

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS – UEA
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

IDALINE FRANCO BARBOSA

PREPARO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS BIOPOLIMÉRICOS
REFORÇADOS COM NANOFIBRAS A PARTIR DA CASCA DO
CUPUAÇU (*Theobroma grandiforum Schum*)

MANAUS

2023

IDALINE FRANCO BARBOSA

**PREPARO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS BIOPOLIMÉRICOS
REFORÇADOS COM NANOFIBRAS A PARTIR DA CASCA DO
CUPUAÇU (*Theobroma grandiforum Schum*)**

**Monografia apresentada ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Escola Superior de
Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas,
para obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química.**

Orientador(a): Profa. Dra. Ellen Raphael

MANAUS

2023

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Sistema Integrado de Bibliotecas da Universidade do Estado do Amazonas.

I18pp Barbosa, Idaline Franco
Preparo de Filmes Nanocompósitos Biopoliméricos
Reforçados com Nanofibras a partir da Casca Do Cupuaçu
(Theobroma Grandiforum Schum) / Idaline Franco
Barbosa. Manaus : [s.n], 2023.
60 f.: il.; 7 cm.

TCC - Graduação em Engenharia Química -
Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2023.
Inclui bibliografia
Orientador: Dra. Ellen Raphael

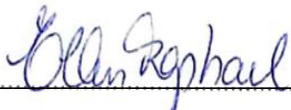
1. Nanocompósito. 2. Filmes biopolímeros. 3. Acetato
de celulose. 4. Quitosana. 5. Casca do cupuaçu. I. Dra.
Ellen Raphael (Orient.). II. Universidade do Estado do
Amazonas. III. Preparo de Filmes Nanocompósitos
Biopoliméricos Reforçados com Nanofibras a partir da
Casca Do Cupuaçu (Theobroma Grandiforum Schum)

IDALINE FRANCO BARBOSA

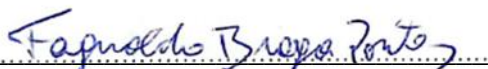
**PREPARO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS BIOPOLIMÉRICOS
REFORÇADOS COM NANOFIBRAS A PARTIR DA CASCA DO
CUPUAÇU (*Theobroma grandiforum* Schum)**

**Monografia apresentada ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Escola Superior de Tecnologia
da Universidade do Estado do Amazonas, para obtenção
do título de Bacharel em Engenharia Química.**

Banca Examinadora:



Prof. Dra. Ellen Raphael – Orientador



Prof. Msc. Fagnaldo Pontes – UFAM



Prof. Dr. Jefferson Luiz Grangeiro da Silva – UEA

Conceito: Aprovado

Manaus, 31 de agosto de 2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais Iracema Franco e Estácio Barbosa, por todo o apoio e suporte na minha trajetória acadêmica, sempre apoiando e ajudando nas minhas escolhas acadêmicas e profissionais que foram os meus catalisadores para alcançar meus objetivos e essa grande vitória.

Aos familiares Cleberton Franco, Matheus Franco e Eliane Franco por toda ajuda durante essa trajetória até esse momento, vocês foram meus reforços para realização dessa etapa.

Aos meus amigos, Amaury Viera, Yves Nathan, Francisco Sampaio, Maressa Pinho, Laura Karoline Lira, por toda a companhia, apoio, suporte e ensinamentos nesta longa e desafiadora jornada.

À minha orientadora Ellen Raphael pelo aceite, compreensão e toda a orientação durante a realização deste trabalho. Por lutar pelo desenvolvimento desse trabalho, sem sua determinação, compressão e amor pela pesquisa e pelo que faz, essa realização não seria possível.

Ao corpo técnico do curso, em especial à Sara Loiola e ao Ronildo Pimental pelo apoio nos desenvolvimentos e auxílio nas análises deste trabalho, ao Laboratório Temático de Microscopia e Nanotecnologia do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (LTMN/INPA), aos laboratórios ILUM do Centro Hub de Tecnologia e Inovação, P&D de Materiais, Química Aplicada à Tecnologia da UEA os quais tornaram este trabalho possível.

Por fim, a todo o corpo docente do curso de Engenharia Química, pelo desenvolvimento pessoal e intelectual adquiridos durante o curso.

RESUMO

Os polímeros sintéticos demoram muitos anos para se degradarem no meio ambiente, tornando-os materiais prejudiciais para o meio ambiente. Atualmente, existe um interesse mundial por materiais plásticos sustentáveis e biodegradáveis, sendo os biopolímeros uma alternativa por serem de origem natural e fontes renováveis. Dentre diversos polímeros naturais, temos a quitosana, derivado da quitina e acetato de celulose, derivado da celulose que demonstram ser promissores na formação de soluções filmogênicas. Além disso, a extração de nanocelulose de biomassas e sua introdução nas matrizes poliméricas vem mostrando ser uma alternativa como reforço, pois promove resistências mecânicas. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo a produção de blendas poliméricas de acetato de celulose e quitosana, reforçados com nanocelulose extraídas das cascas do cupuaçu. As blendas foram obtidas pela técnica de casting, onde foram preparadas soluções de acetato de celulose 1%, 2%, 4% e 6%, bem como soluções de quitosana em ácido acético 0,5%, 1%, 2%, e 4%. Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades óticas, estruturais, morfológicas e mecânicas. Os filmes com os melhores resultados de transmitâncias foram com as concentrações de acetato de celulose 4% e 6% e com concentrações de quitosana 2% e 4%, onde os filmes AC6Q20 e AC6Q40 obtiveram os melhores resultados de transparência e selecionados para adição de nanocelulose. A incorporação do nanomaterial na matriz poliméricas dos filmes alteraram as propriedades mecânicas do material, além disso, os materiais apresentaram poros na matriz polimérica, sendo um indicador da presença de nanocompósitos. Visualmente, os filmes formados pelas blendas de quitosana e acetato apresentaram filmes resistente e transparente, entretanto adição da nanocelulose causou turbidez, devido à utilização do PSS para solubilidade do mesmo em soluções aquosas. As blendas de acetato de celulose quitosana (AC6Q20 e AC6Q40) obtida neste estudo apresenta potencial para utilização de filmes plásticos, podendo contribuir com o uso de menores quantidades de conservantes químicos em alimentos e diminuir o impacto ambiental causado por embalagens não biodegradável.

Palavras-chave: nanocompósito, filme biopolímeros, acetato de celulose, quitosana, casca do cupuaçu.

ABSTRACT

Synthetic polymers take many years to degrade in the environment, making them inefficient materials for the environment, currently, there is a worldwide interest in sustainable and biodegradable plastic materials. Biopolymers are an alternative, they are materials of natural origin and renewable sources. Among several natural polymers, we have chitosan, derived from chitin, and cellulose acetate, derived from cellulose, which show to be promising in the formation of filmogenic solutions. In addition, the removal of nanocellulose from biomass and its introduction into polymeric matrices has been shown to be an alternative as a reinforcement, as it promotes mechanical resistance. In this context, the present work aimed to produce polymeric blends composed of cellulose acetate and chitosan and reinforced with nanocellulose extracted from cupuacu bark. The mixtures were obtained by the casting technique, where 1%, 2%, 4% and 6% cellulose acetate solutions were prepared, as well as chitosan solutions in 0.5%, 1%, 2% and 4% acetic acid. The films were characterized in terms of optical, structural, morphological and mechanical properties. The films with the best transmittance results were with 4% and 6% cellulose acetate concentrations and with 2% and 4% chitosan concentrations, where the AC6Q20 and AC6Q40 films obtained the best transparency and were selected for the addition of nanocellulose. The incorporation of the nanomaterial in the polymeric matrix of the films altered the mechanical properties of the material, in addition, the materials were pores in the polymeric matrix, being an indicator of the presence of nanocomposite. Visually, the films formed by the mixtures of chitosan and acetate formed resistant and transparent films, however the addition of nanocellulose enriched with turbidity, due to the use of PSS for its solubility in aqueous solutions. The mixtures of chitosan cellulose acetate (AC6Q20 and AC6Q40) obtained in this study have potential for use in plastic films, and may contribute to the use of smaller amounts of chemical preservatives in food and reduce the environmental impact caused by non-biodegradable packaging.

Keywords: nanocomposite, biopolymer film, cellulose acetate, chitosan, cupuassu shells.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Formação de polímero.	16
Figura 2: Estruturas de polímeros naturais (a) e sintéticos (b).	19
Figura 3: Estrutura química da molécula de quitosana.	20
Figura 4: Estrutura do acetato de celulose.	21
Figura 5: Filmes contendo 10% m/m de AC e 15% m/m de glicerol. (a) sem adição de H_3PO_4 (b) com 0,5% m/m de H_3PO_4 e (c) com 1,0% m/m de H_3PO_4	21
Figura 6: Estrutura da Celulose.	22
Figura 7: Um esquema mostrando a transição da celulose sendo extraída fibra de planta até obtenção nanopartícula de celulose.	23
Figura 8: Frutos de <i>Theobroma grandiflorum</i>	26
Figura 9: Fruto cupuaçu comercializado na feira do Japiim- Manaus.	27
Figura 10: Fruto cupuaçu (A) e Casca e polpa do Fruto (B).	27
Figura 11: Casca do externa Cupuaçu (A), casca interna do cupuaçu (B).	29
Figura 12: Fluxograma para moagem da casca do cupuaçu.	31
Figura 13: Fluxograma da extração e branqueamento da celulose.	32
Figura 14: Espectrofotômetro (Marca: Shimadzu; Modelo: UV-1800).	35
Figura 15: Espectrofotômetro do Infravermelho (Marca: Shimadzu; Modelo: IRPrestige 21).	35
Figura 16: Micrografias das fibras da casca do cupuaçu: A1) Fibra Natural, A2) Fibra com processo organosolv e A3) Fibra Branqueada.	37
Figura 17: Espectro do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da biomassa natural, com tratamento alcalino e ácido para obtenção da nanocelulose	38
Figura 18: Blendas poliméricas de acetato de celulose (1%) e quitosana.	39
Figura 19: Blendas poliméricas de acetato de celulose (2%) e quitosana.	39
Figura 20: Blendas poliméricas de acetato de celulose (4%) e quitosana.	40
Figura 21: Blendas poliméricas de acetato de celulose (6%) e quitosana	40
Figura 22: Espectro de transmitância das blendas acetato de Celulose (4%) e variação de massa de quitosana	41
Figura 23: Espectro de transmitância das blendas acetato de Celulose (6%) e variação de massa de quitosana	42
Figura 24: Espectro de FTIR dos filmes de acetato de celulose com quitosana 2% (AC6Q20) e 4% (AC640).	43

Figura 25: Micrografia das blendas A) Acetato de celulose (6%) e Quitosana (2%) e B) Acetato de Celulose (6%) e Quitosana (4%).....	44
Figura 26: Micrografia do nanocompósito	45
Figura 27: Filme AC6Q20+PSS (A) e AC6Q40+PSS.	46
Figura 28: Filme AC6Q40 com PSS (A) e Morfologia da nanocelulose do estudo de Dien (2019).....	46
Figura 29: Gráfico tensão à tração vs Deslocamento	47
Figura 30: Presença de NaCl nos filmes através da micrografia.	49

LISTAS DE TABELA

Tabela 1: Composição da casca do cupuaçu bruta	30
Tabela 2: Blendas compostas de Acetato de Celulose e Quitosana	34
Tabela 3: Resultados obtidos em termos tensão de resistência e modulo de elasticidade	48
Tabela 4: Resultados obtidos em termos termos de largura e espessura	49

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AC	Acetato de Celulose
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
CNC	Nanocristais de Celulose
CNF	Celulose Nanofibrilada
CMF	Celulose Microfibrilada
NaCl	Cloreto de Sódio
FTIR	Fourier Transformed Infra-Red
GX	Goma Xantana
OH	Grupo Hidroxila
OH	Grupo Hidroxila
CNC	Nanocristais de Celulose
PA	Poliamida
PLA	Poliácido láctico
PVC	Policloreto de vinila
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
PSS	Poli (4-estireno sulfonato de sódio)
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Polietilenotereftalato
PS	Poliestireno
PP	Polipropileno
PA	Polímeros de Amido
PA	Polímeros de Amido
PHA	Polihidroxicanoatos
pH	Potencial de Hidrogênio
PSS	Poli (4-estireno sulfonato de sódio)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 POLÍMEROS	16
2.2 POLÍMEROS NATURAIS	18
2.1.1 Quitosana	19
2.2.2 Acetato de Celulose	20
2.2.3 Celulose	22
2.3 FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	23
2.4 NANOCOMPÓSITOS	25
2.5 OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE DA CASCA DO CUPUAÇÚ.....	26
2.5.1 Cupuaçu	26
2.5.2 Casca do Cupuaçu	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 OBTENÇÃO DA CASCA DE CUPUAÇU E MOAGEM	31
3.2 EXTRAÇÃO DA CELULOSE DA FIBRA DO CUPUAÇU.....	31
3.3 BRANQUEAMENTO DAS FIBRA DO CUPUAÇU	32
3.4 EXTRAÇÃO DA NANOCELULOSE DA FIBRA DO CUPUAÇU	33
3.5 PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	33
3.5.1 Solução de Acetato de Celulose	33
3.5.2 Solução de Quitosana	33
3.5.3 Filmes Biocompósitos (Acetato de Celulose e Quitosana)	34
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E BIOMASSAS	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS FIBRAS BRANQUEADAS.....	37
4.2 AVALIAÇÃO VISUAL DOS FILMES BIOPOLIMÉRIOS.....	39
4.3 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VÍSEL (UV-VIS).....	40
4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	43
4.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	44
4.5.1 Morfologia das Blendas	44
4.5.2 Morfologia do Nanocompósito	44
4.5.3 Modificação Superficial da Nanocelulose	45
4.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS	47

5 CONCLUSÃO.....	51
6 PERSPECTIVAS.....	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos adquiriram ao longo dos anos, uma importância significativa para sociedade que seria praticamente impossível imaginar a nossa vida sem a existência desses materiais (Rabelo, 2021). Os plásticos são os que dominam o mercado, por apresentarem baixos custos e bons desempenhos mecânicos, podemos citar o polietilenotereftalato (PET), policloreto de vinilo (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e poliamida (PA) (Zanatelli, 2014). Atualmente o plástico é considerado o material do futuro, em razão das duas propriedades, características e por sua versatilidade. Suas aplicações vêm sendo ampliadas ao longo dos anos nos mais diversos setores de transformação (Senai, 2017).

No entanto, os plásticos comuns, são derivados do petróleo ou do gás natural, sendo materiais que apresentam alta resistência a degradação ambiental, permanecendo por anos e, mesmo décadas no ambiente. Desse modo, a grande problemática do uso de plástico é destinação dele que formam um grande volume de plástico sem destino e tratamento apropriado, prejudicando o ecossistema do planeta (Mano et al., 2013).

Diante da crescente preocupação da sociedade com a preservação da natureza, os polímeros naturais, materiais de fontes renováveis, vêm aumentando em importância em relação aos polímeros sintéticos (Mano et al., 2013). Os materiais biodegradáveis são derivados de materiais primas de origem orgânica e suas estruturas são constituídas de matrizes poliméricas de fontes naturais. Podem ser biodegradados por organismos vivos. Tornam-se uma boa alternativa para contornar a poluição provocadas por polímeros de origem não renovável. Esses materiais têm sido destaque na área de plásticos, por serem ecologicamente viáveis e resistentes ação do calor. (Hoffmann & Siguel, 2018).

Investimentos e pesquisas científicas estão crescentes na área de biopolímeros. Destacam-se por serem produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis (milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina entre outros) que possuem um ciclo de vida mais curto quando comparados a fontes fósseis como petróleo, além de não contribuírem para a poluição do meio ambiente (Parker, 2020). Possuem um alto potencial para substituir os polímeros convencionais e são polímeros com alta aplicabilidade segmento de embalagens (Almeida et al., 2015).

Os biopolímeros vem sendo bastante aplicado na produção filmes flexíveis, e tem ganhado um grande destaque nas indústrias de alimentos e agrícola pelo sua alta biodegradabilidade. São produzidos a partir de fontes biológicas como a celulose,

polissacarídeos, proteínas, lipídeos, lignina, pectina e amido. Estes biopolímeros podem ser extraídos de subprodutos de alimentos (frutas, verduras, grãos, entre outros) e da indústria madeireira (Silva & Rabelo, 2017).

