



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ERLON ALVES RIBEIRO

**ESTUDO DAS PROPRIDADES DE MISTURAS DE TRIACETATO DE CELULOSE
E GLICEROL**

UBERLÂNDIA
2021

ERLON ALVES RIBEIRO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE MISTURAS DE TRIACETATO DE CELULOSE
E GLICEROL

Tese de doutorado apresentada ao Programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia como exigência para obtenção do título em Doutor em Química.

Área de Concentração: Físico-química e
Macromoléculas

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munõz

UBERLÂNDIA
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

R484e
2021 Ribeiro, Erlon Alves, 1975-
 Estudo das propriedades de misturas de triacetato de celulose e
 glicerol [recurso eletrônico] / Erlon Alves Ribeiro. - 2021.

 Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz.
 Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
 de Pós-Graduação em Química.

 Modo de acesso: Internet.

 Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.5552>

 Inclui bibliografia.

 1. Química. I. Abarza Muñoz, Rodrigo Alejandro, 1980-, (Orient.).
 II. Universidade Federalde Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em
 Química. III. Título.

CDU: 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP
38400-902
Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 118, PPGQUI				
Data:	Vinte e nove de julho de dois mil e vinte e um	Hora de início:	14:30	Hora de encerramento:	19:00
Matrícula do Discente:	11523QMI003				
Nome do Discente:	Erlon Alves Ribeiro				
Título do Trabalho:	Estudo das propriedades de misturas de triacetato de celulose e glicerol				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Reciclagem de polímeros a partir de resíduos industriais urbanos				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Google Meet, link <https://meet.google.com/mds-tjxd-fge>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Leandro Gustavo da Silva, do Instituto Federal Sul de Minas; Danilo Rodrigues de Souza, da Universidade Federal do Oeste da Bahia; Fernando Henrique Cristovan, da Universidade Federal de Jataí; Harumi Otaguro, da Universidade Federal de Uberlândia e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação

interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/07/2021, às 18:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Henrique Cristovan, Usuário Externo**, em 29/07/2021, às 18:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Harumi Otaguro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/07/2021, às 18:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Danilo Rodrigues de Souza, Usuário Externo**, em 29/07/2021, às 18:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Gustavo da Silva, Usuário Externo**, em 09/08/2021, às 22:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2889463** e o código CRC **7FD1729F**.

Dedico este trabalho aos meus pais, Lázaro e Zulmira, que foram o alicerce de tudo, a minha esposa Josianny por estar sempre ao meu lado e aos meus filhos Víctor e Ítalo, por ser a minha motivação.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas contribuíram, direta ou indiretamente para realização deste estudo. Seja oferecendo sugestões e conhecimentos, seja através de um gesto ou uma palavra amiga. A todos gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos.

Em especial: Ao professor Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz pela acolhida, compreensão e apoio e ao professor Dr. Guimes Rodrigues Filho pela oportunidade e orientação na primeira etapa do trabalho.

A professora Dra. Rosana Maria do Nascimento Assunção pelas contribuições e discussões.

Aos professores Dr. Daniel Cerqueira, Dra. Harumi Otaguro e Dr. Elaine Angélica pelas sugestões e contribuições na ocasião da qualificação.

Aos professores Dra. Harumi Otaguro, Dr. Danilo Rodrigues de Souza, Dr. Fernando Henrique Cristovam, Dr. Leandro Gustavo da Silva pelo aceite em participar da banca de defesa e contribuições.

Ao IF Goiano Campus Morrinhos por permitir participar do curso de Doutorado, pelo apoio e auxílio na execução dessa pesquisa com o uso de seus laboratórios.

Ao Técnico Deivis LabMulti UFG pelas análises de Tração e Ruptura.

A Técnica Gardênia - Laboratório do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos UFG pelas análises de cor e opacidade.

Ao Vinícius Guimarães - Laboratório Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico pelas análises de raios X.

Ao Marcos Vinícius - LEMUP-UFU Pontal pelas análises DSC, TGA e discussões.

A Mayta pela boa vontade e bom humor.

Aos técnicos Buiate, Edmar e MacGyver pela ajuda e parceria.

A Betina Royer pela ajuda nas metodologias experimentais.

A Josianny Alves Boêno, minha esposa, por ter me incentivado sempre, pelo companheirismo e amizade, que me faz sentir orgulhoso pelo convívio desfrutado durante este tempo.

A meus filhos Victor e Ítalo por muitas vezes terem suportado minha ausência.

Aos meus pais Lázaro Alves Ribeiro e Zulmira Cortegibe Ribeiro pelos exemplos de vida e todo amor, carinho, orações, apoio, dedicação em todos os momentos da minha vida.

Aos meus irmãos Edson, Tânia e Luís Carlos pela torcida e apoio.

Aos meus sogros Antônio e Oziris sempre prontos a ajudar.

E a Deus agradeço sempre, por ter me concedido saúde, luz e perseverança necessárias para superar os pensamentos negativos e barreiras impostas pela vida, permitindo-me seguir em frente rumo à conquista de mais uma etapa de minha vida.

Meu muito obrigado!

RESUMO

Com as questões ambientais e a cobrança por parte da sociedade por modos de produção visando a sustentabilidade, neste trabalho teve-se como objetivo usar um resíduo de origem agroindustrial, a palha de milho (PM), como fonte de celulose para síntese de acetato de celulose (AC), com intuito de verificar as características, físicas e químicas, adquiridas pelos filmes elaborados de Triacetato de celulose (TAC) com diferentes concentrações de glicerol (0, 10, 20, 30 % m/m), usado como plastificante. A celulose, depois de extraída da palha do milho, foi acetilada. Determinou-se o grau de substituição (GS) por via química. Os filmes foram preparados usando o método *casting*, dissolvendo o triacetato de celulose em diclorometano. Os filmes elaborados foram caracterizados pelas seguintes metodologias: Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Análise térmica-termogravimetria (TGA), difratometria de Raio X, determinação de grupos funcionais foi feita através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), cor, opacidade, ensaios de tração e de ruptura, transporte de fluxo de água com o método do copo de Payne, quanto a sua gramatura e espessuras. O acetato de celulose produzido obteve grau de substituição 2,77, caracterizando-o como TAC. A massa molar determinada foi de $127.175 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. As imagens de microscopia eletrônica evidenciaram um aumento de poros nos filmes, à medida que se aumenta a concentração de glicerol. As análises de tração revelaram que os filmes TAC 0% e TAC 10% apresentaram semelhanças enquanto que os filmes TAC 20% e TAC 30% também apresentaram semelhanças entre si. Na cor e opacidade verificou-se que os filmes com TAC 0% foi o que apresentou maior transparência e os demais não apresentaram diferença significativas, mas com menor transparência que o filme sem glicerol. Quanto na opacidade, o filme TAC 30% foi o que teve maior valor ($44,3 \text{ em Abs}/600 \text{ nm}^{-1}$). O glicerol influenciou o comportamento mecânico dos filmes nas forças de tração e de ruptura, reduzindo de 23,99 Mpa a 8,99 Mpa nos ensaios de tração e de 2,52 N para 1,45 N para ruptura. Observando estes valores pode-se dar um destino melhor de acordo com as características físicas, químicas e mecânicas que cada filme produzido apresenta. Os filmes produzidos mostraram potencial para liberação controlada, como exemplos, fármacos, dessalinização e purificação de água, embalagens alimentares, para componentes eletrônicos, entre outros. Conclui-se então que a concentração correta para filmes de TAC adicionado de glicerol irá depender das necessidades para cada produto a ser embalado e da sua destinação.

Palavras-chaves: biopolímeros, filmes, palha de milho, plastificante.

ABSTRACT

With environmental issues and society's demand for modes of production aimed at sustainability, this work aimed to use a residue of agribusiness origin, corn straw (PM), as a cellulose source for the synthesis of acetate. cellulose (CA), in order to verify the physical and chemical characteristics, acquired by films made of cellulose triacetate (TAC) with different concentrations of glycerol (0, 10, 20, 30% m/m), used as a plasticizer. The cellulose, after being extracted from the corn straw, was acetylated. The degree of substitution (DS) was determined chemically. The films were prepared using the *casting* method, dissolving the cellulose triacetate in dichloromethane. The films produced were characterized by the following methodologies: Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermal-thermogravimetry (TGA), X-ray diffraction, determination of functional groups was performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), electron microscopy scanning (SEM), color, opacity, tensile and rupture tests, water flow transport with the Payne cup method, in terms of grammage and thickness. The cellulose acetate produced obtained a 2.77 degree of substitution, characterizing it as TAC. The molar mass determined was $127,175 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Electron microscopy images showed an increase in pores of the films, as the glycerol concentration increased. Tensile analysis revealed that the TAC 0% and TAC 10% films showed similarities while the TAC 20% and TAC 30% films showed similarities. In terms of color and opacity, it was found that the films with 0% TAC showed greater transparency, and the others did not show significant differences, but with less transparency than the film without glycerol. As for opacity, the 30% TAC film had the highest value ($44.3 \text{ in Abs}/600 \text{ nm}^{-1}$). Glycerol influenced the mechanical behavior of the films in tensile and rupture forces, reducing from 23.99 Mpa to 8.99 Mpa in the tensile tests and from 2.52 N to 1.45 N for rupture. With the values observed, it is possible to give a better destination according to the physical, chemical, and mechanical characteristics that each produced film presents. The films produced showed potential for controlled release, for example, pharmaceuticals, desalination and water purification, food packaging, and electronic components, among others. It concluded then that the correct concentration for TAC films added with glycerol depends on the needs for each product to be packaged and its destination.

Keywords: biopolymers, films, corn straw, plasticizer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Unidade base de celulose - Celobiose.....	8
Figura 2 - Estrutura do acetato de celulose.....	10
Figura 3 - Esquema de reação do triacetato de celulose.....	10
Figura 4 - Fluxograma representativo do processo de deslignificação da palha de milho	17
Figura 5 - Fluxograma representativo da reação de acetilação homogênea	18
Figura 6 - Viscosímetro Ostwald-Fenske	19
Figura 7 - Aparelho micrômetro Mitutoyo	23
Figura 8 - Copo de Payne	24
Figura 9 - Representação fotográfica da palha deslignificada (A) e do Triacetato de celulose (B).....	29
Figura 10 - Aspecto visual dos filmes de TAC com diferentes concentrações de glicerol	30
Figura 11 - Gráfico da η_{red} em função da concentração da solução de TAC.....	30
Figura 12 - Reação de saponificação do acetato de celulose.....	32
Figura 13 - TTVAE em função da porcentagem de glicerol	34
Figura 14 - Curvas DSC do TAC produzido a partir da celulose extraída da palha de milho para primeira (—); e segunda (—) varreduras. Taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de N_2 a $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$	37
Figura 15. Curvas DSC dos filmes de triacetato de celulose sem glicerol, (—) TAC 0 %; e com glicerol: (—) TAC 10 %; (—) TAC 20 %; (—) TAC 30 %, (A) para primeira e (B) segunda varredura. Taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de N_2 a $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$	38
Figura 16 - Curvas termogravimétricas para filmes de TAC com concentrações 0, 10, 20 e 30 % de glicerol.....	41
Figura 17 - Curvas termogravimétricas TAC 0 % e DTG TAC 0 %	41
Figura 18 - Curvas termogravimétricas TAC 10 % e DTG TAC 10 %	42
Figura 19 - Curvas termogravimétricas TAC 20 % e DTG TAC 20 %	42
Figura 20 - Curvas termogravimétrica TAC 30 % e DTG 30 %.....	43
Figura 21 - Difratogramas das amostras de TAC com diferentes concentrações de glicerol... 0, 10, 20 e 30 %.....	45

Figura 22 - Deconvolução típica para o filme de triacetato de celulose com 20 % de glicerol	46
Figura 23 - Largura à meia altura para o pico em $2\Theta = 17^\circ$	46
Figura 24 - Gráficos da espectroscopia na região do infravermelho por refletância total atenuada	47
Figura 25 - Imagens por MEV da superfície (500 x), superfície (5,00 kx), superfície (20kx) respectivamente das membranas TAC 0 %, (a, b, c); TAC 10 % (d, e, f); TAC 20 % (g, h, i); TAC 30 % (j, k, l)	50
Figura 26 - Curvas de ruptura dos filmes de triacetato de celulose com diferentes concentrações de glicerol.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química de variados tipos de biomassa	6
Tabela 2 - Principais propriedades físico-químicas do glicerol	14
Tabela 3 - Reagentes utilizados	16
Tabela 4 - Proporções usadas na elaboração dos filmes de TAC	22
Tabela 5 - Massa molecular viscosimétrica média obtida por viscosimetria capilar	31
Tabela 6 - TTVA, TTVAE e PVA de vapor de água através dos filmes	33
Tabela 7 - Valores das entalpias de dessorção de água (Δd_{HH_2O}) e de fusão (ΔfH), das temperaturas de dessorção de água (Td_{H_2O}), de fusão (T_f) e de transição vítrea (T_g) do TAC puro e dos filmes de TAC 0, 10, 20 e 30%, obtidos da primeira e segunda varreduras por DSC.	39
Tabela 8 - Temperatura Tonset e Tendset ($^{\circ}C$), suas respectivas porcentagens de perdas de massa (PM%) e temperaturas de degradação na taxa máxima de perda de massa ($T_{m\acute{a}x}$ $^{\circ}C$) associadas aos principais eventos térmicos apresentados nas curvas TGA/DTG para os filmes de TAC com e sem adição de glicerol.....	43
Tabela 9 - Médias de L^* , a^* , b^* e opacidade dos filmes de triacetato de celulose com diferentes concentrações de glicerol.....	51
Tabela 10 - Valores de tensão na ruptura (TR), alongação na ruptura (ϵ) e módulo Young (MY) dos filmes de triacetato de celulose com diferentes concentrações de glicerol.....	52
Tabela 11 - Valores de força e deformação nas amostras de triacetato de celulose	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- %GA** - porcentagem de grupos acetila;
- %Glic** – porcentagem de glicerol
- * **PM-II** - relaciona-se ao primeiro evento de perda de massa.
- A** - área de permeação expressa em m^2
- Abs** – Absorbância
- AC** – Acetato de celulose
- Anova**- Análise de variância
- ANP** – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- Ap** - área de permeação
- ASTM** - American Society for Testing and Material
- Assim** – assimétrica (porosa)
- ATR** - reflectância total atenuada
- bag** – Bagaço de cana
- C** - concentração da solução polimérica em $g mL^{-1}$.
- CA24** – Triacetato de celulose
- CA435-75S** – Triacetato de celulose puro
- CH₃** .metil
- CIE** – Comissão Internacional da Iluminação
- CONAB** – Companhia Nacional de Abastecimento
- CRTI** – Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação
- DAC** – Diacetato de celulose
- DRX** – Difração de Raios- X
- DSC** – (*Differential Scanning Calorimetry*) - Calorimetria Diferencial de Varredura
- DTG** – Termogravimetria derivada
- ε** – Elongação na ruptura
- FIESP** – Federal das Indústrias do Estado de São Paulo
- FTIR** - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Refletância total atenuada (ATR)
- g/m²** – grama/ metro quadrado
- GA** – Grupos acetila
- GS** – Grau de substituição
- IBGE** – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IQUFU** – Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia

J – Fluxo de vapor de água

K - constante para um par polímero-solvente em particular a uma dada temperatura

k_h - constante de *Huggins*

Kx – Mil vezes

L – espessura da membrana

L* - Luminosidade

LabMulti – Laboratório Multiusuário de Análises

LEMUP-UFU - Laboratório de Equipamentos MultiUsuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

mac - massa de acetato

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MEVs – Microscopias Eletrônica de Varredura

Mpa – megapascal

M_v - massa molecular viscosimétrica média;

MY – Módulo Young

N - Newton

η - Viscosidade intrínseca

OH – Hidroxila

OROS® - *osmotic-controlled release oral delivery system* (sistema oral de liberação osmótica)

p/p – peso/peso

P₂O₅ – pentóxido de fósforo

PM – Palha de milho

PVA – Pressão vapor de água

Pw – Permeabilidade ao vapor de água

RCS - Sistema de Resfriamento do Reactor

SBQ – Sociedade brasileira de química

Sim - simétrica (poucos poros)

T - Temperatura

TAC – Triacetato de celulose

TACs - Triacetatos de celulose

T_{dH2O} – Temperatura de dessorção de água

T_f – Temperatura de fusão

TG – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

Tgs - Temperaturas de transição vítrea

TM – Tensão máxima

Tmáx - temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa

TR – Tensão na ruptura

TTVA – Taxa de Transmissão de Vapor de Água

TTVAE – Taxa transmissão vapor de água normalizada pela espessura.

UFG – Universidade Federal de Goiás

USDA – (*United States Department of Agriculture*) – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos.

UV- Visível – Ultravioleta visível

Va - volume de ácido clorídrico adicionado;

vbi - volume de hidróxido de sódio adicionado no início do processo;

Vbt - volume de hidróxido de sódio obtido na titulação;

TTVA - Taxa de transmissão de vapor de água

Δm – variação de massa perdida

ΔP_v – Variação de pressão de vapor da água

η - viscosidade intrínseca;

η_{red} – viscosidade reduzida

μ_a - molaridade do ácido clorídrico;

μ_b - molaridade do hidróxido de sódio;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Polímeros	4
3.2 Fontes naturais poliméricas	5
3.3 Milho	7
3.4 Celulose	7
3.5 Acetatos de Celulose	8
3.6 Triacetato de celulose	11
3.7 Plastificantes	12
3.8 Glicerol	13
4 MATERIAIS E MÉTODOS	16
4.1 Reagentes, soluções e amostra.....	16
4.2 Extração da celulose da palha de milho.....	17
4.3 Acetilação da celulose da palha de milho.....	17
4.4 Determinação da massa molecular viscosimétrica média	18
4.5 Grau de substituição	21
4.6 Preparo dos filmes de triacetato de celulose.....	22
4.7 Espessura	22
4.8 Gramatura	23
4.9 Taxa de transmissão de vapor de água (TTVA)	23
4.10 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	25
4.11 Análise termogravimétrica (TGA).....	25
4.12 Difração de Raio-X.....	25
4.13 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Refletância total atenuada (ATR) ...	26
4.14 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
4.15 Cor	26
4.16 Opacidade	27
4.17 Ensaio de Tração	27
4.18 Ensaio de Perfuração	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29

5.1 Rendimento da extração da palha de milho e do TAC	29
5.2 Determinação da massa molecular viscosimétrica do acetato de celulose	30
5.3 Grau de substituição	31
5.4 Espessura, gramatura e taxa de transmissão de vapor de água	32
5.5 Análise de Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)	36
5.6 Análise Termogravimétrica (TGA) e DTG.....	40
5.7 Difração de Raio X.....	44
5.8 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Refletância total atenuada - FTIR – ATR	47
5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
5.10 Cor e Opacidade	51
5.11 Ensaio de Tração	52
5.12 Ensaio de Perfuração	53
6 CONCLUSÃO.....	56
7 - REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

A mudança de hábito e o aumento do consumismo nas últimas décadas levaram a inovações tecnológicas e conseqüentemente à maior produção de bens de consumo, o que gerou um aumento na produção de embalagens. As embalagens estão presentes em diversos setores, dentre eles destacam-se as indústrias de alimentos. No entanto, apesar das diversas vantagens de sua utilização, seu uso e descarte desordenado gera um grande volume de resíduos sólidos, que estão associados ao impacto ambiental (LANDIM et al., 2016).

