibilitou o aumento significativo ($p < 0,05$) da PVA do filme de quitosana (Q1), em 75%, porém ainda com a mesma ordem de magnitude (10^{-11}). O filme com CMC em monocamada (C0) apresentou um leve aumento de PVA e o filme Q0+C0 uma leve redução da difusão de vapor de água quando adicionados da CNF, porém de forma não significativa ($p > 0,05$). A baixa concentração da CNF nas formulações não foi suficiente para produzir um efeito positivo na redução da permeação ao vapor de água.

Um comportamento semelhante foi observado por González et al. (2019) em filmes de isolado protéico de soro, mesmo usando altas concentrações da CNF obtida a partir de casca e vagem de soja. Por outro lado, algumas pesquisas demonstraram redução da PVA ao incorporar CNF em filmes de caseinato de sódio (RANJBARYAN; POURFATHI; ALMASI, 2019), de amido (MARTINS et al., 2020) e de proteína de soro de leite (ALIZADEH-SANI; KHEZERLOU; EHSANI, 2018), que depende do tipo da

matriz polimérica e das características da CNF, bem como das concentrações utilizadas.

Contudo, os valores estão em um patamar competitivo com as embalagens comerciais analisadas paralelamente neste trabalho. Os valores encontrados para a embalagem comercial transparente e branca foram de $0,27 \times 10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ e c, respectivamente.

4.4.4 Solubilidade em água

Os valores médios da solubilidade dos filmes à base de quitosana e CMC estão mostrados na TABELA 11, nos quais apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre si. Pode-se observar a solubilização completa dos filmes de CMC (C0 e C1) em água, que aconteceu em menos de 5 minutos de análise, caracterizados com baixa resistência à água.

TABELA 11 – VALORES MÉDIOS DA SOLUBILIDADE EM ÁGUA DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF

Filme	Solubilidade em água (%)
Q0	$31,72 \pm 2,41^d$
Q1	$31,70 \pm 1,18^d$
Q0+C0	$62,77 \pm 4,31^c$
Q1+C1	$74,01 \pm 2,14^b$
C0	$100,00 \pm 0,00^a$
C1	$100,00 \pm 0,00^a$

FONTE: O autor (2019).

NOTAS: Os dados correspondem à média \pm desvio-padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$).

LEGENDA: Q = Filme com quitosana; C = Filme com CMC; 0 = Filme controle, sem CNF; 1 = Filme com CNF. O sinal de adição (+) na nomenclatura das amostras representa os filmes em bicamada.

Os valores de solubilidade apresentados pelas formulações C0 e C1 foram maior ao encontrado por Akhtar et al. (2018), que foi de 74,03%, comportamento relacionado à interação das moléculas de água com os grupos hidrofílicos da carboximetilcelulose, além da presença do plastificante glicerol. Portanto, estes filmes poderiam ser destinados ao uso com alimentos com baixa umidade, como biscoitos e bolachas.

A solubilização em água dos filmes de quitosana (Q0 e Q1) foi a menor dentre todas as amostras analisadas, cerca de 31%, não havendo diferença significativa (p

> 0,05), valor similar ao encontrado por Escárcega-Galaz et al. (2018) com filmes de quitosana a 2% e glicerol, que foi de 30,18%. Resultados diferentes foram encontrados por Braga et al. (2021) com filmes de quitosana incorporados com 20% de CNF, reduzindo significativamente ($p < 0,05$) a solubilidade para 17,91%, resultado obtido devido ao aumento da concentração de nanofibrilas e do grau de desfibrilação (número de passagem através do moinho coloidal).

De acordo com Cazón et al. (2017), a quitosana em água é considerada baixa (insolúvel), sendo necessário o uso solução aquosa ácida ($< \text{pH } 6,3$) para aumentar este parâmetro. Ainda, Afonso et al. (2019) apontaram que o grau de cristalinidade e a protonação dos grupos funcionais amino são as principais características que conduzem a solubilidade desse polímero. Assim, os filmes de quitosana seriam recomendados para produtos alimentícios mais úmidos, pois teriam maior resistência à água.

As formulações em bicamada apresentaram alta solubilidade, 62% – 74%, principalmente devido a camada de carboximetilcelulose, sendo completamente perdida na água em 24 horas. A CNF na bicamada dos filmes de quitosana e CMC aumentou significativamente ($p < 0,05$) a solubilização em 18% quando comparado ao filme controle (Q0+C0), talvez pela sua capacidade de interação com a água, sinergicamente com a matriz polimérica, sobretudo com a camada de CMC. Portanto, os filmes em bicamada apresentaram resistência quando em contato com água, o que possibilita seu uso em uma gama de produtos alimentícios.

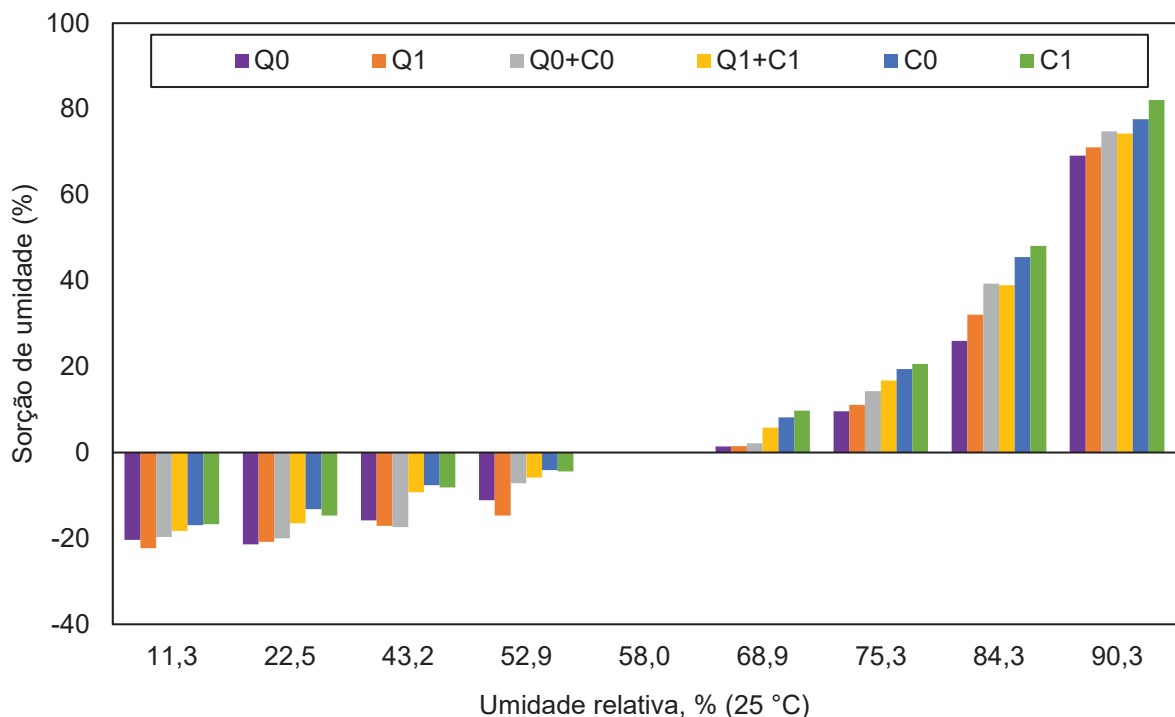
É importante destacar que a solubilidade dos filmes em água é uma característica que pode atuar como proteção para alimentos com alta atividade de água, quando o alimento tem contato com a água durante a cocção ou mesmo quando os filmes são ingeridos (MATTA JR et al., 2011). Ainda, a solubilidade pode ser relacionada com degradabilidade dos filmes após o seu uso, quando descartados de forma incorreta nos recursos hídricos naturais, neste caso a sua solubilização também é desejada.

4.4.5 Estudo de sorção de água

O estudo de sorção de água realizados no presente estudo visou observar o ganho e a perda de peso dos filmes quando dispostos em condições de umidade relativa variadas a 25°C após 30 dias de armazenamento. Com esta análise, é

possível estabelecer de forma indireta as condições de umidade relativa de armazenamento dos filmes quando aplicados. Na literatura há trabalhos com medidor de sorção de vapor dinâmico (DVS), onde é possível avaliar com mais segurança as propriedades de adsorção/absorção, dessorção e histerese de sorção do vapor de água (LIN et al., 2021). Apesar disso, o comportamento do conteúdo de umidade dos filmes em relação ao estado natural do filme (dessecador de UR = 58%) pode ser observado na FIGURA 20.

FIGURA 20 – COMPORTAMENTO DO CONTEÚDO DE UMIDADE DOS FILMES DURANTE O PROCESSO DE SORÇÃO



FONTE: O autor (2020).

NOTAS: Valores positivos representa a sorção da umidade (adsorção/absorção) (ganho de peso) e valores negativos representa a dessorção da umidade (perda de peso), expressos em porcentagem, em relação ao estado natural do filme (dessecador de UR = 58%).

LEGENDA: Q = Filme com quitosana; C = Filme com CMC; 0 = Filme controle, sem CNF; 1 = Filme com CNF. O sinal de adição (+) na nomenclatura das amostras representa os filmes em bicamada.

Quando os filmes são mantidos em UR inferior a 58%, é possível visualizar o processo de dessorção de umidade, cujo comportamento representa uma perda de umidade dos filmes para o ambiente. Os filmes de quitosana perderam mais peso na UR 52,9%, quando comparados às demais formulações, mas mantiveram-se praticamente constante em condições mais restritas de umidade relativa,

demonstrando estabilidade. Os demais filmes apresentaram perda de peso consideravelmente maior, porém não chegando a 25% do seu peso inicial.

Por outro lado, quando a condição ambiente de umidade relativa aumenta, os filmes ganham mais umidade, principalmente a partir de 84,3% de UR, demonstrando higroscopicidade. Todos os filmes de quitosana e carboximetilcelulose com a CNF aumentaram consideravelmente o seu peso, que pode estar relacionado com a condensação capilar, que ocorre quando há um rápido aumento das isotermas de teor de umidade de equilíbrio, fenômeno relatado por outros autores (GUO et al., 2018; LIN et al., 2021). Segundo Ghanbarzadeh e Almasi (2011), a celulose e seus derivados são tipicamente polímeros hidrofílicos que, na presença do glicerol, pode aumentar a hidroflicidade, devido a interação com as moléculas de água.

A partir das informações observadas do comportamento do conteúdo de umidade dos filmes durante o condicionamento, pode-se inferir que os filmes poderiam ser armazenados em uma ampla faixa de umidade relativa a 25 °C de forma mais segura, precisamente entre 11% e 75%, umidade ambiente típica de países tropicais. As condições ambientais acima de 80% tendem a aumentar a sorção de umidade pelos filmes, que pode comprometer a sua estabilidade. Assim, como mencionado anteriormente, os filmes de CMC são sensíveis a umidade, que pode sofrer uma desestabilização de suas propriedades funcionais e estruturais em ambientes úmidos, acima de 80% de umidade relativa, sendo um inconveniente associado a este tipo de material.

4.4.6 Propriedades ópticas

A determinação das propriedades ópticas é relevante para o setor de embalagem de alimentos, pois têm um efeito direto sobre a qualidade do produto. A possibilidade de ver o produto antes da compra através da embalagem é um fator primordial na decisão do consumidor no momento da compra do alimento. De acordo com Fellows (2017), a passagem da luz através das embalagens é desejável para mostrar seus conteúdos, entretanto torna-se limitada quando os alimentos são vulneráveis à alterações provocadas pela luz.

Na TABELA 12 estão apresentados os resultados para os parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*), a variação total de cor (ΔE^*) e o índice de opacidade dos filmes de quitosana e carboximetilcelulose desenvolvidos neste estudo. Além disso, é possível

observar filmes produzidos neste trabalho na FIGURA 21. Os filmes apresentaram valores médios da coordenada de cor L^* acima de 88, que representa o índice de luminosidade dos filmes, isto é, cores mais claras, sobretudo os filmes de CMC e em bicamada. As formulações de quitosana em monocamada e os filmes em bicamada não apresentaram alterações significativas ($p > 0,05$) quando incorporadas da CNF. No entanto, a concentração de CNF utilizada aumentou ($p < 0,05$) o parâmetro L^* nos filmes de CMC, deixando os filmes mais claros que os demais.