Apesar de possuírem um alto potencial para substituir os filmes sintéticos, os biopolímeros apresentam propriedades mecânicas fracas, por exemplo, quando gerados de polímeros naturais hidrofílicos possuem características quebradiças. Para contornar tal problema, diversos estudos vêm sendo desenvolvido para incorporação de aditivos nas matrizes poliméricas com objetivo de melhorar a maleabilidade, plastificação e rigidez dos filmes poliméricos (Rocha et al., 2014).

Adição de nanocompósitos em matrizes poliméricas tem sido uma opção como reforço nas propriedades mecânicas. Estes materiais possuem como característica principal a resistência ao esforço e geralmente são obtidos de fontes renováveis (Mano et al., 2013). As nanofibras vem ganhando destaque nas pesquisas científicas, são fibras naturais que têm despertado interesse em matrizes poliméricas, uma vez que, são amplamente disponíveis, apresentam baixo custo e diminuem o impacto ambiental destacam-se pela baixa densidade, a biodegradabilidade, atoxicidade e não abrasividade (Pereira et al., 2015). Um nanofibra de grande destaque é a nanocelulose, extraídas de biomassas, demonstrando um agente de reforço excelente quando inserida em matrizes poliméricas (Silva & Jerônimo, 2012).

Neste cenário recorrente para produção de filmes biodegradáveis, esse trabalho tem como objetivo geral obter filmes poliméricos reforçados pela combinação de dois polímeros naturais e adição de uma nanocarga também de origem natural, visando obter filmes nanocompósitos naturais, tendo como objetivos específicos:

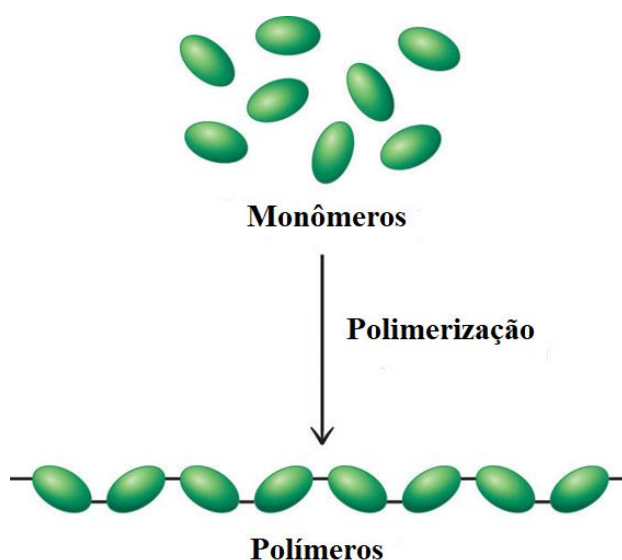
- (i) Preparar filmes poliméricos e blendas a base de acetato de celulose e quitosana;
- (ii) Extrair a polpa da celulose a partir da casca do cupuaçu;
- (iii) Extrair a nanocelulose a partir da polpa de celulose da casca do cupuaçu;
- (iv) Desenvolver filmes nanocompósitos através da técnica casting;
- (v) Caracterizar os materiais preparados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Os polímeros são macromoléculas com massa molar que varia entre 10.000 a 10.000.000 g/mol. Seu nome “polímero” vem do grego: poli = muitos; mero = repetição. (Rabello, 2021). Nesses materiais, pequenas moléculas unem-se por ligações covalentes formando a cadeia ou rede polimérica, que apresenta propriedades macroscópicas particulares em função do número de átomos ligados. Polímeros são originados de monômeros, que são moléculas iniciadoras da reação polimerização. Os meros são menores unidades que se repetem ao longo da cadeia polimérica (Cavalcante, 2018).

Figura 1: Formação de polímero.



Fonte: Saylor dot org.

São matérias que podem ser originados de reações de condensação e de adição. Polímeros de condensação são aqueles provenientes de reações como subprodutos ou que hipoteticamente seriam derivados de polimerização com eliminação de subprodutos, ou ainda aquele contém grupamentos funcionais do tipo-X. Os polímeros que não se enquadram em nenhum desses casos são tidos como polímeros de adição (Akcelrud, 2007).

Quanto a ordem estrutural, os polímeros apresentam somente estados amorfos e semicristalinos. Um estado amorfo é caracterizado por moléculas desordenadas. O estado semicristalino, a estrutura do polímero apresenta uma zona cristalina (um empacotamento regular) e zona irregular (arranjos moleculares sem linearidade) (Smith & Hashemi, 2013).

Em relação ao estado de agregação, os polímeros amorfos apresentam três estados: vítreo, borrachoso e fluidoviscoso. No estado vítreo os polímeros apresentam um estado “congelado”, os átomos apenas vibram suas cadeias e não se movimentam, conseqüentemente, temos um material rígido e frágil. No estado borrachoso, as moléculas do estado amorfo apresentam mobilidade que possibilitam rotações moleculares com alterações frequentes das conformações trans-gauche, assim, exibindo um comportamento borrachoso, como resultado obtêm-se um produto com alta ductilidade e deformações reversíveis. No estado fluidoviscoso, o polímero possui um comportamento de líquido, ocorre porque as moléculas possuem cada vez mais mobilidade molecular (aumento de energia) quanto pelo aumento de volume molar, como resultado um material com alta viscosidade (Rabello, 2021; Michaeli, 1995).

No estado semicristalino não há dissociação das fases amorfas e cristalinas. Assim, a fase cristalina sempre será rígida enquanto a fase amorfa será rígida ou flexível. Para uma fase amorfa vítrea temos uma fase cristalina rígida, portanto, um material semicristalino frágil e rígido. Em fase amorfa com estado borrachoso, temos aumento da ductilidade do material e na fase cristalina um balanço de propriedades entre rigidez e tenacidade. É observado que nesta fase, o grau de cristalinidade influencia no aumento da dureza, o módulo elástico e resistência a tração (Rabello, 2021).

No que se refere à resistência mecânica, os materiais poliméricos podem ser enquadrados como plásticos, fibras e borrachas. Os plásticos são em partes flexíveis. O módulo de elasticidade e estabilidade variam em uma faixa bem ampla. São resistentes ao impacto, não quebram com facilidade, porém não são resistentes a arranhões (Michaeli, 1995). Desse modo, são filmes polímeros que suportam altos graus de tensão, podendo ser puxados e esticados, apresentam resistência à ruptura, entretanto não suportam ações de deformações (Mano, 2001).

As borrachas ou elastômeros exibem propriedades de elasticidades, sendo a capacidade que certas estruturas químicas de permitirem grandes deformações sob baixas tensões e, removido a força, retorna quase instantaneamente à condição inicial, sem perda significativa de forma e dimensões, em um processo reversível (Fernandes, 2015). As fibras são polímeros que possuem macromoléculas lineares orientadas longitudinalmente. Apresentam um comportamento mecânico elevado para tração e baixa resistência a compressão, não possuem resistência quando são amassadas ou comprimidas (Mano, 2001; Seixas, 2018).

Os polímeros compreendem uma classe de materiais, de natureza orgânica, que incluem: plásticos, resinas, borrachas, espumas, adesivos, tintas, vernizes, fibras sintéticas e produtos naturais como amido, proteínas, celulose, madeira, couro, cabelo, DNA, unha, chifre ente outros (Rabello, 2021).

Quanto à obtenção, os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Entre naturais, encontra-se materiais orgânicos, como o amido e a borracha, inorgânicos, como a sílica, o grafite e o asbesto (Marinho, 2005). Entre sintéticos, derivados do petróleo, podemos citar termorrígidos, elastômeros e termoplásticos. Dos polímeros convencionais existentes, destacam-se o polietileno (PE), polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e o poli (tereftalato de etileno) (PET) (Silva & Rabelo, 2017).

2.2 POLÍMEROS NATURAIS

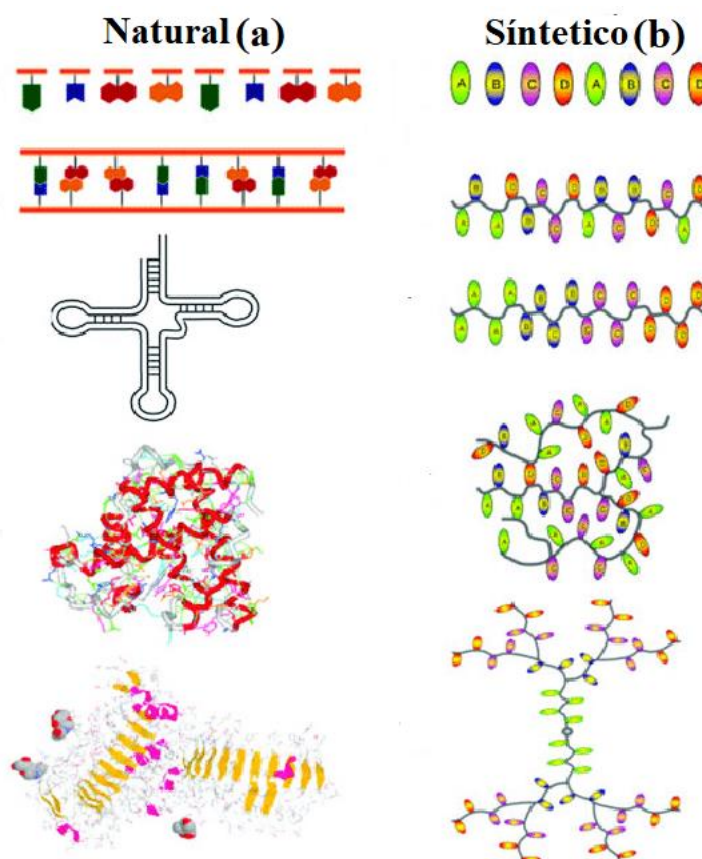
Polímeros naturais são aqueles sintetizados por organismos vivos como as plantas, árvores ou micro-organismo. Por exemplo, os polissacáridos (amido, celulose, quitosan e alginato), proteínas (por exemplo, proteína de soja, glúten e gelatina), derivados de açúcar (por exemplo, ácido láctico), lipídeos (óleos e gorduras), borracha e celulose (Fouad, 2022).

São macromoléculas que podem ser degradadas em condições de pH, umidade, temperatura e oxigênio disponível. O processo ocorre sobre ação de enzimas de bactérias e outros organismos (como fungos e algas), transformando o material em moléculas menores (Fechine, 2013; Paulo, 2018).

Podem ser divididos em duas classes. A primeira refere-se os de ocorrência natural como amido, a celulose, polissacarídeos, ácidos algínicos, polipetídeos e poliésteres bacterianos. A segunda classe refere-se aos produzidos a partir de sínteses, cujo monômero pode ser obtido por recursos naturais e alguns copolímeros (Fechine, 2013).

Desse modo, os polímeros naturais são denominados de biopolímeros, pois são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres e poliamidas. A material principal para sua manufatura é uma fonte carbono renovável (Da Cruz, 2006).

Figura 2: Estruturas de polímeros naturais (a) e sintéticos (b).



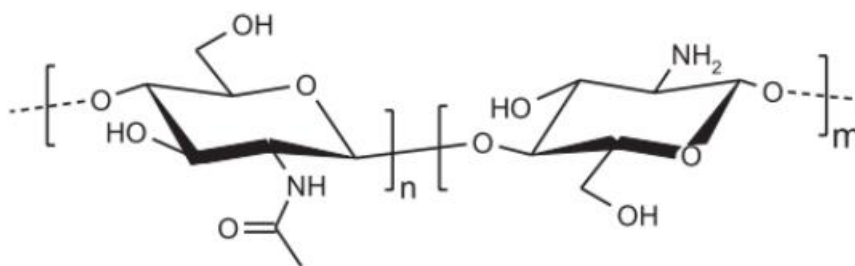
Fonte: Pasparakis (2010).

Diversos são os polímeros citados na literatura derivados de fontes renováveis: PLA (poliácido láctico), o PHA (polihidroxialcanoatos), polímeros de amido, quitina, quitosana e a Goma Xantana (Bastos, 2007).

2.1.1 Quitosana

A quitosana representa um copolímero de origem natural e degradação biológica. Ela oferece significativo valor tanto no âmbito econômico quanto no ambiental, uma vez que é abundantemente encontrada nas carapaças de crustáceos. A aplicação da quitosana contribui para o aproveitamento dos resíduos oriundos das indústrias pesqueiras, desempenhando um papel crucial na redução do impacto ambiental associado a esses resíduos (Goosen, 1997). É importante destacar que a quitosana, derivada da quitina, é um copolímero composto por unidades de N-acetil-D-glicosamina e D-glicosamina, sendo este último composto a componente predominante (Kubota, et al., 2000).

Figura 3: Estrutura química da molécula de quitosana.



Fonte: Silva et al. (2006).

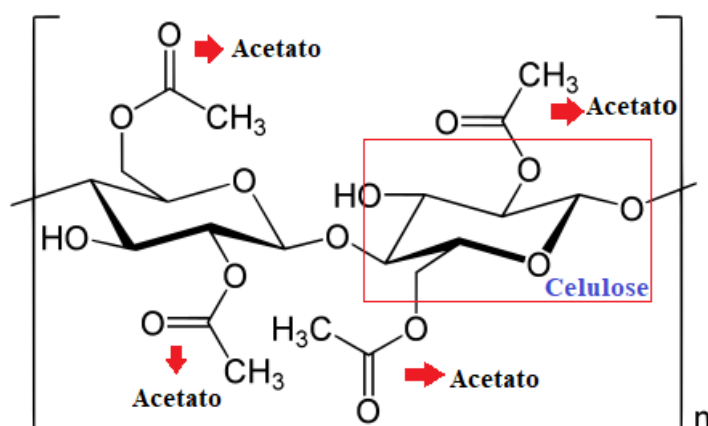
De acordo com Zhong & Song (2011), o processo de obtenção da quitosana é conduzido por meio da desacetilação da quitina. Nesse procedimento, grupos acetila (COCH₃) são substituídos por grupos aminos livres (-NH₂), processo que, em ambientes ácidos, pode resultar na protonação desses grupos aminos, tornando, assim, a quitosana solúvel em meios ácidos. O grau médio de desacetilação é uma métrica que indica o teor médio de N acetil-D-glicosamina presente na quitosana.

Devido à sua capacidade de biodegradação, ausência de toxicidade, propriedades antimicrobianas e habilidade para formar filmes protetores e barreiras contra compostos voláteis, a quitosana exibe um notável potencial no âmbito das embalagens destinadas a alimentos, ganhando destaque particular nas categorias conhecidas como embalagens ativas (Kumar, 2000; Tripathi, Mehrotra, Dutta, 2009).

2.2.2 Acetato de Celulose

O acetato de celulose (AC), é obtido por acetilação dos grupos hidroxila da com anidrido acético (agente acetilante) em ácido acético (agente de diluição) e na presença de um catalizador ácido forte (ácido sulfúrico) (Assis, 2021; Fischer et al., 2008). Sua estrutura química é composta de dois radicais de acetato para cada unidade de celulose. (Barbieri et al., 2020).

Figura 4: Estrutura do acetato de celulose

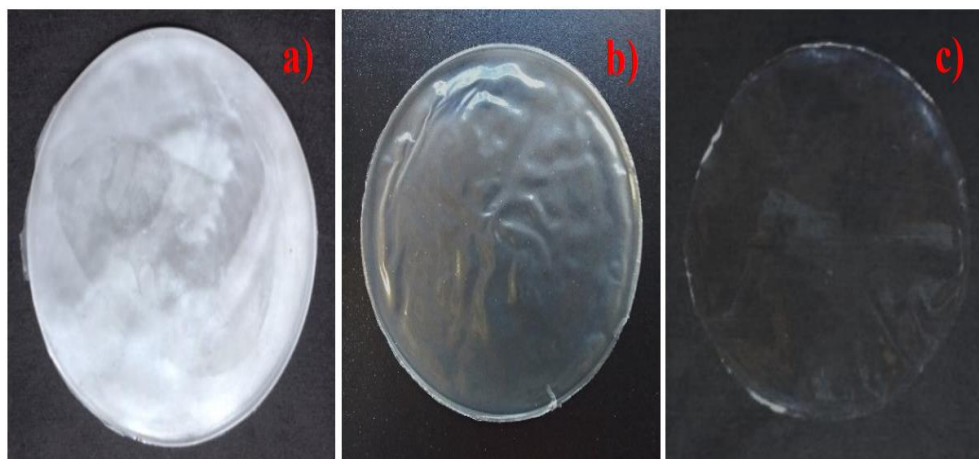


Fonte: Adaptada de (Stringfixer)

No processo de acetilação, os grupos de hidroxilas são substituídas por grupos de acetila, uma etapa muito importante, visto que o grau de acetilação está ligado com as propriedades do polímero (Cerqueira, et al., 2010; Paniz et al., 2018). Por exemplo, o diacetato de celulose tem um grau de acetilação 2,4, sua propriedade física de destaque é a capacidade de ser permeável a gases. O triacetato de celulose por sua vez, possui uma baixa capacidade a retenção de umidade, porém boa resistência química (Polymerdatabase).