O descarte de embalagens alimentar desenvolvidas com polímeros não biodegradáveis, podem ocasionar um problema ambiental, este pode ser resolvido substituindo parcialmente estes materiais com polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis. Neste contexto, as indústrias têm procurado por polímeros, tais como acetato de celulose e derivados de celulose, obtidos por modificação química da celulose (ANDRADE-MOLINA et al., 2013; SHIRAI et al., 2013; THAKUR et al., 2013; THAKUR et al., 2014).

De acordo com Atalla et al. (1993) e Ding & Himmel (2006) a celulose é o polímero natural de maior ocorrência no mundo e a palha de milho é uma fonte natural, rica em celulose, com aproximadamente 54,4% do seu total (BIANCHI, 1995). É um resíduo agrícola que geralmente é incinerado ou utilizado como cama nos criadouros de aves nas propriedades rurais brasileiras, sendo um material abundante, porém pouco aproveitado de forma a gerar renda. Segundo a CONAB (2021), o Brasil produziu na safra ano 2019/2020 e 2020/2021 cerca de 101 e 93,4 milhões de toneladas de milho. Ribeiro (2013) afirma que a palha de milho (PM) representa cerca de 10% do peso da espiga seca, o que nos permite uma estimativa do grande volume gerado deste resíduo, que é de aproximadamente 10 milhões e 9,3 milhões de toneladas respectivamente. De acordo com dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos USDA (2021), o Brasil é o terceiro maior produtor deste grão.

Por esta razão, derivados de celulose têm atraído a atenção de pesquisadores em todo o mundo, devido à sua biodegradabilidade, fácil disponibilidade, respeito ao meio ambiente, flexibilidade, facilidade de processamento, e importantes propriedades físico-mecânicas (ANDRADE-MOLINA et al., 2013; SHIRAI et al., 2013; THAKUR et al., 2013; THAKUR et al., 2014).

A procura crescente para o desenvolvimento de embalagens com propriedades particulares motivou pesquisas para avaliar e demonstrar a possibilidade de aplicações de plastificante com o propósito de alterar as características poliméricas que são desejadas, tais

como maior maleabilidade e melhoria das propriedades físicas e mecânicas. Entre os plastificantes, o glicerol é um dos mais utilizados em biopolímeros (MOORE, 2006; AZEREDO, 2012).

A utilização do glicerol se dá devido à sua boa eficiência de plastificação de alongamento, bem como diminuir a barreira de umidade dos materiais (SUDERMANA, 2018). Além de ser uma matéria prima renovável que, ao ser introduzido em filmes biodegradáveis promove alterações significativas de suas propriedades e, assim, garante uma ampla faixa de aplicação. Sem a ação deste plastificante o filme tem uma estrutura rígida e quebradiça, o que se torna inviável a sua produção (ANTUNES et al., 2019).

Em nosso conhecimento não foi encontrado nenhum trabalho que utilizou o acetato de celulose obtido a partir de fonte renovável e nem tampouco o uso do material triacetilado como matéria prima para a produção de filmes com a incorporação de glicerol. Por isso este estudo mostra-se importante para verificar as características da utilização do triacetato de celulose de uma fonte renovável utilizando o glicerol como plastificante.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a interferência do glicerol nas características físicas e químicas dos filmes de triacetato de celulose obtidos a partir da celulose da palha de milho.

2.2 Objetivos específicos

- Utilizar a palha de milho para produção de triacetato de celulose;
- Produzir os filmes de triacetato de celulose sem adição de glicerol e com concentrações de 10, 20 e 30 % de glicerol;
- Caracterizar os filmes de triacetato de celulose produzidos a partir de palha de milho por meio das seguintes técnicas: Determinação da massa molar viscosimétrica média e de grupos de substituição de grupos acetila, análise termogravimétrica (TGA), Caloria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho, Taxa de transmissão de vapor e Difração de raio X;
- Analisar as propriedades mecânicas dos filmes por ensaio de tração.
- Analisar as propriedades ópticas de opacidade, cor e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros

Os polímeros são moléculas formadas por unidades moleculares que se repetem, denominadas monômeros. Esses materiais, devido as suas características físicas e químicas, possuem propriedades interessantes tais como, alta flexibilidade, alta resistência ao impacto, baixas temperaturas de processamento, baixa condutividade elétrica e térmica, porosidade, reciclabilidade, dentre outras (MANO & MENDES, 2000). Segundo Ozório et al. (2015), tais propriedades permitem que os polímeros sejam utilizados em diversas aplicações, como na indústria têxtil, construção civil, indústria dos transportes, (da qual se destaca a indústria automobilística), indústria farmacêutica, produção de embalagens, indústria de eletrodomésticos, entre outros.

Dentre a diversidade de materiais poliméricos podemos destacar os plásticos. O termo “plástico” aplica-se ao material macromolecular constituído por polímeros e aditivos que lhe conferem propriedades de interesse no processamento ou nas aplicações. Por sua vez, os aditivos são substâncias químicas que se adicionam ao polímero para obter propriedades específicas ou para facilitar a sua transformação, podendo assim ser moldado ou reciclado (PAOLI, 2008).

Segundo Cole et al. (2011), a invenção do plástico modificou radicalmente nosso comportamento de consumo e nos fez entrar na era dos descartáveis. Seu baixo custo, versatilidade e resistência foram decisivos para o crescimento exponencial na sua fabricação e uso. Nenhum outro material está tão vinculado ao nosso cotidiano como o plástico; ele está presente nos utensílios domésticos, em equipamentos e brinquedos, na construção civil e nos transportes, em nossas roupas e em quase todo tipo de embalagem que acomoda produtos de higiene e alimentação.

Porém, a principal fonte de matéria-prima para a produção destes polímeros é proveniente de combustíveis fósseis, que são reconhecidamente recursos naturais esgotáveis e não renováveis fato que se contrapõe aos princípios da sustentabilidade. Desta forma, há um movimento para o desenvolvimento de tecnologias para a fabricação destes produtos poliméricos a partir de fontes renováveis (BRASKEM, 2012).

A utilização do petróleo, fonte de energia não renovável, principal fonte energética mundial, juntamente com as preocupações da sociedade com a preservação ambiental, são os principais motivos que levaram os governos a buscarem estratégias para uma maior produção

e maior consumo de matérias primas que sejam renováveis e sustentáveis (HIMMEL et al., 2007).

3.2 Fontes naturais poliméricas

As matérias-primas lignocelulósicas são as fontes renováveis mais abundantemente encontradas na natureza, sendo compreendidas, majoritariamente, pelos materiais agroindustriais, pelos resíduos urbanos e pelas madeiras de angiospermas e gimnospermas (CASTRO et al., 2010).

A lignocelulose é um complexo rígido composto de diferentes moléculas, que constitui quase a totalidade da parcela estrutural das plantas, ou seja, a maior porcentagem da biomassa dos vegetais. É um substrato de custo baixo que é considerado resíduo final industrial e agrícola, e as composições desses materiais variam e são constituídas principalmente por celulose (35-50 %) seguida por hemicelulose (20-30 %) e lignina (10-25 %) e podem ser transformadas em energia e produtos químicos (KUMAR et al., 2009).

Existe um grande esforço da comunidade científica para o desenvolvimento de novos processos economicamente viáveis para o aproveitamento da componente lignocelulósica da biomassa (ZHENG et al., 2009).

Devido à grande biodiversidade existente em seu território, o Brasil possui uma enorme variedade de resíduos agrícolas e agroindustriais cujo bioprocessamento seria de grande interesse econômico. Como exemplo tem-se os resíduos provenientes de indústrias de papel e celulose, serrarias, usinas de açúcar e álcool e de unidade de produção agrícola (RAMOS, 2000).

Na tabela 1 a seguir apresenta a composição química dos vários tipos de biomassa.

Tabela 1- Composição química de variados tipos de biomassa

Biomassa	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Lignocelulósica			
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Palha de milho*	25-41	35	14,1
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Sisal	73,1	14,2	11
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Forragem de milho	38-40	28	7-21
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

Fonte: Santos et al. (2012); Aguiar (2010)*

De acordo com Andrade et al. (1997) a planta do milho é considerada uma das mais eficientes na conversão de energia radiante, conseqüentemente na conversão de biomassa. Apesar de elevados potenciais produtivos, os resíduos não são utilizados em grande escala para a geração de energia, mas é muito importante pelo interesse econômico e pela alta produtividade, principalmente o cultivo destinado à produção de biomassa lignocelulósica. Por exemplo, na cultura do milho, de toda a biomassa produzida, cerca de 50 % são resíduos que vão permanecer no campo; cerca de 30 % vão ficar com resíduos no processamento e menos de 20 % vão corresponder aos grãos do milho propriamente ditos (MATOS, 2014).

Segundo Santos (2014) a palha de milho é um resíduo agrícola que geralmente é incinerado ou utilizado como cama nos criadouros de aves nas propriedades rurais brasileiras, sendo um material abundante, porém pouco aproveitado de forma a gerar renda, exceto quando destinado à produção do artesanato.

O USDA faz uma estimativa da produção mundial de milho na ordem de 1,127 bilhão de toneladas (FIESP, 2019). No Brasil, segundo a CONAB (2021) a estimativa de produção

de milho é na ordem de 993,4 milhões de toneladas e podemos estimar que a quantidade de palha gerada seja de aproximadamente $9,93 \times 10^6$ toneladas. Tais estimativas mostram que a palha de milho está disponível em abundância por todo o país, uma vez que seu plantio acontece em praticamente todo o território nacional. Desta forma a destinação dessa palha para outros fins, como por exemplo, a produção de biopolímeros, é importante do ponto de vista ambiental e econômico (ROMÃO, 2015).

3.3 Milho

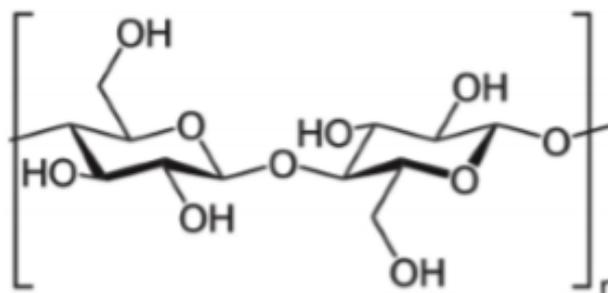
O milho representa um produto estratégico para a segurança alimentar da população mundial sendo utilizado para a nutrição humana e alimentação animal, principalmente na avicultura, suinocultura e bovinocultura (de corte e de leite). Além dessas finalidades, o milho é cultivado para a extração do bioetanol, fato esse evidenciado em grande parte no plantio nos Estados Unidos. Além disso, também é utilizado na indústria química e alimentícia, de onde se obtém mais de quinhentos derivados. O cultivo do milho no mundo é distribuído por diversos países, no entanto, apenas três (Estados Unidos, China e Brasil) concentram aproximadamente metade (48%) da área plantada e 67 % da produção (ALVES & AMARAL, 2011).

O crescimento da produção de milho é consequência principalmente do aumento da demanda interna para utilização do produto na alimentação humana e animal como, além disso, os índices de preços alcançados pelo grão no mercado internacional, estimularam os produtores a ampliar as áreas de cultivo, melhoria em tecnologia e adotar boas práticas nas lavouras (LIMA, 2012).

3.4 Celulose

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (glicose) e por isso classificado como homopolissacarídeo (YANG et al., 2007). E segundo Klemm et al. (2005) a celulose apresenta estrutura linear, formada por unidades do monossacarídeo β -D(1-4)-glicose (Figura 1), que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, são ligações β -(1-4) glicosídicas. Na formação da molécula, acontecem reações sucessivas entre hidroxilas do carbono 1 de β -D-glicoses, com hidroxilas do carbono 4 de outras β -D-glicoses, dando origem a um polímero formado exclusivamente por unidade de glicose.

Figura 1 – Unidade base de celulose - Celobiose



Fonte: Adaptado de (Meireles, 2011)

As ligações intramoleculares conferem à celulose grande rigidez e as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal (CERQUEIRA et al., 2009).

De acordo com Brinchi et al. (2013) a celulose está entre as fontes naturais renováveis mais abundantes do planeta. É um homopolímero caracterizado pela sua biodegradabilidade e ampla capacidade de modificação química (KLEMM et al., 2005).

Esse biopolímero possui massa molar elevada, além de considerável grau de cristalinidade e estrutura rígida, a qual pode ser modificada através da introdução de grupos funcionais em sua cadeia, por meio de reações de derivatização (ARAÚJO et al., 2008).

Entretanto, processar a celulose é muito difícil, uma vez que esse polímero possui fortes ligações de hidrogênio intra e intermoleculares tornando-o muito insolúvel na maioria dos solventes. Por essa razão é possível trabalhar com derivados da celulose que podem ser solúveis em água, como por exemplo, carboximetilcelulose, hidroxietilcelulose, acetato de celulose e metilcelulose (PRADO & MATULEWICZ, 2014).

3.5 Acetatos de Celulose

De acordo com Meireles (2011) a celulose pode ser quimicamente modificada para a produção de uma série de derivados celulósicos acetilados e esterificados, sendo o acetato de celulose um dos derivados mais empregados na indústria de filtro de cigarros, membranas para dessalinização e encapsulamento de fármacos.

O acetato de celulose (AC) é um dos derivados da celulose com maior importância comercial, principalmente devido às seguintes propriedades: é um polímero neutro, tem a capacidade de formação de filmes transparentes e tem um baixo custo. O AC pode ser usado

em processos de separação por membranas, tais como hemodiálise, nanofiltração e osmose inversa (STRATHMANN, 1976).

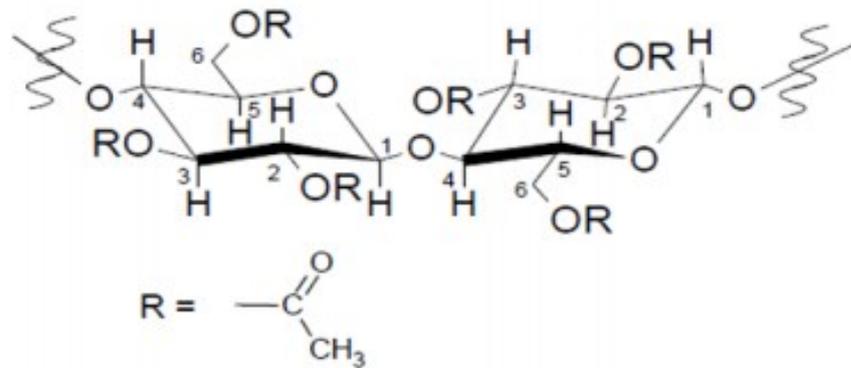
Este derivado de celulose possui outras utilidades como:

- matrizes para liberação controlada de fármacos (EDGAR, 2007);
- sensores e proteção de filmes ópticos (EDGARD, 2001; LIAO et al., 2005);
- separação de gases (SRIDHAR et al., 2007);
- preparação de filmes de alumínio (KOBAYASHI, 2005);
- matriz para incorporação de polímeros condutores (CERQUEIRA et al., 2009);
- blenda de AC e polianilina usados para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos (PLANES et al., 1998); (ROMÃO et al., 2009);
- aditivo para preparar membranas de fibras ocas de polifenilsulfona para aumentar a remoção de arsênio da água (KUMAR et al., 2019);
- elaboração de filmes nanocompósitos com nano partículas de prata, obtendo filmes com reduzida clareza óptica, com aumento de barreira U.V. e propriedades antimicrobianas e antioxidante em embalagens ativas (DAIRI et al., 2019)
- desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos como novos eletrólitos biopoliméricos onde se tem um aumento de condutividade iônica podendo ser aplicado em sistemas eletrônicos (MONISHA et al., 2017)
- produção de nanofibras por eletrofiação, carregadas com ácido gálico com potencial uso em curativos (WUTTICHAROENMONGKOL et al., 2019)

Segundo Sassi & Chanzy (1995) os derivados acetilados da celulose podem ser produzidos por dois tipos diferentes de reações de acetilação: homogênea e heterogênea. Ambas as reações ocorrem geralmente através do uso de ácido acético como solvente, anidrido acético como agente acetilante, e ácidos sulfúrico e perclórico como catalisadores (CERQUEIRA et al., 2010).

O acetato de celulose homogêneo está apresentado na Figura 2. A sua produção consiste na substituição do hidrogênio dos grupos hidroxilas da celulose por grupos acetila, representados por R na Figura 2, por meio da esterificação com uma mistura de ácido acético e anidrido acético, na presença de um catalisador ácido. Unidades de anidroglicose presentes na celulose possuem três grupamentos livres de hidroxilas. Ao ocorrer a substituição destes na reação de esterificação, se produz um derivado celulósicos com um grau de substituição (GS) que varia de acordo com o número de hidroxilas que reagiram em cada unidade de glicose, sendo GS entre 2,7 a 3 para o triacetato de celulose (TAC) (Meireles, 2011).

Figura 2 - Estrutura do acetato de celulose

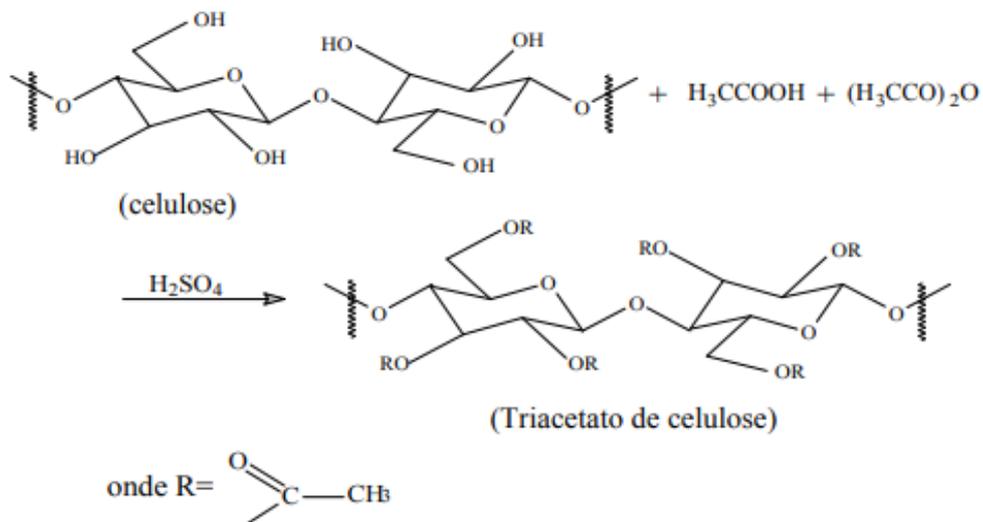


Fonte: Cerqueira et al. (2010)

Conforme já mencionado, a principal diferença entre os dois métodos é que na acetilação heterogênea utiliza-se uma agente não inchante, como o tolueno, que mantém as estruturas fibrosa da celulose. Na acetilação homogênea não se utiliza o tolueno e a celulose é solubilizada no meio reacional, o que causa mudanças na morfologia das fibras de celulose (SASSI & CHANZY, 1995).