TABELA 12 – VALORES MÉDIOS DAS COORDENADAS DE COR (L^* , a^* , b^*), DA VARIACÃO TOTAL DE COR (ΔE^*) E DO ÍNDICE DE OPACIDADE DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC COM CNF

Filme	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	Opacidade ($A_{600} \times mm^{-1}$)
Q0	$88,74 \pm 0,10^d$	$-3,00 \pm 0,0,1^c$	$15,07 \pm 0,55^b$	$15,16 \pm 0,54^b$	$1,30 \pm 0,13^a$
Q1	$88,72 \pm 0,14^d$	$-3,14 \pm 0,02^d$	$18,72 \pm 0,84^a$	$18,67 \pm 0,84^a$	$0,98 \pm 0,06^b$
Q0+C0	$90,08 \pm 0,14^c$	$-1,99 \pm 0,09^b$	$5,49 \pm 0,04^c$	$5,84 \pm 0,06^c$	$0,45 \pm 0,02^c$
Q1+C1	$90,09 \pm 0,01^c$	$-2,10 \pm 0,05^b$	$6,06 \pm 0,40^c$	$6,33 \pm 0,34^c$	$1,21 \pm 0,11^{ab}$
C0	$90,64 \pm 0,02^b$	$-1,38 \pm 0,04^a$	$2,36 \pm 0,15^d$	$3,22 \pm 0,06^d$	$0,54 \pm 0,05^c$
C1	$91,07 \pm 0,03^a$	$-1,39 \pm 0,01^a$	$3,00 \pm 0,06^d$	$3,25 \pm 0,04^d$	$1,17 \pm 0,11^{ab}$

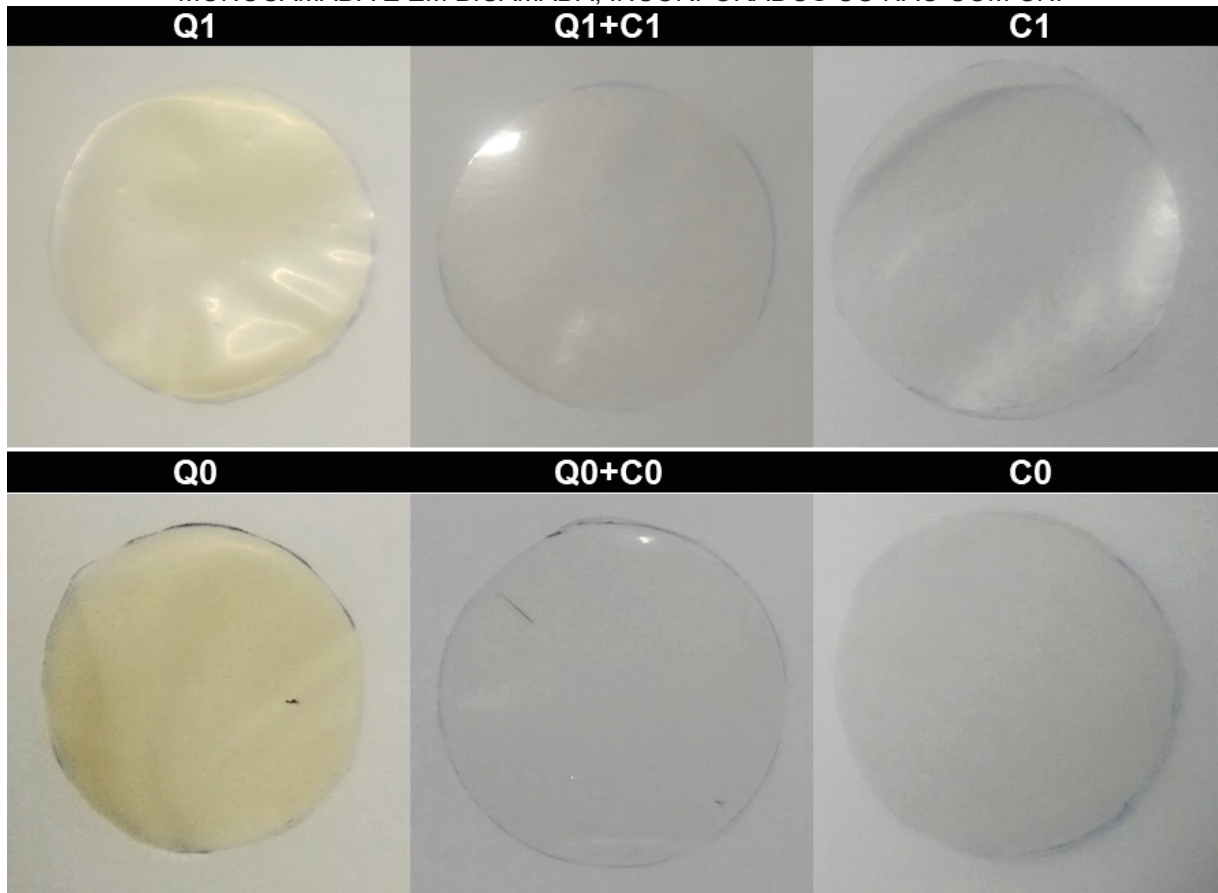
FONTE: O autor (2019).

NOTAS: Os dados correspondem à média \pm desvio-padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$). O padrão apresentou $L^* = 93,42$, $a^* = -1,17$ e $b^* = 0,76$.

LEGENDA: Q = Filme com quitosana; C = Filme com CMC; 0 = Filme controle, sem CNF; 1 = Filme com CNF. O sinal de adição (+) na nomenclatura das amostras representa os filmes em bicamada.

A quitosana demonstrou influência sobre a cromaticidade dos filmes em bicamada, deixando os parâmetros a^* e b^* distantes de zero. Ainda, as coordenadas a^* e b^* das formulações de CMC e dos filmes em bicamada não apresentaram diferença ($p > 0,05$) quando adicionados da CNF, isto é, a CNF não alterou a cromaticidade desses filmes. Vários autores relataram que houve mudança significativa ($p < 0,05$) da cor de filmes em função da incorporação de CNF (FORTUNATI et al., 2016; WANG; SHANKAR; RHIM, 2017; RANJBARYAN; POURFATHI; ALMASI, 2019), dependendo da matriz polimérica e da concentração de CNF.

FIGURA 21 – IMAGENS DOS FILMES DESENVOLVIDOS A PARTIR DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Q = Filme com quitosana; C = Filme com CMC; 0 = Filme controle, sem CNF; 1 = Filme com CNF. O sinal de adição (+) na nomenclatura das amostras representa os filmes em bicamada.

Apesar dos valores médios serem próximos de zero, esses filmes demonstraram tendência para o verde ($-a^*$) e para o amarelo ($+b^*$), provavelmente pela cor inerente do próprio filme controle (C0 e Q0+C0). Akhtar et al. (2018) produziu um filme com 2% CMC e glicerol e encontrou valores médios para L^* , a^* e b^* de 89,43, 0,28 e 5,51, respectivamente, considerado transparente muito claro.

A ΔE^* , que representa a variação total da cor no espaço CIELab em relação ao padrão, apresentou comportamento similar às coordenadas responsáveis pela cromaticidade, na qual foi significativamente ($p < 0,05$) menor para os filmes de CMC. Os valores médios de ΔE^* ficaram variaram de 3,22 a 18,67, que, de acordo com Navarro et al. (2016), podem ser variações perceptíveis pelo olho humano, pois a variação é maior que 1,0.

As propriedades ópticas de barreira contra a luz foram analisadas espectrometria, onde a opacidade e a transmissão de luz UV-VIS representam basicamente a mesma coisa, porém de forma antagônica, isto é, quando o valor do índice de opacidade aumenta, a transmissão de luz (transparência) diminui. Este comportamento pode ser claramente observado nos valores médios do índice de opacidade (TABELA 12) e nos espectros de transmissão de luz na FIGURA 22, no comprimento de onda 600 nm.

O índice de opacidade revelou que os filmes controles Q0+C0 e C0 são transparentes, valores médios próximos de zero. O filme Q0 apresentou 1,3 de opacidade, valor um pouco maior ao encontrado por Ren et al. (2017), que foi 1,01. Quando adicionados da CNF, os filmes Q0+C0 e C0 ficaram mais opacos, visto que os valores foram aumentados significativamente ($p < 0,05$), porém em um patamar muito baixo. Provavelmente, a celulose nanofibrilada obtidas da yacon atuaram como barreira física à passagem de luz nas amostras desses filmes.

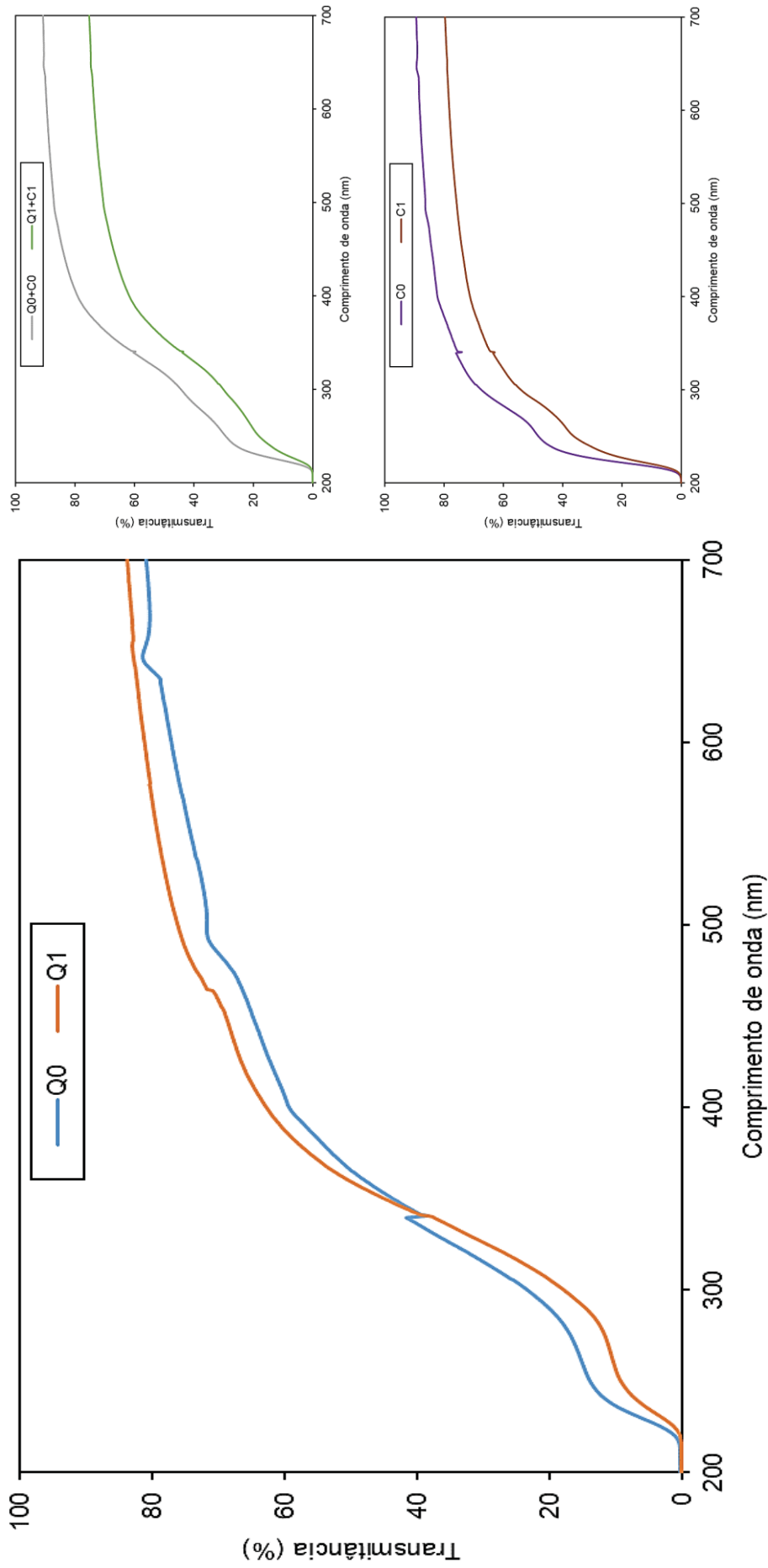
Na FIGURA 22, o espectro de transmissão de luz está localizado na região ultravioleta (UV = 200 – 400 nm) e na região visível (VIS = 400 – 700 nm). Todos os filmes apresentaram barreira contra a passagem de luz entre 200 – 210 nm.

Até o comprimento de onda 340 nm, o filme controle de quitosana (Q0) apresentou menor eficiência contra a transmissão de luz quando comparado com o Q1, porém, a partir daí, o comportamento se inverteu. Portanto, o filme de quitosana com CNF seria indicado para produtos sensíveis à luz UV.

Entre todas as formulações elaboradas neste trabalho, as produzidas com a matriz polimérica carboximetilcelulose, em monocamada e em bicamada, exibiram a mais alta transmitância de luz UV-VIS. A incorporação de CNF reduziu a transmitância de luz nesses filmes, indicando o aumento a propriedade de barreira à luz UV-VIS dos filmes, que pode ser tecnologicamente benéfico para aqueles produtos fotossensíveis.

Como relatado por Agudelo-Cuartas et al. (2020), há prejuízos mais intensos na faixa de comprimentos de onda entre 350 e 550 nm, pois ocorrem reações químicas indesejáveis estimulada pela luz visível (por exemplo, riboflavina). Tal característica, torna os filmes Q1+C1 e C1 extraordinárias barreiras para prevenir alterações químicas induzida pela radiação UV-VIS nos alimentos.

FIGURA 22 – ESPECTROS DE TRANSMISSÃO DE LUZ (UV-VIS) DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: Q = Filme com quitosana; C = Filme com CMC; 0 = Filme controle, sem CNF; 1 = Filme com CNF. O sinal de adição (+) na nomenclatura das amostras representa os filmes em bicamada.

Contudo, a passagem da luz através da embalagem pode ser atrativo para o consumidor, porém pode provocar alterações na qualidade dos produtos sensíveis a luz, como ranço oxidativo, perda do valor nutricional ou alterações na coloração dos produtos (FELLOWS, 2017). Assim, a escolha do filme de CMC e de quitosana mais adequado também será dependente do produto a ser embalado.