No estudo de Vieira et al. (2018), a adição de ácido fosfórico melhorou as propriedades mecânicas, criando um filme com flexibilidade e deformações. Demonstrou bons resultados no processo de biodegradação quanto exposto em solo, ademais adição do ácido produziu filmes mais transparentes (Figura 5), sendo assim, o acetato de celulose um promissor como aditivo em matrizes poliméricas.

Figura 5: Filmes contendo 10% m/m de AC e 15% m/m de glicerol. (a) sem adição de H_3PO_4 (b) com 0,5% m/m de H_3PO_4 e (c) com 1,0% m/m de H_3PO_4 .



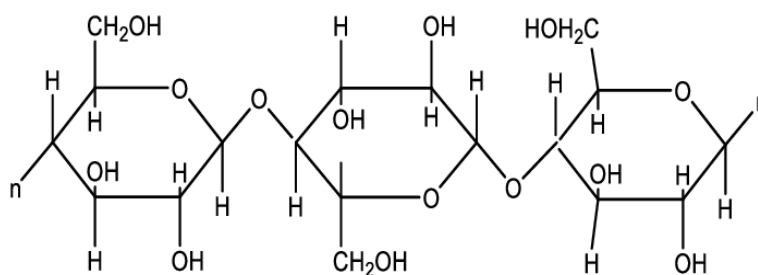
Fonte: Vieira et al., (2018).

O acetato de celulose é amplamente utilizado para aplicações industriais e de bens de consumo. Usos importantes incluem têxteis (fibras e fios para tecidos de qualidade); filmes plásticos como filme óptico e óculos antiembaçantes; e produtos de consumo, como filtros à base de celulose, caixas para janelas e rótulos. Os usos das resinas de acetato de celulose, incluir os revestimentos de metal e madeira, tintas para gravura e impressão flexográfica, artes gráficas, tintas para impressão, vernizes automotivos e revestimentos industriais em geral (Polymerdatabase).

2.2.3 Celulose

A celulose é um polímero natural extraído de diferentes fontes de biomassa, como a madeira, bagaço de da cana de açúcar, algodão e resíduos. É o principal constituinte da fibra vegetal. Possui uma estrutura formada de monômeros D-glicose unidos por ligações glicosídicas β -1,4 (Burhenne et al., 2013; Phanthong et al., 2018).

Figura 6: Estrutura da Celulose.

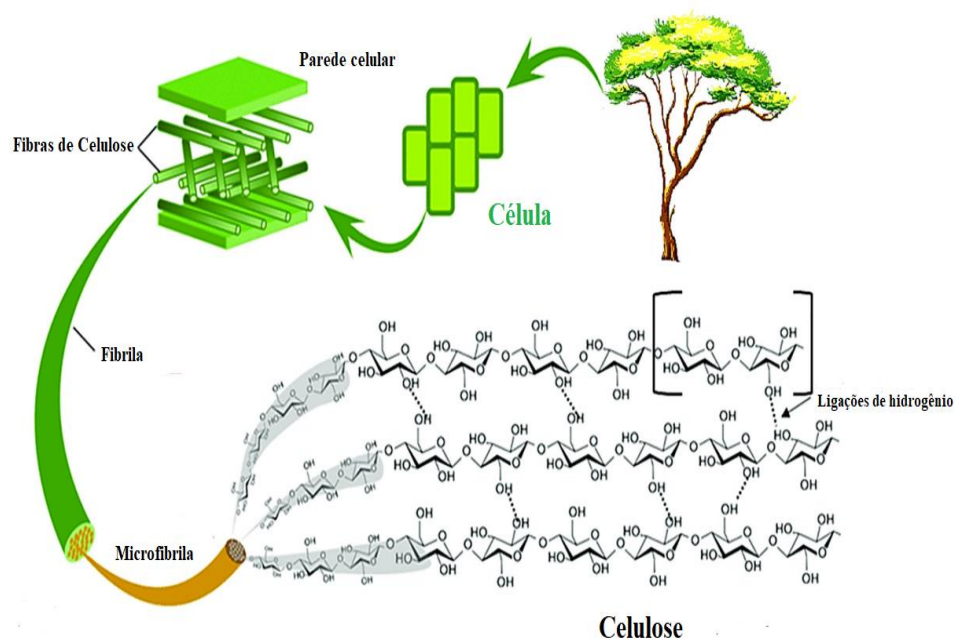


Fonte: Handayani, et al., (2019).

A estrutura da celulose é formada através de ligações de hidrogênio entre grupos OH, formando ligações intramoleculares e intermoleculares na mesma cadeia ou em cadeias diferentes. As moléculas da celulose se agregam como fibrilas ou microfibrilas, composta por regiões altamente alternadas (regiões cristalinas) e menos ordenadas (regiões amorfas) (Ownubi et al., 2021).

As regiões cristalinas são fortemente compactadas, responsáveis pela rigidez, e resistência a solventes orgânicos e insolúveis em água. As regiões amorfas são resultantes das ligações de hidrogênio, e são mais acessíveis a ataques de reagentes, enzimas ou absorção de água (Ribes et al., 2017).

Figura 7: Um esquema mostrando a transição da celulose sendo extraída fibra de planta até obtenção nanopartícula de celulose.



Fonte: Owonubi et al., (2021).

No que se refere as suas propriedades, a celulose é um polissacarídeo homogêneo abundante na natureza, é insolúvel em água e solventes orgânicos. Possui boas propriedades mecânicas e propriedades térmicas. Possui uma estrutura semicristalina altamente linear com grau de polimerização 5.000 a 15.00 da (George et al., 2015).

2.3 FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os filmes plásticos são definidos como uma forma contínua possuindo espessuras entre 0,06 mm à 0,25 mm. É filme fino, geralmente enrolado em tubetes ou cortados em folhas (Grafizplastics). São materiais que têm como componente principal um polímero, geralmente orgânico, e em algum estágio de seu processamento tornam-se fluidos e passíveis de serem moldados pela ação isolada ou conjunta de calor e pressão (Mano et al., 2013).

São polímeros com ligações inter e/o intramoleculares que possibilitam boas propriedades mecânicas. As condições de secagem e ambientais proporcionam filmes com características interessantes. Geralmente, filmes flexíveis são usados como embalagens de proteção que agem como uma espécie de agente de barreira evitando o transporte de fatores externos, como a umidade, gorduras e gases (Hoffmann & Siguel, 2018).

No entanto, plásticos comuns, são embalagens que acabam tendo em sua composição polímeros de origem não renovável que demoram anos para se decomporem no meio ambiente, tal problemática trouxe a possibilidade de novas pesquisas para substituição desses polímeros convencionais. Atualmente os filmes biodegradáveis têm ganhado destaque nas pesquisas como uma ótima alternativa (Viégas, 2016).

Filmes biodegradáveis ou bioplásticos são plásticos obtidos de fontes de biomassa renováveis, como gorduras vegetais e óleos, amido de milho, palha, lascas de madeira, serradura, resíduos alimentares recuperados, entre outros (Fouad, 2022). Os plásticos biodegradáveis são materiais que se degradam completamente ao ataque dos micro-organismos do meio ambiente. Os micro-organismos, quando em contato com os plásticos biodegradáveis, secretam enzimas que quebram o material em segmentos cada vez menor (Senai, 2017).

Para produzir um filme são necessários três componentes: agentes formadores de filmes, solventes e plastificantes. Quando unidos formam uma estrutura contínua sob ação de tratamento químico ou físico (Debeaufort et al., 1998; Aouada, 2009).

Em filmes biodegradáveis o agente formador é proveniente de uma biomassa podendo ser de origem hidrocoloides (amido, proteínas, celulose, alginatos, pectinas e outros polissacarídeos), lipídeos (ceras, acilgliceróis e ácidos graxos) e composto (hidrocoloides combinados com lipídeos) (Petersson & Stading, 2005; Silva, 2016).

Para produzir filmes com uma matriz polimérica de origem natural em alguns casos torna-se inviável, pois são necessários processos complexos e caros, tornando-se uma desvantagem quando comparados com polímeros de origem petrolífera. Assim, modificar os materiais poliméricos tem se tornando uma alternativa viável, visto que tais modificações acabam proporcionando propriedades mais vantajosas aos filmes e diminuindo o custo de produção. As blendas são uma ótima alternativa quando se trata de obter filmes com baixo custo e propriedades interessantes (Viégas, 2016).

Os bioplásticos são produzidos a base de polissacarídeos e proteínas, as desvantagens da utilização desses biopolímeros, está relacionado com suas fortes interações, tornando os filmes quebradiços e rígidos. Adição de plastificante é uma alternativa, quando adicionados na matriz polimérica impedem as interações polímeros-polímeros, produzindo filmes mais flexíveis e processáveis. Entre os plastificantes mais utilizados tem-se o glicerol (Seixas, 2011).

As propriedades mecânicas são característica de suma importância em materiais poliméricos. São propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências

mecânicas externas; são manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura (Mano, 1991).

No entanto, os filmes biodegradáveis acabam sendo limitados devidos suas propriedades mecânicas e de barreira. Em alguns casos apresentando baixa resistência à ruptura e à abrasão (Batista et al., 2004). As nanocargas de nanocelulose vem sendo uma alternativa. São compósitos que proporcionam aos materiais poliméricos maior resistência, maior capacidade de deformação e menor permeabilidade aos fatores externos como umidade (Hoffmann, 2018).

2.4 NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos compostos por nanocarga (reforço) dispersa na matriz polimérica. Constituem uma nova classe de materiais possuindo dispersão da nanocarga na matriz polimérica na escala entre 1 e 100 nm (Tedesco, 2020).

Os materiais compósitos consistem em materiais multicomponentes nos quais coexistem diferentes fases, com exceção à fase gasosa, em que há um domínio de fases, denominada de fase contínua. Nesses materiais é possível determinar os limites físicos ou interface dos componentes que podem ser facilmente identificadas (Cavalcante, 2018). A combinação de polímero (matriz/fase dispersante) e carga (fase dispersa) compõem o compósito. Estudos tem demonstrado que a incorporação de compósito em matrizes poliméricas favorece um aumento expressivo nas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, elétricas, impermeabilidade a gases, dentre outras (Friedrich, 2018).

A nanocelulose é um nanocompósito que tem despertado interesse na área da nanotecnologia. Quando isolada da celulose, apresenta fibras na escala nanométrica apresentando características de transparência, condução elétrica, e alta resistência à tração. Através de diversas pesquisas, a nanocelulose, tem demonstrado ser um excelente polímero para aplicação de reforço em materiais poliméricos, melhorando propriedades térmicas e mecânicas (Machado et al., 2012). Tem ganhado destaque por proporcionar aos materiais alta resistência e rigidez, além de ser um polímero natural (Siró & Plackett, 2010).

Nanocelulose é um termo genérico para o conjunto de materiais a base de celulose que estão incluídas os nanocristais de celulose (CNC), celulose microfibrilada (CMF), celulose nanofibrilada (CNF), podem ser obtidos através de uma fonte vegetal (NG et al., 2015). A CNC apresenta forma semelhantes a grãos de arroz com dimensões de 5 a 20nm

e possuem comprimento entre 100 a 500 nm. A CNC apresenta uma forma de “espaguete” e são bastante utilizadas como reforço em materiais (Pereira et al, 2018).

Segundo Souza (2021) diversos estudos retratam a extração da nanocelulose de fontes naturais e sua aplicação como reforço de nanocompósitos. Nos últimos anos, as nanofibras de celulose foram extraídas de arbusto/árvore *Helicteres isora*, casca de Aloe vera, palha de trigo, bambu, cascas de banana, cânhamo, sisal, bagaço de mandioca, cascas de soja, haste de rosa, polpa de beterraba, resíduo de cenoura.

2.5 OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE DA CASCA DO CUPUAÇU

2.5.1 Cupuaçu

O nome cupuaçu é originado do Tupy (kupu=que parece com o cacau+uasú=grande), mas dependendo de sua origem de plantio pode apresentar outros nomes. No maranhão é conhecido como cupu ou pupuaçu e na Bahia como cacau-cupuaçu. Seu nome científico é *Theobroma grandiflorum* Schum, onde *Theobroma* significa “manjar dos deuses” e *grandiflorum* “flores grandes (Durigan & Guimarães, 2019).

Figura 8: Frutos de *Theobroma grandiflorum*



Fonte: Coradin (2022).

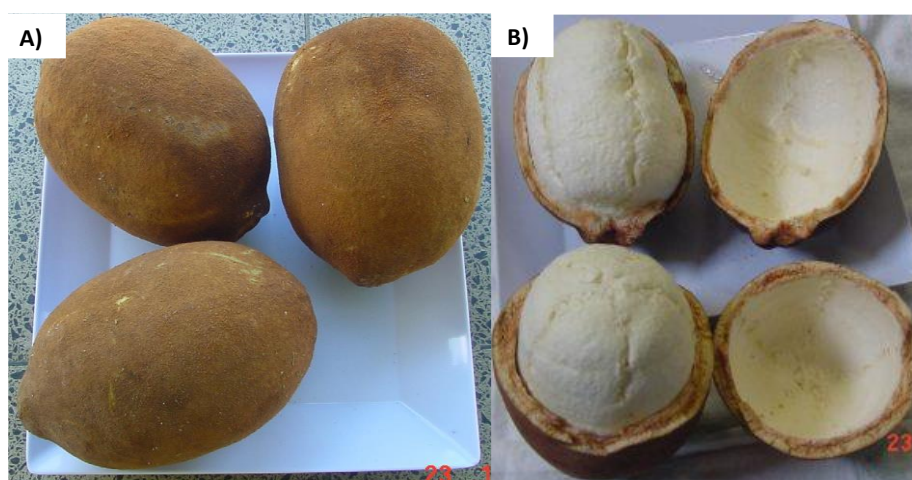
Figura 9: Fruto cupuaçu comercializado na feira do Japiim- Manaus.



Fonte: Própria (2023).

É um fruto que apresenta características variáveis, seu formato alongado pode variar entre 12 a 25 cm, suas extremidades arredondadas com diâmetros entre 10 a 12 cm, seu peso situa-se entre 500 e 4500 g. É composto do epicarpo (casca), epiderme e meso-endorcarpo (polpa) (Souza, 2022).

Figura 10: Fruto cupuaçu (A) e Casca e polpa do Fruto (B).



Fonte: Filho (2016).

A parte mais adquirida do fruto é a polpa, sendo muito utilizada na produção sucos, sorvetes, cremes, bombons, doces, licores e compotas (Pugliese et al., 2013). Este consumo significa a utilização de cerca de 35% da fruta. Os 65% restantes são compostos

de 45% de casca e 20% sementes, os quais constituem um resíduo descartado. Os 20% de sementes representam um material com excelentes características nutritivas levando-se em conta a composição química da manteiga contida nas mesmas, comparada à de sementes de cacau (Da silva et al., 2018; Carvalho et al., 1981).

2.5.2 Casca do Cupuaçu

A casca do cupuaçu é a parte externa do fruto, geralmente corresponde a 43% do fruto. Sua espessura pode variar entre 6-7 mm (formato arredondo) e 7-9 mm (formato Manorama) (Gondim, 2001). É componente do fruto menos estudado, como menos aproveitado na indústria. Trata-se de um resíduo rico em elementos químicos como potássio, ferro, manganês entre outros. A utilização da casca do cupuaçu está voltada para adubo orgânico, peças artesanais e geração de energia através queimas de caldeiras (López, 2015).

Em geral, as cascas do cupuaçu são majoritariamente descartadas, gerando resíduos e acúmulo de lixo, o que promoveu iniciativas de reaproveitamento, em especial no setor energético, servindo de biomassa para a produção de energia (Souza, 2021).

Figura 11: Casca do externa Cupuaçu (A), casca interna do cupuaçu (B).



Fonte: Própria (2023).

Atualmente as pesquisas têm utilizado a casca de cupuaçu para aplicações nas biorrefinarias, tais estudos tem demonstrado que este resíduo apresenta fibras importantes como a lignocelulose e hemicelulose, conforme o estudo Marasca et al., (2022), a composição química da casca do cupuaçu não tratada apresentou rendimentos satisfatórios de celulose, glucana e xilana, aspectos favoráveis ao seu uso como matéria-prima lignocelulósica de origem residual e renovável para a fabricação de bioprodutos.