Na figura 3 apresenta o esquema da reação de acetilação da celulose com a obtenção do triacetato de celulose.

Figura 3 - Esquema de reação do triacetato de celulose



Fonte: Meireles (2007)

Nos últimos anos, o acetato de celulose (AC) e o triacetato de celulose (TAC) ressurgiram como um material atraente para fabricar membranas de osmose reversa especialmente para água de alimentação com alto potencial de incrustação (LEE, 2011).

O acetato de celulose já é aplicado comercialmente no setor farmacêutico, por exemplo, como agente de revestimento para liberação convencional e modificada de 29 fármacos e membranas impermeáveis em sistemas osmóticos (OROS®). Esse sistema é utilizado na preparação dos comprimidos Adalat® OROS, empregados no tratamento da hipertensão. Nesta tecnologia, uma membrana semipermeável permite a entrada do meio de dissolução na forma farmacêutica que contém polímeros que intumescem. A pressão interna é aumentada mediante expansão dos polímeros hidrofílicos, forçando a saída do fármaco através de um orifício feito a laser (VILLANOVA et al. 2010, PEZZINI et al., 2007).

3.6 Triacetato de celulose

Na literatura surgiram vários trabalhos usando o triacetato de celulose comercial na elaboração de filmes e membranas. Fujioka et al. (2015) estudaram os comportamentos de rejeição de 41 traços de produtos químicos orgânicos por membrana de triacetato de celulose de fibra oca em comparação com membranas de osmose reversa para reutilização de água potável. Os resultados relatados sugerem que os comportamentos de rejeição pela membrana de TAC são semelhantes ao da membrana de poliamida. Lee et al. (2011) afirmam que as membranas de TAC possuem alta permeabilidade e pode ser operado em uma faixa de pH muito mais ampla. Mesmo assim, as membranas TAC de osmose reversa são resistentes ao cloro podendo ser mantida em até 1 mg L^{-1} na alimentação (KONAGAYA et al., 2001).

You et al., (2018) observaram as propriedades de transporte de água/ sal em filmes orgânicos e inorgânicos com base em triacetato de celulose e como resultado, verificaram que os filmes híbridos orgânicos/inorgânicos apresentaram melhor seletividade água/sal do que os filmes feitos somente com triacetato puro.

Sun et al. (2020) estudando superfície de filmes de triacetato de celulose via plasmas de pressão atmosférica contendo Hélio e Oxigênio ou C_3F_6 (hexafluorpropileno) verificaram seus efeitos quanto a barreira de umidade. Concluindo que a taxa de transmissão de vapor (TTVA) dos filmes de TAC foi reduzido em até 20% após o tratamento com O_2 atmosférico/ plasma de hélio, esse efeito pode trazer benefícios para indústria eletrônica.

Nevárez et al. (2011) pesquisaram o efeito da acetilação da lignina em filmes de triacetato de celulose e concluíram que a lignina é crucial para o desempenho da membrana melhorando a homogeneidade do material, estas descobertas foram confirmadas medindo os módulos de Yong de cada membrana. As membranas estudadas podem ser aplicadas em

processos contínuos de purificação de água, onde a incorporação de lignina melhorará a resistência do material à incrustação induzida por bactérias.

Noh et al. (2015) fabricaram filmes compostos de polianilina com formato de favo de mel contendo triacetato de celulose, notaram que os compósitos desenvolveram alta solubilidade em solventes orgânicos, graça a incorporação do triacetato de celulose. Os filmes compostos mostraram uma alta condutividade correspondente a cerca de 1,5 S/cm, boa estabilidade mecânica e alta flexibilidade. Esses filmes compostos podem ser aplicados de forma útil no campo da bionanotecnologia e da medicina, incluindo superfícies de eletrodos microestruturados, filtros para classificação de células e biointerfaces e assim por diante.

Todos os trabalhos citados usaram triacetatos de celulose de origem comercial mostrando as várias possibilidades de uso em combinação com outros produtos. Considerando a questão ambiental existe a oportunidade da produção de TAC, a partir de fontes renováveis, tendo como exemplo o estudo de Ribeiro et al. (2016) que desenvolveu o TAC a partir do bagaço de cana, mostrando que filmes produzidos com resíduos agroindustriais, podem apresentar potencial no desenvolvimento de novos sistemas de administração oral controlada.

3.7 Plastificantes

Plastificantes são normalmente moléculas de baixa massa molar, que podem ser adicionados a sistemas poliméricos para diminuir as interações intra e intermoleculares (ligações de hidrogênio) entre as cadeias poliméricas, promovendo uma maior flexibilidade, por exemplo, em filmes (SHOTORNVIT & KROCHTA, 2001).

O uso de plastificantes na formulação dos filmes tem a vantagem de melhorar a maleabilidade e assim, a aplicabilidade do material, e uma das características necessárias é de que este seja solúvel e compatível com o polímero (THARANATHAN, 2003; SOBRAL et al., 2001).

Os plastificantes facilitam o processamento dos polímeros e são capazes de alterar propriedades como temperatura de amolecimento, temperatura de transição vítrea (T_g) e propriedades mecânicas, tal como módulo de elasticidade e alongamento na ruptura (SABEV et al., 2006; BURGOS & JIMÉNEZ, 2009). Eles podem diminuir a temperatura de fusão, e aumentar a permeabilidade a gases, proporcionalmente ao seu conteúdo (GENNADIOS, 2002). Sendo possível desenvolver materiais totalmente rígidos até flexíveis, estas mudanças

de propriedades são decorrentes da adição de um plastificante e da sua boa interação com o polímero (SABEV et al., 2006; BURGOS & JIMÉNEZ, 2009).

Logo, para que um plastificante seja adequadamente aplicado, é extremamente importante que este seja compatível com o polímero e que seja estabelecida uma proporção entre os componentes para adequar a composição final a uma determinada aplicação (GONZÁLEZ & FERNADES, 2008).

Vários tipos de materiais plastificantes podem ser adicionados aos filmes, como os oligossacarídeos (glicose, sacarose), lipídios (ácidos graxos saturados, monoglicerídeos e surfactantes) e os polióis como o glicerol, sorbitol, eritritol (SABEV et al., 2006; GENNADIOS, 2002; HORN, 2012).

Entre os plastificantes, o glicerol é um dos mais utilizados em biopolímeros, uma vez que ele se comporta ou tem as qualidades, tais como a não volátil peso hidrossolúvel, polar, de baixo peso molecular, e um grupo hidroxila em cada carbono (MOORE et al., 2006; AZEREDO, 2012).

Com o intuito de melhorar a barreira contra agentes externos e as propriedades mecânicas dos filmes de acetato de celulose é feita a adição de plastificantes como o glicerol, que atuam no aumento da flexibilidade do produto final (SRINIVASA et al., 2007; LAVORGNA et al., 2010).

3.8 Glicerol

O glicerol ou 1, 2, 3 propanotriol é um poliálcool solúvel em água, líquido em condições ambientais, sem cor e odor, viscoso, muito doce, com dezenas de aplicações (nas indústrias de papel, cosmético, tabaco, fármacos e alimentos), além de ser matéria-prima nas indústrias de explosivos e de biotecnologia. As três hidroxilas asseguram a formação das ligações de hidrogênio responsáveis pelo elevado ponto de ebulição (290 °C) e solubilidade infinita em água, etanol, fazendo do glicerol uma substância bastante higroscópica (CASTELLO et al., 2009). Suas propriedades específicas são bem conhecidas (SCHRAUTH, 1925; PATTY, 1962; 1980; PERRY, 1997), e algumas estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais propriedades físico-químicas do glicerol

Propriedade	Unidade	Valor
Peso molecular	Kg/mol	92,09
Temperatura de fusão	°C	17,8
Temperatura de auto ignição	°C	370
Temperatura de ebulição (101, 3kPa)	°C	290
Densidade (25°C)	Kg/m ³	1262
Temperatura de inflamação	°C	177
Viscosidade (20°C)	cP	939
Calor específico (26°C)	J(mol.K)	218,9
Calor de dissolução	kJ/mol	5,8
Calor de formação	kJ/mol	667,8
Condutividade Térmica	W(m.k)	0,28

Fonte: Bastos et al. (1998)

Segundo EMBRAPA (2019) e Mantovani et al. (2015), o volume de glicerol gerado durante a produção de biodiesel é da ordem de 10 %. No Brasil, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, somente no ano de 2018 foram produzidos $5,35 \times 10^6$ m³ de biodiesel e no ano de 2019, até outubro, já foram produzidos um volume de $4,83 \times 10^6$ m³ (ANP, 2020).

Estudos visando ao uso racional do glicerol, do ponto de vista econômico e ambiental, vêm sendo desenvolvidos em todo o mundo, podendo-se citar pesquisas que visam seu aproveitamento como suplemento para ração (SOTHORNVIT & KROCHTA, 2001).

Podendo citar ainda, a geração de energia através da queima direta ou pela produção de biogás e produção de compostos químicos, como exemplos, etanol, anticongelantes, éster e plásticos (BUENO et al., 2009).

Uma outra utilização do glicerol é como plastificante na produção de filmes onde o mesmo modifica suas propriedades:

- estudos com glicerol usado como plastificante primário em filmes a base de secalina, constatou alteração nas suas propriedades físicas, aumentando o seu alongamento na ruptura e sua solubilidade em água foi diminuída, tornando a permeabilidade de vapor de água maior, tendo a possibilidade de uso no revestimento foliar para o manejo sustentável de doenças de plantas, facilitando o transporte e liberação de diferentes agroquímicos (QAZANFARZADEH et al., 2021).

- Ballesteros-Martinez et al. (2020) elaborando filmes com glicerol e sorbitol com diferentes concentrações de amido provoca mudança na solubilidade em água, mudança na cor e permeabilidade ao vapor de água, O aumento na concentração de glicerol provoca aumento na porcentagem de alongamento, solubilidade em água e na permeabilidade ao vapor de água de filmes de amido de batata-doce. Estes compostos (glicerol e amido) podem ser usados para o desenvolvimento de filmes para embalagens de doces comestíveis e revestimentos comestíveis de frutas e vegetais frescos.

Constata-se então, que o glicerol tem potencial para ser usado no desenvolvimento de novos produtos, associado com as produções sustentáveis.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes, soluções e amostras

A tabela 3 a seguir apresenta os reagentes utilizados neste trabalho

Tabela 3 - Reagentes utilizados

Reagente	Grau Analítico	Título	Procedência
Ácido Acético Glacial	P.A	99,7%	Vetec
Ácido Sulfúrico	P.A	95,0%	F.Maia
Ácido Nítrico	P.A	65,0%	Neon
Anidrido Acético	P.A	97,0%	Vetec
Diclorometano	P.A	99,5%	Vetec
Etanol	P.A	99,8%	Dinâmica
Hidróxido de Sódio	P.A	98,6%	Vetec
Glicerol	P.A	99,70%	Ultraquímica

Para o preparo de soluções foi utilizado água do destilador de água tipo *Pilsen SL - 71/5* da Solab.

A palha seca de milho (*Zea mays L.*) foi adquirida no Município de Panamá/GO, a mesma foi lavada e secada ao sol.

As análises de extração da celulose, acetilação da celulose, grau de substituição, elaboração dos filmes de triacetato de celulose, espessura dos filmes, gramatura dos filmes, taxa de transmissão de vapor de água e rendimento foram realizadas no Instituto Federal Goiano Campus Morrinhos.

Procedimentos para determinar a massa molar viscosimétrica, calorimetria exploratória diferencial e análise termogravimétrica foram realizados no LEMUP (Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal) UFU Campus Pontal em Ituiutaba/MG e a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, Campus Santa Monica UFU, Uberlândia/MG.

No Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) Campus Samambaia, UFG em Goiânia/GO foram realizadas as análises de Difração de Raio X e Espectroscopia na Região do Infravermelho por Refletância total atenuada (ATR).

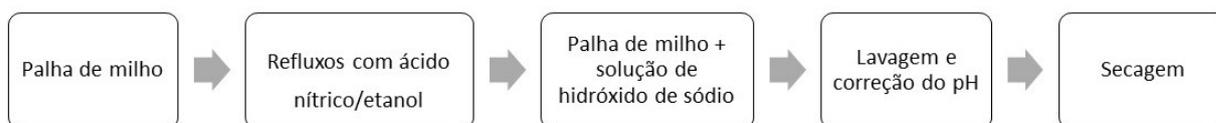
Análises de cor e opacidade dos filmes no laboratório de Pós-Graduação da Engenharia de Alimentos, Campus Samambaia UFG em Goiânia/GO.

Ensaio de Tração e de Perfuração dos filmes no Lab.Multi Campus Samambaia UFG em Goiânia/GO.

4.2 Extração da celulose da palha de milho

Para a extração da celulose da palha de milho foi utilizada a metodologia desenvolvida por Meireles (2011) em que a palha de milho (50 g) foi triturada no liquidificador e colocada em refluxo, à temperatura de 70 °C, e como solvente foi utilizada uma mistura de etanol/ácido nítrico (80/20 v/v). O volume de solução utilizado foi 1,0 litro de solução. Essa mistura foi substituída de hora em hora e o material foi filtrado e lavado com água destilada até a retirada do excesso de reagentes. Esse procedimento foi repetido por um período de 3 horas. Posteriormente, o material foi imerso em uma solução de NaOH (1,0 mol L⁻¹) por 24 horas, lavado com água destilada e neutralizado utilizando uma solução 10 % (v/v) de ácido acético. A lavagem do material foi realizada até o mesmo atingir pH neutro. Após a deslignificação com o refluxo de etanol/ácido nítrico (Figura 4) o material foi seco a temperatura ambiente. O esquema visto na Figura 4 resume o processo de deslignificação e obtenção da celulose.

Figura 4 - Fluxograma representativo do processo de deslignificação da palha de milho



Fonte: Autor de acordo com metodologia de Meireles, 2011.

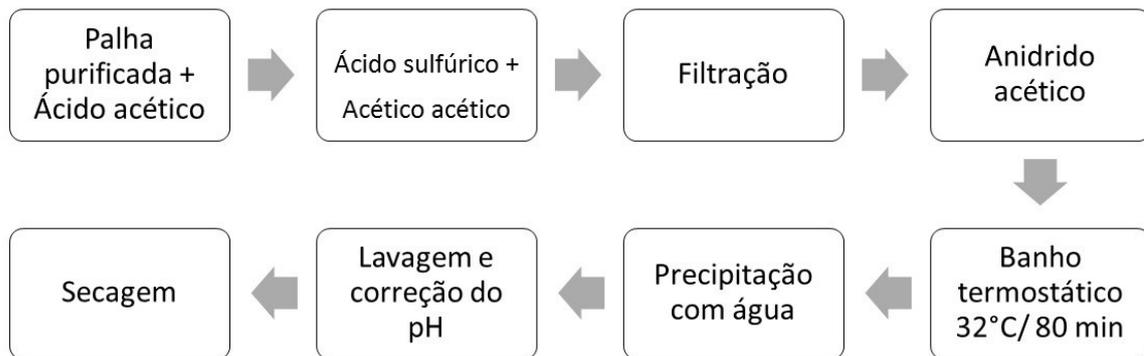
4.3 Acetilação da celulose da palha de milho

O triacetato de celulose foi produzido por reação homogênea de acordo com a metodologia descrita por Cerqueira et al. (2007), otimizado, cujo procedimento é detalhado a seguir: Uma mistura composta por 2 g de palha purificada e 50 mL de ácido acético glacial, com o auxílio de um agitador magnético, a solução ficou sob agitação por 30 minutos. Então, uma solução composta por 0,16 mL H₂SO₄ e 18 mL de ácido acético foi adicionada ao sistema, o qual foi agitado durante 25 minutos a temperatura ambiente. A mistura foi filtrada e

64 mL de anidrido acético foram adicionados ao filtrado. Essa solução foi recolocada no recipiente contendo a palha e agitada durante 30 minutos.

Em seguida a solução foi colocada em banho termostático a 32 °C por 80 minutos. A mistura foi filtrada para remoção das partículas não dissolvidas. Água foi adicionada ao filtrado para interromper a reação e precipitar o triacetato de celulose (TAC), o qual foi lavado com água destilada para remoção do ácido acético. O material foi neutralizado com uma solução de 10% (m/v) de carbonato de sódio e então seco à temperatura ambiente. A Figura 5 apresenta um fluxograma da reação.

Figura 5 - Fluxograma representativo da reação de acetilação homogênea



Fonte: Autor de acordo com a metodologia de Cerqueira et al. (2007)

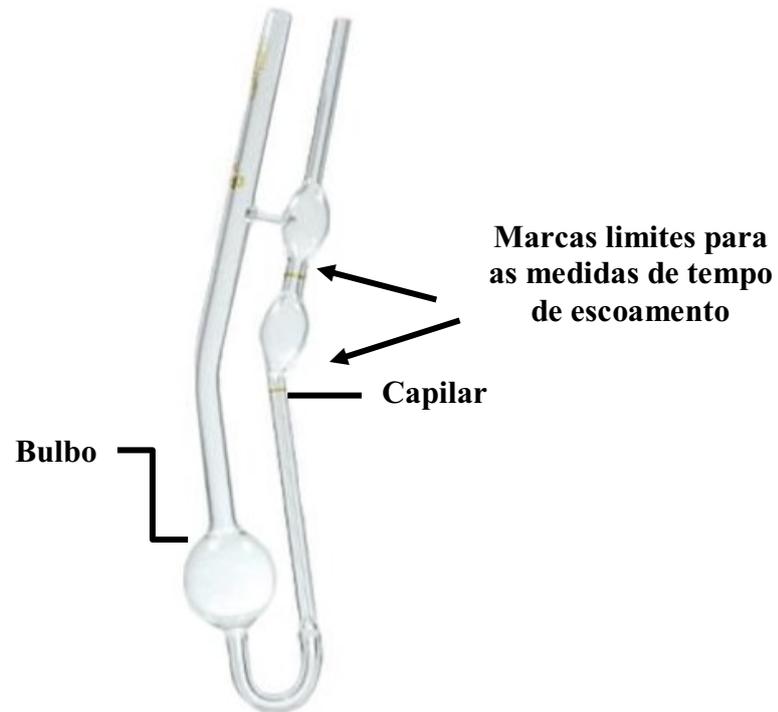
4.4 Determinação da massa molecular viscosimétrica média

Para determinação da massa molecular viscosimétrica média foi utilizada a metodologia determinada pela Norma ASTM D2857-16 (2016) e informações do sistema polímero-solvente fornecidos por Mark (1999). Foram preparadas cinco soluções de TAC em um solvente apropriado (diclorometano, neste estudo) nas concentrações 0,002; 0,004; 0,006; 0,008 e 0,010 g mL⁻¹. As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 25 mL e deixadas sob agitação magnética por 22 horas, de forma a garantir a completa solubilização do polímero.