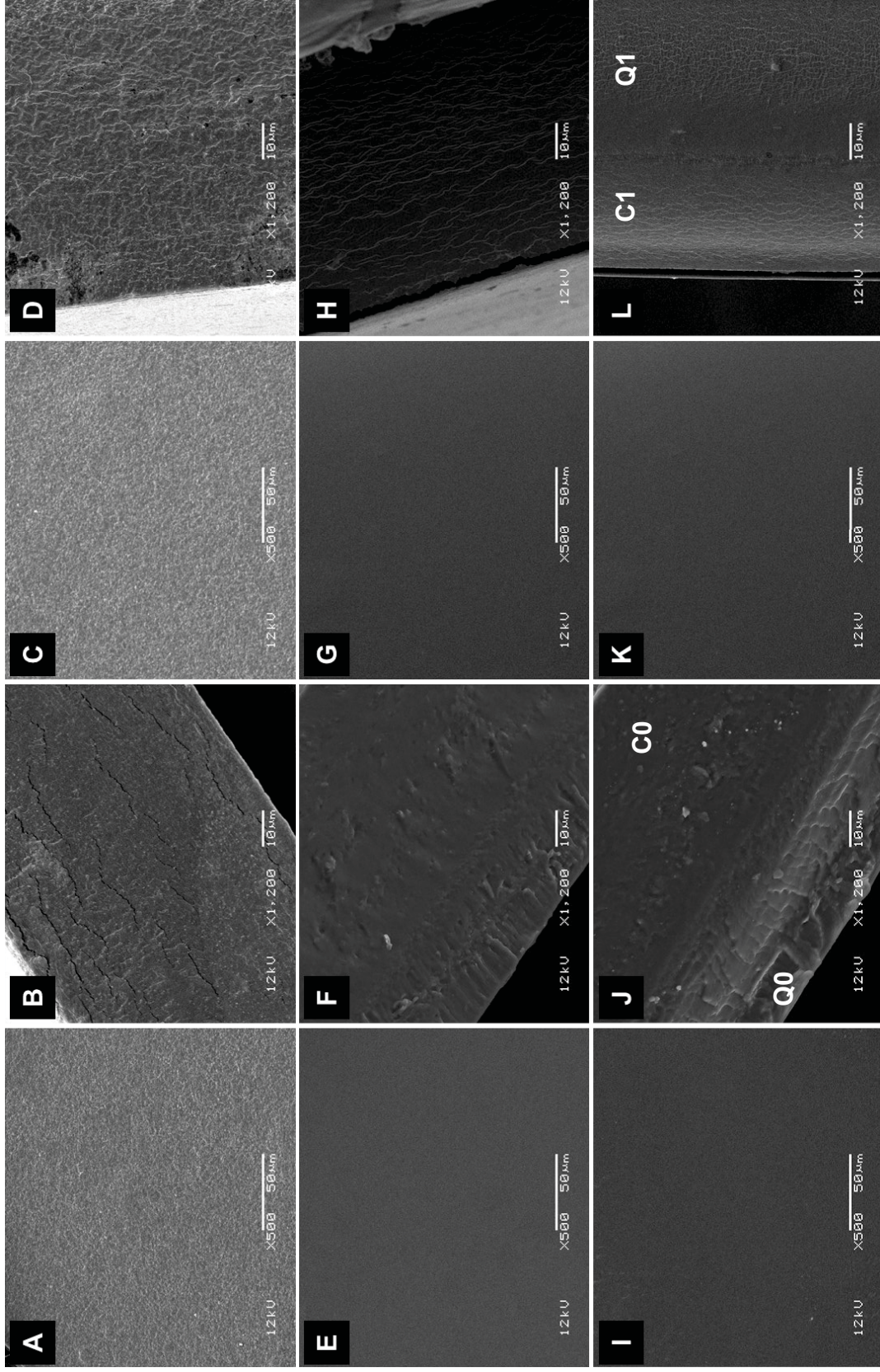
4.4.7 Microscopia eletrônica de varredura

A partir da análise dos filmes pela técnica de microscopia eletrônica de varredura é possível obter informações importantes sobre as características morfológicas dos materiais, sobretudo na distribuição e interação entre os seus componentes (REN et al., 2017). Assim, permitindo uma melhor discussão de resultados sobre o impacto das diferentes condições de preparo na estrutura dos filmes de quitosana e de CMC preparados neste trabalho.

A FIGURA 23 mostra as micrografias da superfície em contato com o ar de secagem e da seção transversal dos filmes de quitosana e de CMC. Todos os filmes desenvolvidos estavam com a superfície intacta e sem defeitos aparentes, porém, os filmes de quitosana apresentaram rugosidade/aspereza (A e C), quando comparados aos filmes de CMC.

Por outro lado, os filmes com CMC demonstraram superfície lisa independentemente da CNF na formulação em monocamada (E e G) e em bicamada (I e K), demonstrando sua capacidade de fornecer bom acabamento, que pode estar associada à sua baixa viscosidade estabelecida no item 3.4.1 (Testes preliminares de preparo e obtenção dos filmes, pág. 57). Oun e Rhim (2015) comprovaram experimentalmente que a compatibilidade entre CMC e CNF resulta em filmes com superfície homogênea, assim como sua distribuição na região transversal. Porém, Ahmadi et al. (2019) observaram aspereza superficial em filmes de CMC influenciado pela CNF. O que demonstra uma variação do comportamento de cada tipo de CNF em filmes.

FIGURA 23 – MICROGRAFIAS DE MEV DOS FILMES DE QUITOSANA (Q) E CMC (C): SUPERFÍCIE (A=Q0, C=Q1, E=C0, G=C1, I= Q0+C0, K= Q1+C1) E SEÇÃO TRANSVERSAL (B=Q0, D=Q1, F=C0, H=C1, J= Q0+C0, L= Q1+C1), AMPLIADAS 500x E 1200x, RESPECTIVAMENTE



FONTE: O autor (2020).

As micrografias da seção transversal dos filmes revelaram diferença aparente entre as formulações. Os filmes controles de quitosana (B), de CMC (F) e em bicamada (J) exibiram coesão e compactação, sem quaisquer poros e rachaduras. Essas características podem evitar ineficiência do filme de maneira estocástica, sobretudo nas propriedades mecânicas e de barreira contra a luz e ao vapor de água, região do filme. Na verdade, há incerteza sobre os riscos (em preto) em B, talvez sombras provocadas pela luz do microscópio incidente sobre os relevos oriundos da fratura. Em D, H e L surge linhas brancas, possivelmente a CNF dispersadas nos filmes, evidenciando que não houve separação de fases dos componentes, que pode ocorrer durante o processo de secagem (HOMEZ-JARA et al., 2018). No entanto, a sua dispersão foi de forma irregular em Q1 (D), prejudicando a resistência mecânicas, conforme evidenciado anteriormente (item 4.4.2, pág. 83). O mesmo observado na camada Q1 (em L), mas sem afetar negativamente a resistência. Ainda, foi possível notar na formulação Q1+C1 (L), que na região de contato entre as duas camadas (quitosana e CMC) não há rachaduras, deste modo, havendo interação.

4.4.8 Análise termogravimétrica

A avaliação do comportamento térmico das embalagens de alimentos é útil em termos da sua aplicabilidade na indústria, pois possibilita previsibilidade da temperatura de trabalho para preparação dos filmes, evitando a degradação dos materiais e viabilize seu processamento (LOREVICE; MOURA; MATTOSO, 2014). Assim, a estabilidade térmica dos filmes foi analisada por termogravimetria e avaliada através das curvas de TG e de DTG (FIGURA 24). Para facilitar a visualização da FIGURA 24, as curvas foram separadas por matriz polimérica controle e sua formulação adicionada da CNF em Q0 e Q1 (A e B), Q0+C0 e Q1+C1 (C e D) e C0 e C1 (E e F).

A concentração de CNF usada não foi capaz de provocar alterações térmicas de resistência nos filmes de quitosana, visto que essas formulações apresentaram estágios de degradação térmica semelhantes, à temperatura variando de 30 °C a 800 °C (FIGURA 24 A e B). Contudo, a formulação Q1 tendeu a perder peso mais rapidamente que demonstra menor estabilidade térmica, mas sem alterar as faixas de temperaturas, relacionado com a presença dos componentes nos filmes.

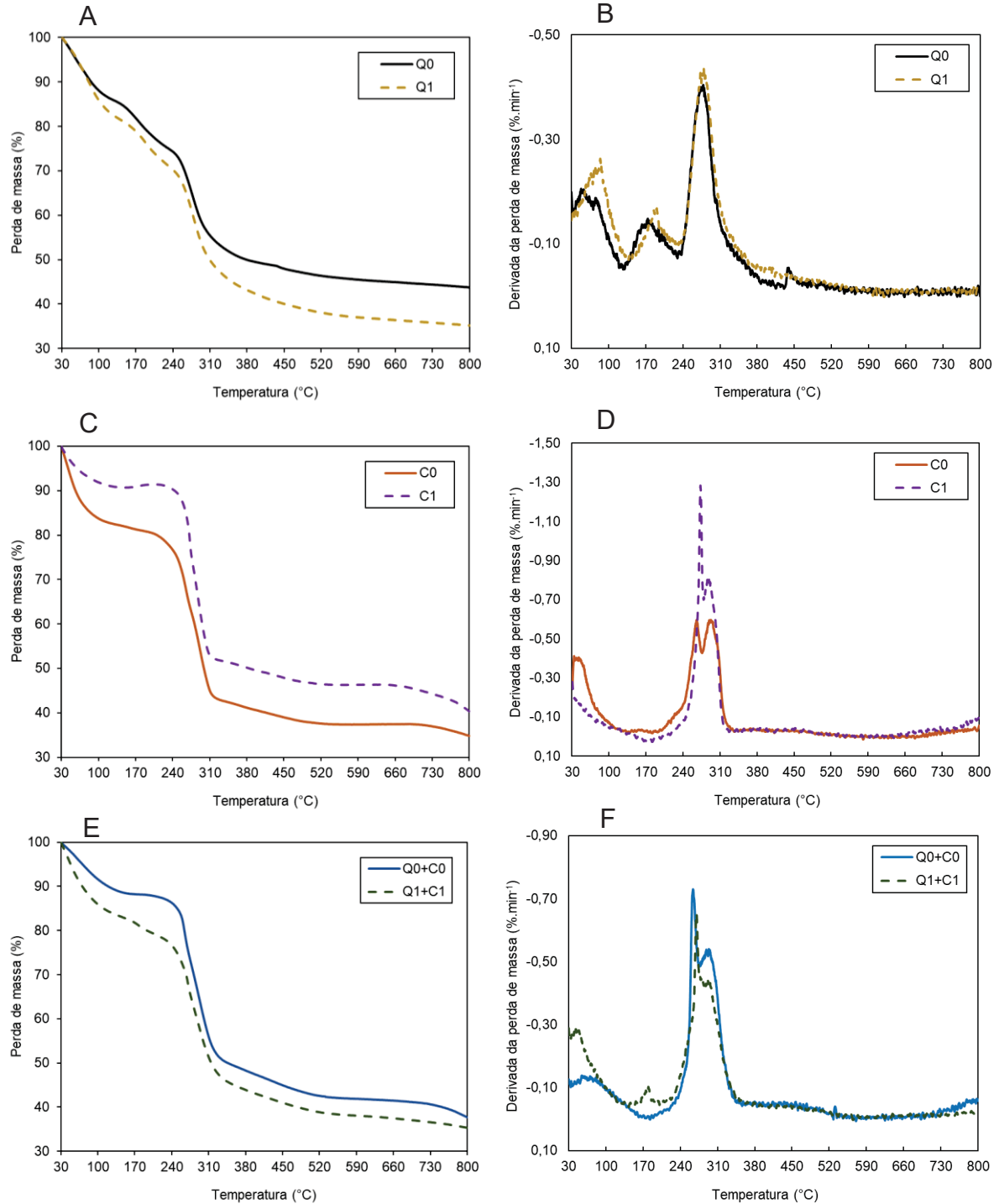
Foi possível identificar três picos principais nas curvas de DTG dos filmes de quitosana, sendo o primeiro (em torno de 100 °C) relacionado com a perda de compostos voláteis sensíveis a esta faixa de temperatura, como a água e o ácido acético, o segundo pico (cerca de 200 °C) é atribuído a degradação do glicerol e o terceiro (próximo de 300 °C) à destruição da quitosana, que são faixas de temperaturas relatadas na literatura relacionadas a esses tipos de materiais (NOSHIRVANI et al., 2017; XU et al., 2021). Homez-Jara et al. (2018) determinaram a temperatura de degradação térmica da quitosana pura (peso molecular = 50-190 kDa e GD = 75–85%) e do glicerol puro por termogravimetria obtendo 302 °C e 208 °C, respectivamente. Que corroboram com os resultados encontrados no presente trabalho. Kusmono, Wildan e Lubis (2021) encontraram dois picos para filme com quitosana (2%), glicerol (20%) e celulose nanocristalina (CNC) (4%), sendo o maior pico evidenciado em uma ampla faixa de temperatura (140 a 395 °C), atribuído à degradação de todos os componentes. Essa característica foi evidenciada possivelmente pelas sobreposições de curvas, devido as altas concentrações utilizadas, visto que foram exibidos três picos em temperaturas distintas.