Tabela 1: Composição da casca do cupuaçu bruta

Componentes	Concentração (%)
Umidade	3,22 ± 0,01
Cinzas	2,36 ± 0,01
Matéria Volátil	93,35 ± 0,01
Carbono fixo	4,26 ± 0,01
Extrativos	5,89 ± 0,01
Lignina Total	11,36 ± 0,01
Glucana	56,49 ± 0,01
Xylana	15,66 ± 0,01

Fonte: Marasca (2022)

No estudo de Pereira (2012), pó da casca do cupuaçu da Amazonas brasileira (*Theobroma grandiflorum*) apresentou características parecidas com as fibras naturais relatadas nas literaturas, mostrando-se adequada para ser utilizada em materiais compósitos poliméricos, assim como em outras aplicações. O pó da casca apresentou, boa estabilidade térmica até cerca de 250 °C, podendo desta forma, ser utilizada para processamento com a maioria dos polímeros na produção de compósitos.

O carvão da casca do cupuaçu também demonstrou ser uma alternativa para produção de compósito, no estudo de Lima & De Souza (2017), o carvão das cascas do fruto teve um elevado teor de carbono (67,2%) e quando adicionado como reforço em blocos de concreto, tem um bom desempenho a resistência a compressibilidade.

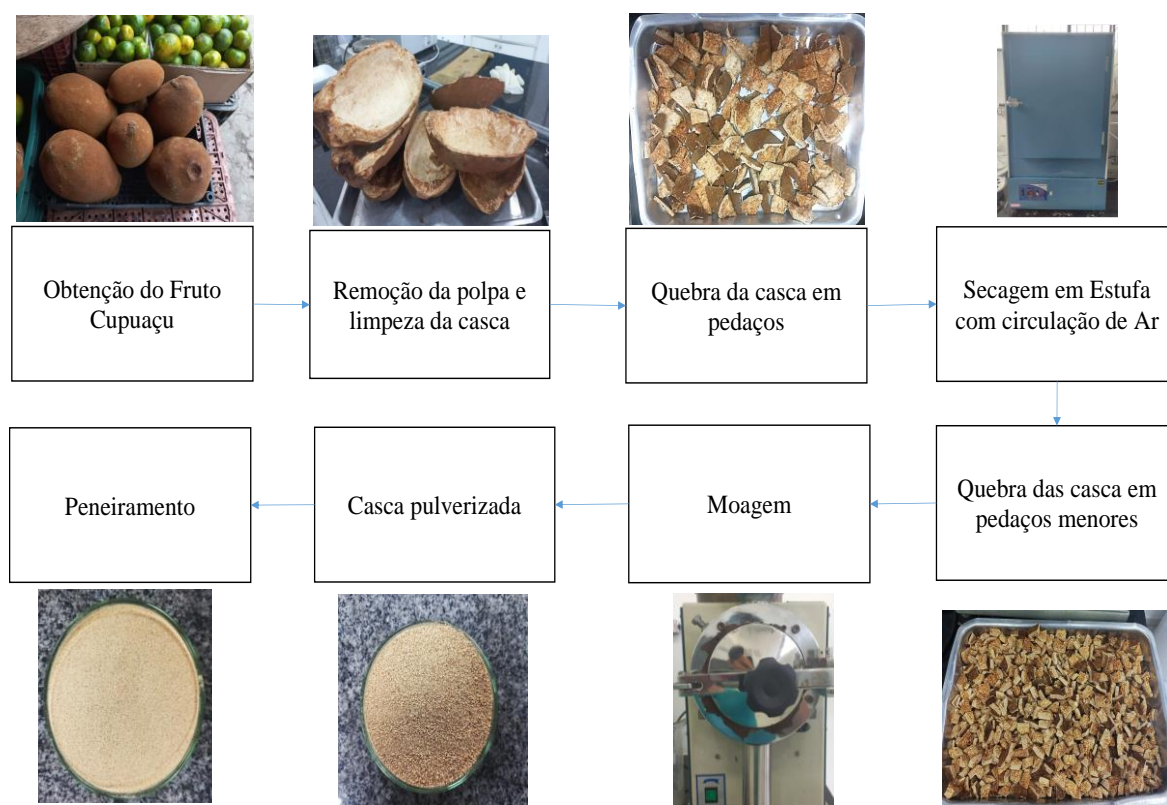
Grande parte das pesquisas relacionado ao cupuaçu estão relacionados a polpa ou a sua semente, sendo empregado geralmente em alimentos que resultam no movimento comercial, entretanto, os estudos têm demonstrado que os resíduos desse fruto têm potencial para outras aplicações, como geração de energia renovável, reforço para materiais poliméricos e outros materiais. Desse modo, a casca do cupuaçu pode ser uma alternativa para extração de nanocelulose, visto que é uma fonte de biomassa lignocelulósica (Pereira et al., 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DA CASCA DE CUPUAÇU E MOAGEM

O fruto foi obtido de um mercado local, Distribuidora Varejão dos Amigos (Japiim, Manaus, AM, 69078-1000). As cascas foram obtidas removendo-se a polpa e por seguinte realizando-se limpeza com uma espátula para remoção de resquícios de polpa presente nas cascas. Por seguinte, as cascas foram quebradas com auxílio de um martelo maciço e postas em bandejas para remoção da umidade. As cascas foram postas em estufa com circulação de ar à 50 °C por 72 h. Seguidamente, quebradas em pedaços menores e trituradas em moinho de facas (Marca: Marconi) e transferida em uma peneira de 48 Mesh para obtenção de um fino particulado.

Figura 12: Fluxograma para moagem da casca do cupuaçu.



Fonte: Própria.

3.2 EXTRAÇÃO DA CELULOSE DA FIBRA DO CUPUAÇU

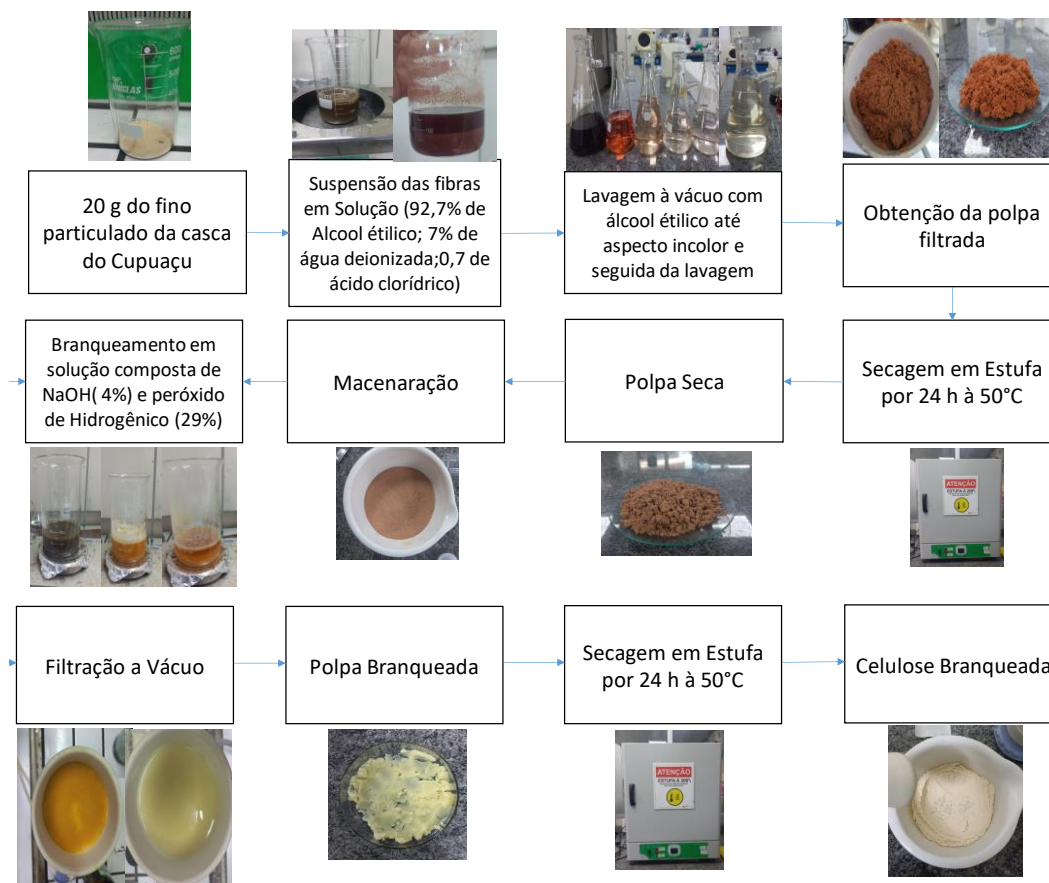
Para obtenção da celulose foi utilizada a metodologia modificada de Ditzel et al. (2017), onde 15 g da farinha de cupuaçu foi colocada em 300 mL de solução composta de 92,7% de álcool etílico, 7% de água deionizada e 0,3% de ácido sulfúrico, utilizando uma razão fibra/solução de 1:10 g/mL. Por seguinte, a solução foi aquecida a 100 °C por

1 hora sob agitação magnética. Seguidamente, as fibras foram lavadas sob filtração à vácuo com álcool etílico até que o líquido residual apresentasse um aspecto incolor. Por fim, as fibras foram lavadas com água deionizada e secas por 24 °C em estufa.

3.3 BRANQUEAMENTO DAS FIBRA DO CUPUAÇU

As fibras foram branqueadas em uma solução composta de 4% (m/v) de NaOH e 29% de H_2O_2 , misturados na proporção de 1:1 (v/v), na qual 5 g foram postas em 200 mL de solução considerando a razão 1:40 (g/mL), sob agitação constante por 2,5 horas a temperatura constante de 50 °C. Posteriormente, as fibras branqueadas passaram por uma filtração à vácuo com água deionizada até que o pH do residual atingisse 7, após levadas para secagem em estufa à 50 °C por 24 h.

Figura 13: Fluxograma da extração e branqueamento da celulose.



Fonte: Própria.

3.4 EXTRAÇÃO DA NANOCELULOSE DA FIBRA DO CUPUAÇU

Para obtenção dos nanocristais de celulose foi utilizado a metodologia adaptada de Rosa et al. (2010) e Machado et al. (2014). Uma amostra de 1g de celulose branqueada foram adicionadas em uma solução de ácido sulfúrico, submetidas a um processo de agitação constante durante 10 a 15 minutos (50 °C). Por seguinte submetidos a centrifugação durante 10 min a 3000 rpm a 20 °C para separar os cristais. Posteriormente um banho no ultrassom por 15 minutos para dispersão dos nanocristais. Com objetivo de dispersa a nanocelulose nas matrizes poliméricas, foi preparado uma solução de NaCl contendo 0,1 g de nanocelulose, o qual foi sonicada por 20 min e seguida adicionado PSS, sob agitação constante, após, a solução foi seca em estufa por 24 horas, seguidamente mercerizada e adicionadas nos filmes.

3.5 PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

3.5.1 Solução de Acetato de Celulose

O método utilizado para preparo de solução de acetato de celulose foi baseado na metodologia Lorraque (2018) e Guimarães (2019). Foram preparados solução de acetato de celulose em acetona 1g; 2 g; 4 g; 6 g (m/v). O acetato de celulose foi pesado em um Erlenmeyer, seguidamente adicionado 100 mL de acetona (99,5%). Após, as amostras foram mantidas sob agitação mecânica até solubilização total do polímero em temperatura em ambiente. Após a solubilização, sob agitação constante, adicionou-se 0,80 g de glicerol e 0,60 g de formaldeído.

3.5.2 Solução de Quitosana

O método utilizado para preparo de solução de quitosana foi baseado na metodologia Lorraque (2018) e Guimarães (2019). As soluções de quitina foram preparadas em solução de quitina em ácido acético 0,5 g; 1 g; 2 g; 4 g (m/v). A quitina foi pesada em Erlenmeyer, seguidamente adicionado 100 mL de ácido acético (99,7%) e mantidas sobre agitação mecânica por 1 hora. Após, as amostras foram filtradas à vácuo com tecido de TNT para remoção do precipitado, sendo o processo repetido 2 vezes para cada amostras. Por fim, as amostras passaram por uma última filtração por decantação. Após, sob agitação constante adicionou-se 0,80 g de glicerol.

3.5.3 Filmes Biocompósitos (Acetato de Celulose e Quitosana)

As blendas poliméricas foram obtidas por solução, onde houve produção de filmes com diferentes percentuais de quitosana e acetato de celulose, conforme a tabela 2.

Tabela 2: Blendas compostas de Acetato de Celulose e Quitosana

Acetato de Celulose	Quitosana	Código dos Biocompósitos AC/Q
1%	0,5%	AC1005
	1,0%	AC1Q10
	2,0%	AC1Q20
	4,0%	AC1Q40
2%	0,5%	AC2005
	1,0%	AC2Q10
	2,0%	AC2Q20
	4,0%	AC2Q40
4%	0,5%	AC4005
	1,0%	AC4Q10
	2,0%	AC4Q20
	4,0%	AC4Q40
6%	0,5%	AC6005
	1,0%	AC6Q10
	2,0%	AC6Q20
	4,0%	AC6Q40

Fonte: Própria

Desse modo, para o preparo das soluções filmogênicas retirou-se 10 mL da solução de acetato de celulose e adicionou-se em um béquer, por seguinte, pipetou-se 0,25 mL da solução filmogênica de quitosana. A solução filmogênicas foram realizadas sob agitação constante por 10 minuto à temperatura ambiente. Seguidamente, a solução foi despejada em uma placa de petri e levada para estufa por 72 h à 60 °C.

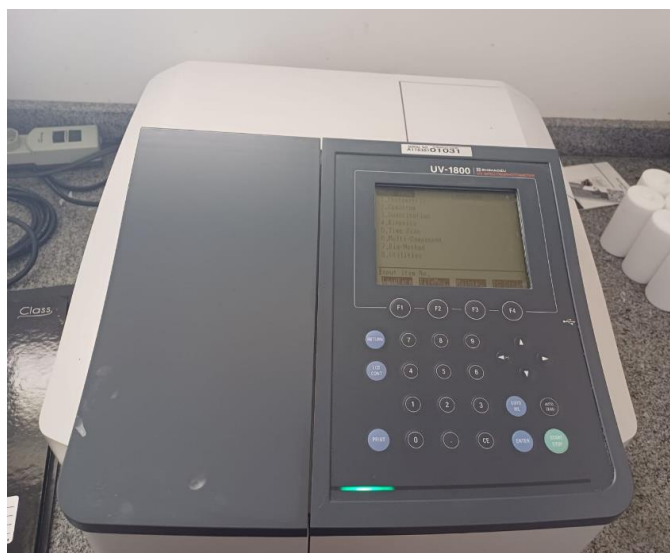
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E BIOMASSAS

As amostras obtidas foram submetidas à caracterização por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectroscopia no

infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios mecânicos de tração.

A espectroscopia de absorção no UV-Visível foi feita a partir da utilização do Espectrofotômetro (Marca: Shimadzu; Modelo: UV-1800), no intervalo entre 200 a 800 nm. Os espectros de FTIR foram obtidos a partir de 64 varreduras na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} sob resolução de 4 cm^{-1} no modo Transmitância na forma de pastilha de KBr em proporção mássica 1:100 prensada sob uma 60 kN. As análises foram realizadas em Espectrofotômetro (Marca: Shimadzu; Modelo: IRPrestige 21) localizado no Laboratório ILUM vinculado ao Centro de Tecnologia e Inovação HUB da UEA.

Figura 14: Espectrofotômetro (Marca: Shimadzu; Modelo: UV-1800).



Fonte: Própria.

Figura 15: Espectrofotômetro do Infravermelho (Marca: Shimadzu; Modelo: IRPrestige 21).



Fonte: Própria.

Para a análise morfológica, empregou-se Microscopia Eletrônica de Varredura para investigar a morfologia das amostras, analisadas na forma de fino particulado e filme depositadas sobre fita de carbono e metalizadas com partículas de ouro por dois minutos para acentuar a condutividade. A análise foi realizada em Microscópio (Marca: TESCAN; Modelo: VEJA 3) no Laboratório Temático de Microscopia e Nanotecnologia do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (LTMN/INPA).