Na etapa seguinte, foram adicionados 8,00 mL do solvente puro ao bulbo de um viscosímetro Ostwald-Fenske (Figura 6), sendo este, então, submerso e fixado em um banho termostatizado à temperatura de 25°C. Todo o sistema foi deixado em repouso por 20 minutos. Com um pipetador de borracha, o nível do sistema solvente foi elevado até a marca superior do capilar e o tempo de escoamento do solvente até que atingisse a segunda marca

foi registrado. O mesmo procedimento foi adotado para a análise das cinco soluções poliméricas, partindo da solução menos concentrada até a mais concentrada. Foram realizadas cinco medidas de tempo de escoamento para o solvente e para cada solução polimérica avaliada.

Figura 6 - Viscosímetro Ostwald-Fenske



Fonte: Adaptado de Labor Quimi (2021)

A massa molecular do material foi determinada a partir da sua viscosidade intrínseca, que está diretamente relacionada com a massa molecular de modo que quanto maior a viscosidade maior será a massa molecular. A relação é dada pela equação de *Mark-Houwink-Sakurada* (Equação 1), apresentada abaixo.

$$[\eta] = K(M_v)^a \quad (\text{Equação 1})$$

Em que: $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca; M_v é a massa molecular viscosimétrica média; K e a são constantes para um par polímero-solvente em particular a uma dada temperatura (SPERLING, 2006).

Sendo assim, para determinar a viscosidade intrínseca do TAC, os tempos de escoamento do solvente e das soluções em diferentes concentrações foram utilizados para o

cálculo de suas viscosidades relativas, pela Equação 2, que é a viscosidade em relação ao solvente puro.

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que: t é tempo de escoamento da solução e t_0 é o tempo de escoamento do solvente puro.

Em seguida, os dados obtidos das viscosidades relativas foram aplicados à Equação 3 para determinação das viscosidades específicas (η_{esp})

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{Equação 3})$$

Então, os valores de viscosidade específica foram utilizados na Equação 4 para obtenção dos valores de viscosidade reduzida.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que: C é a concentração da solução polimérica em g mL^{-1} .

Assim, a viscosidade intrínseca foi determinada pela Equação 5, conhecida como equação de *Huggins* (SPERLING, 2006), pela obtenção de uma equação de reta que relaciona a η_{red} e as concentrações das soluções poliméricas.

$$\eta_{red} = [\eta] + k_h[\eta]^2 \times C \quad (\text{Equação 5})$$

Em que: $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca; K_H é a constante de *Huggins*.

4.5 Grau de substituição

Para o grau de substituição foi utilizado o procedimento descrito em Rodrigues Filho et al. (2008). Através de uma titulação ácido-base. Adicionou-se 10,0 mL de NaOH (0,25 mol L⁻¹) e 10,0 mL de etanol absoluto a 0,100 g de acetato de celulose e deixou-se a mistura em repouso para que ocorresse uma reação de saponificação. Após 24 horas adicionou-se 20,0 mL de ácido clorídrico (0,25 mol.L⁻¹) e deixou-se em repouso por mais 30 minutos, em seguida a solução foi titulada com NaOH, previamente padronizado com biftalato de potássio utilizando fenolftaleína como indicador. O grau de acetilação (%GA) foi calculado de acordo com a Equação 6.

$$\%GA = \frac{[(vbi+vbt)\mu b-(va.\mu a)].MM.100}{mac} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde:

%GA é a porcentagem de grupos acetila;

vbi é o volume de hidróxido de sódio adicionado no início do processo;

vbt é o volume de hidróxido de sódio obtido na titulação;

μb é a molaridade do hidróxido de sódio;

va é o volume de ácido clorídrico adicionado;

μa é a molaridade do ácido clorídrico;

MM é a massa molar dos grupos acetila;

mac é a massa de acetato utilizada.

A partir do resultado obtido pela Equação 6 o GS pode ser calculado com o auxílio da equação 7, de acordo com CERQUEIRA et al. (2010).

$$GS = \frac{162.\%GA}{MM.100-42.\%GA} \quad \text{Equação (7)}$$

Para o triacetato de celulose, foi calculado a porcentagem de grupos acetila (%GA) descrita por Rodrigues Filho et al. (2008), através da titulação com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH).

Para a determinação do GS, foi usada a metodologia de reação de saponificação com o TAC produzido, seguida de uma titulação ácido-base, que determinou quantos grupos hidroxilas reagiram com o acetato de celulose.

4.6 Preparo dos filmes de triacetato de celulose

Os filmes de TAC foram processados pela técnica de por “*casting*”, segundo a metodologia descrita por Meireles et al. (2011). Dissolveu-se o TAC utilizando diclorometano como solvente, em agitação constante por 22 horas. Para o filme puro (sem adição de plastificante), foram solubilizados 2 g de TAC em 30 mL de diclorometano. Para os filmes com a adição do plastificante, foram avaliadas as proporções de 10, 20 e 30 % m/m calculados a partir da massa do TAC, mantendo a proporção de 15 mL do solvente para cada 1 g de TAC, para uma completa dissolução. Após 22 horas de agitação, as soluções foram espalhadas em placas de vidro, com auxílio de um espalhador e a evaporação do solvente foi feita a temperatura ambiente (25°C), após a evaporação do solvente, os filmes desgrudaram da placa de vidro espontaneamente. Após a obtenção dos filmes, estes foram armazenados para análises posteriores. Na tabela 4 estão as proporções usadas na elaboração dos filmes de TAC.

Tabela 4 - Proporções usadas na elaboração dos filmes de TAC

Filmes de TAC	Massa TAC (g)	Massa glicerol (g)	Volume de solvente (mL)
0%	2	0	30
10%	1,8	0,2	30
20%	1,6	0,4	30
30%	1,4	0,6	30

4.7 Espessura

Com o auxílio de um micrometro digital *Mitutoyo*, com faixa de medição de 0-25 mm e 0,001 mm de precisão, cada membrana, das diferentes concentrações de glicerol, foi medida em 10 pontos diferentes. A análise foi feita em duplicata. A Figura 7 mostra a foto do aparelho usado nas medidas. As medidas foram realizadas em duplicata.

Figura 7 - Aparelho micrômetro Mitutoyo



Fonte: O autor

4.8 Gramatura

A gramatura é definida como a massa de uma determinada área do material e habitualmente é expressa em g/m^2 (JORGE, 2013). Foi determinada usando a massa do filme e dividida pela área de permeação do copo de Payne em metro quadrado, que foi de $7,543 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

4.9 Taxa de transmissão de vapor de água (TTVA)

Para fazer o ensaio de permeabilidade ao vapor de água utilizou-se a metodologia do copo de Payne ASTM – E96, Komatsu (2014) e Carvalho (2017) em duplicatas para as amostras de filmes de TAC com diferentes concentrações de glicerol, em temperatura controlada de $24,25 \pm 1,08 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade de $60,5 \pm 9,68 \%$. A Figura 8 mostra os copos utilizados com área de permeação (A_p) de $7,543 \text{ cm}^2$ ($7,543 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$). O método consiste em conjunto com copos de alumínio com boca rosqueada, com anéis de vedação de borracha e uma tampa vazada no centro.

Figura 8 - Copo de Payne



Fonte: O autor

Em cada um dos copos de Payne adicionou-se 10 mL de água e os filmes, estes cortados em forma de disco, foram colocados no interior dos copos com o auxílio de uma pinça, na seguinte ordem, o anel de borracha sob o filme previamente adicionado, um anel de metal e por fim outro anel de borracha, e tampou-se o mesmo. Todo o conjunto contendo água, os copos e os filmes foram pesados e colocados em um dessecador contendo pentóxido de fósforo (P_2O_5). Na qual pode avaliar a capacidade de cada filme com a permeabilidade de água. A perda de massa do sistema foi acompanhada a cada hora, sendo feitas 12 medidas e após as primeiras 12 horas as medidas foram feitas com intervalo de 6 em 6 horas, por um período de 10 dias. A cada pesagem, a temperatura (T) do ambiente em que o ensaio foi realizado, foi anotada, pois a mesma é utilizada para determinar a pressão de vapor da água (ΔP_v) nos cálculos de permeabilidade. As pesagens foram realizadas em uma temperatura média de $24^\circ C$

Para a determinação da permeabilidade ao vapor de água (P_w), primeiramente calculou-se o coeficiente angular da curva ($\Delta m/\Delta t$) no gráfico que expressa a variação de massa de água (g) em função do tempo (h). Obtido isso, calculou-se o fluxo (J), Equação 8 que é determinado pela variação temporal da massa corrigida pela área do filme exposta. A partir da representação gráfica da variação de massa perdida (Δm) em função do tempo (Δt), obtêm-se um gráfico de correlação linear, onde o coeficiente angular desta curva é utilizado para se determinar o fluxo (J), utilizando a área da permeação (A) de acordo com a equação 8 (MORELLI & RUVOLLO FILHO, 2010).

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A} \quad \text{Equação (8)}$$

Onde:

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$ é o coeficiente angular do gráfico

A = área de permeação expressa em m²

J = fluxo expresso em g.m⁻².dia⁻¹

4.10 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os experimentos foram realizados em um Calorímetro Exploratório Diferencial, modelo DSC25, da TA *Instruments*. Foram utilizadas porta amostras padrão de alumínio com tampa, em que cerca de 3 mg da amostra foi aquecida de 0 a 330 °C para registro de uma primeira varredura. Após a primeira varredura, para saída de água, o equipamento foi resfriado rapidamente por um sistema de resfriamento RCS 120 até que o forno atingisse a temperatura de 0 °C, e submetido a novo aquecimento de 0 a 330 °C para registro de uma segunda varredura. As amostras foram analisadas na taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio em fluxo de 50 cm³ min⁻¹.

4.11 Análise termogravimétrica (TGA)

As Análises Termogravimétricas foram realizadas em um Analisador Térmico, modelo Discovery TGA55, da TA *Instruments*. Em cada ensaio, cerca de 6 mg dos filmes foram aquecidos em porta amostra de platina de 25 até 600 °C, na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio em fluxo de 60 cm³ min⁻¹.

4.12 Difração de Raio-X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro *Bruker D8 Discover*. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com ânodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para K α 1 operando em 40 kV e 40 mA,

configuração *BraggBrentano* θ - 2θ , detector unidimensional Lynxeye®, intervalo de 2θ de 4° a 50° , com passo de $0,01^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida.

Os difratogramas foram separados em um halo representando a contribuição da região amorfa e picos representando as regiões cristalinas do polímero. As deconvoluções foram realizadas através do ajuste não linear utilizando a função Pseudo-Voigt, no programa *Origin Pro 8.6*.

4.13 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Refletância total atenuada (ATR)

Os espectros das amostras foram coletados pela técnica de reflexão total atenuada (ATR) no espectrômetro de absorção no infravermelho *Bruker Vertex 70*, com o acessório *PLATINUM ATR UNIT A 225*. As amostras foram colocadas sobre uma célula de diamante (2 x 2 mm), operando no modo de reflexão simples com um ângulo de interação de 45° . Os espectros foram adquiridos na faixa espectral de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 4 cm^{-1} , sendo cada espectro o resultado da média de 64 medidas.

Por meio do uso do *software* de análise de dados *Opus da Bruker*, foram subtraídos os sinais de dióxido de carbono e vapor d'água presentes na atmosfera.

4.14 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas por MEV foram realizadas em microscópio LEO modelo 940 marca Zeiss. As amostras fixadas em porta amostras e revestidas com uma fina camada de ouro, e em seguida analisadas com uma tensão de aceleração de 5 kV.

4.15 Cor

A cor dos filmes foi determinada, com leitura direta, usando colorímetro de bancada (*Hunter Associates Laboratory Inc*, modelo *Colorqueste XE*). Nessa metodologia, segundo Pehlivan et al., 2005 envolve a determinação de parâmetros de cor CIE L^* a^* b^* , onde L^* mede a luminosidade de materiais variando de 0 (preto) a 100 (branco); a^* varia do verde (-) ao vermelho (+); e o b^* do azul (-) ao amarelo (+). A cor foi determinada pela média de 15 leituras, em cada ponto diferente, para cada filme de triacetato de celulose.

4.16 Opacidade

A opacidade aparente dos filmes foi determinada em espectrofotômetro UV/Visível Bel V-M5 Visível Modelo Econômico Bel V-M5 Visível Modelo Econômico. Para uma visão geral do comportamento dos filmes, os mesmos foram submetidos a uma varredura nos comprimentos de onda entre 200 nm (região UV) e 700 nm (região visível). Os filmes foram cortados em um retângulo (4 cm × 1 cm), alojados diretamente na cubeta de quartzo de teste do equipamento e uma cubeta vazia foi utilizada como referência e branco. Nessas condições foi medida, a absorvância em 600 nm. Os resultados foram apresentados como a razão entre a absorvância e a espessura do filme, ($Abs_{600nm} \cdot mm^{-1}$) de acordo com ASTM D1746 (ASTM, 2003), sendo avaliados de acordo com a quantidade de luz que os filmes foram capazes de absorver.

4.17 Ensaio de Tração

Os testes de tração nos filmes de triacetato de celulose foram realizados em uma máquina universal de ensaios (Instron, modelo 3367, Grove City) com controle pneumático de tração e com capacidade de 30 kN ou 6750 Lbs, de acordo com a norma ASTM-D882-10 (2010). Foram preparadas tiras de amostras com largura de 20 mm, comprimento de 120 mm e espessura entre 42 e 55 μm . As amostras foram acondicionadas em envelopes de papel e climatizadas entre 50 e 55% de umidade relativa e temperatura de 23 a 25 °C por 48 horas, seguindo a norma. O equipamento foi ajustado com espaço entre ganchos de 100 mm. As amostras foram tracionadas com velocidade de 12 mm.min⁻¹ e carga de 500 N. Analisaram-se tensão na ruptura (TR), a alongação ou extensão máxima (ϵ) e o módulo de elasticidade ou módulo de *Young* (MY). As propriedades mecânicas foram determinadas com 12 repetições.

A tensão máxima na ruptura é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura. A alongação na ruptura (ϵ) é a forma como o material pode se deformar até a ruptura. O módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de *Young* (MY), é um indicador da rigidez do filme. Quanto maior o módulo, menor a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão (CALLISTER 2007).

4.18 Ensaio de Perfuração

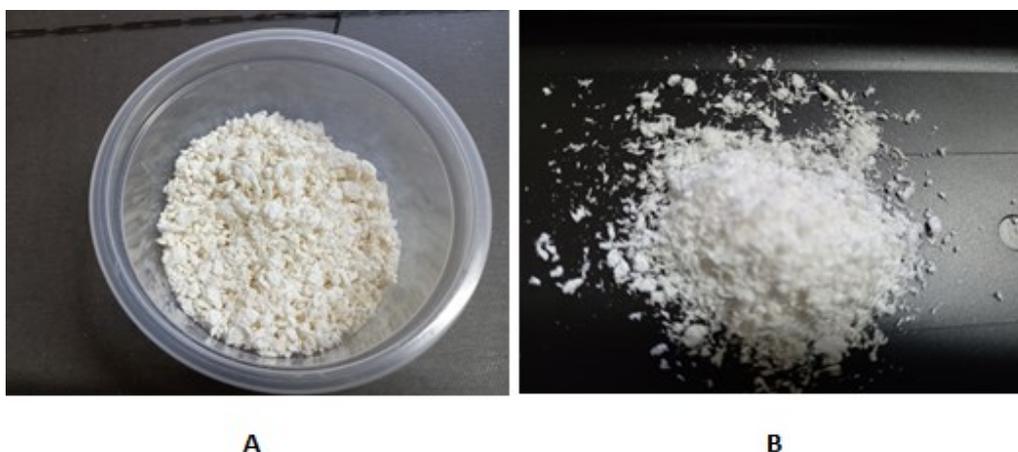
A análise de resistência à perfuração foi realizada em Texturômetro (*Texture Analyser*, TA-XT Plus). Foram preparadas amostras com largura de 30 mm, comprimento 30 mm e espessura entre 42 e 55 μm , elas foram acondicionadas em envelopes de papel e climatizadas a 50 ± 5 % de umidade relativa e em temperatura de 23 ± 2 °C, por 48h. O equipamento foi ajustado com velocidade de pré-testes e pós-testes de 1 mm.s^{-1} . A sonda utilizada para perfuração tinha ponta esférica de 5 mm. A altura máxima das amostras para calibração foi de aproximadamente 0,05mm. Realizou-se 12 repetições para cada amostra. Determinou-se a força na perfuração (F) e o deslocamento do probe (mm) de acordo com Vicentini (2003).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento da extração da palha de milho e do TAC

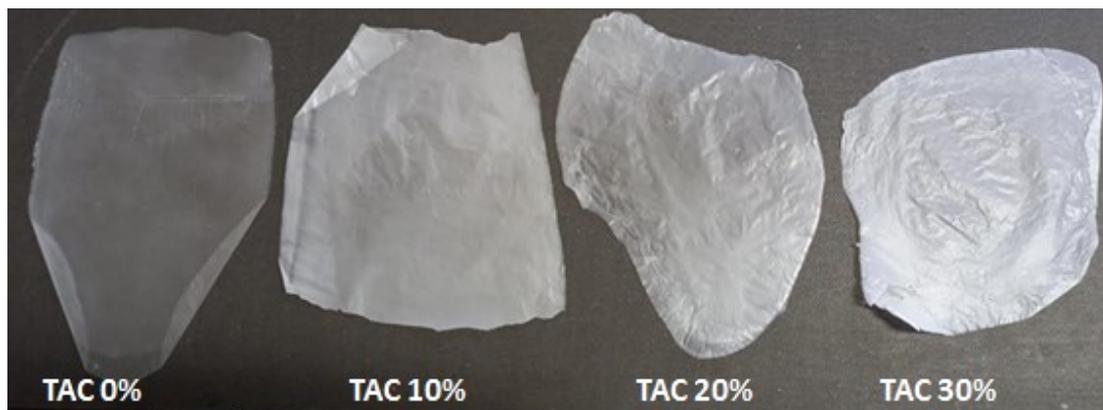
O rendimento de extração da celulose da palha de milho, foi calculado usando os valores das substâncias (reagentes e produtos) para uma reação e o valor encontrado foi de aproximadamente 25 %, ficando dentro da faixa citada por Aguiar (2010) apresentado na Tabela 1 (página 20), a produção de triacetato de celulose ficou com rendimento de $32,00 \pm 12,2$ %. A foto da celulose obtida e do TAC são apresentados na Figura 9 abaixo.

Figura 9 - Representação fotográfica da palha deslignificada (A) e do Triacetato de celulose (B)



Todos os filmes de TAC sem e com glicerol se mostraram contínuos, sem fraturas ou rupturas após a secagem. O aspecto visual dos filmes mudou ao incorporar o plastificante, o filme TAC 0 % ficou com aspecto visual transparente e em contrapartida, os demais filmes apresentaram aspecto opaco esbranquiçado, mas ambos com um bom visual uniforme, conforme apresentado na figura 10.