Conforme pode ser observado na FIGURA 24-D, os filmes de carboximetilcelulose apresentam três estágios de degradação térmica. O primeiro estágio vai até à temperatura de 120 °C, reflexo da vaporização da água. O segundo evento térmico ocorre entre 120 °C e 250 °C, atribuído à evaporação do glicerol, e no último estágio (250 – 330 °C) acontece a degradação térmica dos polímeros de carboidratos, comportamento obtido neste estudo coincide com as investigações feitas por Akhtar et al. (2018) e Ahmadi et al. (2019). Os filmes em bicamada (FIGURA 24-F) apresentaram três picos, um relacionado com evaporação de água e os outros dois relacionado com a degradação dos demais componentes dos filmes, sendo que a área central destes dois picos sobrepõe os picos característicos da quitosana (em B).

Nota-se que as curvas de TG apresentaram um comportamento semelhante para os filmes com a CNF, evidenciado um deslocamento vertical das curvas para a cima ou para baixo da curva controle, que pode estar associado com a degradação dos filmes em função da temperatura. Por exemplo, os filmes Q1 e Q1+C1 sofreram perda de peso em relação aos seus filmes controle, sobretudo após 300 °C, observado pelo distanciamento entre as curvas. Por outro lado, o filme de CMC apresentou

resistência melhorada com a CNF, que pode ampliar a faixa de temperatura de trabalho para temperaturas mais elevadas quando comparado ao seu filme controle.

FIGURA 24 – CURVAS DE TG (A, C, E) E DE DTG (B, D, F) DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Q = Filme com quitosana; C = Filme com CMC; 0 = Filme controle, sem CNF; 1 = Filme com CNF. O sinal de adição (+) na nomenclatura das amostras representa os filmes em bicamada.

Também, considerando os valores da perda de peso e da sua derivada (eixo y nas figuras) e o maior pico das curvas, os filmes de CMC apresentam maior perda de peso quando comparado aos filmes de quitosana, efeito que pode ser evidenciado nos filmes em bicamada. Ao final da análise por termogravimetria, a massa residual dos filmes ficou entre 34,85% (C0) e 43,69% (Q0), que está diretamente com o teor de sólidos nos filmes após a análise termogravimétrica.

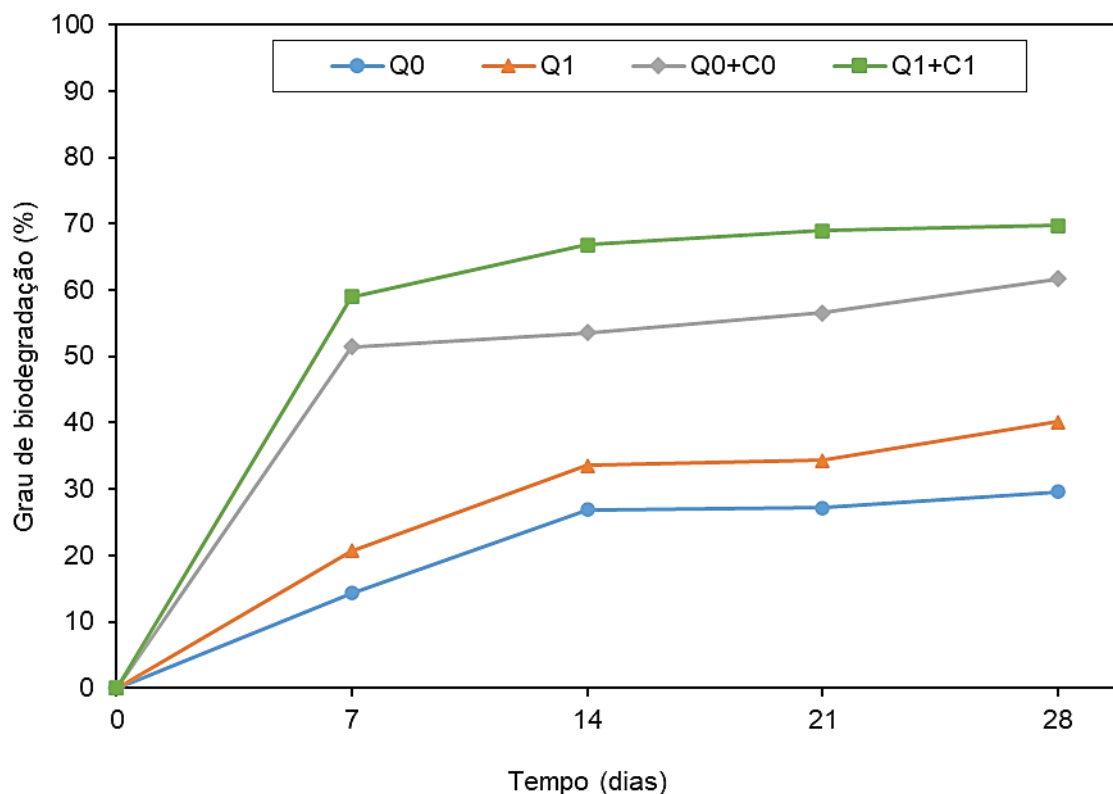
4.4.9 Biodegradação

Os filmes foram submetidos a avaliação da biodegradabilidade em solo comercial durante 4 semanas e o grau de degradação desses materiais pode ser observado na FIGURA 25. É importante destacar que os filmes com CMC em monocamada (C0 e C1) apresentaram 100% degradação na primeira semana do experimento, portanto, não foram apresentados graficamente. Este fato está relacionado com a capacidade de solubilização desses filmes quando em contato direto com umidade do solo, assim como observado anteriormente (item 3.4.4.4, pág. 64). Além disso, de acordo com Zhao et al. (2019), os filmes também são biodegradados por microrganismos presente no solo. Com a presença desses fatores, a matriz polimérica tende a se decompor por completo, que resulta na sua mineralização (TARIQUE; SAPUAN; KHALINA, 2021).

O filme Q0 apresentou cerca de 29% de biodegradação após 28 dias. Charoonsuk et al. (2021) realizaram testes de biodegradação com filmes de quitosana pura durante 12 semanas e puderam observar 25% de perda de peso em apenas 3 semanas de estudo, sendo que, ao final do experimento, resultou na total degradação dos filmes. Portanto, estima-se, de forma análoga, que o filme Q0 tende a se decompor integralmente em até 3 meses.

A CNF possui índice de cristalinidade de aproximadamente 70%, como visto anteriormente (item 4.3.3, pág. 79), no qual representa uma relação entre a fase amorfa e cristalina do material. De acordo com Ilyas et al. (2019), os microrganismos têm dificuldade para decompor a celulose devido ao alto grau de cristalinidade. Porém, isso pode não ter afetado de forma negativa a biodegradação dos filmes, visto que a presença da CNF no filme Q1 acelerou a redução do peso para 40% após 4 semanas, comportamento semelhante foi observado no filme Q1+C1.

FIGURA 25 – GRAU DE BIODEGRADAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC, EM MONOCAMADA E EM BICAMADA, INCORPORADOS OU NÃO COM CNF



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Q = Filme com quitosana; C = Filme com CMC; 0 = Filme controle, sem CNF; 1 = Filme com CNF. O sinal de adição (+) na nomenclatura das amostras representa os filmes em bicamada.

Ao final da primeira semana de estudo (7 dias), a camada com CMC, mas não somente, possibilitou 51% de perda de peso do filme Q0+C0, já que possivelmente foi totalmente perdida quando em contato com a umidade do solo. Ainda, 70% do filme Q1+C1 foi degradado após 28 dias, possivelmente resultado da participação da CNF nesta formulação. Portanto, os filmes de quitosana e CMC com CNF são consideradas embalagens sustentáveis promissora devido a sua alta biodegradabilidade.

4.4.10 Resultados e considerações gerais sobre os filmes de amido de mandioca: resultados não discutido

Os resultados estão apresentados no APÊNDICE 5 – Resultados dos filmes de amido de mandioca/CNF. Em suma, os filmes de amido de mandioca demonstraram ser afetados significativamente ($p < 0,05$) pela incorporação da CNF, sobretudo nas propriedades físicas, mecânicas e de barreira. Além disso, a CNF aumentou a

resistência térmica e acelerou o processo de decomposição em solo orgânico, evidenciando outra opção de embalagem biodegradável.

5 CONCLUSÕES

Este estudo mostrou a viabilidade tecnológica da utilização do caule da yacon para produção da CNF através da combinação de processos químicos e mecânicos de extração, visto que uma grande quantidade de resíduos gerado pela cultivar não é aproveitado industrialmente.

As fibras de celulose do caule da yacon foram mecanicamente convertidas em polpa celulósica com alto rendimento, porém com teor de lignina. Um teor de 56,7% em holocelulose foi obtido por meio do processo químico de polpação com NaOH seguido do branqueamento com NaClO₂, que incrementaram a cristalinidade e a resistência térmica.

A partir da polpa tratada com NaOH seguido do branqueamento com NaClO₂, foi possível obter com êxito uma suspensão de CNF da yacon, através da desfibrilação mecânica em moinho coloidal. Porém, as características da polpa utilizada foram levemente afetadas durante o processo de desfibrilação aplicado para obtenção da CNF. Apesar disso, apresentou atributos de qualidade, demonstrando sua aplicabilidade.

Por sua vez, a CNF foi aplicada com sucesso em filmes de quitosana, CMC e amido de mandioca, que provocou alterações significativas nas propriedades físicas, mecânicas e de barreira, porém a concentração utilizada foi irrelevante na estabilidade térmica. Os filmes de quitosana foram enfraquecidos em termos de resistência à tração, por outro lado a elasticidade e a permeação ao vapor de água foram aumentadas.

As formulações de filmes com CMC se mostraram totalmente solúveis em água e transparente, mesmo adicionado da CNF, não indicado para embalar produtos úmidos e sensíveis à radiação UV-VIS. Ainda, foram elaborados filmes em bicamada que apresentaram bom desempenho nas propriedades mecânicas e de barreira, sobretudo quando adicionados da CNF. Não foram identificadas rachaduras ou descontinuidade das matrizes poliméricas nos filmes, apesar da diferença entre as suas características químicas. Todos os filmes apresentaram biodegradabilidade elevada e características competitivas com as embalagens de polímeros sintéticos analisadas.

Portanto, com as características da CNF obtida foi possível aplicá-las em filmes à base de diferentes polissacarídeos. Além disso, os filmes biodegradáveis são

promissores para serem utilizados como embalagens para alimentos em substituição às convencionais (polímeros sintéticos).

REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. High-pressure enzymatic hydrolysis to reveal physicochemical and thermal properties of bamboo fiber using a supercritical water fermenter. **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 7710–7720, 2014.
- ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 64, p. 823–836, 2016.
- ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. Biodegradable Films for Fruits and Vegetables Packaging Application: Preparation and Properties. **Food Engineering Reviews**, v. 10, p. 139–153, 2018.
- ADEL, A. M. et al. Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: Papermaking application. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 161–174, 2016.
- AFONSO, C. R. et al. Biodegradable antioxidant chitosan films useful as an anti-aging skin mask. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1262–1273, 2019.
- AGUDELO-CUARTAS, C. et al. Characterization of whey protein-based films incorporated with natamycin and nanoemulsion of α -tocopherol. **Heliyon**, v. 6, n. 4, p. e03809, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03809>>.
- AHMADI, R. et al. The antimicrobial bio-nanocomposite containing non-hydrolyzed cellulose nanofiber (CNF) and Miswak (*Salvadora persica* L.) extract. **Carbohydrate Polymers**, v. 214, p. 15–25, 2019.
- AKHTAR, H. M. S. et al. Production and characterization of CMC-based antioxidant and antimicrobial films enriched with chickpea hull polysaccharides. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 469–477, 2018.
- AKPINAR, O. et al. Optimization and comparison of dilute acid pretreatment of selected agricultural residues for recovery of xylose. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 4103–4116, 2011. Disponível em: <http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_06_4_4103_Akpinar_LSUS_Optimiz_Compar_Dil_Acid_Pretreatment>.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664–1671, 2008.
- ALIZADEH-SANI, M.; KHEZERLOU, A.; EHSANI, A. Fabrication and characterization of the bionanocomposite film based on whey protein biopolymer loaded with TiO₂ nanoparticles, cellulose nanofibers and rosemary essential oil. **Industrial Crops and Products**, v. 124, n. August, p. 300–315, 2018.
- ALTIOK, D.; ALTIOK, E.; TIHMINLIOGLU, F. Physical, antibacterial and antioxidant properties of chitosan films incorporated with thyme oil for potential wound healing applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 21, p. 2227–

2236, 2010.

ANGLÈS, M.; SALVADÓ, J.; DUFRESNE, A. Polypropylene Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 1962–1977, 1999.

ANNU; AHMED, S.; IKRAM, S. Chitin and Chitosan: History, Composition and Properties. In: AHMED, S.; SAIQA IKRAM (Ed.). **Chitosan: Derivatives, Composites and Applications**. Hoboken: Wiley, 2017. p. 516.

AOUADA, F. A. et al. Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1482–1490, 2009.

ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. **Food Chemistry**, v. 62, n. 3, p. 333–342, 1998.

ASTM D570-98 (2018). **Standard Test for Water Absorption of Plastics** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

ASTM D882-18. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

ASTM D883-19. **Standard Terminology Relating to Plastics** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.

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

AZZINI, A. et al. Caracterização tecnológica de caules de quatro variedades de mandioca como fonte de fibras celulósicas para papel. **Bragantia**, v. 55, n. 2, p. 293–297, 1996.

BAJPAI, P. **Green Chemistry and Sustainability in Pulp and Paper Industry**. 1. ed. Patiala, India: Springer International Publishing, 2015.