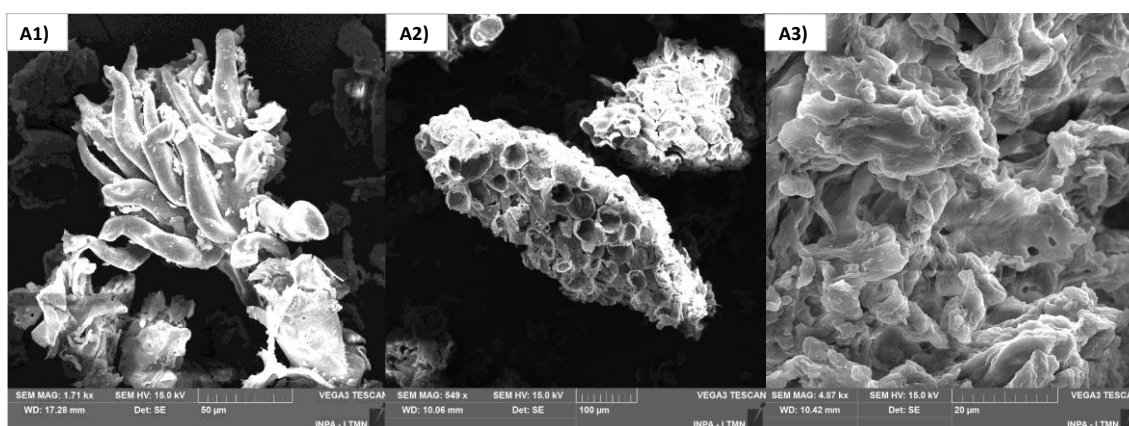
Os ensaios dos corpos de prova foram realizados no laboratório da Universidade do estado do Amazonas, foi utilizado o equipamento de ensaio de tração Universal de marca INSTRON localizada no laboratório de P&D localizada na Escola Superior de Tecnologia – EST da UEA. As amostras foram cortadas num formato retangular em uma dimensão padrão de 80 x 20 mm. A espessura do corpo de prova dos materiais tinha espessura de 0,02 mm. Os ensaios foram realizados com velocidade do travessão de 50 mm/min (milímetros por minuto).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS FIBRAS BRANQUEADAS

Com objetivo de verificar as transformações causadas pelo processo organosolv e branqueamento na fibra natural realizou-se análise morfológicas da biomassa em cada etapa do processo. As fibras tornam-se mais curtas, quebradas e expostas, resultantes da deslignificação causadas pela solubilização da hemicelulose (Lima, 2019). No processo de tratamento alcalino há remoção parcial de sujidades presentes nas fibras, tornam-se superfícies mais expostas e rugosas. Conforme Souza (2014) e Johar et al (2012), essas modificações são indicativos de remoção de componentes não celulósicos, como hemiceluloses, lignina, pectina, ceras e outras impurezas presente na biomassa. O surgimento de orifícios podem ocorrer e estão associadas a remoção de substâncias apolares.

Figura 16: Micrografias das fibras da casca do cupuaçu: A1) Fibra Natural, A2) Fibra com processo organosolv e A3) Fibra Branqueada

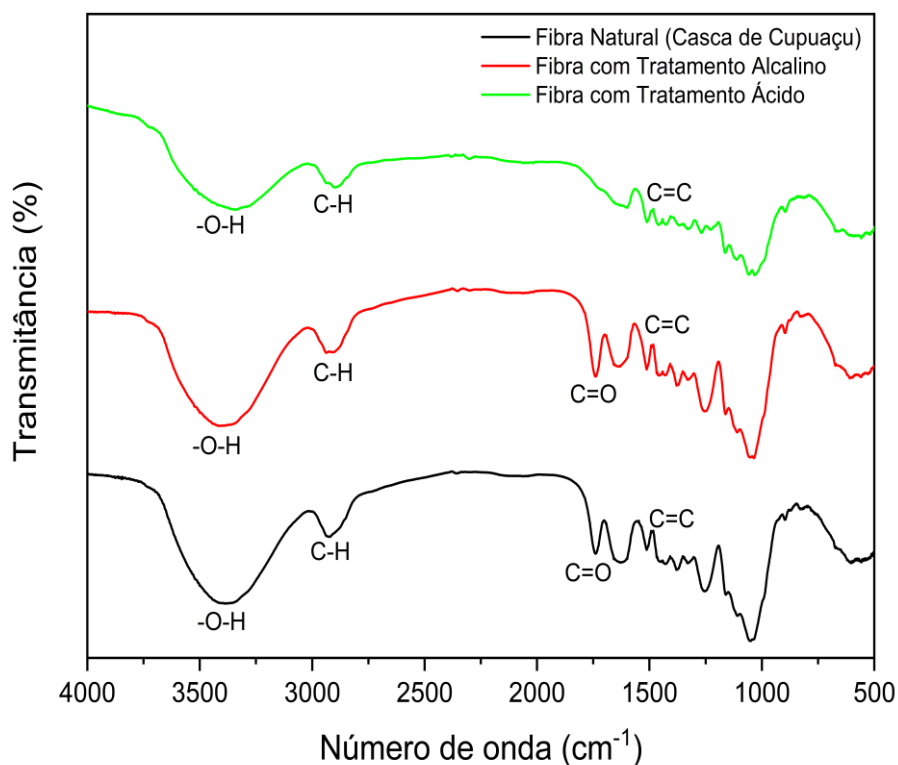


Fonte: Própria.

No estudo de Souza (2014), poros, denominados como pits, foram evidenciados durante o tratamento alcalino em fibras de óleo de dendê. Na figura 16, pode-se verificar tais transformações na casca do cupuaçu, antes do processo de branqueamento, as fibras são uniforme, quando realizado os processos de organosolv e branqueamentos observa-se a formação de pits, e a biomassa apresenta estrutura mais rugosa e expostas, demonstrando que os dois tratamentos removeram componentes celulósicos.

No processo de branqueamento podem ocorrer transformações químicas não somente em nível morfológico, mas também nas ligações e conseqüentemente nos grupos funcionais presente na celulose. A figura 17 representa o espectro do infravermelho para fibras naturais, fibras com processo organosolv e o branqueamento.

Figura 17: Espectro do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da biomassa natural, com tratamento alcalino e ácido para obtenção da nanocelulose



Fonte: Própria.

Através da figura 17, podemos identificar bandas de absorção nas regiões entre $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, correspondendo as ligações -OH. Em torno de 2928 cm^{-1} , são evidenciadas bandas de estiramento assimétrico do CH, grupo presente nas moléculas de celulose, conhecidos como grupos metílicos e metilênicos, encontrados em compostos orgânicos como lignina (Aguiar, 2020). Em torno de 1737 , há vibrações correspondentes aos grupos de estiramento do C=O, as carbonilas, presentes nas moléculas de lignina e hemiceluloses. A banda em torno de 1437 , há oscilações referentes as ligações C=O nas três etapas, indicando a presença de lignina insolúvel (Souza, 2014).

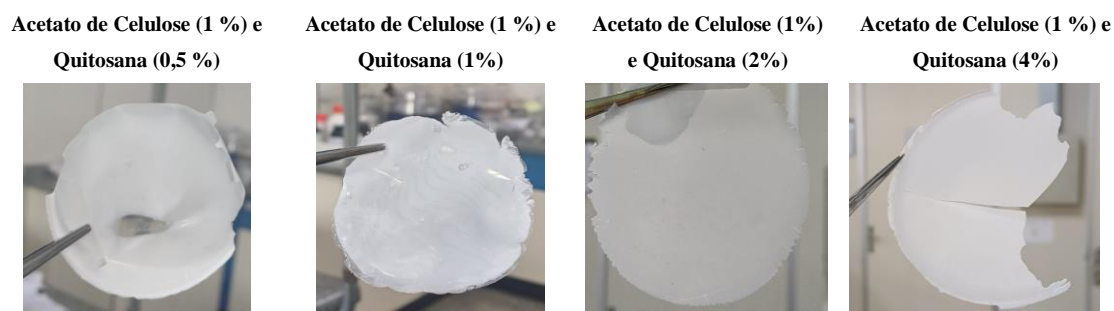
Verifica-se nos três processos, bandas de intensidades em torno de $1420\text{ à }1430\text{ cm}^{-1}$, correspondendo a estruturas amorfas e cristalinas presentes na celuloses (Bahrin et al., 2012), onde o teor de extrativos e hemiceluloses são mais intensos na fibra natural enquanto para fibra branqueada ocorre um diminuição. Essa mesma diminuição foi evidenciada na etapa de branqueada das fibras de óleo de dendê de Souza (2014). Ademais, a existência de bandas em 900 cm^{-1} na fibra natural, no processo alcalino e

ainda presente após o branqueamento são indicativos da incompleta remoção de hemicelulose, a região corresponde a região amorfa da celulose que apresentam ligações glicosídicas β -1-4 (Johar et al., 2012, Rosa et al., 2010).

4.2 AVALIAÇÃO VISUAL DOS FILMES BIOPOLIMÉRIOS

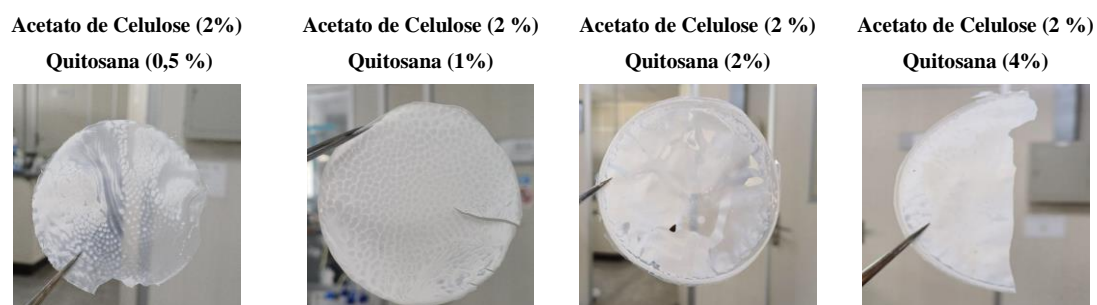
Os filmes obtidos com diferentes percentuais de quitosana e acetato de celulose, e com adição de 0,80g de glicerol e 0,60 de formaldeído apresentaram diferentes resultados. Os filmes com concentrações de 1% e 2% de acetato mostram-se filmes instáveis, apresentando aspecto branco e quebradíssimos, conforme as figuras 18 e 19. Os filmes com concentrações 4% e 6% foram que apresentaram melhores resultados relacionados a transparência e superfície lisa, conforme as figuras 20 e 21.

Figura 18: Blendas poliméricas de acetato de celulose (1%) e quitosana.



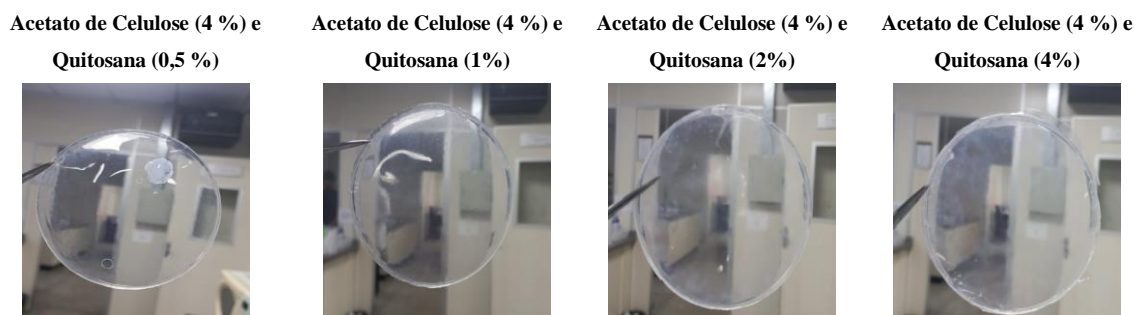
Fonte: Própria.

Figura 19: Blendas poliméricas de acetato de celulose (2%) e quitosana.



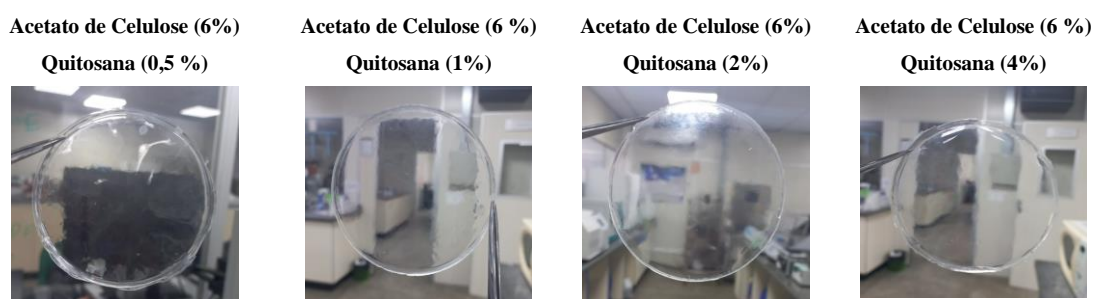
Fonte: Própria.

Figura 20: Blendas poliméricas de acetato de celulose (4%) e quitosana.



Fonte: Própria.

Figura 21: Blendas poliméricas de acetato de celulose (6%) e quitosana



Fonte: Própria.

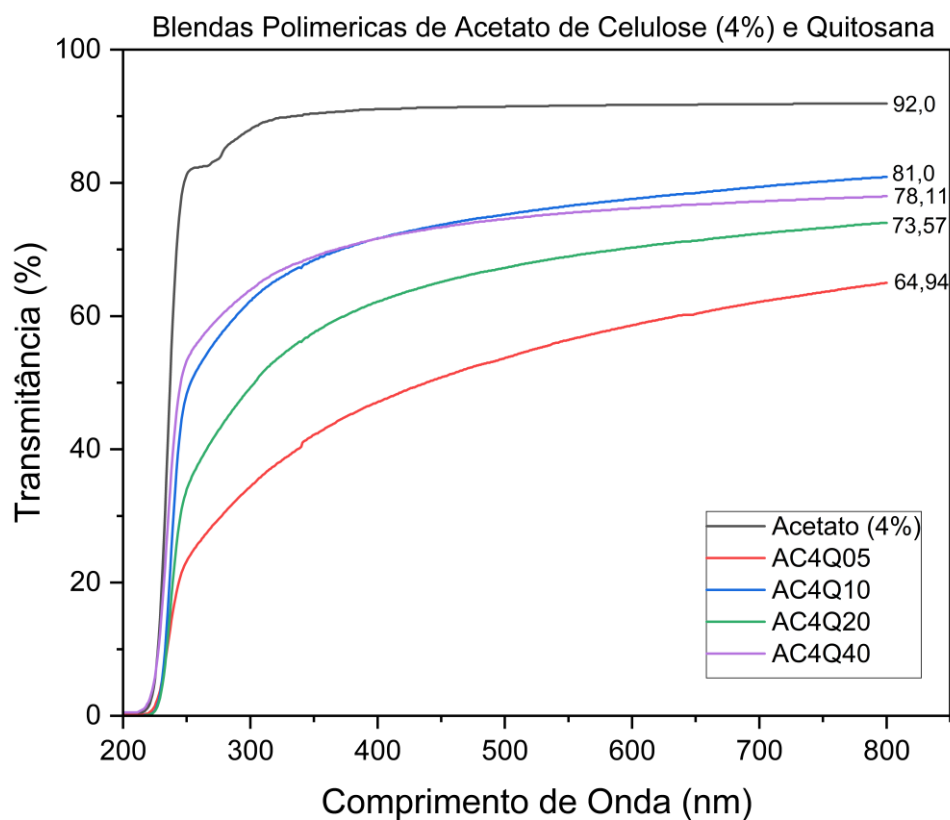
De acordo com Ribeiro (2021), em seu estudo sobre o efeito do glicerol em filmes de acetato de celulose, quando há a troca das hidroxilas da celulose por acetato há uma diminuição no número de ligações de hidrogênio que promove uma abertura na matriz polimérica, proporcionando espaços vazios onde as moléculas de glicerol irão interagir, proporcionando um padrão mais amorfo para o polímero. Desse modo, para baixas concentrações de acetato de celulose obtemos menos espaços vazios para as moléculas do glicerol interagirem e promoverem uma estrutura amorfa para os filmes com concentrações de 1% e 2%. Como as melhores blendas foram obtidas com concentrações maiores que 4% e 6%, somente nessas amostras foram realizadas análises de transmitância.