Figura 10 - Aspecto visual dos filmes de TAC com diferentes concentrações de glicerol

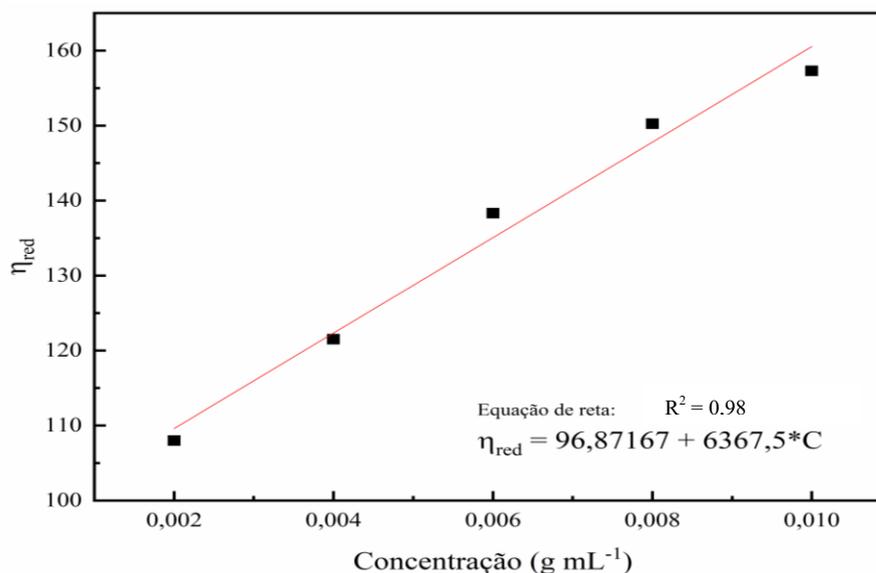


Fonte: o autor

5.2 Determinação da massa molecular viscosimétrica do acetato de celulose

Os valores das concentrações das soluções poliméricas se encontram na Figura 11.

Figura 11 - Gráfico da η_{red} em função da concentração da solução de TAC



Pela Equação 5 e o gráfico da Figura 11, observa-se que a $[\eta]$ é o coeficiente linear da reta e, portanto, a $[\eta]$ é igual a $96,87167 \text{ mL g}^{-1}$.

Aplicando a Equação 2, foi possível determinar que a massa molecular média viscosimétrica do TAC produzido neste trabalho é de $127.175,00 \text{ g mol}^{-1}$. As constantes do sistema solvente utilizado foram, $K = 24,7 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$ e $a = 0,704$ (MARK, 1999).

Segundo Souza (2009), o uso de uma fonte de celulose com uma massa molar moderada e alta é desejável na produção de novos materiais, isso garante a eles boas características no produto final, sendo que uma celulose de baixa massa molar pode levar a má formação de filmes e membranas. Assim, a massa molecular viscosimétrica obtida para o TAC é comparada com a de outros TACs disponíveis na literatura na Tabela 5.

Tabela 5 - Massa molecular viscosimétrica média obtida por viscosimetria capilar

Amostra	Massa molecular viscosimétrica (g mol^{-1})	Referência
TAC – caroço de manga	82262	Marincek (2017)
TAC – Bagaço cana	39.000	Ribeiro (2012)
TAC – palha de milho	127.175,00	Este trabalho

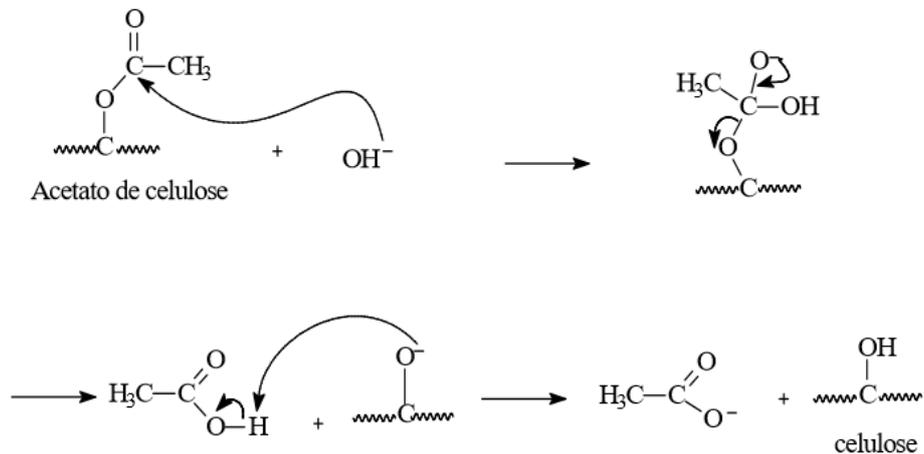
TAC = triacetato de celulose

O valor encontrado para a amostra de TAC proveniente da celulose da palha de milho foi maior que os valores obtidos de acetato de celulose extraídos do jornal, caroço de manga e do TAC obtido do caroço de manga, apresentados na Tabela 5. Para a produção de materiais acetilados é importante usar um procedimento que não diminua muito a M_v , pois a aplicação de acetatos de celulose para produção de materiais que exijam resistência mecânica, depende desta característica (VIDAL & GÓMEZ, 2010).

5.3 Grau de substituição

Na reação de saponificação o grupo éster acetato de celulose interage fortemente com uma base forte e ocorre uma substituição nucleofílica em duas etapas (SN_2), sendo a primeira de adição da hidroxila devido à diferença de eletronegatividade no grupo carbonila, tornando a geometria tetraédrica. A segunda etapa é a eliminação com a saída de ácido acético. Como pode ser visto na Figura 12, o grupo rico em elétrons ataca um próton do ácido acético para se tornar estável como celulose em meio ao íon acetato (RIBEIRO, 2012).

Figura 12 - Reação de saponificação do acetato de celulose



Fonte: (Meireles, 2011)

Foi estimado o valor de (GS) segundo Rodrigues Filho et al. (2008) usando a equação 6 e 7. O valor médio encontrado para o GS foi de $2,77 \pm 0,09$ com uma média % GA de $42,79 \pm 0,91$, Cruz et al. (2011) encontraram o valor de GS de triacetato, obtido do caroço de manga no valor de 2,87 e Ribeiro et al. (2014) elaborando TAC do resíduo da palha de milho, obteve TAC com GS de 2,78. O valor de 2,76 caracteriza o TAC, se comparado com a literatura encontramos para o TAC de caroço de manga 2,65 por (MEIRELES et al., 2010).

5.4 Espessura, gramatura e taxa de transmissão de vapor de água

Na Tabela 6 estão apresentados os dados de Taxa de Transmissão de vapor de água (TTVA) e Pressão de vapor de água (PVA) para os filmes de triacetato de celulose com e sem glicerol.

Tabela 6 - TTVA, TTVAE e PVA de vapor de água através dos filmes

%Glic.	L ₁ (μm)	L ₂ (μm)	TTVA _{médio} (g s ⁻¹ cm ⁻²)	TTVAE (g dia ⁻¹ m ⁻² μm)	TTVA _{normalizado} (g s ⁻¹ cm ⁻¹)	PVA _{médio} (g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)
0	75,8±2,6	78,3±3,8	4,86±0,27a ×10 ⁻⁷	32360±1502c	3,74×10 ⁻⁹	1,19±0,54c ×10 ⁻¹⁰
10	58,6±4,8	59,3±5,4	6,11±0,47b ×10 ⁻⁷	31175±3266c	3,60×10 ⁻⁹	1,15±0,12c ×10 ⁻¹⁰
20	50,2±4,0	53,6±8,4	4,90±0,10a ×10 ⁻⁷	21963±1957a	2,54×10 ⁻⁹	8,09±0,72a ×10 ⁻¹¹
30	62,4±4,5	53,8±4,8	5,51±0,23ab ×10 ⁻⁷	26383±6611b	3,20 ×10 ⁻⁹	1,02±0,14b ×10 ⁻¹⁰
TAC ²	23		1,16 ×10 ⁻⁶	--	2,66 ×10 ⁻⁹	--
CA24 ¹	24		1,42 ×10 ⁻⁶	--	3,40 ×10 ⁻⁹	--
(Jornal)						
Osmonix ¹	168		1,19 ×10 ⁻⁶	--	2,00 ×10 ⁻⁸	--
TAC 20 ³	20		--	--	3,60 ×10 ⁻⁹	--
TAC 30 ³	30		--	--	4,65 ×10 ⁻⁹	--
TAC 40 ³	40		--	--	4,84 ×10 ⁻⁹	--
TAC 50 ³	50		--	--	4,46 ×10 ⁻⁹	--
TAC(bag) ⁴ 3% sim	10,16		--	--	--	2,66 ×10 ⁻¹¹
TAC(bag) ⁴ 6,5% sim	20,82		--	--	--	4,45 ×10 ⁻¹¹
TAC(bag) ⁴ 10% sim	36,75		--	--	--	8,03 ×10 ⁻¹¹
TAC(bag) ⁴ 3% assim	18,80		--	--	--	5,62 ×10 ⁻¹¹
TAC(bag) ⁴ 6,5% assim	26,16		--	--	--	6,92 ×10 ⁻¹¹
TAC(bag) ⁴ 10% assim	34,04		--	--	--	7,37 ×10 ⁻¹¹

Médias nas colunas seguidas pelas mesmas letras, não fazem diferença uma das outras pelo teste Tukey em nível de 5% de significância. TTVAE = TTVA x L

TAC – triacetato de celulose

Bag – bagaço de cana de açúcar

Sim – simétrica (poucos poros)

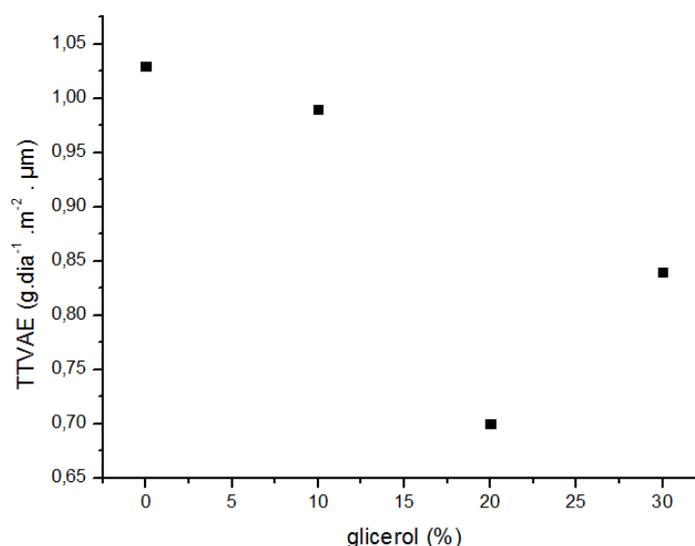
Assim – assimétrica (porosa)

3, 6,5 e 10 % é a massa de TAC utilizada em relação ao volume de solvente.

¹Rodrigues et al., (2008); ²Sprockel et al., (1990); ³Rodrigues et al., (2000); ⁴Ribeiro et al., (2006).

Na Figura 13 estão representados os valores de TTVAE (Taxa de Transporte de Vapor d'Água Específica) em função do teor de glicerol.

Figura 13 - TTVAE em função da porcentagem de glicerol



O controle da espessura dos filmes biodegradáveis é de grande dificuldade, sobretudo nos processos de produção do tipo *casting*. O efeito de possíveis variações das propriedades, como consequência da variação da espessura dos filmes, nem sempre é considerado, mas é fundamental (SOBRAL, 2000). Yoshida et al., (2005) relataram a influência da espessura nas propriedades de barreira de filmes biodegradáveis.

Na Figura 13 é possível observar que os valores de PVA e os das TTVAE (TTVA normalizadas pelas espessuras) diminuem com o aumento da concentração de glicerol ocorrendo um ponto de mínimo na concentração de 20 % de glicerol.

A existência de um ponto de mínimo em curvas de transporte de vapor d'água em função da concentração de plastificante foi observada por Lachman et al. (1964), quando estudaram o efeito de vários plastificantes no transporte do vapor d'água através de membranas de ftalato de acetato de celulose. Resultados semelhantes foram encontrados por Kirkpatrick (1940) para uma série de plastificantes com o acetato de celulose. Os autores

explicam que a queda na taxa de transporte ocorre porque se o plastificante é considerado parte integral do filme distribuído dentro dos interstícios do polímero e se a permeação do vapor d'água através do filme ocorre primariamente pela passagem através dos interstícios, então espera-se que a taxa de permeação decresça uma vez que esses espaços estão preenchidos com o plastificante.

Tais resultados da literatura corroboram o comportamento observado na Figura 13. O fato da TTVAE voltar a crescer a partir da concentração de 20 % de glicerol deve ser atribuído à estrutura mais porosa obtida com o teor de 30 % de glicerol, como mostrado na Figura 23, confirmando também os resultados obtidos pela técnica de Raios-X, apresentados na Figura 21..

O valor da $TTVA_{\text{normalizado}}$ para o filme de 20 % de glicerol obtido neste trabalho é basicamente o mesmo que aquele obtido por Sprockel et al. (1990) para filme de triacetato de celulose puro ($2,66 \times 10^{-9} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para CA435-75S) e apresenta resultado menor quando comparado aos valores de outros filmes de triacetato de celulose produzidos por Rodrigues Filho et al. (2000) a partir do bagaço de cana de açúcar e a partir da celulose recuperada de jornais e até do que de uma membrana comercial empregada em nanofiltração (SG da Osmonix®) estudo de Rodrigues Filho et al. (2008), indicando uma maior resistência à transferência de vapor de água. Mesmo os outros filmes produzidos neste trabalho, também apresentaram valores menores ou bem próximos dos filmes produzidos por Rodrigues Filho et al. (2000). Neste sentido é importante ressaltar que o uso do plastificante altera as propriedades de barreiras de permeabilidade ao vapor de água nos filmes. Para certas concentrações de plastificante, ocorre a diminuição da propriedade de barreira quando comparada a filmes de TAC sem plastificante.

O filme TAC 20 % apresentou valor próximo ao de um filme simétrico (ausente ou praticamente sem poros) produzido em proporções mássicas semelhantes ao trabalho de Ribeiro et al. (2016), quando comparado os valores de PVA de filmes de triacetato de celulose produzidos a partir do bagaço de cana de açúcar. Ressaltando que a adição de 20 % de glicerol pode resultar em melhora de maleabilidade dos filmes sem prejuízo à sua capacidade de PVA

Na literatura Gonçalves et al. (2019) e Gonçalves et al. (2020) estudaram alguns trabalhos produzidos investigando-se a TTVA utilizando-se acetato de celulose e glicerol, mas não foi possível fazer a comparação entre os dados da Tabela 5 com os resultados da literatura, uma vez que os autores utilizaram monoacetato e não o triacetato de celulose.

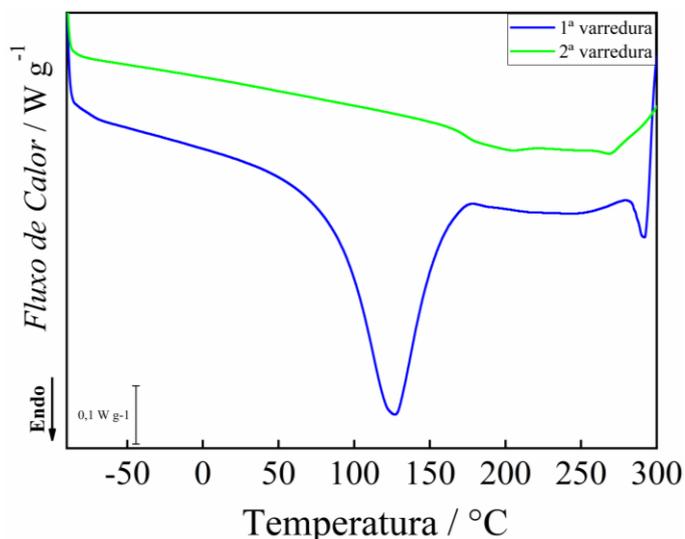
Tedeschi et al. (2018) realizaram um estudo de modificação de filmes de acetato de celulose (diacetato de celulose) com ácido oleico para avaliar o efeito desta modificação nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes produzidos. Embora os filmes produzidos por Tedeschi et al. (2018) sejam com o diacetato de celulose (DAC), o efeito da funcionalização com o ácido oleico diminuiu a taxa transmissão de vapor de água em 76% em comparação com os filmes puros, sendo obtido um valor de $1,5 \times 10^{-5}$ g (m dia Pa)⁻¹.

Assim, os filmes de 0 % e 10 % de glicerol têm valores de PVA praticamente iguais àqueles obtidos por Tedeschi et al. (2018), enquanto os filmes com 20 % de glicerol apresentaram propriedades de barreira maiores com PVA $8,09 \times 10^{-11}$ g (m s Pa)⁻¹. Segundo Barbosa et al. (2011), material muito permeável ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados, por exemplo.

5.5 Análise de Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)

Para as caracterizações por DSC dos materiais produzidos, primeiramente foi estudado o perfil térmico do TAC produzido a partir da celulose extraída da palha de milho (Figura 14). Para tanto, foram realizadas uma primeira varredura para avaliação dos eventos térmicos e eliminação do histórico térmico, e uma segunda varredura para determinação da temperatura de transição vítrea (Tg).

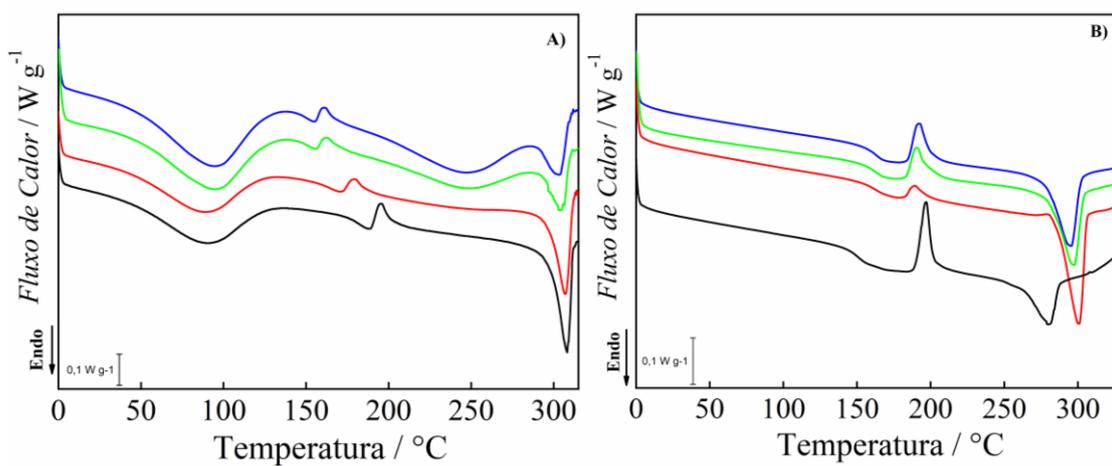
Figura 14 - Curvas DSC do TAC produzido a partir da celulose extraída da palha de milho para primeira (—); e segunda (—) varreduras. Taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de N_2 a $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$



Quando se observa a curva de primeira varredura da Figura 14, nota-se um evento endotérmico entre 100 e 150 °C que pode estar associado à dessorção da água pelo material polimérico, que é capaz de absorver certa quantidade de água a depender do grau de substituição obtido (CRUZ et al., 2011; MACHADO et al., 2017). Em seguida, têm-se um evento endotérmico em 293 °C que corresponde à fusão do polímero TAC (CRUZ et al., 2011; RIBEIRO, 2012; ALVES, 2015). Na segunda varredura apresentada na Figura 14, obtêm-se o valor de Tg igual a 173 °C para o TAC produzido neste trabalho.