BALEA, A. et al. Assessing the influence of refining, bleaching and TEMPO-mediated oxidation on the production of more sustainable cellulose nanofibers and their application as paper additives. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 374–387, 2017.

BEHZAD, T.; AHMADI, M. Nanofibers. In: RAHMAN, M. M.; ASIRI, A. M. (Ed.). **Nanofiber Research - Reaching New Heights** crystalline. Rijeka, Croatia: InTech, 2016. p. 252.

BERGLUND, L. et al. Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: Efficiency and nanofiber characteristics. **Industrial Crops and Products**, v. 92, p. 84–92, 2016.

BILGIC, E.; YAMAN, S.; HAYKIRI-ACMA, H. Isolation of Macromolecular Polymeric

Ingredients from Waste Biomass Materials and their Characterization. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 2, p. 681–685, 2016.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. **Prog. Polym. Sci.**, v. 24, p. 221–274, 1999.

BONILLA, J. et al. Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol-chitosan biodegradable films. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 463–470, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.07.002>>.

BOUFI, S.; CHAKER, A. Easy production of cellulose nanofibrils from corn stalk by a conventional high speed blender. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 39–47, 2016.

BRAGA, D. G. et al. Chitosan-based films reinforced with cellulose nanofibrils isolated from Euterpe oleraceae MART. **Polymers from Renewable Resources**, v. 12, n. 1–2, p. 46–59, 2021.

BRASIL. **Resolução De Diretoria Colegiada - RDC Nº 17, de 17 de março de 2008** BrasilMinistério da Saúde, , 2008. .

BRASIL. **Ministério da Ciência e Tecnologia. Emissões de gases de efeito estufa na queima de resíduos agrícolas: relatórios de referência: segundo inventário brasileiro de emissões e remoções antrópicas de gases de efeito estufa** (Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) Agropecuária Empresa Brasileira de Pesquisa (Embrapa), Ed.)MCT/EmbrapaBrasília, 2010. . Disponível em: <<http://livroaberto.ibict.br/handle/1/802>>. Acesso em: 6 nov. 2016.

CAO, Y. et al. Combined bleaching and hydrolysis for isolation of cellulose nanofibrils from waste sackcloth. **Carbohydrate Polymers**, v. 131, p. 152–158, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.063>>.

CARA, C. et al. Enhanced enzymatic hydrolysis of olive tree wood by steam explosion and alkaline peroxide delignification. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 423–429, 2006.

CARDOSO, M. S.; GONÇALEZ, J. C. Aproveitamento da casca do coco-verde (cocos nucifera L.) para produção de polpa celulósica. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 1, p. 321–330, 2016.

CAS. **Chemical Abstracts Service (CAS)**. Disponível em: <<http://www.commonchemistry.org/>>. Acesso em: 1 fev. 2019.

CASAS, A. et al. FTIR analysis of lignin regenerated from Pinus radiata and Eucalyptus globulus woods dissolved in imidazolium-based ionic liquids. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, n. 4, p. 472–480, 2012.

CASTRO, A. G.; POUZADA, A. S. **Embalagens para a industria alimentar**. 1. ed. Portugal: Instituto Piaget, 2003.

CASTRO, G. A. de P. Fineza e comprimento de fibra de dez variedades de rami. **Bragantia**, v. 35, p. 165–162, 1976.

CAZÓN, P. et al. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136–148, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.009>>.

CAZÓN, P.; VÁZQUEZ, M.; VELAZQUEZ, G. **Novel composite films based on cellulose reinforced with chitosan and polyvinyl alcohol: Effect on mechanical properties and water vapour permeability**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2018. v. 69

CERQUEIRA, M. A. et al. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films – A comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 175–184, 2012.

CHANG, W. et al. Preparation of chitosan films by neutralization for improving their preservation effects on chilled meat. **Food Hydrocolloids**, v. 90, p. 50–61, 2019.

CHAROONSUK, T. et al. Achieving a highly efficient chitosan-based triboelectric nanogenerator via adding organic proteins: Influence of morphology and molecular structure. **Nano Energy**, v. 89, n. July, 2021.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DE ANDRADE, E. F. et al. Phenolic profile and antioxidant activity of extracts of leaves and flowers of yacon (*Smallanthus sonchifolius*). **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 499–506, 2014.

DE FARIAS, B. S.; SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR, T. R.; DE ALMEIDA PINTO, L. A. Chitosan-functionalized nanofibers: A comprehensive review on challenges and prospects for food applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 123, p. 210–220, 2019.

DE OLIVEIRA, J. P. et al. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. **Food Chemistry**, 2017.

DE SOUZA, E. E. et al. Preparação e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais para aplicação em processos de separação. **Química Nova**, v. 38, p. 202–208, 2015.

DEBONE, H. S. et al. Chitosan/Copaiba oleoresin films for wound dressing application. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 555, n. July 2017, p. 146–152, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.11.054>>.

DIAS, A. B. et al. Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 2, p. 535–542, 2011.

DOS SANTOS, J. E. et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros**, v. 13, p. 242–249, 2003.

DUARTE, M. do R.; WOLF, S.; GRUSKOSKI DE PAULA, B. *Smallanthus sonchifolius* (Poepp.) H. Rob. (yacon): microscopical identification of the leaf and stem for the pharmacognostic quality control. **Revista Brasileira de Ciências Farmaceuticas**, v.

44, n. 1, p. 157–164, 2008.

DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: From micro to nanoscale. **Polímeros**, v. 23, p. 277–286, 2013.

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

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; DE MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

EKSTRAND, E.-M. et al. High-rate anaerobic co-digestion of kraft mill fibre sludge and activated sludge by CSTRs with sludge recirculation. **Waste Management**, v. 56, p. 166–172, 2016.

EKSTRAND, E. M. et al. Methane potentials of the Swedish pulp and paper industry - A screening of wastewater effluents. **Applied Energy**, v. 112, p. 507–517, 2013.

EMBUSCADO, M. E.; HUBER, K. C. (ed.). **Edible Films and Coatings for Food Applications**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2009.

ESCÁRCEGA-GALAZ, A. A. et al. Antimicrobial Activity of Chitosan Membranes Against Staphylococcus Aureus of Clinical Origin. In: ENANY, H.; ALEXANDER, L. E. C. (Ed.). **The Rise of Virulence and Antibiotic Resistance in Staphylococcus aureus**. Rejika, Croatia: InTech, 2017. p. 222.

ESCÁRCEGA-GALAZ, A. A. et al. Mechanical, structural and physical aspects of chitosan-based films as antimicrobial dressings. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 472–481, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.149>>.

ESTEGHLAL, S.; NIAKOUSARI, M.; HOSSEINI, S. M. H. Physical and mechanical properties of gelatin-CMC composite films under the influence of electrostatic interactions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1–9, 2018.

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

FAN, M.; DAI, D.; HUANG, B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. In: SALIH, S. (Ed.). **Fourier Transform - Materials Analysis**. [s.l.] InTech, 2012. p. 45–68.

FAO. **Neglected crops: 1492 from a different perspective** (J. E. Hernández Bermejo, J. León, Eds.) **Food and Agriculture Organization of the United Nations** Rome, 1994. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/018/t0646e/t0646e.pdf>>. Acesso em: 7 nov. 2016.

FAO. **Polymnia sonchifolia** **Food and Agriculture Organization of the United**

Nations, 2007. . Disponível em: <<http://ecocrop.fao.org/>>. Acesso em: 5 nov. 2016.

FAO. International Year of Natural Fibres Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2009. . Disponível em: <<http://www.naturalfibres2009.org>>. Acesso em: 25 out. 2016.

FARHAN, A.; HANI, N. M. Characterization of edible packaging films based on semi-refined kappa-carrageenan plasticized with glycerol and sorbitol. **Food Hydrocolloids**, 2016.

FELLOWS, P. J. **Packaging**. 4. ed. Cambridge, MA: Woodhead Publishing, Elsevier, 2017.

FERNÁNDEZ-PAN, I.; MATÉ CABALLERO, J. I. Biopolymers for Edible Films and Coatings in Food Applications. In: PLACKETT, D. (Ed.). **Biopolymers - New Materials for Sustainable Films and Coatings**. First ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2011. p. 233–254.

FERNÁNDEZ, E. C. et al. Yacon [*Smallanthus sonchifolius* (Poeppig & Endlicher) H. Robinson]: A new crop in the Central Europe. **Plant, Soil and Environment**, v. 52, n. 12, p. 564–570, 2006.

FIEP. **Federação das Indústrias do Estado do Paraná Pesquisadoras da Unopar desenvolvem embalagem comestível**, 2016. . Disponível em: <<http://www.fiepr.org.br/>>. Acesso em: 25 out. 2016.

FIORE, V.; SCALICI, T.; VALENZA, A. Characterization of a new natural fiber from *Arundo donax* L. as potential reinforcement of polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 106, p. 77–83, 15 jun. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861714001374#fig0025>>. Acesso em: 12 jul. 2019.

FORTUNATI, E. et al. Revalorization of sunflower stalks as novel sources of cellulose nanofibrils and nanocrystals and their effect on wheat gluten bionanocomposite properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 357–368, 2016.

FRANCO, T. S. et al. Carboxymethyl and Nanofibrillated Cellulose as Additives on the Preparation of Chitosan Biocomposites: Their Influence Over Films Characteristics. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 2, p. 676–688, 2020.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. Whey protein edible films modified with almond and walnut oils. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 78–86, 2016.

GENG, W. et al. The influence of lignin content and structure on hemicellulose alkaline extraction for non-wood and hardwood lignocellulosic biomass. **Cellulose**, v. 26, n. 5, p. 3219–3230, 2019.

GENTA, S. et al. Yacon syrup: Beneficial effects on obesity and insulin resistance in humans. **Clinical Nutrition**, v. 28, n. 2, p. 182–187, 2009.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. **International Journal of Biological**

Macromolecules, v. 48, n. 1, p. 44–49, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.09.014>>.

GÓMEZ H., C. et al. Vegetable nanocellulose in food science: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 178–186, 2016.

GONZÁLEZ, A. et al. Preparation and characterization of soy protein films reinforced with cellulose nanofibers obtained from soybean by-products. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 758–764, 2019.

GONZALEZ, R. et al. Thermo-mechanical pulping as a pretreatment for agricultural biomass for biochemical conversion. **BioResources**, v. 6, n. 2, p. 1599–1614, 2011.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L. G. M. Prolongation of the Shelf-life of Perishable Food Products using Biodegradable Films and Coatings. **LWT - Food Science and Technology**, v. 29, p. 10–17, 1996.

GUILBERTT, S.; GONTARD, N.; CUQ, B. Technology and Applications of Edible Protective Films. **Packaging Technology and Science**, v. 8, p. 339–346, 1995.

GUO, X. et al. Water vapor sorption properties of TEMPO oxidized and sulfuric acid treated cellulose nanocrystal films. **Carbohydrate Polymers**, v. 197, p. 524–530, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.027>>.

GUSSO, A. P.; MATTANNA, P.; RICHARDS II, N. Yacon: benefícios à saúde e aplicações tecnológicas Yacon: health benefits and technological applications. **Ciência Rural**, v. 4545, n. 55, p. 912–919, 2015.

HAN, J. H. Edible Films and Coatings. In: PRESS, A. (Ed.). **Innovations in Food Packaging**. 2. ed. San Diego: Elsevier Ltd, 2014. p. 213–255.

HAQ, M. A. et al. Characterization of edible gum cordia film: Effects of beeswax. **LWT - Food Science and Technology**, v. 68, p. 674–680, 2016.

HE, J.; TANG, Y.; WANG, S.-Y. Differences in morphological characteristics of bamboo fibres and other natural cellulose fibres: Studies on X-ray diffraction, solid state ¹³C-CP/MAS NMR, and second derivative FTIR spectroscopy data. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 16, n. 12, p. 807–818, 2007.

HENG, P. W. S.; WAN, L. S. C.; TAN, Y. T. F. Relationship between aggregation of HPMC coated spheroids and tackiness/viscosity/additives of the coating formulations. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 138, n. 1, p. 57–66, 1996.

HOMEZ-JARA, A. et al. Characterization of chitosan edible films obtained with various polymer concentrations and drying temperatures. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 113, p. 1233–1240, 2018.

HONORÉ, S. M. et al. Smallanthus sonchifolius (Yacon) leaves: an emerging source of compounds for diabetes management. **Journal of Research in Biology**, v. 5, p. 21–42, 2015. Disponível em: <<http://jresearchbiology.com/%0Adocuments/RA0502.pdf>>.

HOU, Y. et al. Application of Alkaline Ionic Liquids in the Pretreatment Process of Eucalyptus Kraft Pulping. **Bio Resources**, v. 11, n. 4, p. 9036–9046, 2016.

HUANG, X.; XIE, F.; XIONG, X. Surface-modified microcrystalline cellulose for reinforcement of chitosan film. **Carbohydrate Polymers**, v. 201, p. 367–373, 2018.

HUNTERLAB. Application Note: CIE L* a* b* Color Scale. **Hunter Associates Laboratory, Inc.**, v. 8, n. 7, p. 4 p., 1996.

ILYAS, R. A. et al. Thermal, Biodegradability and Water Barrier Properties of Bio-Nanocomposites Based on Plasticised Sugar Palm Starch and Nanofibrillated Celluloses from Sugar Palm Fibres. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 234–248, 2019.