4.3 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VÍSEL (UV-Vis)

Como objetivo de verificar, o grau de transparência dos filmes (Transmitância) que apresentaram os melhores resultados na avaliação, conforme descrito no item 4.2, realizou-se o ensaio espectroscopia no UV-visível. Conforme as figuras 22 e 23, observa-se uma diminuição na transparência dos filmes com adição da quitosana. Tal resultado também foi obtido no estudo de Gomes (2022) e Assis (2021), onde adição de aroma e

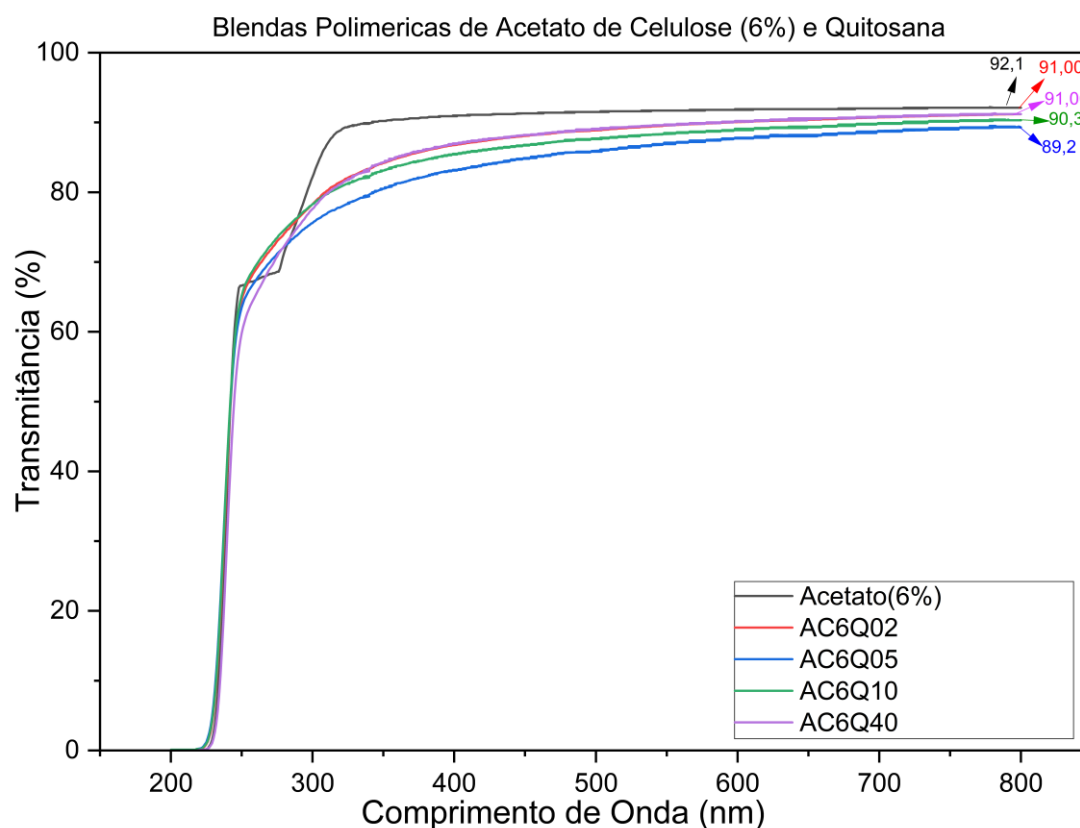
CNC em filmes de acetato de celulose geraram aumento de opacidade e diminuição de transmissão de luz. Podemos verificar tal fenômeno nos filmes com concentrações 4% e 6% de acetato de celulose, conforme figura 22 e 23.

Figura 22: Espectro de transmitância das blendas acetato de Celulose (4%) e variação de massa de quitosana



Fonte: Própria

Figura 23: Espectro de transmitância das blendas acetato de Celulose (6%) e variação de massa de quitosana



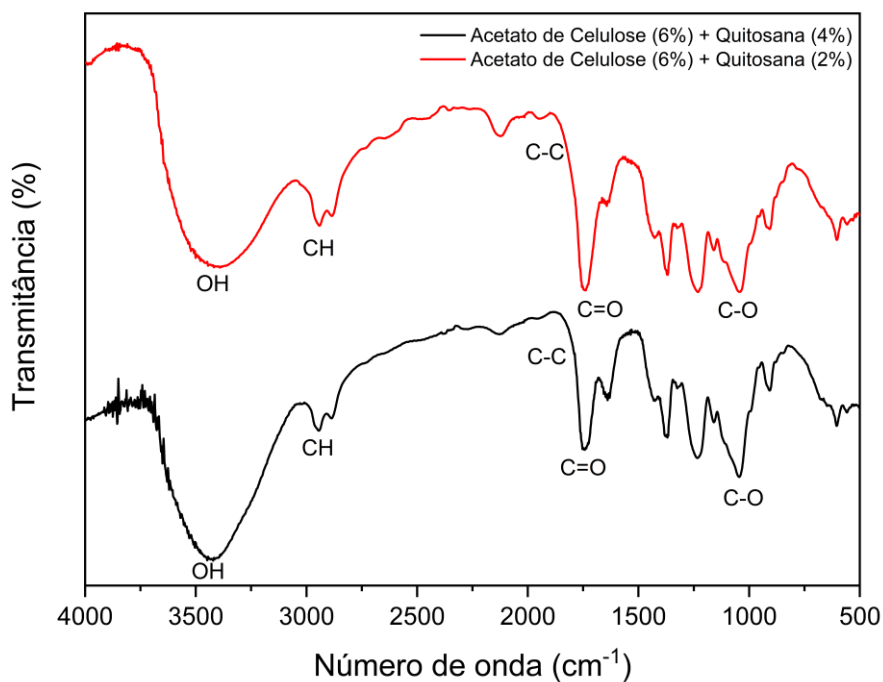
Fonte: Própria

Nos estudos de Ribeiro (2021), foi evidenciado também que adição de glicerol em filmes de triacetato de celulose geram maiores opacidade quando há adição de glicerol. Entretanto podemos observar que as concentrações de quitosana influenciam na transparência dos filmes, onde para maiores concentrações de quitosana há maiores transparências e para menores concentrações mais opacidades. Tal fenômeno foi evidenciado por Ribeiro (2021) obtiveram menos opacidade, isso resulta devido adição da quitosana promover uma diminuição na ordem cristalina do acetato de celulose e quanto mais concentrações mais amorfas o material. No geral, os filmes são bastante transparentes, os filmes com melhores transmitâncias foram os filmes AC6Q02 e AC6Q04, acima de 90%, desse modo, sendo selecionados para análise morfológica e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Através da análise de espectroscopia do infravermelho, não foi evidenciada mudança química nas estruturas dos filmes formados com a variação de quantidade de quitosana adicionada. Para ambas as blendas, foram identificadas faixas de absorção nos comprimentos de onda correspondentes a 902, 1033, 1218, 1735, 2948 e 3478 cm^{-1} , as quais representam, em sequência, a vibração do grupo C-O, a configuração química C-O-C do anel pirano, a vibração do agrupamento C-O do grupo acetil, a vibração do grupo C=O, a vibração do grupo C-H e o grupo OH fenólico e a ligação de hidrogênio, conforme espectro da figura 24. Essas mesmas faixas de absorção foram observadas em filmes de AC por Laroque (2018).

Figura 24: Espectro de FTIR dos filmes de acetato de celulose com quitosana 2% (AC6Q20) e 4% (AC640)



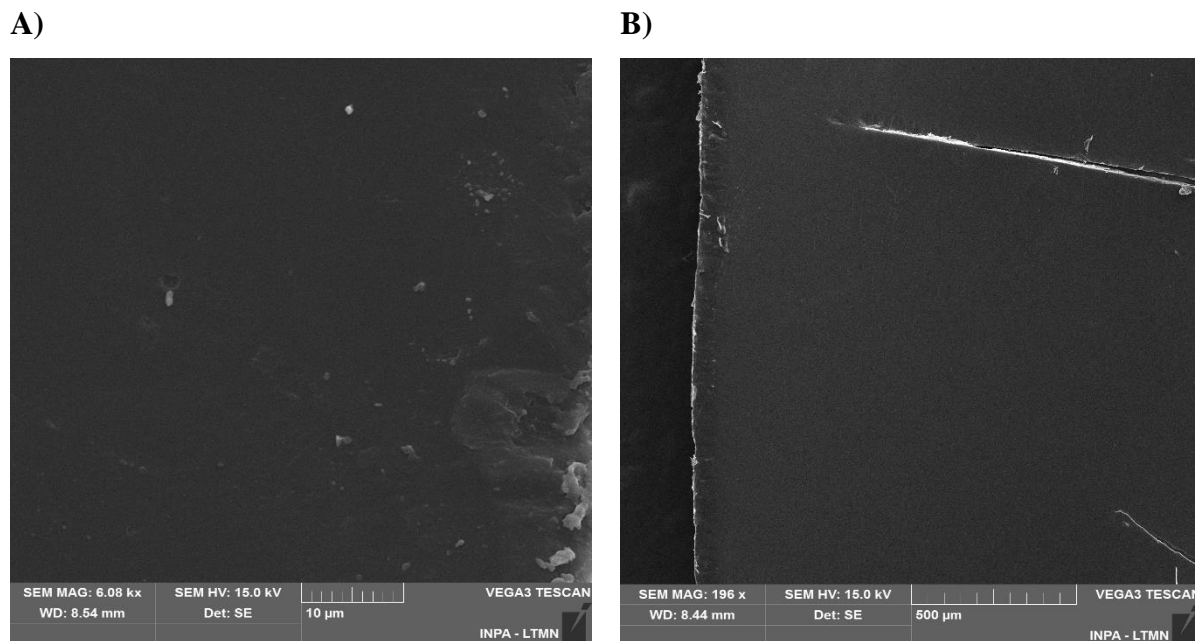
Fonte: Própria

4.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA

4.5.1 Morfologia das Blendas

Com intuito de observar as modificações morfológica relacionados as blendas com 2% e 4% de quitosana nos filmes de acetato de celulose 6%, realizou-se os microscopia eletrônica de varredura.

Figura 25: Micrografia das blendas A) Acetato de celulose (6%) e Quitosana (2%) e B) Acetato de Celulose (6%) e Quitosana (4%)



Fonte: Própria

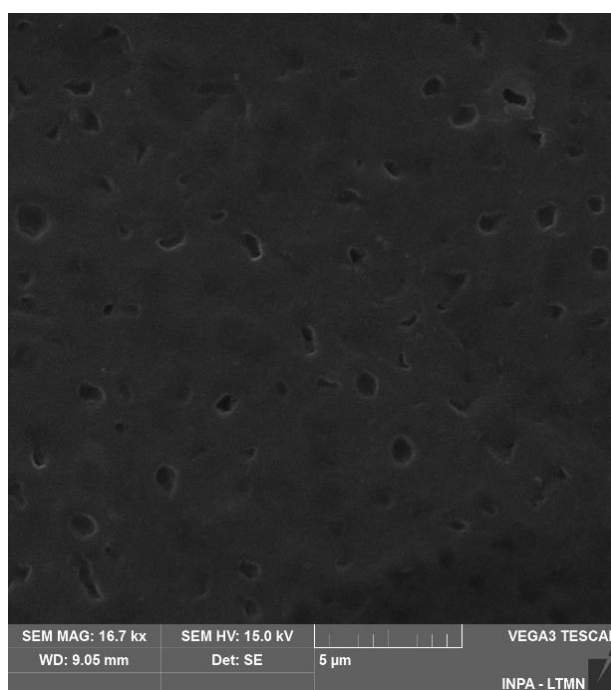
Na figura 25 estão presentes a micrografias das superfícies, das blendas AC6Q20 e AC6Q40, podemos verificar que são estruturas contínuas e homogênea conforme a figura 25.A) e 25.B), também observado por Guimarães (2019) nos filmes de acetato de celulose (5%) e quitosana. As blendas poliméricas são resultantes de uma mistura física sem reação química intencional entre os componentes. Desse modo, mudanças nas estruturas não são vistas, agem como um reforço nas matrizes poliméricas, melhorando propriedades do material (Silva, 2016).

4.5.2 Morfologia do Nanocompósito

Os filmes incorporados com uma nanocarga apresentam modificações em suas estruturas. Nos estudos Noshirvani e tal (2017), a presença de poros nos filmes compostos de quitosana-carboximetil celulose incorporadas com ácido oleico, óleo essencial de gengibre foram evidenciados. Guimarães (2019) ao adicionar óleo essencial de cravo em filmes de acetato de celulose e quitosana verificou a presença de poros nas matrizes

poliméricas, sendo mais evidente os poros com maiores concentrações de óleo essencial de cravo. Segundo ambos os autores, esses poros são resultantes da presença de cargas na matriz polimérica, e quanto maior a concentração maiores quantidades de poros. Na figura 26, podemos notar a presença de poros na matriz polimérica do filme AC6Q40, sendo o indicativo da presença do nanomaterial em sua matriz polimérica. Entretanto, podemos verificar que a nanocarga não se encontra bem dispersa, podemos atribuir a dificuldade de o acetato de celulose solubilizar somente em solventes orgânicos, como acetona, utilizado nesse trabalho.

Figura 26: Micrografia do nanocompósito

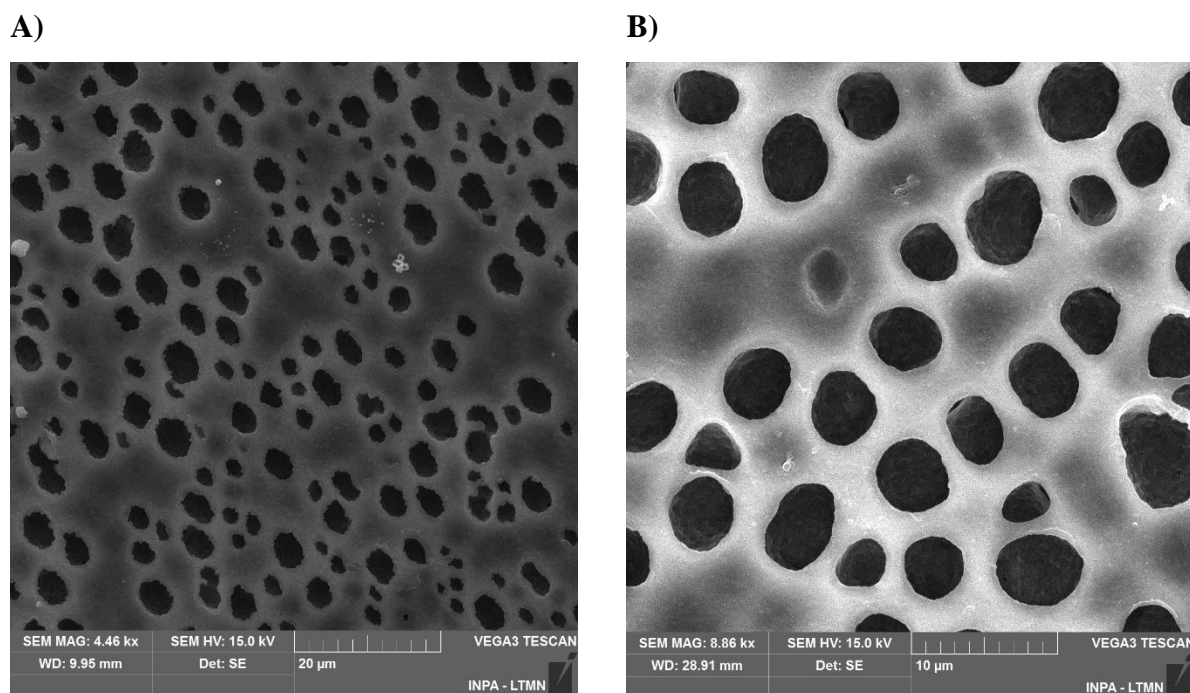


Fonte: Própria

4.5.3 Modificação Superficial da Nanocelulose

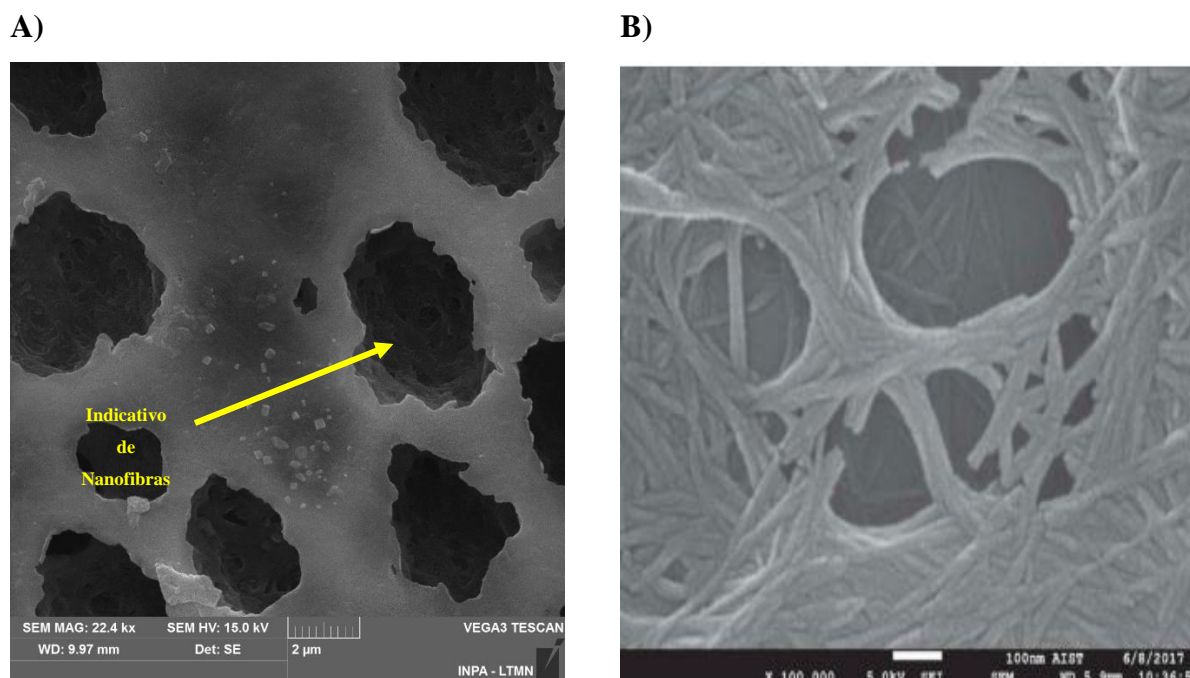
Como intuito de dispersa mais a nanocelulose nas matrizes poliméricas nos filmes AC6Q20 e AC6Q40 foi utilizado o Poli (4-estireno sulfonato de sódio), que vem demonstrando ser bom dispersante nas superfícies de nanomateriais, que interage com polímeros cátions permitindo uma construção de nanoestruturas. Podemos notar, que o PSS contribuir para uma modificação superficial na estrutura da nanocelulose. Na figura 27 é observado uma maior presença de poros nas superfícies dos filmes quando comparados com a Micrografia do nanocompósito sem PSS. Além disso, notamos que a estrutura desses filmes se torna mais expostos aos poros e apresentam menos uniformidade quanto comparados com as blendas (Figura 25).