Uma vez caracterizado o TAC utilizado na produção dos filmes, na Figura 15 estão apresentadas as curvas DSC para os filmes de TAC sem e com a adição de glicerol nas proporções 10, 20 e 30 %.

Figura 15. Curvas DSC dos filmes de triacetato de celulose sem glicerol, (—) TAC 0 %; e com glicerol: (—) TAC 10 %; (—) TAC 20 %; (—) TAC 30 %, (A) para primeira e (B) segunda varredura. Taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de N_2 a $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$



Ao analisar-se a Figura 15A, nota-se que o perfil das curvas de DSC é semelhante ao do polímero TAC sem processamento. Porém, destaca-se a presença de dois eventos, um evento exotérmico acima de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um endotérmico acima de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, para todos os filmes de TAC e para os filmes TAC 20 e 30 %, respectivamente, que estavam ausentes no polímero sem processamento (Figura 14). Quanto ao citado evento exotérmico, este ocorre acima da T_g (melhor visualizada na Figura 15B) e é atribuído à cristalização do polímero durante a varredura de DSC (RIBEIRO, 2012; ALVES, 2015). Esta cristalização, também chamada de “*cold crystallization*”, aparece durante a varredura de DSC devido às condições em que o polímero foi processado na forma de filmes.

Durante este processamento, a velocidade de formação do filme a partir da solução polimérica é maior do que a requerida para a organização completa de toda região cristalina. Assim, quando os filmes são aquecidos a temperaturas que ultrapassam suas T_g , durante as análises em DSC, as cadeias poliméricas adquirem mobilidade suficiente para completar seu processo de cristalização (MENCZEL & PRIME, 2009).

Quanto ao evento endotérmico acima de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ que surge para os filmes TAC 20 e 30 %, este pode estar relacionado à dessorção de parte do glicerol que não estava completamente disperso na matriz polimérica. Este evento pode ser correlacionado ao primeiro evento de perda de massa identificado nas curvas TGA da Figura 16 que, mesmo com a diferença entre as técnicas e, portanto, nas temperaturas de início de cada evento, permite identificar o tipo de processo que está sendo responsável por eventos endotérmicos e/ou exotérmicos no DSC, a partir dos perfis e proximidade das temperaturas dos eventos.

A Tabela 7 apresenta as temperaturas dos principais eventos térmicos compilados a partir das Figuras 15A e 15 B.

Tabela 7 - Valores das entalpias de desorção de água ($\Delta_d H_{H_2O}$) e de fusão ($\Delta_f H$), das temperaturas de desorção de água (T_{dH_2O}), de fusão (T_f) e de transição vítrea (T_g) do TAC puro e dos filmes de TAC 0, 10, 20 e 30%, obtidos da primeira e segunda varreduras por DSC.

Amostra	Principais Eventos Térmicos				
	$\Delta_d H_{H_2O}$ (J g ⁻¹)	T_{dH_2O} (°C)	$\Delta_f H$ (J g ⁻¹)	T_f (°C)	T_g (°C)
TAC	114,28	126,40	17,076	293,17	173,21
TAC-0%	53,137	85,32	23,097	308,04	149,78
TAC-10%	51,047	84,85	19,682	307,35	160,91
TAC-20%	62,729	92,17	10,486	304,81	160,72
TAC-30%	71,877	91,65	10,968	304,14	160,74

A partir da Tabela 7 e das Figuras 14 e 15, nota-se que tanto a T_{dH_2O} quanto a $\Delta_d H_{H_2O}$ são maiores para o polímero TAC do que na forma de filmes, indicando que somente a formação das estruturas do filme de TAC já é capaz de diminuir a afinidade do material por água. Isto pode ocorrer devido aos filmes formarem uma estrutura mais densa e compacta, que restringe o acesso da água às regiões da cadeia polimérica que ainda possuam hidroxilas disponíveis, ou seja, que não foram substituídas por grupos acetato durante a reação de acetilação. Quanto aos filmes TAC com glicerol, torna-se perceptível um ligeiro aumento na $\Delta_d H_{H_2O}$ para os filmes com 20 e 30 % de glicerol. Este pode estar relacionado à presença de maiores quantidades de glicerol, que tem maior afinidade pela água do que a matriz polimérica.

Outro comportamento interessante que aparece quando se compara o polímero TAC antes e após o processamento na forma de filmes é no evento térmico relacionado à sua fusão. Tanto a $\Delta_f H$ quanto a T_f aumentam para o filme TAC 0 % quando comparado ao TAC, podendo estar relacionado à uma ordenação maior das cadeias poliméricas obtidas durante o processo de formação do filme. Porém, quando da adição de glicerol, ocorre uma sensível diminuição nos valores das $\Delta_f H$, indicando que a adição do glicerol modifica a ordenação das cadeias poliméricas durante a formação dos filmes até uma porcentagem de 20 % de glicerol. Este comportamento é semelhante ao observado na Figura 21 que apresenta as larguras à meia

altura para o pico em $2\theta = 17^\circ$, e que é atribuído a uma redução da cristalinidade ou à diminuição no tamanho dos cristalitos ou, ainda, à uma redução da perfeição dos cristalitos (CERQUEIRA et al., 2007). Para o TAC 30 %, o valor de $\Delta_f H$ não apresenta diferença significativa do valor obtido para TAC 20 % e sugere que a partir adição de 20 % de glicerol este pode não estar mais completamente disperso na matriz polimérica e, por isso, este excesso de glicerol se torna evidente no evento endotérmico acima de 200 °C para estes dois filmes (Figura 15A).

Em relação às temperaturas de transição vítreas (T_g), estas possuem valores menores para polímeros que possuam cadeias com maior mobilidade e maiores valores para cadeias poliméricas com restrições do movimento de rotação dos seus segmentos, sendo assim, também uma medida das interações intermoleculares estabelecidas entre as cadeias poliméricas (MENCZEL & PRIME, 2009). Assim, quando se compara os valores das T_g do TAC sem processamento na forma de filme e dos filmes TAC 10, 20 e 30 %, observa-se que o glicerol tem mesmo um efeito plastificante, diminuindo a interação entre as cadeias poliméricas e aumentando sua mobilidade, não dependendo da concentração de glicerol adicionada, desde que esta seja maior que 10%, pelos resultados avaliados (SPERLING, 2006).

5.6 Análise Termogravimétrica (TGA) e DTG

Nas Figura 16 a 20 mostram as curvas de TGA e DTG para os filmes de TAC com ou sem adição de glicerol.

Figura 16 - Curvas termogravimétricas para filmes de TAC com concentrações 0, 10, 20 e 30 % de glicerol

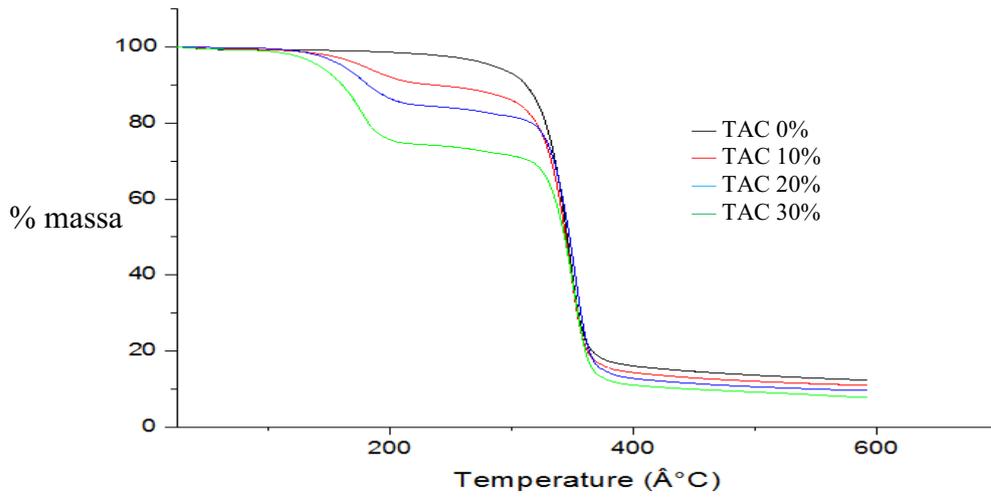


Figura 17 - Curvas termogravimétricas TAC 0 % e DTG TAC 0 %

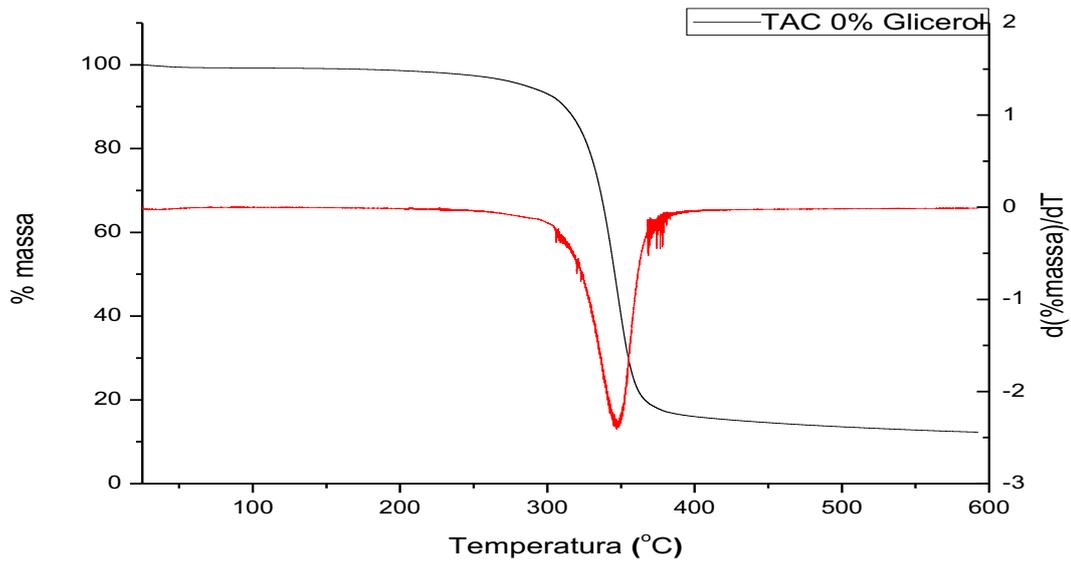


Figura 18 - Curvas termogravimétricas TAC 10 % e DTG TAC 10 %

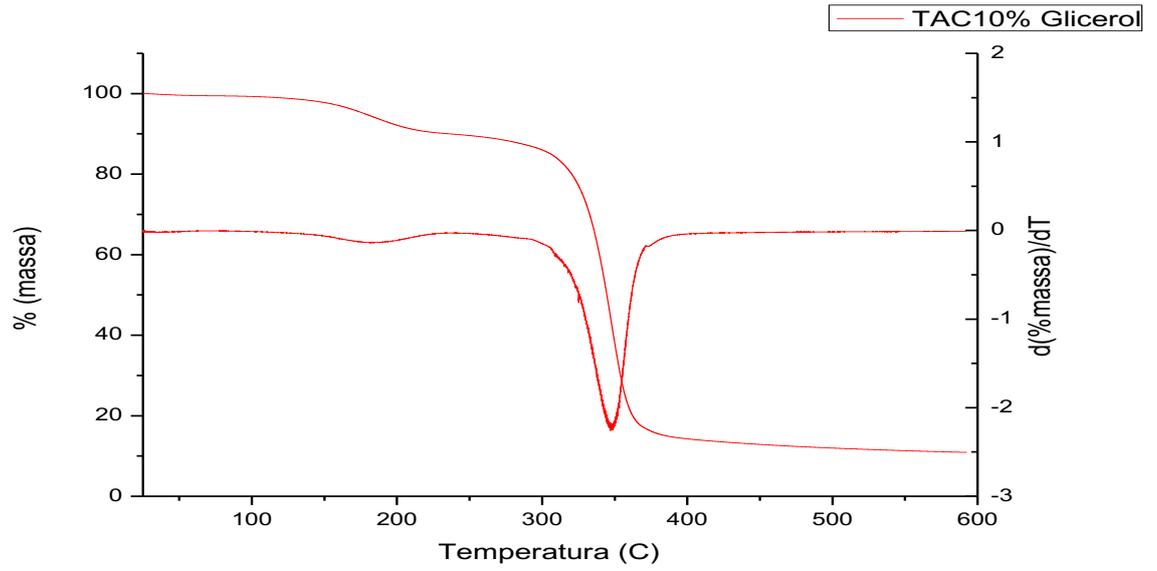


Figura 19 - Curvas termogravimétricas TAC 20 % e DTG TAC 20 %

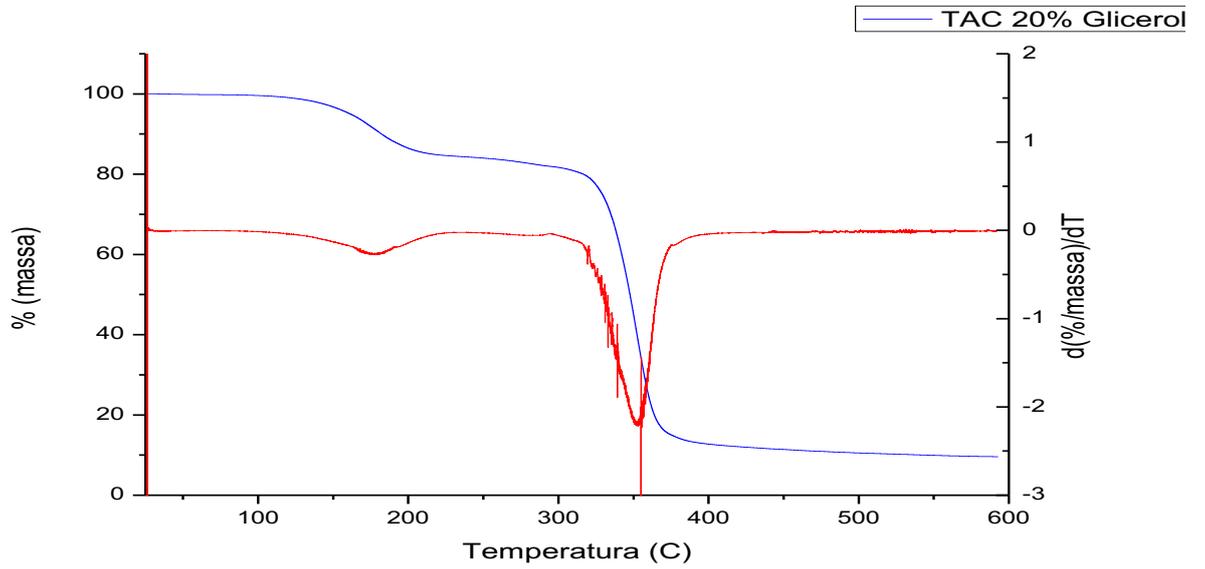
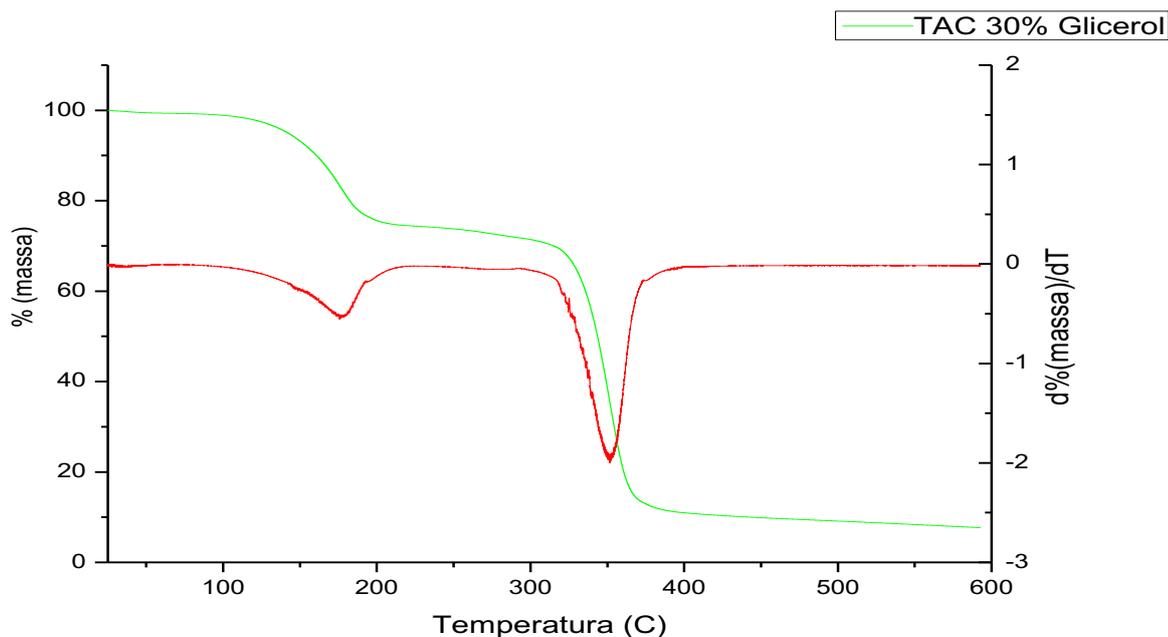


Figura 20 - Curvas termogravimétrica TAC 30 % e DTG 30 %



Na Tabela 8 são apresentados os resultados de Temperatura Inicial Extrapolada ao Evento Térmico (T_{onset}) e a Temperatura Final Extrapolada do Evento Térmico (T_{endset}).

Tabela 8 - Temperatura T_{onset} e T_{endset} ($^{\circ}\text{C}$), suas respectivas porcentagens de perdas de massa (PM%) e temperaturas de degradação na taxa máxima de perda de massa ($T_{m\acute{a}x}$ $^{\circ}\text{C}$) associadas aos principais eventos térmicos apresentados nas curvas TGA/DTG para os filmes de TAC com e sem adição de glicerol

Amostras	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	PM-I* (%)	T_{endset} ($^{\circ}\text{C}$)	PM-II** (%)	$T_{m\acute{a}x}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$m_{residual}$ (%)
TAC 0 %	325,92	86,95	359,4	0,00	347,24	12,29
TAC10 %	327,87	79,07	360,0	9,51	347,05	10,90
TAC20 %	334,05	70,52	364,1	15,45	351,82	9,60
TAC30 %	333,80	64,22	364,4	24,99	351,46	7,68

* PM-I relaciona-se ao evento de decomposição térmica principal;

* PM-II relaciona-se ao primeiro evento de perda de massa.