INMET. **Dados históricos anuais (Ano 2016/2017)**. Disponível em: <<https://portal.inmet.gov.br/dadoshistoricos>>. Acesso em: 29 fev. 2020.

IOELOVICH, M.; MORAG, E. Effect of cellulose structure on enzymatic hydrolysis. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 2818–2835, 2011.

ISMAIL, M. Y. et al. Hybrid films of cellulose nano fibrils , chitosan and nanosilica — Structural , thermal , optical , and mechanical properties. v. 218, n. February, p. 87–94, 2019.

ISO. **ISO/DTS 20477. Nanotechnologies -- Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial** International Organization for Standardization Geneva, Switzerland, 2016. . Disponível em: <<http://www.iso.org/>>. Acesso em: 30 out. 2016.

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 3, p. 1022–1026, 2008.

JAHAN, M. S.; RAHMAN, M. M. Effect of pre-hydrolysis on the soda-anthraquinone pulping of corn stalks and *Saccharum spontaneum* (kash). **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 583–588, 2012.

JANNATYHA, N. et al. International Journal of Biological Macromolecules Comparing mechanical , barrier and antimicrobial properties of nanocellulose / CMC and nanochitosan / CMC composite films. v. 164, p. 2323–2328, 2020.

JOHN, L. **Revista Abril, Planeta sustentável Vem aí a revolução das embalagens comestíveis**, 2014. . Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/>>. Acesso em: 25 out. 2016.

KAMP, L. et al. Plant growth, tuber yield formation and costs of three different propagation methods of yacon (*Smallanthus sonchifolius*). **Industrial Crops and Products**, v. 132, p. 1–11, 2019.

KARIMI, S. et al. Effect of cellulosic fiber scale on linear and non-linear mechanical performance of starch-based composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 1040–1044, 2016.

KARKARE, M. **Nanotechnology: Fundamentals and Applications**. India: IK International Publishing House Pvt. Ltd., 2008.

KAUR, D.; BHARDWAJ, N. K.; LOHCHAB, R. K. Prospects of rice straw as a raw material for paper making. **Waste Management**, 2016.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.

KRAMER, R. K.; GUIMARÃES, F. E. G.; CARVALHO, A. J. F. Wood pulp fiber modification by layer-by-layer (LBL) self-assembly of chitosan/carboxymethyl cellulose complex: Confocal microscopy characterization. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 368–373, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.055>>.

KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. **Edible and Biodegradable Polymer Films : Challenges and Opportunities** *Food Technology*, 1997. .

KUSMONO; WILDAN, M. W.; LUBIS, F. I. Fabrication and Characterization of Chitosan / Cellulose Nanocrystal/Glycerol Bio-Composite Films. **Polymers**, v. 13, n. 7, p. 1–14, 2021.

LACHMAN, J.; FERNÁNDEZ, E. C.; ORSÁK, M. Yacon [*Smallanthus sonchifolia* (Poepp. et Endl.) H. Robinson] chemical composition and use - A review. **Plant, Soil and Environment**, v. 49, n. 6, p. 283–290, 2003.

LAVORATTI, A.; CRISTINE, S. L.; ZATTERA, A. J. Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber / polyester resin composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1–31, 2016.

LAVORGNA, M. et al. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 291–298, 2010.

LEITE, M. C. A. M. et al. Avaliação da biodegradação de compósitos de poli(ϵ -caprolactona)/fibra de coco verde. **Polímeros**, v. 20, p. 339–344, 2010.

LENGOWSKI, E. C. et al. New and improved method of investigation using thermal tools for characterization of cellulose from eucalypts pulp. **Thermochimica Acta**, v. 638, p. 44–51, 2016.

LIN, H. et al. Thermal stability, pore structure and moisture adsorption property of phosphate acid-activated metakaolin geopolymer. **Materials Letters**, v. 301, n. December 2020, p. 130226, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130226>>.

LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R. de; MATTOSO, L. H. C. Nanocomposite of Papaya Puree and Chitosan Nanoparticles for Application in Packaging. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 931–936, 2014.

LUCENIUS, J.; PARIKKA, K.; ÖSTERBERG, M. Nanocomposite films based on cellulose nanofibrils and water-soluble polysaccharides. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 167–174, 2014. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.08.001>>.

MA, X. et al. Effect of sorbitol content on microstructure and thermal properties of chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 119, p. 1294–1297, 2018.

MACHADO, B. A. S. et al. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1631, 2014.

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

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on mechanical, thermal, and barrier properties of carboxymethyl cellulose film highly filled with nanocellulose. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 32, n. 7, p. 995–1014, 2019.

MARGARITA, M. A. M.; DELIA, R. T. B.; FLORENCIA, C. M. Filmes biodegradáveis: incorporação de microfibras e nanofibras de celulose obtidas de fontes vegetais. **Revista Especializada en Ingeniería de Procesos en Alimentos y Biomateriales**, v. 5, p. 11–28, 2011.

MARTINS, M. P. et al. Application of Cellulose Nanofibrils Isolated from an Agroindustrial Residue of Peach Palm in Cassava Starch Films. **Food Biophysics**, v. 15, n. 3, p. 323–334, 2020.

MASCARENHAS, M.; DIGHTON, J.; ARBUCKLE, G. A. Characterization of plant carbohydrates and changes in leaf carbohydrate chemistry due to chemical and enzymatic degradation measured by microscopic ATR FT-IR spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 54, n. 5, p. 681–686, 2000.

MATTA JR, M. D. et al. Propriedades de Barreira e Solubilidade de Filmes de Amido de Ervilha Associado com Goma Xantana e Glicerol. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 67–72, 2011.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chem Soc Rev**, v. 40, n. 7, p. 3941–3994, 2011.

MOORE, G. **Nanotecnologia em embalagens**. São Paulo: Blucher, 2010.

MORÁN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008.

MORETTO, E. et al. **Introdução à ciência de alimentos**. 2. ed. Florianópolis: Editora UFSC, 2008.

MOUNIKA, M.; RAVINDRA, K. Characterization of Nanocomposites Reinforced with Cellulose Whiskers: A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 4–5, p. 3610–3618, 2015.

MOURA, J. M. et al. Preparation of Chitosan with Different Characteristics and Its

Application for Biofilms Production. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, p. 470–477, 2015.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328–1333, 2009.

MUSSATTO, S. I. et al. Optimum operating conditions for brewer's spent grain soda pulping. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 1, p. 22–28, 2006.

NAIR, S. B. et al. Rheological, mechanical and moisture sorption characteristics of cassava starch-konjac glucomannan blend films. **Starch/Stärke**, v. 63, n. 11, p. 728–739, 2011.

NAKAGAITO, A. N. et al. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 7–8, p. 1293–1297, 2009.

NASEEM, A. et al. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 296–313, 2016.

NATARAJ, D. et al. Crosslinked chitosan films with controllable properties for commercial applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1256–1264, 2018.

NAVARRO, R. et al. Effect of type of encapsulating agent on physical properties of edible films based on alginate and thyme oil. **Food and Bioproducts Processing**, v. 97, p. 63–75, 2016.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2–25, 2016.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger [recurso eletrônico]**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.

NGUYEN, D. M. et al. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 115, p. 257–265, 2016.

NIRMALE, T. C.; KALE, B. B.; VARMA, A. J. A review on cellulose and lignin based binders and electrodes: Small steps towards a sustainable lithium ion battery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 1032–1043, 2017.

NOSHIRVANI, N. et al. Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 36–45, 2017.

OLIVEIRA, G. O.; BRAGA, C. P.; FERNANDES, A. A. H. Improvement of biochemical parameters in type 1 diabetic rats after the roots aqueous extract of yacon [*Smallanthus sonchifolius* (Poepp.& Endl.)] treatment. **Food and Chemical**

Toxicology, v. 59, p. 256–260, 2013.

ORUE, A.; ECEIZA, A.; ARBELAIZ, A. Pretreatments of Natural Fibers for Polymer Composite Materials. In: KALIA, S. (Ed.). **Lignocellulosic Composite Materials**. 1. ed. [s.l.] Springer Series on Polymer and Composite Materials, 2018. p. 137–175.

OUN, A. A.; RHIM, J. W. Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose/cotton linter cellulose nanofibril composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 101–109, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.073>>.

PASTORE, T. C. M. et al. Efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2071–2075, 2008.

PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A. J. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 1, p. 36–60, 2013.

PEMRG. **Plastics - the Facts 2018. An analysis of European plastics production, demand and waste data**. Disponível em: <https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf>. Acesso em: 4 abr. 2019.

PENG, B.; ZHANG, H.; ZHANG, Y. Investigation of the relationship between functional groups evolution and combustion kinetics of microcrystalline cellulose using in situ DRIFTS. **Fuel**, v. 248, p. 56–64, 2019.

PÉREZ, O. E. et al. Dynamics of adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the air–water interface. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 3, p. 387–402, 2008.

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

QUIHUI-COTA, L. et al. Membrana de quitosano con aceites esenciales de romero y árbol de té: potencial como biomaterial. **Revista Mexicana de Ingeniería Biomedica**, v. 38, n. 1, p. 255–264, 2017.

RAHMAN, M.; BRAZEL, C. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 12, p. 1223–1248, 2004.

RAMAKRISHNA, S. et al. Electrospun nanofibers: Solving global issues. **Materials Today**, v. 9, n. 3, p. 40–50, 2006.

RANJBARYAN, S.; POURFATHI, B.; ALMASI, H. Reinforcing and release controlling effect of cellulose nanofiber in sodium caseinate films activated by nanoemulsified cinnamon essential oil. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, n. May, 2019.

RAO, K. M. M.; RAO, K. M. Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo. **Composite Structures**, v. 77, n. 3, p. 288–295, 2007.

RASTOGI, K. et al. Scientific advances and pharmacological applications of marine derived-collagen and chitosan. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 3540–3558, 2022.

REIS, H. M. dos. Processos de branqueamento e recuperação química. In: SILVA, R. DE F. E (Ed.). **Celulose**. 1. ed. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2013. p. 135–194.

REMEDIO, L. N. et al. Characterization of active chitosan films as a vehicle of potassium sorbate or nisin antimicrobial agents. **Food Hydrocolloids**, v. 87, n. September 2018, p. 830–838, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.012>>.

REN, L. et al. Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 1636–1643, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.008>>.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, p. 603–632, 2006.

RIVERO, S.; GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A. Composite and bi-layer films based on gelatin and chitosan. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 4, p. 531–539, 2009.

RODOLFO JUNIOR, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2. ed. São Paulo: Braskem, 2006.

ROJAS, J.; BEDOYA, M.; CIRO, Y. Current trends in the production of cellulose nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications. In: POLETTO, M.; ORNAGHI JUNIOR, H. L. (Ed.). **Cellulose - Fundamental aspects and current trends**. Rijeka, Croatia: InTech, 2015. p. 282.

SABERI, B. et al. Optimization of physical and optical properties of biodegradable edible films based on pea starch and guar gum. **Industrial Crops and Products**, v. 86, p. 342–352, 2016.

SANTANA, I.; CARDOSO, M. H. Raiz tuberosa de yacon (*Smallanthus sonchifolius*): potencialidade de cultivo, aspectos tecnológicos e nutricionais. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 898–905, 2008.

SARASINI, F. Mechanical and Thermal Properties of Less Common Natural Fibres and Their Composites. In: KALIA, S. (Ed.). **Lignocellulosic Composite Materials**. 1. ed. [s.l.] Springer Series on Polymer and Composite Materials, 2018. p. 177–213.

SATITSRI, S.; MUANPRASAT, C. Chitin and Chitosan Derivatives as Biomaterial Resources for Biological and Biomedical Applications. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 25, n. 24, 2020.

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

SEHAQUI, H. et al. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 382–387, 2011.

SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, 2008.

SHEKARABI, A. S. et al. Effect of Glycerol Concentration on Physical Properties of Composite Edible Films Prepared From. **Indian Journal of Fundamental and Applied Life Sciences**, v. 4, p. 1241–1248, 2014.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; VICTÓRIA, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79–88, 2007.

SHIN, D. Y. et al. Antibiotic Effect of Leaf, Stem, and Root Extracts in *Smallanthus sonchifolius* H. Robinson. **Korean J. Plant Res.**, v. 30, n. 3, p. 311–317, 2017.

SILVA, D. W. et al. Cementitious Composites Reinforced with Kraft Pulping Waste. **Key Engenharia de Materiais**, v. 668, p. 390–398, 2016.

SILVA, H. S. R. C.; DOS SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: Derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 776–785, 2006.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 35, n. 6, p. 1251–1259, 2000.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. **Organic Chemistry**. 12. ed. [s.l.] Wiley, 2016.

SOMESHWAR, A. V.; PINKERFON, J. E. Wood Processing Industry. In: BUONICORE, A. J.; DAVIS, W. T. (Ed.). **Air Pollution Engineering Manual**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. p. 844.

SPENCE, K. L. et al. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, v. 18, n. 4, p. 1097–1111, 2011.

SRINIVASA, P. C.; RAMESH, M. N.; THARANATHAN, R. N. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 7, p. 1113–1122, 2007.

TAPPI. **T 204-om97: Solvent extractives of wood and pulp**. [s.l: s.n.]

TAPPI. **T 207: Water solubility of wood and pulp**. [s.l: s.n.]