Figura 27: Filme AC6Q20+PSS (A) e AC6Q40+PSS.



Fonte: Própria

Figura 28: Filme AC6Q40 com PSS (A) e Morfologia da nanocelulose do estudo de Dien (2019).



Fonte: Própria

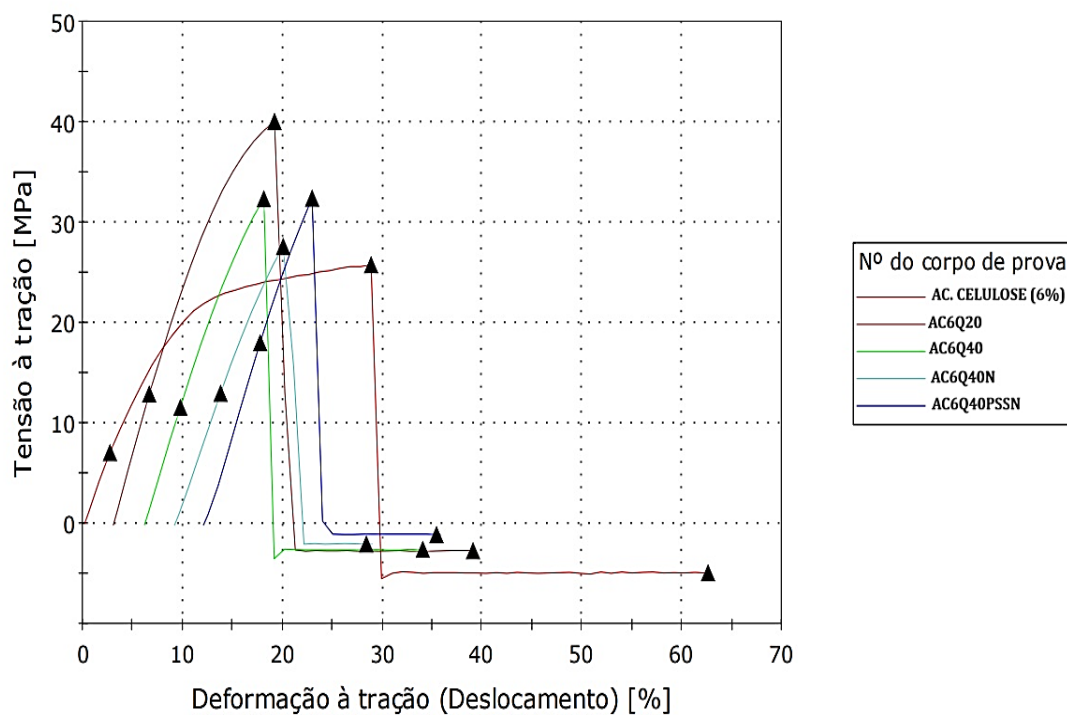
No estudo de Dien et al (2019), foram extraídas nanocelulose da biomassa *Oryza sativa* L, onde houve a variação de peróxido e ácido sulfúrico para a obtenção de nanocelulose. Dentre diversas morfologias apresentadas neste estudo, podemos notar a

uma certa semelhança de fibra (Figura 28B) com morfologia do filme AC6Q40, demonstrando um indicativo a presença da nanocelulose nos filmes poliméricos. Entretanto devido a limitação do microscópio para resoluções mais baixas não foi possível uma maior aproximação nesses poros para uma confirmação exata da nanofibras.

4.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A aplicação de uma força num corpo sólido promove uma deformação do material na direção do esforço e o ensaio de tração consiste em submeter um material a um esforço que tende a esticá-lo ou alongá-lo (De Souza, 1982). Na figura 24, estão representados os resultados obtidos para ensaio de tensão à tração pelo descolamento.

Figura 29: Gráfico tensão à tração vs Deslocamento



Fonte: Própria

Os resultados das propriedades mecânicas dos filmes composto de acetato de celulose e quitosana reforçados com nanomaterial e PSS, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados obtidos em termos de tensão de resistência e módulo de elasticidade

Amostras	Carga em Resistência à tração [N]	Tensão à tração em Resistência à tração [MPa]	Módulo de elasticidade [GPa]
Acetato de Celulose (6%)	83,92	25,82	0,30
Blenda AC6Q20	230,23	40,04	0,37
Blenda AC6Q40	170,0	32,38	0,33
Blenda AC6Q40N	138,31	27,66	0,30
Blenda AC6Q40PSSN	235,23	32,45	0,35

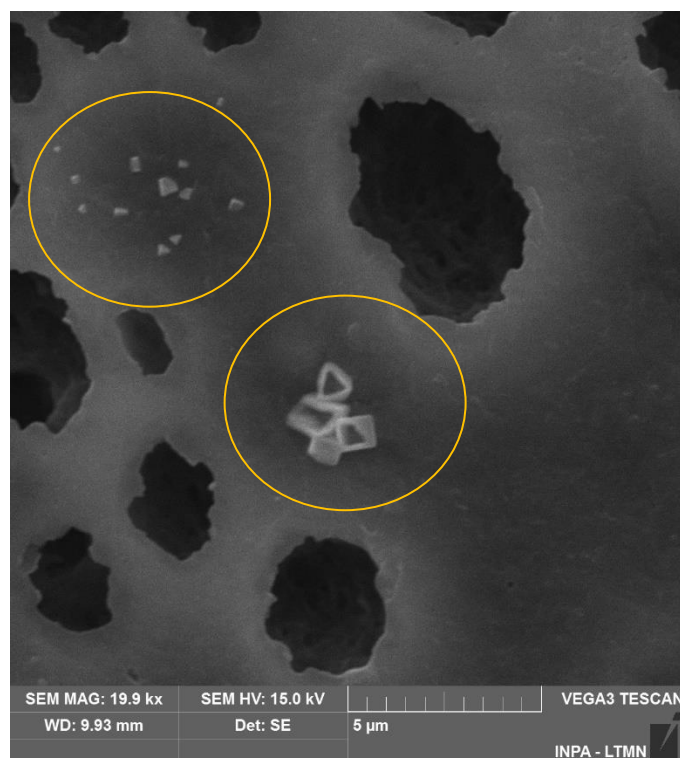
Fonte: Própria

Pode-se verificar que o filme composto somente de acetato de celulose apresentou menor resistência a tração quando comparados com os filmes compostos de quitosana e nanocarga. A blenda composta de acetato de celulose e quitosana (2%) foi que apresentou melhor resistência a ruptura. Desse modo, verifica-se que a formação de blendas surtiu efeito agindo como reforço na matriz polimérica do acetato de celulose promovendo uma maior resistência.

Entretanto, observar-se que os filmes reforçados com nanocelulose e PSS não obtiveram carga de resistência maiores que as blendas, isso pode ser justificado pela presença de poros na matriz polimérica das blendas, que acabam criando espaços e criando fragilidade no material. A blenda AC6Q20, por apresentar uma estrutura mais uniforme, conforme (Figura 25), quando comparados com as blendas compostas de nanocelulose e PSS (Figura 26 e 27), tornam-se estruturas mais lineares e uniforme o que pode contribuir para uma melhor resistência à tração.

Além, disso devido à dificuldade de dispersar o material nano na matriz polimérica do acetato de celulose e necessidade da secagem da solução PSS + Nanocelulose que resultou na cristalização de NaCl na matriz polimérica, podem ter influenciado na ação do nanomaterial como reforço na matriz polimérica, por isso valores menores quando comparados com as blendas, conforme pode-se observar na figura 30.

Figura 30: Presença de NaCl nos filmes através da micrografia.



Fonte: Própria

Segundo Oliveira e al (1996), filmes mais rígidos apresentam menor alongação. Não foi observado modificações de alongação nos filmes compostos de acetato puro, quitosana e reforçados com nanomaterial.

Tabela 4: Resultados obtidos em termos de largura e espessura

Amostras	Espessura [mm]	Largura [mm]
Acetato de Celulose (6%)	0,13	25
Blenda AC6Q20	0,23	25
Blenda AC6Q40	0,21	25
Blenda AC6Q40N	0,20	25
Blenda AC6Q40PSSN	0,29	25

Fonte: Própria

Na Tabela 4, são apresentados os resultados da espessura dos filmes. As blendas poliméricas não apresentaram diferença significativa na espessura do filme. Entretanto, quando comparado com acetato de celulose puro houve um aumento significativo, podemos observar também que adição de reforços na matriz polimérica do não modificou a espessura dos filmes. Essas mesmas características foram observadas nos filmes de Guimaraes (2019) e Loraque (2018).

5 CONCLUSÃO

As blendas de acetato de celulose e quitosana são possíveis de serem obtidas pelo método de casting, entretanto, os filmes com concentrações de acetato de celulose 1% e 2%, apresentaram filmes quebradiços e brancos, não sendo viável essas concentrações para produção de filmes transparentes. Os filmes AC6Q20 e AC6Q40 foram os melhores em termos de transparência. As propriedades mecânicas e morfologia dos filmes foram alterados com adição de quitosana, tornando os filmes mais resistentes, sendo notado já na formação das blendas. Entretanto, devido à dificuldade de dispersar o nanomaterial no solvente acetona ou ácido acético para incorporação no filme, houve a necessidade da funcionalização superficial com PSS, o que tornou os filmes brancos e menos resistente a tração, podendo ter sido ocasionado provavelmente à presença de NaCl.

A produção de filmes compostos de quitosana e acetato de celulose obtidas nesse estudo pode ser uma composição promissora para aplicação na indústria plástica, por utilizar polímeros biodegradáveis e ainda ser uma embalagem. Desta forma, a blenda produzida pode contribuir em diferentes aspectos. Possibilitando a obtenção de uma embalagem viável que seja simultaneamente biodegradável, representaria um grande avanço na indústria de embalagens, com o potencial para substituir os filmes poliméricos à base de petróleo.

No primeiro momento, ainda que a produção desses filmes possa ser de custos altos devido a necessidade de utilização de solventes puros como acetona e ácido acético, podemos dizer que há um progresso na produção de filmes biodegradáveis a base de acetato de celulose e quitosana. Podendo ser futuramente uma alternativa para substituição de filmes a base de petróleo. Além disso, o acetato de celulose é obtido da base de celulose um material abundante no planeta, tornando-o um material de origem renovável.

6 PERSPECTIVAS

O estudo para formação de blendas poliméricas contendo acetato de celulose e quitosana e seu reforço mecânico se mostrou bastante promissor, demonstrando ser uma alternativa para produção de filmes biopoliméricos. Para o presente estudo, avaliou-se a obtenção de blendas a partir desses polímeros bem como adição de nanocarga nas matrizes poliméricas desses filmes. Outro ponto estudado foi a extração da nanocelulose através do tratamento alcalino para a remoção de materiais celulósicos, desse modo, sugerindo-se para trabalhos futuros:

- i. Estudar a influência do branqueamento e etapa de centrifugação na obtenção da nanocelulose;
- ii. Testar a produção de novos polímeros para formação de blendas que utilizem o como solvente a água;
- iii. Estudo da secagem dos filmes polímeros, através verificar possíveis modificações no processo quando utilizado processo de secagem por convecção forçada e natural;
- iv. Estudar outras propriedades como de barreira (Umidade, CO_2) e análises térmicas (TGA e DSC);
- v. Outras fontes de biomassas para obtenção de nanocelulose;
- vi. Aumentar o número de amostras e ensaios realizados;
- vii. Testar outros métodos de funcionalização da Nanocelulose
- viii. Avaliar em termos de custos o reaproveitamento do resíduo do cupuaçu
- ix. Estudar a influência do peneiramento na etapa de refino da polpa na etapa de branqueamento e filtração para obtenção da nanocelulose.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Editora Manole Ltda, 2007.
- AGUIAR, Nathalia VV et al. **Extração e caracterização da lignina da palha do milho (Zea mays L.)**. Revista Virtual de Química, v. 6, 2020.
- AOUADA, Márcia Regina de Moura. **Aplicação de nanopartículas em filmes utilizados em embalagens para alimentos**. 2009.
- ALMEIRA, A.C.S; FRANCO, E.A.N; PEIXOTO, F.M.;PESSANHA,K.L.F; MELO,N.R. **Aplicação de nanotecnologia em embalagens de alimentos**. Polímeros,v.25 (SPE), p.89-97, 2015. DOI: 10.1590/010414282069.
- ASSIS, Renato Queiroz. **Filmes ativos à base de acetato de celulose com adição de licopeno, norbixina ou zeaxantina**. 2021.
- BAHRIN, E.K.; BAHARUDDIN, A.S.; IBRAHIM, M.F.; RAZAK, M.N.A.; SULAIMAN, A.; ABD- AZIZ, S.; HASSAN, M.A.; SHIRAI, Y.; NISHIDA, H. **Physicochemical property changes and enzymatic hydrolysis enhancement of oil palm empty fruit bunches treated with superheated steam**. BioResources,v. 7(2), p.1784-1801, 2012.
- BASTOS, Valéria Delgado. **Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos**. 2007.
- BATISTA, Juliana Alves et al. **Desenvolvimento, caracterização e aplicações de biofilmes a base de pectina, gelatina e ácidos graxos em bananas e sementes de brócolos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- BARBIERI, Helena CR; SCOPEL, Eupídio; REZENDE, Camila A. **Investigação da influência de lignina e hemicelulose nas propriedades de filmes de acetato de celulose**. In: Congresso Virtual De Iniciação Científica Da Unicamp. 2020. p. 1-4.
- BURHENNE, L., MESSMER, J., AICHER, T., and LABORIE, M. P. (2013). **The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis**. J. Anal. Appl. Pyrolysis 101, 177–184. Doi: 10.1016/j.jaap.2013.01.012
- CANEVAROLLO, S.V.Jr. In: **Ciência dos Polímeros. “Um texto básico para tecnólogos e engenheiros”**, Artliber Editora LTDA. p. 21–51, 91-106. São Carlos, 2006
- CAVALCANTE, Maria Gorette. **Físico-química de blendas e compósitos poliméricos**.1. ed. Curitiba: Appris, 2018.
- CARVALHO, J.R. de C.; ROCHA FILHO, G.N. da; SERRUYA, H. **Análise dos óleos dos três frutos comestíveis da região amazônica - cupuaçu Theobroma grandiflorum Spreng Shum, Sterculiaceae), mari (Paraqueiba paraensis. Icacinaceae) e uxi (Endopleura uxi, Humiricaceae)**. In: ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DA QUÍMICA DA AMAZÔNIA. Anais. 1, 1980. Belém; 2, 1981. São Luiz. Anais. Belém, CFQ, 1981. p.187-196.