A partir dos resultados obtidos nas Figuras 16 a 20 e apresentados na Tabela 8, nota-se que a adição do glicerol não conferiu mudanças significativas nas T_{onset} e T_{endset} do evento principal associado à decomposição das cadeias celulósicas do TAC, ou seja, não afetou a estabilidade térmica do polímero. Essa hipótese é reafirmada pelos valores de $T_{m\acute{a}x}$

(temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa) que também se mantém com valores próximos para todos os filmes produzidos.

É importante destacar a presença de um primeiro evento, nas Figuras 17 a 20, com $T_{máx}$ de 182,03 °C, 178,66 °C e 177,27 °C para os filmes TAC 10 %, TAC 20 % e TAC 30 % que, por suas temperaturas próximas e % de perda de massa (vistas na Figura 5A entre 150 e 200°C) próximas às quantidades de glicerol adicionadas a cada filme, pode estar relacionado à decomposição térmica do glicerol.

5.7 Difração de Raio X

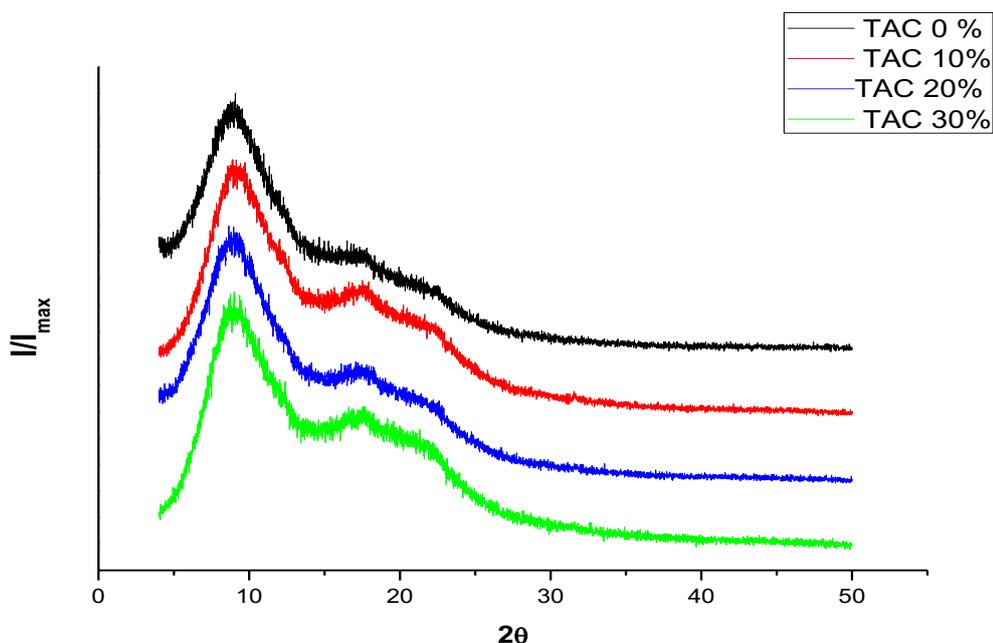
As quatro amostras foram normalizadas em relação ao valor de intensidade máxima. Pelo padrão dos difratogramas de Raio X (Figura 21), as amostras apresentam o mesmo nível de ordenamento. A análise revelou que os materiais apresentaram baixa cristalinidade indicando pouca ordenação e um padrão amorfo.

Na Figura 21 mostra os difratogramas de raio X para as membranas produzidas nas diferentes concentrações de glicerol. As quatro membranas apresentam picos centrados em $2\Theta = 8,90^\circ$, que é conhecido como halo de *Low Van der Waals*, e está presente em todos os difratogramas de polímeros e corresponde ao empacotamento dos átomos de carbono devido às forças de *Van der Waals* (WU et al., 2008). Este padrão de difração corresponde à estrutura de materiais acetilados (ABOU et al., 1984).

Os materiais com baixa cristalinidade apresentaram pouca distinção entre as diferentes tratamentos e pequenos halos na região de $2\Theta = 17,19^\circ$. De acordo com

Daud & Djuned (2015), a região indica possíveis distúrbios causados pela acetilação e celulose. A presença do acetil pode causar perturbações nas cadeias de celulose e consequente ruptura da sua estrutura. A presença de glicerol provocou um ligeiro aumento na cristalinidade relativa, sendo os valores mais altos para os filmes de TAC 30 %. Gonçalves et al. (2019) estudando incorporação de glicerol em filmes de acetato obtidos da palha do milho, também encontrou valores ligeiramente mais altos, na cristalinidade relativa, para filmes com concentrações de 30 e 50 % de glicerol.

Figura 21 - Difratomogramas das amostras de TAC com diferentes concentrações de glicerol 0, 10, 20 e 30 %

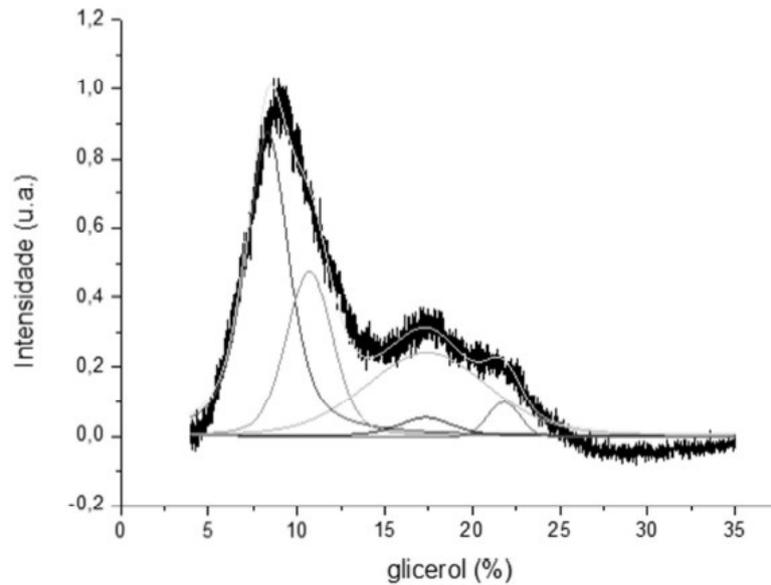


Pode-se notar que todas as amostras apresentam basicamente o mesmo padrão de difração correspondendo a materiais com baixa cristalinidade. Destacando-se como principais sinais o Halo *Low* Van der Waals, que corresponde a um paralelismo das cadeias do triacetato de celulose, com máximo localizado em aproximadamente $2\theta = 8^\circ$, o Halo de Van der Waals, halo amorfo, com máximo localizado em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$ e o pico cristalino localizado em aproximadamente $2\theta = 17^\circ$.

Para interpretar melhor os resultados foram feitas deconvoluções utilizando-se funções PseudoVoigt.

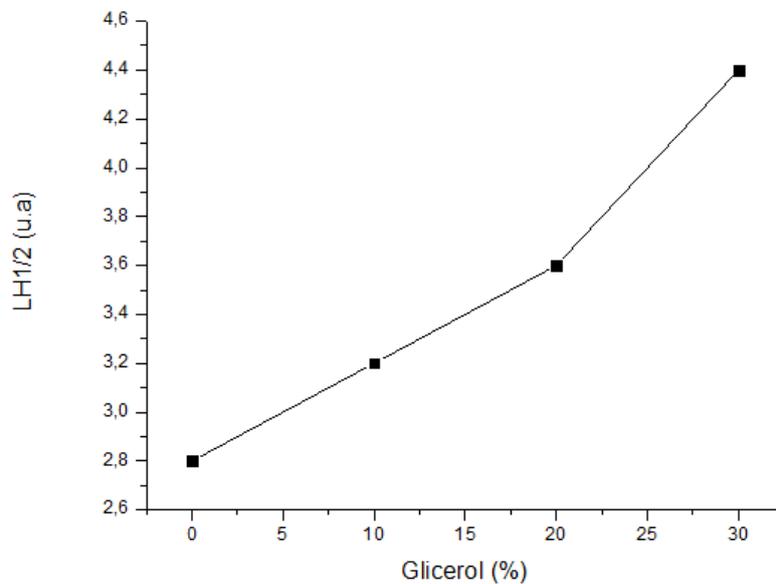
A Figura 22 mostra uma deconvolução típica para o filme de triacetato de celulose com 20 % de glicerol.

Figura 22 - Deconvolução típica para o filme de triacetato de celulose com 20 % de glicerol



A Figura 23 apresenta a mudança da largura à meia altura (LH1/2) para o pico localizado em $2\Theta = 17^\circ$ no DRX em função da porcentagem de glicerol, após a deconvolução.

Figura 23 - Largura à meia altura para o pico em $2\Theta = 17^\circ$



O comportamento observado na Figura 23 pode estar relacionado a uma redução da cristalinidade ou à diminuição no tamanho dos cristalitos ou à uma redução da perfeição dos cristalitos (CERQUEIRA et al., 2007). De acordo com Puleo et al. (1989) quando os grupos

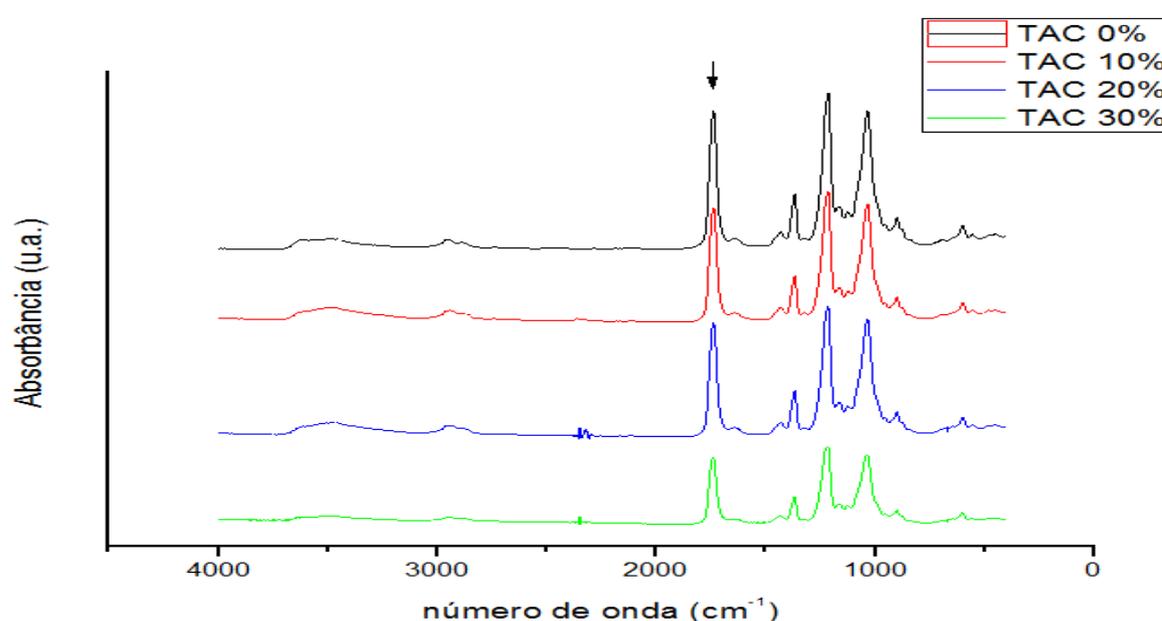
hidroxilas da celulose são trocados por grupos volumosos como o acetato ocorre uma diminuição no número de ligações de hidrogênio intermoleculares o que provoca a abertura da estrutura da cadeia polimérica. É nesses espaços vazios que as moléculas de glicerol irão se alojar interagindo preferencialmente com as poucas hidroxilas livres da matriz. A entrada do glicerol nesses espaços vazios possivelmente alarga ainda mais os mesmos conferindo um padrão mais amorfo para o polímero.

Por outro lado, o glicerol não interage com os grupos acetatos, já que o arranjo desses grupos é o responsável pelo surgimento do Halo *Low* Van der Waals, localizado em $2\theta = 8^\circ$, e esse arranjo basicamente não sofre alterações significativas, com o aumento da concentração de glicerol, de acordo com a sua localização e o seu formato nos difratogramas de Raios-X, como mostrou a Figura 21.

5.8 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Refletância total atenuada - FTIR – ATR

Na figura 24 estão representados os gráficos da espectroscopia na região do Infravermelho por Refletância total atenuada.

Figura 24 - Gráficos da espectroscopia na região do infravermelho por refletância total atenuada



De acordo com os espectros de FTIR apresentados na Figura 24, todas as amostras de celulose foram convertidas em TAC, uma vez que apresenta todos os espectros apresenta uma banda a 1750 cm^{-1} , a banda de estiramento do grupo carbonila (C=O) do grupo éster, a qual não ocorre na celulose não substituída (VIEIRA et al., 2007).

Os espectros apresentados na Figura 24 nos que as amostra de TAC manteve seus grupos funcionais. Todas as amostras apresentam um padrão característico com grupos na faixa de 3500 cm^{-1} , atribuído aos grupos OH. As principais bandas que caracterizam a acetilação da celulose da palha de milho e o grau de substituição do derivado são: a presença do conjunto de bandas de baixa intensidade na região de 3700 a 3100 cm^{-1} , atribuídas aos grupos hidroxilas. Temos ainda, grupos na faixa de 2953 cm^{-1} , estiramento do $-\text{CH}_3$ e 1235 cm^{-1} referente ao estiramento C-O.

O TAC produzido a partir da celulose extraída da palha de milho possui um GS de 2,77, valor característico de um triacetato de celulose, fato verificado através do perfil do espectro na região do infravermelho apresentado na Figura 24.

As ligações de hidrogênio entre os grupos O-H do TAC e o glicerol podem ocorrer, uma vez que um grupo OH do plastificante está disponível para possíveis interações. No entanto, o glicerol tem mais de dois grupos OH que não estarão disponíveis para interações. Por outro lado, a banda proeminente OH pode também estar relacionada com a maior quantidade OH presente no filme, resultante da adição de glicerol (MELO et al., 2018; GONÇALVES et al., 2019).

5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 25 apresenta os resultados de MEV das amostras utilizadas 0 % glicerol (a, b, c); 10 % glicerol (d, e, f); 20 % glicerol (g, h, i) e 30 % glicerol (j, k, l). De um modo geral as morfologias dos filmes são semelhantes àquelas obtidas por Melo et al. (2018), Gonçalves et al. (2019) e Gonçalves et al. (2020) ainda que tais autores citados não utilizaram o triacetato de celulose. No entanto, nota-se no nosso caso a presença de poros já nos filmes produzidos sem a adição de glicerol.

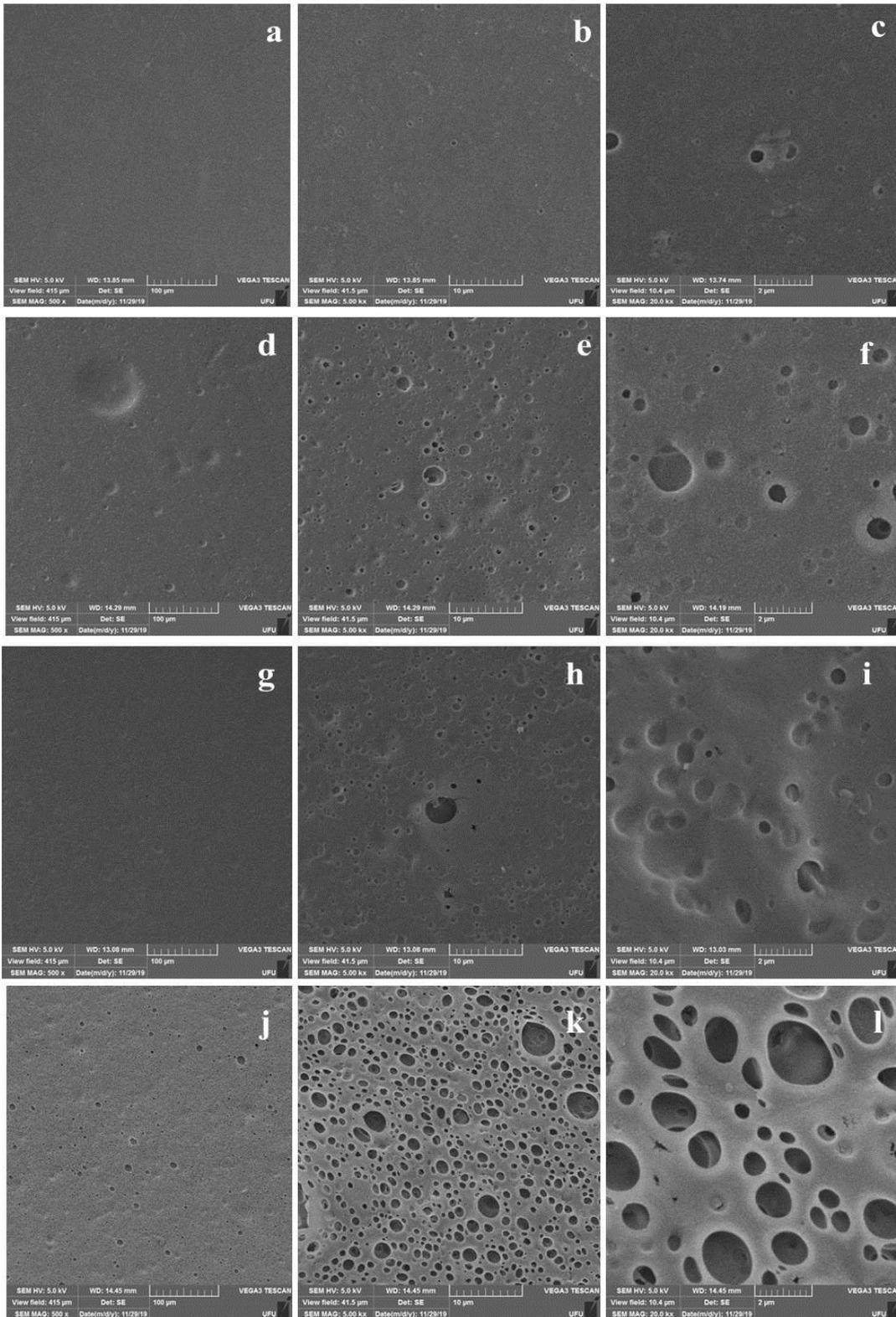
Os filmes sem glicerol (a, b, c) apresentam fundamentalmente uma superfície homogênea com a presença de poros.