TAPPI. **T 222-om02: Acid-insoluble lignin in wood and pulp.** [s.l: s.n.]

TAPPI. **T 211-om02: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C.** [s.l: s.n.]

TAPPI. **T 257-cm02: Sampling and preparing wood for analysis.** [s.l: s.n.]

TAPPI. **TAPPI Standards Development Activities**TAPPI. **Mechanical Association of the Pulp and Paper Industry**Atlanta, 2016. . Disponível em: <<http://www.tappinano.org/>>. Acesso em: 30 out. 2016.

TARIQUE, J.; SAPUAN, S. M.; KHALINA, A. Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch biopolymers. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–17, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-021-93094-y>>.

TEDESCO, M. P. et al. Production of oral films based on pre-gelatinized starch, CMC and HPMC for delivery of bioactive compounds extract from acerola industrial waste. **Industrial Crops and Products**, v. 170, n. December 2020, p. 113684, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113684>>.

TOREZANI, W. et al. Properties of charcoal produced from reaction wood in trees inclined due to wind. **Revista Árvore**, v. 41, p. 1–8, 2017.

TOUCINI, R. Processos de polpação, lavagem, depuração e secagem da polpa. In: SILVA, R. DE F. E (Ed.). **Celulose**. 1. ed. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2013. p. 59–134.

TRINETTA, V. Definition and Function of Food Packaging. In: SMITHERS, G. W. (Ed.). **Reference Module in Food Science**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 1–2.

TWEDE, D.; GODDARD, R. **Materiais para embalagens**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2009.

USTUNOL, Z. Edible Films and Coatings for Meat and Poultry. In: EMBUSCADO, M. E.; HUBER, K. C. (Ed.). **Edible Films and Coatings for Food Applications**. New York: Springer, 2009. p. 245–268.

VALENTOVÁ, K. .; ULRICHOVÁ, J. Smallanthus sonchifolius and Lepidium meyenii - prospective Andean crops for the prevention of chronic diseases. **Biomedical Papers**, v. 147, n. 2, p. 119–130, 2003.

VANDERROOST, M. et al. Intelligent food packaging: The next generation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 39, n. 1, p. 47–62, 2014.

VANHATALO, K. M.; DAHL, O. P. Effect of Mild Acid Hydrolysis Parameters on Properties of Microcrystalline Cellulose. **BioResources**, v. 9, n. 1962, p. 4729–4740, 2014.

VAZ-TOSTES, M. das G. et al. Yacon effects in immune response and nutritional status of iron and zinc in preschool children. **Nutrition**, v. 30, n. 6, p. 666–672, 2014.

VILHENA, S. M. C.; CÂMARA, F. L. A.; KAKIHARA, S. T. O cultivo de yacon no Brasil. **Horticultura Brasileira**, v. 18, n. 1, p. 5–8, 2000.

VU, T. H. M.; PAKKANEN, H.; ALÉN, R. Delignification of bamboo (*Bambusa procera* acher) Part 1. Kraft pulping and the subsequent oxygen delignification to pulp with a low kappa number. **Industrial Crops and Products**, v. 19, n. 1, p. 49–57, 2004.

WANG, L. F.; SHANKAR, S.; RHIM, J.-W. Properties of alginate-based films reinforced with cellulose fibers and cellulose nanowhiskers isolated from mulberry pulp. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 201–208, 2017.

WANG, Z. et al. Glycerol production by microbial fermentation: A review. **Biotechnology Advances**, v. 19, n. 3, p. 201–223, 2001.

WEISSPFLOG, J. et al. Characterization of chitosan with different degree of deacetylation and equal viscosity in dissolved and solid state – Insights by various complimentary methods. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 171, p. 242–261, 2021.

WITCZAK, M. et al. Starch and starch derivatives in gluten-free systems - A review. **Journal of Cereal Science**, v. 67, p. 46–57, 2016.

XIE, J. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from bamboo using microwave liquefaction combined with chemical treatment and ultrasonication. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 725–734, 2016.

XU, Y. et al. Development and properties of bacterial cellulose, curcumin, and chitosan composite biodegradable films for active packaging materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 260, n. February, 2021.

YANG, H. et al. Preparation, Bioactivities and Applications in Food Industry of Chitosan-Based Maillard Products: A Review. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 26, n. 1, p. 1–15, 2020.

YUAN, Z. et al. Effect of alkaline pre-extraction of hemicelluloses and silica on kraft pulping of bamboo (*Neosinocalamus affinis* Keng). **Industrial Crops and Products**, v. 91, p. 66–75, 2016.

ZANUNCIO, A. J. V.; COLODETTE, J. L. Teores de lignina e ácidos urônicos na madeira e polpa celulósica de Eucalipto. **Revista Árvore**, v. 35, n. 2, p. 341–347, 2011.

ZHANG, B. et al. Tribology of swollen starch granule suspensions from maize and potato. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 128–135, 2017.

ZHAO, G. et al. Biodegradable and transparent cellulose film prepared eco-friendly from durian rind for packaging application. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, p. 100345, 2019.

ANEXO 1 – DADOS METEOROLÓGICOS DA REGIÃO DA ÁREA CULTIVO

QUADRO 1 – DADOS METEOROLÓGICOS MÉDIO DA REGIÃO DA ÁREA DE CULTIVOS DA PLANTA YACON (2016/2017)

Parâmetros	2016				2017				
	Set	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai
Precipitação (mm)	0,34	0,25	0,15	0,11	0,28	0,13	0,07	0,13	0,15
Temperatura (°C)	15,50	16,86	18,33	20,79	21,76	22,60	19,89	17,67	16,74
Umidade relativa (%)	56,41	48,46	54,92	55,28	49,19	53,48	49,65	52,34	45,24
Vento (m/s)	2,34	2,37	2,24	2,12	2,01	1,80	1,97	2,06	1,72

FONTE: Adaptado de INMET (2017).

NOTAS: Os dados brutos disponíveis no site Instituto foram transformados em média mensal. Os dados são referentes à Estação INMET da Região Sul em Curitiba - PR (coordenadas: 25°25'59,8"S 49°16'0,12"O; à 923,5 m de altitude).

APÊNDICE 1 – COMPOSIÇÃO DO SOLO DA ÁREA CULTIVADA



 SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
 DEPARTAMENTO DE SOLOS E
 ENGENHARIA AGRÍCOLA

Endereço:

Cidade: S.J. DOS PINHAIS

Estado: PR

Cep:

CERTIFICADO N 15985

LAUDO DE ANÁLISE DE SOLO - ROTINA

Data: 20/4/2017

Nº LAB	Identificação da Amostra	pH		Al ⁺³	H ⁺ +Al ⁺³	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	SB	T	mg/dm ³			V %	m %	Ca/Mg
		CaCl ₂	SMP								P	S	C			
76014 01		5,70	6,20	0,00	4,30	5,90	3,50	0,57	9,97	14,27	44,60	-	3,5	70	0	1,69



Resultados restritos às amostras recebidas. Neste laudo não constam recomendações.

Prof. Antonio C.V. Motte,  *Car. Carr.*, UFPR-98337

APÊNDICE 2 – ANOVA DOS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA BRUTA E DAS POLPAS CELULÓSICAS

TABELA 13 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA OS RESULTADOS DO EFEITO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NO RENDIMENTO DOS PROCESSOS DE POLPAÇÃO E BRANQUEAMENTO DAS POLPAS

Efeito	SQ	GL	MQ	F	p
(a) Efeito da polpação mecânica e dos branqueamentos					
Extrativos Totais					
Interceptar	1002,065	1	1002,065	3393,765	0,000000
Tratamento	1288,866	4	322,216	1091,273	0,000000
Erro	2,953	10	0,295		
Lignina Total					
Interceptar	1133,132	1	1133,132	15007,82	0,000000
Tratamento	386,157	4	96,539	1278,62	0,000000
Erro	0,755	10	0,076		
Holocelulose					
Interceptar	103671,7	1	103671,7	537286,0	0,000000
Tratamento	3018,1	4	754,5	3910,3	0,000000
Erro	1,9	10	0,2		
Rendimento gravimétrico					
Interceptar	63543,80	1	63543,80	4842,702	0,000000
Tratamento	641,17	3	213,72	16,288	0,000908
Erro	104,97	8	13,12		
(b) Efeito da polpação química e dos branqueamentos					
Extrativos Totais					
Interceptar	428,311	1	428,3106	4131,019	0,000000
Tratamento	1372,523	4	343,1308	3309,467	0,000000
Erro	1,037	10	0,1037		
Lignina Total					
Interceptar	308,6238	1	308,6238	18286,87	0,000000
Tratamento	479,2541	4	119,8135	7099,30	0,000000
Erro	0,1688	10	0,0169		
Holocelulose					
Interceptar	121825,4	1	121825,4	1015571	0,000000
Tratamento	3469,4	4	867,3	7230	0,000000
Erro	1,2	10	0,1		
Rendimento gravimétrico					
Interceptar	71693,95	1	71693,95	10115,40	0,000000
Tratamento	7907,98	3	2635,99	371,92	0,000000
Erro	56,70	8	7,09		

FONTE: O autor (2021).

NOTA: Os títulos/termos em inglês apresentados no *software Statistic®* foram traduzidos.

LEGENDA: SQ = Soma quadrática; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrática.

APÊNDICE 3 – ANOVA DOS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA BRUTA E DAS POLPAS CELULÓSICAS

TABELA 14 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA OS RESULTADOS DO EFEITO DOS PROCESSOS DE BRANQUEAMENTO DAS POLPAS NAS COORDENADAS DE COR (L*, a*, b*) E NA VARIAÇÃO TOTAL DE COR (ΔE^*)

Efeito	SQ	GL	MQ	F	p
(a) Efeito da polpação mecânica e dos branqueamentos					
L*					
Interceptar	54546,83	1	54546,83	21390912	0,000000
Tratamento	1364,27	3	454,76	178336	0,000000
Erro	0,02	8	0,00		
a*					
Interceptar	4,20083	1	4,20083	7637,88	0,000000
Tratamento	42,46517	3	14,15506	25736,46	0,000000
Erro	0,00440	8	0,00055		
b*					
Interceptar	4319,849	1	4319,849	737385,2	0,000000
Tratamento	140,878	3	46,959	8015,8	0,000000
Erro	0,047	8	0,006		
ΔE^*					
Interceptar	2948,840	1	2948,840	846246,0	0,000000
Tratamento	1306,824	3	435,608	125009,0	0,000000
Erro	0,028	8	0,003		
(b) Efeito da polpação química e dos branqueamentos					
L*					
Interceptar	48852,94	1	48852,94	52342432	0,000000
Tratamento	2917,51	3	972,50	1041967	0,000000
Erro	0,01	8	0,00		
a*					
Interceptar	100,6302	1	100,6302	132699,2	0,000000
Tratamento	90,8766	3	30,2922	39945,8	0,000000
Erro	0,0061	8	0,0008		
b*					
Interceptar	5326,917	1	5326,917	4955272	0,000000
Tratamento	298,905	3	99,635	92684	0,000000
Erro	0,009	8	0,001		
ΔE^*					
Interceptar	6924,238	1	6924,238	8874506	0,000000
Tratamento	3131,954	3	1043,985	1338031	0,000000
Erro	0,006	8	0,001		

FONTE: O autor (2021).

NOTA: Os títulos/termos em inglês apresentados no *software Statistic®* foram traduzidos.

LEGENDA: SQ = Soma quadrática; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrática.

APÊNDICE 4 – ANOVA DOS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA E CMC

TABELA 15 – ANOVA PARA OS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Efeito	SQ	GL	MQ	F	p
Espessura					
Interceptar	120486,0	1	120486,0	8177,094	0,000000
Tratamento	2407,0	5	481,4	32,672	0,000001
Erro	176,8	12	14,7		
Resistência à tração					
Interceptar	7828,089	1	7828,089	3257,765	0,000000
Tratamento	567,168	5	113,434	47,207	0,000000
Erro	28,835	12	2,403		
Elongação à ruptura					
Interceptar	32648,64	1	32648,64	2216,159	0,000000
Tratamento	6683,97	5	1336,79	90,740	0,000000
Erro	176,79	12	14,73		
Permeabilidade ao vapor de água					
Interceptar	1162,121	1	1162,121	3482,423	0,000000
Tratamento	32,534	5	6,507	19,498	0,000022
Erro	4,005	12	0,334		
Solubilidade em água					
Interceptar	80079,41	1	80079,41	15805,88	0,000000
Tratamento	14204,54	5	2840,91	560,73	0,000000
Erro	60,80	12	5,07		
L*					
Interceptar	145445,6	1	145445,6	17821791	0,000000
Tratamento	14,2	5	2,8	347	0,000000
Erro	0,1	12	0,0		
a*					
Interceptar	84,41336	1	84,41336	44689,42	0,000000
Tratamento	8,71278	5	1,74256	922,53	0,000000
Erro	0,02267	12	0,00189		
b*					
Interceptar	1284,569	1	1284,569	6428,024	0,000000
Tratamento	691,515	5	138,303	692,073	0,000000
Erro	2,398	12	0,200		
ΔE*					
Interceptar	1376,757	1	1376,757	7317,093	0,000000
Tratamento	643,785	5	128,757	684,309	0,000000
Erro	2,258	12	0,188		
Opacidade ($A_{600} \times \text{mm}^{-1}$)					
Interceptar	15,93995	1	15,93995	2161,100	0,000000
Tratamento	1,97055	5	0,39411	53,433	0,000000
Erro	0,08851	12	0,00738		

FONTE: O autor (2021).