CERQUEIRA, Daniel A. et al. **Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por ¹H-RMN**. *Polímeros*, v. 20, p. 85-91, 2010.

CORADIN, L.; CAMILLO, J.; VIEIRA, I. C. G. (ed.). **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro: região Norte**. Brasília, DF: MMA, 2022

COSTA, Sara Nállia O.; PINHO, Allan S.; SANTOS, Evania Danieli A. **Caracterização física, química e biológica da goma xantana comercial**. *Revista de Engenharias da Faculdade Salesiana*, (10), p. 25-30, 2019.

COSTA, Larissa Alves de Sousa. **Desenvolvimento de bioprodutos a partir da glicerina residual do biodiesel: goma xantana em escala de biorreator e filmes flexíveis reforçados com namowhiskers**. 2014.

DA CRUZ PRADELLA, José Geraldo. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. 2006.

DA SILVA, Gabriela Maria et al. **Obtenção de farinhas das cascas de cupuaçu e pitomba: análise bromatológica e fitoquímica**. 2018

D'ALMEIDA, Ana LFS et al. **Acetilação da fibra de bucha (*Luffa cylindrica*)**. *Polímeros*, v. 15, p. 59-62, 2005.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J-A. & VOILLEY, A. “**Edible films and coatings: tomorrow’s packagings: a review**”. 38: 4, 299, 1998

DE MELLO LUVIELMO, Márcia; SCPAMPARINI, Adilma Regina Pippa. **Goma xantana: produção, recuperação, propriedades e aplicação**. *Estudos Tecnológicos em Engenharia*, v. 5, n. 1, p. 50-67, 2009.

DE SOUSA, Roxana Pereira Fernandes et al. **Efeito da goma xantana e da bentonita no desempenho de um fluido de perfuração base microemulsão**. *Holos*, v. 2, p. 1-12, 2020.

DIEN, Le Quang et al. **Nanocellulose fabrication from *Oryza sativa* L. rice straw using combined treatment by hydrogen peroxide and dilute sulfuric acid solution**. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, p. 1-10, 2019.

DITZEL, Fernanda I. et al. **CARACTERIZAÇÃO DA NANOCELULOSE EXTRAÍDA A PARTIR DA FARINHA DE MADEIRA DE PINUS**. 2016.

DURIGAN, MFB; GUIMARÃES, PVP. **Pós-colheita e agroindústria: boas práticas na colheita e pós-colheita de cupuaçu**. Embrapa Roraima-Fôlder/Folheto/Cartilha (INFOTECA-E), 2019.

FERNANDES, Bruno Souza. **Produção de copolímeros de ureia, ácido acrílico e glicerol, e uso para revestimento em grânulos de ureia**. 2015.

FECHINE, Guilhermino José Macêdo. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. SciELO-Editora Mackenzie, 2013.

FILHO, Gilberto Fraife. **Características Gerais do Cupuaçu**. Disponível em: <https://www.todafruta.com.br/cupuacu/>. Acesso: 27 ago.2023.

FISCHER, S. et al. **Properties and applications of cellulose acetate**. *Macromolecular Symposia*, v. 262, n. 1, p. 89–96, 2008.

FOUAD, Sabry. **A vida em bioplástico é mais fantástica. São plásticos biobasados ou biodegradáveis? É uma vitória ou pura ficção**. [S.l.]: Virtual Books, 2022. Disponível em: < <https://pt.scribd.com/read/555095197/Bioplastico-A-vida-no-bioplastico-e-mais-fantastica-E-plastico-de-base-biologica-ou-biodegradavel-E-vitoria-ou-pura-ficcao> >. Acesso em : 13 de ago. 2022.

FRIEDRICH, K. **Polymer composites for tribological applications**. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v.1, n.1, p.3-39, 2018. DOI: 10.106/J.aiepr.2018.05.001.

GEORGE, M., Mussone, P. G., and Bressler, D. C. (2015). **Modification of the cellulosic component of hemp fibers using sulfonic acid derivatives: surface and thermal characterization**. *Carbohydr. Polym.* 134, 230–239. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.07.096

GOOSEN, M. F. A. **Application of Chitin and Chitosan**, Technomic Publ. Co., Lancaster, PA, 1977.

GOMES, Bárbara Teixeira et al. **Caracterização de filme de acetato de celulose incorporado com nanocristais de celulose e aroma de salada de fruta**. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 8, n. 10, p. 14856-01a, 2022.

GUIMARÃES, Carolina. **Desenvolvimento de blendas de acetato de celulose e quitosana incorporadas com óleo essencial de cravo da índia (*Eugenia caryophyllus*)**.2019. Universidade Federal de Santa Catarina

GONDIM, TM de S. et al. **Aspectos da produção de cupuaçu**. Embrapa Acre- Documentos (INFOTECA-E), 2001.

GRAFIXPLASTICS. **What is plastic film?**. Disponível em: < <https://www.grafixplastics.com/plastic-film-what> >. Acessado em: 23 de set.

HANDAYANI, S. S. et al. **The effects of temperature on alpha-cellulose content and extraction result of tobacco stem**. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2019. p. 022012.

HOFFMANN, Fabiana Zella; SIGUEL, Francielly. **Produção de filmes biodegradáveis a base de lignina, ágar e nanocelulose**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

JOHAR, N.; AHMAD,I.; DUFRESNE, A. **Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk.** Industrial Crops and Products. v.37, p. 93– 99, 2012.

KAITH, B. S.; KAUR, I. (Eds.). **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology.** Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. p. 342

KNUTH, Rogério Daltro. **Obtenção de nonofolhas de grafite expandido (GNs) visando a incorporação em eletrólito polimérico sólido para potencial uso em células solares sensibilizadas por corante.** 2022.

KROSHWITZ, J. **“Enciclopédia de los polímeros e ingeniería”**, John Willey & Sons, Nova York, Volume 17, 1985;

KUBOTA, Naoji et al. **A simple preparation of half N-acetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvents.** Carbohydrate Research, v. 324, n. 4, p. 268-274, 2000

KUMAR, Majeti NV Ravi. **A review of chitin and chitosan applications. Reactive and functional polymers**, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000.

LAVORATTI, A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos polyester/nanocelulose.** 2015. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Caxias do Sul, 2015.

LIMA, Maria Creuza Ramos; DE FREITAS CASTRO, Dênis. **Estudo Da Viabilidade Do Adicionante De Casca De Cupuaçu Em Concreto Sob O Aspecto da Resistência a Compressibilidade.** 2017.

LIMA, Izabela da Silva et al. **Pré-tratamento organossolve da biomassa de eucalipto utilizando glicerina bruta.** 2019.

LOPÉZ, Pedro Antonio Bracamonte. **Avaliação da cadeia produtiva do cupuaçu (theobroma grandiflorum (willd. ex spreng.) schum.) nos municípios de Itacoatiara, Presidente Figueiredo e Manaus.** 2015.

LAROQUE, D. A. **Desenvolvimento de filme antimicrobiano de acetato de celulose incorporado com carvacrol.** Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

LÓPEZ VELASCO, Diana Marcela; SABOGAL FORERO, Oscar Julián. **Gomas empleadas en la industria de alimentos.** 2018.

MACHADO, B. A. S.; et al. **Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate com aditivo antioxidante.** Ciência Rural, Santa Maria, v. 42, n. 11, 2012.

MACHADO, Bruna AS et al. **Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol**. Química Nova, v. 37, p. 1275-1282, 2014.

MANO, Eloisa Biasotto. **Polímeros como materiais de engenharia**. Editora Blucher, 1991.

MANO, E. B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**, São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 2001.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **A natureza e os polímeros: meio ambiente, geopolímeros, fitopolímeros e zoopolímeros**. Editora Blucher, 2013.

MARASCA, Nicole. **Aproveitamento da casca de cupuaçu para diferentes aplicações da biorrefinaria**. 2022.

MARINHO, Jean R.D. **Macromoléculas e polímeros**. São Paulo, Barueri. Editora, Manole, 2005.

MICHAELI, Walter. **Tecnologia dos plásticos**. São Paulo. Editora, Blucher Ltda, 1995.

NEVES, Aline Abreu. **Biodegradação de materiais poliméricos por fungos filamentosos**. 2011.

NG, H. M.; SIN, L. T.; TEE, T. T.; BEE, S. T.; HUI, D.; LOW, C. Y.; RAHMAT, A.R. **Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers**. Composites Part B, v. 75, p. 176-200, 2015.

NOSHIRVANI, N., Ghanbarzadeh, B., Gardrat, C., Rezaei, M. R., Hashemi, M., Le Coz, C., & Coma, V. (2017). Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. Food Hydrocolloids, 70, 36–45. doi:10.1016/j.foodhyd.2017.03.015

OLIVEIRA LM, Alves RMV, Sarantópolis CIGL, Padula M, Garcia EEC & Coltro L (1996) Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis. Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA). Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL). p.120-121

OWONUBI, Shesan J. et al. **Non-woody biomass as sources of nanocellulose particles: A review of extraction procedures**. Frontiers in Energy Research, v. 9, p. 608825, 2021.

PANIZ, Oscar Giordani et al. **Obtenção de compósito com matriz de acetato de celulose e partículas de prata para aplicações antimicrobianas**. Matéria (Rio de Janeiro), v. 23, 2018.

PAULO, D.H. **Biopolímeros: uma alternativa favorável**. Disponível em: <<http://www.temasbio.ufscar.br/?q=artigos/biopol%C3%ADmeros-uma-alternativa-favor%C3%A1vel#:~:text=Biopol%C3%ADmeros%20s%C3%A3o%20pol%C3%ADmeros%20produzidos%20por,a%20fabrica%C3%A7%C3%A3o%20de%20embalagens%20pl%C3%A1sticas>>. Acesso em: 21 set. 2022, 11:08:39. PARKER, L. **Em 2040, lixo**

plástico nos oceanos poderá ser o triplo do atual. National Geographic Brasil. Disponível em: < <https://www.nationalgeographicbrasil.com/meio-ambiente/2020/07/em-2040-lixo-plastico-nos-oceanos-podera-ser-o-triplo-do-atual> >. Acesso: 24 de out. 2022.

PASPARAKIS, George et al. **Controlled polymer synthesis—from biomimicry towards synthetic biology.** *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 1, p. 286-300, 2010.

PEREIRA, André LS et al. **Extração e caracterização de nanocelulose de fibras do pseudocaule da bananeira.** 2018.

PEREIRA, Carlos Victor Lamarão et al. **Extratos bioativos de frutos amazônicos por química verde: Extração por Líquido Pressurizado (PLE) e Fluido Supercrítico (SFE).** 2015.

PEREIRA, P.H.F.; ROSA, M.; CIOFFI, M.O.H.; BENINI, K.C.; MILANESE, A.C.; VOORWALD, H.J.C.; MILINARI, D.R. **Vegetal fibers in polymeric composites: a review.** *Polímeros*, v.25, n.1, p.9-22, 2015.

PEREIRA, Yan David Franco. **Uso potencial da casca do cupuaçu em compósitos de matriz polimérica: características termo-mecânicas.** 2012.

PETERSSON, M.; STADING, M. **Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions.** *Food Hydrocolloids*, v. 19, p. 123-132, 2005.

PHANTHONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; HAO, X.; XU, G.; ABUDULA, A.; and GUAN, G. (2018). **Nanocellulose: extraction and application.** *Carbon Resour. Convers.* 1, 32–43. doi: 10.1016/j.crcon.2018.05.004

POLYMERDATABASE. **CELLULOSE ACETATE (CA).** Disponível em: < <http://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/Cellulose%20Acetate.html> >. Acessado em: 22 de set. 2002.

POLYMER DATABASE. **Cellulose acetate (CA) - Properties and applications.** Disponível em: < POLYMER DATABASE. Cellulose acetate (CA) - Properties and applications >. Acesso em: 24 de ago. 2022.

PUGLIESE, A. G.; TOMAS-BARBERAN, F. A.; TRUCHADO, P.; GENOVESE, M. I. **Flavonoids, Proanthocyanidins, Vitamin C, and Antioxidant Activity of Theobroma grandiflorum (Cupuassu) Pulp and Seeds.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 61, p. 2720-2728, 2013

RABELLO, Marcelo Silveira. **Estrutura e propriedades de polímeros.** 1ed. Campina Grande, PB, 2021.

RIBEIRO, Erlon Alves et al. **Estudo das propriedades de misturas de triacetato de celulose e glicerol.** 2021.

RIBES, D.D.; BELTRAME, R.; MAGALHÃES, W. **Obtenção da Nanocelulose Vegetal a Partir de Eucalyptus**. São Paulo: Novas edições acadêmicas, 2017.

ROCHA, G. O. et al. **Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja**. *Polímeros*. 2014, vol.24, n.5, pp.587- 595. Epub Sep 22, 2014. ISSN 0104-1428.

ROSA, M. F. et al. **Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior**. *Carbohydrate polymers*, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010.

SANTOS, P. V. **Elaboração, aditivação e caracterização de biofilmes à base de fécula de mandioca**. 2004. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP.

SAYLORDOTORG. **General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications**. Disponível em: < https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/index.html>. Acessado em: 11 set. 2022.

SEIXAS, Marcus Vinicius de Souza. **Obtenção de nanocelulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar e incorporação em EVA**. 2018. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SEIXAS, Fernanda Lini. **Extração de pectina das cascas de maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) e aplicação na confecção de biofilmes compostos**. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá.

SENAI. **Ciência e caracterização dos materiais plásticos**. São Paulo: SENAI-SP editora, 2017. ISBN 9788583938118.

SILVA, Alexandre Martins da. **Filmes biodegradáveis de amido contendo compostos ativos encapsulados e nanopartículas: uma revisão**. 2016.

SILVA, G.O; JERÔNIMO, C.E. **Estudo para o aproveitamento de resíduos sólidos da industrialização do coco**. *Monografias Ambientais REMOA/USFM*,v.10,n.10,p.2193-2208, 2012.

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

SILVA, D. F. et al. **Blendas poliméricas: conceitos, obtenção e aplicações**. *Revista de engenharia e tecnologia*, v. 8, n. 1, p. 58-77, 2016.

SILVA, F. A., RABELO, D. **O Uso Sustentável de Polímeros**. *Revista Processos Químicos*, 11(21), 9-16. 2017.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. **Microfibrillated cellulose and new composite materials: a review**. *Cellulose*, v. 17, n. 3, p. 459-464, 2010.

SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. Amgh Editora, 2013.

SOUZA, Amanda Lélis de. **Nanocompósitos de amido reforçados com nanofibras de celulose isoladas a partir da casca de fruta-de-lobo (Solanum lycocarpum A. St-Hill)**. 2021.

SOUZA, Cássia Beatriz Silva de. **Reaproveitamento de cascas de cupuaçu através da transformação em briquetes para a produção de energia renovável**. 2021.

SOUZA, Nágila Freitas. **Processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras de prensagem do mesocarpo do dendê**. 2014.

TEDESCO, Adriana. **SENAI-RS**.2006.

TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. **Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan–PVA film for food packaging applications**. *International journal of biological macromolecules*, v. 45, n. 4, p. 372-376, 2009.

STRINGFIXER. **Acetato de Celulose**. Disponível em:<https://stringfixer.com/pt/Cellulose_acetate>. Acesso em: 25 de out.2022.

VIEIRA, Maria Caroline Marques et al. **Recipientes de acetato de celulose comercial aplicados na produção de mudas vegetais: estudo de preparação e caracterização**. 2018.

VIÉGAS, LARISSA PAIVA. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de amido com quitosana para aplicação em embalagens de alimentos**. 2016. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-UENF.

VIVEK, Kumar. **Xanthan gum: Introduction, Structure, applications and Production**. Disponível em: <<https://microbiologynotes.org/xanthan-gum-introduction-structure-applications-and-production/>>. Acessado: 24 ago.2022.

ZANATELLI, Júnior Édson Tadeu. **Confecção de molde para injeção de polímeros e utilização de software para simulação e correção**. 2014.

DE SOUZA, Sergio Augusto. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos: Fundamentos teóricos e práticos**. Editora Blucher, 1982.

ZHONG, Yu; SONG, Xiaoyong; LI, Yunfei. **Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch–chitosan composite films as a function of acid solvent types**. *Carbohydrate Polymers*, v. 84, n. 1, p. 335-342, 2011