LEGENDA: SQ = Soma quadrática; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrática.

APÊNDICE 5 – RESULTADOS DOS FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA/CNF

TABELA 16 – VALORES MÉDIOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES AMIDO COM CNF

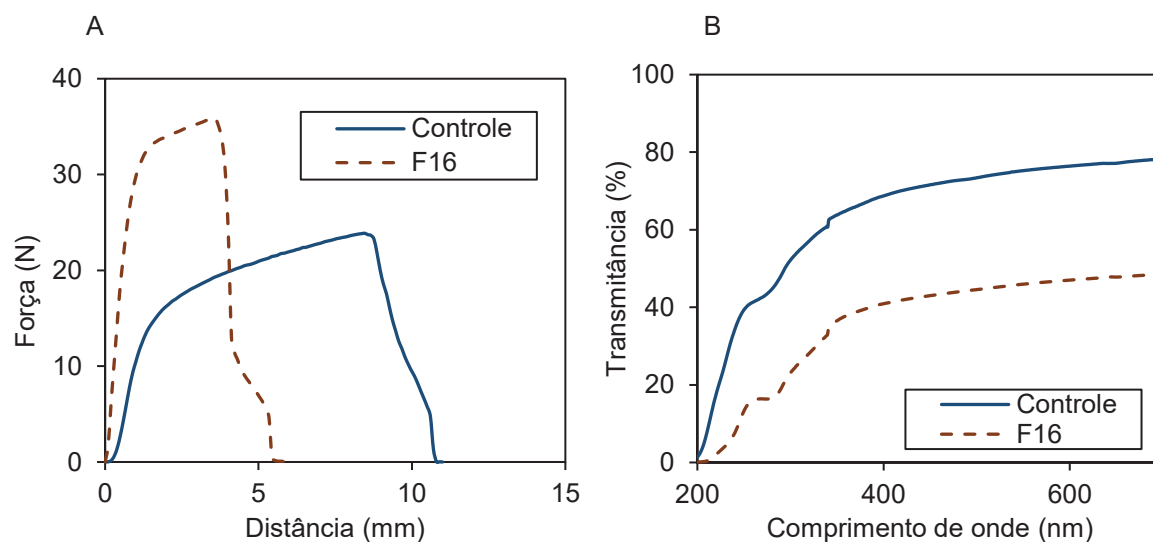
Caracterização	Formulações	
	Controle	F16
Espessura (mm)	111,78 ± 7,50 ^b	129,67 ± 12,87 ^a
Solubilidade (%)	31,55 ± 1,87 ^a	9,77 ± 0,66 ^b
PVA (g.mm.m ⁻² .kPa ⁻¹ .h ⁻¹)	0,380 ± 0,036 ^a	0,235 ± 0,022 ^b
Resistencia à tração (MPa)	8,85 ± 0,87 ^b	11,10 ± 0,77 ^a
Elongação (%)	23,04 ± 2,10 ^a	9,73 ± 0,68 ^b
Coordenada de cor L*	90,77 ± 0,07 ^a	90,48 ± 0,04 ^b
Coordenada de cor a*	-1,12 ± 0,02 ^a	-1,11 ± 0,01 ^a
Coordenada de cor b*	2,30 ± 0,08 ^b	3,35 ± 0,04 ^a
Varição total de cor (ΔE^*)	3,07 ± 0,08 ^b	3,92 ± 0,05 ^a
Opacidade ($A_{600} \times \text{mm}^{-1}$)	0,79 ± 0,02 ^b	2,17 ± 0,20 ^a

FONTE: O autor (2020).

NOTAS: Os dados correspondem à média ± desvio-padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas ($p < 0,05$). O padrão apresentou $L^* = 93,42$, $a^* = -1,17$ e $b^* = 0,76$.

LEGENDA: Controle = Filme sem CNF; F16 = Filme com 16% da CNF em suspensão.

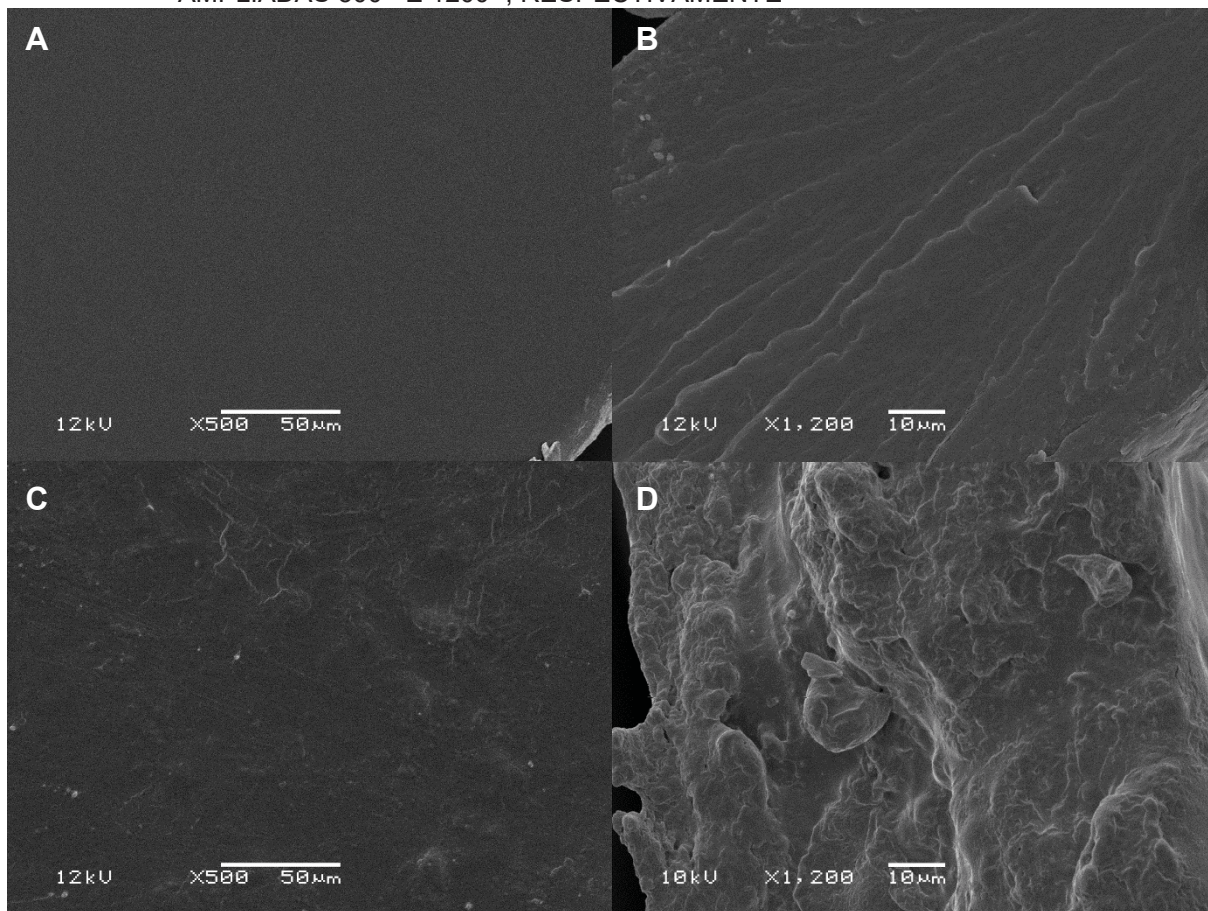
FIGURA 26 – COMPORTAMENTO MECÂNICO (A) E ESPECTROS DE TRANSMISSÃO DE LUZ (UV-VIS) (B) DOS FILMES DE AMIDO/CNF



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: Controle = Filme sem CNF; F16 = Filme com 16% da CNF em suspensão.

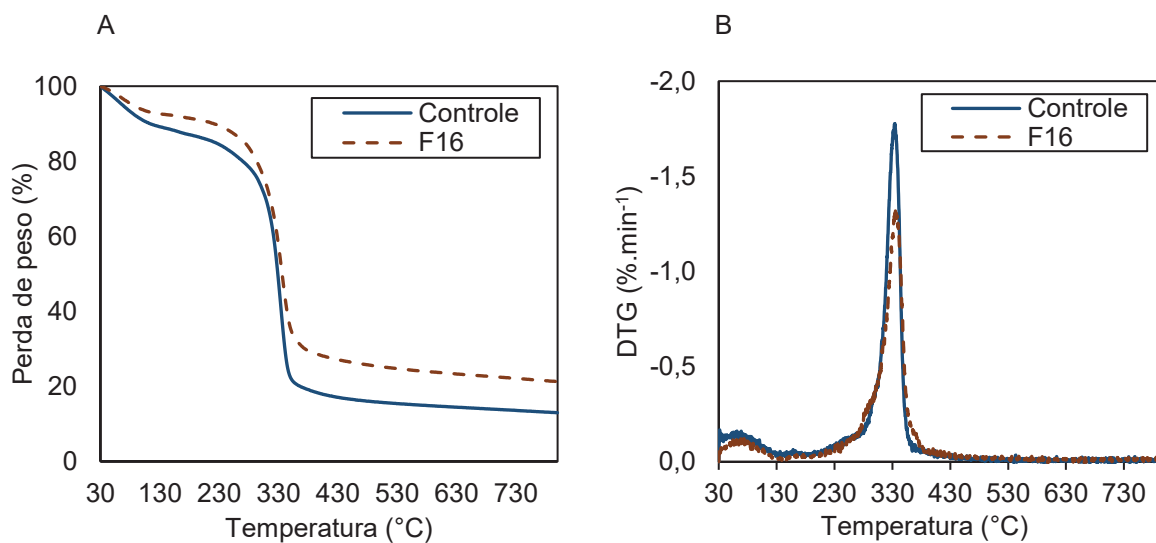
FIGURA 27 – MICROGRAFIAS DE MEV DOS FILMES DE AMIDO/CNF: SUPERFÍCIE (A=CONTROLE, C=F16) E SEÇÃO TRANSVERSAL (B=CONTROLE e D=F16), AMPLIADAS 500× E 1200×, RESPECTIVAMENTE



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: Controle = Filme sem CNF; F16 = Filme com 16% da CNF em suspensão.

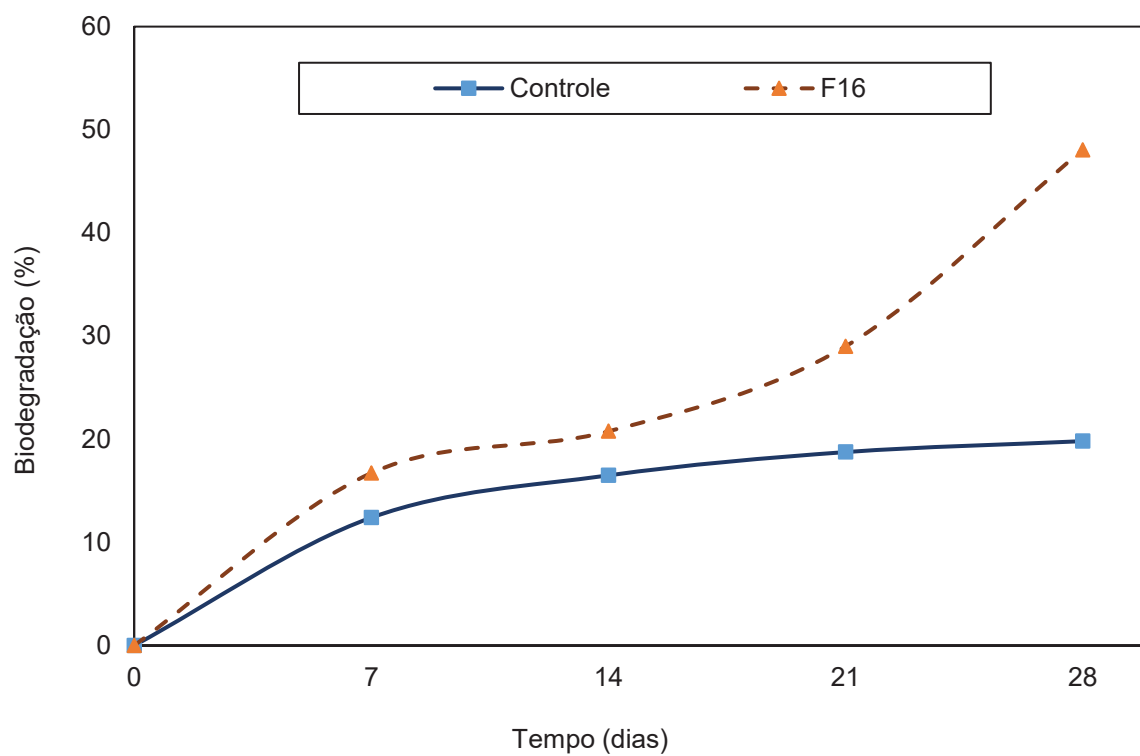
FIGURA 28 – CURVAS DE TG (A) E DE DTG (B) DOS FILMES DE AMIDO/CNF



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: Controle = Filme sem CNF; F16 = Filme com 16% da CNF em suspensão.

FIGURA 29 – GRAU DE BIODEGRADAÇÃO DOS FILMES DE AMIDO/CNF



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: Controle = Filme sem CNF; F16 = Filme com 16% da CNF em suspensão.