Os filmes com 10 % de glicerol apresentam-se fundamentalmente homogêneos com a presença de nódulos que podem ser de glicerol (d – 10 % glicerol – 500 x). Com o aumento

da magnitude (e – 10 % glicerol – 5,00 Kx; e f – 10 % glicerol – 20 Kx) além dos nódulos observam-se um aumento na quantidade de poros, a partir da adição do glicerol, nas imagens de superfície com 10 e 30% . Isso pode estar relacionado com o comportamento plastificante nos filmes, pois estudos na literatura indicam que a adição do glicerol promove o aumento da permeabilidade aos gases nos filmes, já que este plastificante se liga as moléculas do biopolímero, aumentando a mobilidade nas cadeias poliméricas e diminuindo a densidade entre as suas moléculas, facilitando a passagem dos gases através do material (McHUGH & KROCHTA, 1994).

Os filmes com 20 % de glicerol apresentam aglomerados de nódulos (agregados) e alguns poros. Tais agregados podem ser os responsáveis pela mudança morfológica apresentada. A existência dessa mudança morfológica é reforçada pelo fato de que os filmes com 30 % de glicerol apresentam-se fundamentalmente com uma superfície porosa com uma distribuição não uniforme de tamanhos, conforme mostrou a Figura 25.

Figura 25 - Imagens por MEV da superfície (500 x), superfície (5,00 kx), superfície (20kx) respectivamente das membranas TAC 0 %, (a, b, c); TAC 10 % (d, e, f); TAC 20 % (g, h, i); TAC 30 % (j, k, l)



5.10 Cor e Opacidade

Os valores médios de cor e opacidade dos filmes são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Médias de L*, a*, b* e opacidade dos filmes de triacetato de celulose com diferentes concentrações de glicerol

Amostra	Média L*	Média a*	Média b*	Opacidade Abs600.mm ⁻¹
TAC 0 %	35,3 ±0,8b	0,04±0,0905a	-1,17±0,16 a	8,4±2,2a
TAC 10 %	37,8±1,5a	-0,09±0,0665b	-1,48±0,14 b	27,8±5,73b
TAC 20 %	38,2±1,0a	-0,18±0,1841b	-1,65±0,31 bc	29,2±5,70b
TAC 30 %	38,8±0,7a	-1,71±0,1086c	-1,71±0,11 c	44,3±6,67c

Média seguida pelas mesmas letras (a, b, c) não diferem entre si (p>0,05) pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Segundo os autores Fabra et al. (2009) os filmes com maior quantidade de luz absorvida são considerados opacos.

As comparações que avaliam a possível influência das diferentes concentrações de glicerol sobre o parâmetro de luminosidade (L *) do filme de triacetato de celulose mostra que houve uma significativa diferença (p <0,05) entre os filmes (TAC 10, 20 e 30 %) em relação ao filme de controle. Verifica-se que o filme com 30% de glicerol apresentou a maior opacidade. Gonçalves et al. (2019) estudando a incorporação de glicerol em filmes de acetato de celulose, também encontrou aumento de opacidade nos filmes com 30 e 50 % de glicerol. Filmes de mucilagem de chia contendo uma alta concentração de glicerol (75 % p/p) também mostrou uma maior opacidade (DICK et al., 2015).

Almeida et al. (2013) afirmam que valores baixos de opacidade indicam que os filmes são transparentes enquanto que filmes com valores altos são considerados opacos.

Os autores Villalobos et al. (2005) afirmam que maior opacidade pode estar relacionada com o tamanho da partícula e concentração. Assim, da dispersão miscível formada por TAC e glicerol pode justificar a manutenção da opacidade pelos filmes, com a incorporação do glicerol. Ao observar a Figura 25 vê-se poros nos filmes com 10, 20 e 30 %, sendo este último apresentando poros mais irregulares. Gonçalves et al. (2019) também encontrou poros de diferentes tamanhos, nos seus filmes de acetato nas concentrações de 20 e 50 %.

Observando a Tabela 9, mostra que a adição de glicerol nos filmes de triacetato de celulose, provocou aumento na coloração verde (a*) sendo TAC 10 % e TAC 20 % ficando com semelhanças estatística e o TAC 30 % com a maior acentuação desta coloração. Vale ressaltar que o filme produzido sem a adição de glicerol apresenta a coloração para lado vermelho e azul. Por outro lado, a cor os filmes elaborados por Gonçalves et al. (2019) apresentaram redução da cor vermelha pela adição de 50 % do glicerol, lembrando que seus filmes, sem adição de glicerol, já apresentavam a coloração avermelhada e coloração amarelada, tendo a coloração vermelha apresentando tendências a tons de cinza.

Os autores Yoshida & Antunes (2009) e Zanela et al. (2015) lembram que, as propriedades ópticas, como cor e opacidade, são muito importantes para a elaboração de embalagens de alimentos. Além disso, embalagens como uma cor forte, alto brilho ou baixa opacidade desperta a atenção do consumidor para o produto contido na embalagem, representando uma ferramenta muito explorada pelo setor de marketing.

5.11 Ensaio de Tração

Os resultados das análises de tração estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de tensão na ruptura (TR), alongação na ruptura (ϵ) e módulo Young (MY) dos filmes de triacetato de celulose com diferentes concentrações de glicerol

Amostra	TR (MPa)	ϵ (%)	MY (MPa)
TAC 0 %	21 ±8a	1,2±0,2a	2704±661a
TAC 10 %	24±7a	1,4±0,3a	2343±546ab
TAC 20 %	11±4b	1,0±0,4ab	1825±411bc
TAC 30 %	9±2b	0,8±0,2b	1604±298c

* Médias seguidas de letras (a, b, c) diferentes na mesma coluna apresenta diferença significativa ($p \leq 0,05$)

De acordo com a Tabela 9, as concentrações TAC 0 % e TAC 10 % não apresentaram diferença significativas nas análises de tensão máxima de ruptura, alongação e módulo *Young*. Nota-se também que as concentrações de TAC 20 % e TAC 30 % mantiveram também o mesmo comportamento de não apresentar diferença significativas para estas análises, mas apresentaram menor tensão máxima que TAC 0 % e TAC 10 %.

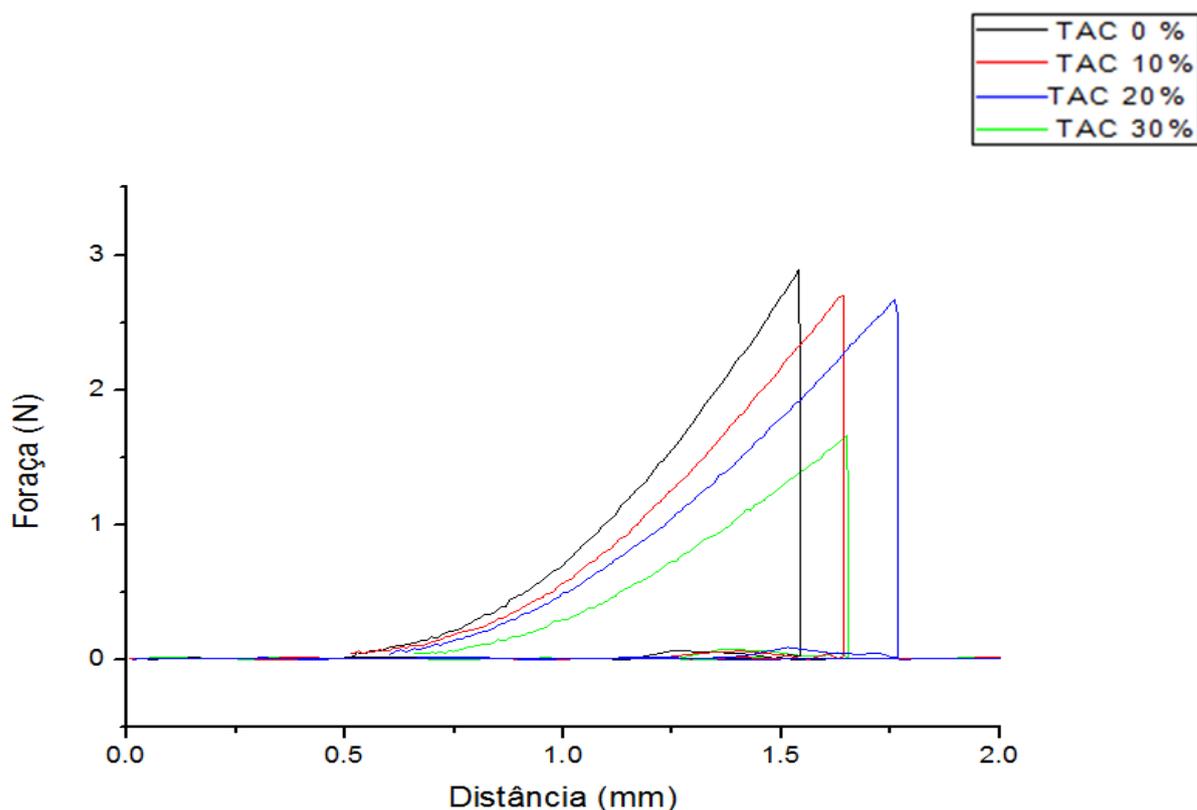
Bierhalz et al. (2012) atribuem a redução na resistência à tração a modificações na estrutura polimérica e que este comportamento pode ser causado por diferenças na espessura e no grau de reticulação. Além disso, segundo os autores Liu et al. (2013) e Moore et al. (2006), a presença de plastificante leva o desarranjo da rede polimérica, dando maior flexibilidade ao material e conseqüentemente levando a redução da resistência a tração. As moléculas de glicerol contribuem na redução das interações intramoleculares do tipo ligação de hidrogênio ao longo das cadeias do polímero, com a separação das cadeias, aumentando o espaço intermolecular, como podemos observar na Figura 25 (MUSCAT et al., 2012). Pode-se notar este comportamento na tensão de ruptura e módulo Young, uma diminuição destas forças, nas amostras que apresentam diferença significativa. Além disso, Reis et al. (2015) afirmam que se a quantidade final de plastificante é baixa ou alta, pode haver poucas interações ou interações em excessos entre a rede polimérica e plastificante modificando a flexibilidade dos filmes. A quantidade de 10 % de glicerol pode ter provocado uma baixa interação com o polímero, diferenciando das concentrações maiores de 20 e 30 %.

De acordo com Laohakunjit & Noomhorm (2004), o alongamento na ruptura (ϵ) reflete o grau de flexibilidade e extensibilidade dos filmes, ou seja, reflete o quanto o material será capaz de esticar antes da ruptura. Para este parâmetro, foi observado na Tabela 10 que não houve diferença ($p > 0,05$) nos filmes TAC 0 %, TAC 10 % e TAC 20 %, causada pela incorporação de diferentes concentrações de glicerol. A amostra TAC 30 % apresentou diferença e diminuição de seu alongamento em comparação com os filmes 0 e 10 %, porém não difere da amostra TAC 20 %. Laohakunjit & Noomhorm (2004), estudando a incorporação de glicerol em filmes de amido na proporção de 20 a 30 %, encontrou aumento na alongação mas em filmes com 35 %, o glicerol causou redução. Já Gonçalves et al. (2019), estudando diferentes concentrações de glicerol em filmes de acetato de celulose (0, 5, 10, 20, 30 e 50 % de glicerol), não obtiveram diferença significativa no alongamento de seus filmes.

5.12 Ensaio de Perfuração

Alguns exemplos de curvas de Força x Deformação dos filmes de triacetato de celulose com as diferentes concentrações de glicerol são apresentadas na Figura 26. Segundo Miltz (1992), este tipo de curva é típico de materiais mais rígidos e quebradiços. Todas as amostras submetidas ao teste de ruptura, romperam-se no formato de estrela, caracterizando materiais não muito flexíveis.

Figura 26 - Curvas de ruptura dos filmes de triacetato de celulose com diferentes concentrações de glicerol



Os resultados da análise de textura se encontram na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores de força e deformação nas amostras de triacetato de celulose

Amostra	Força (N)	Deformação (mm)
TAC 0 %	2,53±0,56a	1,43±0,09a
TAC 10 %	2,10±0,46ac	1,48±0,14a
TAC 20 %	1,75±0,44bc	1,50±0,14a
TAC 30 %	1,46±0,27b	1,47±0,09a

Médias seguidas de letras (a, b, c) diferentes na mesma coluna apresenta diferença significativa ($p \leq 0,05$)

Observando a Tabela 11, verifica-se que a força de ruptura no teste de perfuração dos filmes variou de $1,46 \pm 0,27$ N a $2,53 \pm 0,56$ N. As amostras TAC (0, 10 e 20 %) não divergiram significativamente ($P < 0,05$). Variando a concentração de glicerol foi observado que a amostra TAC 30 % foi a que apresentou maior redução na força de ruptura na perfuração,

ficando semelhante apenas com a amostra TAC 20 % e diferenciando estatisticamente das demais.

O mesmo efeito do plastificante em reduzir a força de ruptura na perfuração foi relatado por Farias et al. (2012) ao elaborar e caracterizar filme de amido de mandioca com glicerol. Os autores observaram que o aumento na concentração de glicerina causou a redução da força de ruptura em seus filmes de 13,3 N para 3,7 N.

De acordo com a Tabela 11, foi observado que a deformação de todas as amostras foi semelhante, nos levando a conclusão que capacidade do plastificante em aumentar a deformação na ruptura dos filmes no teste de perfuração não foi estatisticamente significativa neste estudo.

6 CONCLUSÃO

Utilizando resíduo da palha de milho, obtiveram-se filmes de TAC com diferentes concentrações de glicerol. Com as análises realizadas, constatou-se que o TAC incorporado com o glicerol sofreu alterações na sua matriz polimérica. O uso do glicerol provou que este plastificante causa transformações nos filmes, quanto à opacidade, nas propriedades morfológicas, com o aumento na taxa de transmissão de vapor de água para os filmes que foram adicionados de glicerol, comparando-os com a amostra pura de TAC. Estas alterações podem ser confirmadas por espectros de FTIR, onde comprovou-se uma possível interação química entre o polímero e o plastificante. As imagens de MEV evidenciaram que o plastificante foi absorvido pela matriz, modificando sua superfície com relação à amostra pura, contribuindo para o aparecimento de poros.

Com as imagens de MEV, notou-se que filmes com adição de 10% de glicerol apresentam menor porosidade que os filmes elaborados com as demais concentrações e sua imagem da seção transversal é mais uniforme em relação aos demais filmes. Portanto, dadas as propriedades apresentadas pelo TAC com a adição de glicerol, os filmes podem ter uma sugestão de uso, para embalagens de transporte de alimentos, sendo a aplicação de uso, condicionada a particularidade de cada alimento exige.

Pode-se concluir que é viável o aproveitamento da palha de milho para a produção de filmes de triacetato de celulose com glicerol. Os filmes de triacetato de celulose produzidos com 20 % de glicerol apresentam propriedades de barreira elevada, quando comparados aos filmes com concentrações 0, 10 e 30 %. A massa molar viscosimétrica ficou semelhante a outras encontradas na literatura proveniente de outras fontes poliméricas.

Em relação à cor, foram obtidos filmes que são mais opacos (30%) e menos opacos (0%). A opacidade e o brilho representam um tipo de informação emocional entre o consumidor e o produto. Embalagens com alto brilho ou baixa opacidade representam um tipo de informação e uma ligação emocional entre o consumidor e o produto, representando uma ferramenta muito explorada pelo setor de marketing destes produtos.

O glicerol influenciou o comportamento mecânicos dos filmes na tração e na força de ruptura. Avaliando estes valores pode-se dar um destino melhor, de acordo com a sua característica. Em quase todos os ensaios, pôde-se verificar que os filmes produzidos apresentaram potencial. Conclui-se então, que a concentração correta para a elaboração do filme de triacetato de celulose adicionado de glicerol irá depender das necessidades para cada produto a ser embalado e da sua destinação.

Estes resultados mostram que o triacetato produzido da celulose da palha de milho é um material promissor na produção de filmes de TAC/Glicerol com melhora nas propriedades de barreira dos filmes em comparação aos filmes puros.

7 - REFERÊNCIAS

ABOU-STATE, M.A.; FAHMY, A.M.; EL-DIN, N.M.S. Acetylation behaviour of cotton and bagasse celluloses. I. Effect of cold alkali refining. *Angew. Angewandte Makromolekulare Chemie*, [S.L.], v. 128, n. 1, p. 149-158, dez. 1984. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/apmc.1984.051280108>.

AGUIAR, C. M. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulases produzidas pelo fungo *Aspergillus niger***. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Desenvolvimento de Processos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/handle/tede/1886>. Acesso em: 21 maio 2021.

ALMEIDA, D.M.; PRESTES, R.A.; PINHEIRO, L.A.; WOICIECHOWSKI, A.L.; WOSIACKI, G. Propriedades físicas, químicas e de barreira em filme formados por blenda de celulose bacteriana e fécula de batata. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, [S.L.], v. 23, n. 4, p. 538-546, 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.038>.

ALVES, H.C.R.; AMARAL, R.F. **Produção, área colhida e produtividade do milho no nordeste**. 2011. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/documents/88765/89729/ire_ano5_n16.pdf/bea61fe8-4c6d-4f02-ade4-21dcfd901fdf. Acesso em: 1 set. 2019.

ALVES, J. N. **Produção e caracterização de matrizes modelo de triacetatos de celulose obtidos da palha de milho e diacetato comercial para liberação controlada de Naproxeno**. 2015. 147 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Programa de Pós-Graduação Multi-Institucional em Química (UFG - UFMS - UFU), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17533>. Acesso em: 21 set. 2019.

American Society for Testing Materials. **ASTM D2857-16 - Standard Practice for Dilute Solution Viscosity of Polymers**. In: Annual Book of ASTM, p. 1-6, 2016. <https://doi.org/10.1520/D2857-16>

American Society for Testing and Material. **ASTM D 882 -10: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. Philadelphia, 2010.

American Society for Testing and Material - ASTM. (2003). **Designação: D1746: Método de teste padrão para transparência de folhas de plástico**. Filadélfia: (Livro Anual de Padrões ASTM), 352

ANDRADE, R.V.; ANDREOLI, C.; BORBA, C. S.; AZEVEDO, J.T.; NETTO, D.A.M.; OLIVEIRA, A.C. Efeito da forma e do tamanho da semente no desempenho no campo de dois genótipos de milho. *Revista Brasileira de Sementes*, [s. l], v. 19, n. 1, p. 62-65, 1997. Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/477008>. Acesso em: 21 maio 2020. <https://doi.org/10.17801/0101-3122/rbs.v19n1p62-65>

ANDRADE-MOLINA, T.P.C.; SHIRAI, M.A.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Active biodegradable packaging for fresh pasta. **Lwt - Food Science And Technology**, [S.L.], v. 54, n. 1, p. 25-29, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2013.05.011>.

ANB. Agência Nacional do Biodiesel. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 30 jun. 2021.

GONÇALVES, S.S.; ANTUNES, L.B.; SILVEIRA, M.F.A.; SOUZA, A.R.; CARVALHO, D.M. Efeito do glicerol nas propriedades mecânicas de filmes a base de quitosana. **Desafios - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, [S.L.], v. 6, n. , p. 110-117, 16 jun. 2019. Universidade Federal do Tocantins. <http://dx.doi.org/10.20873/uft.2359365220196especialp110>.

ARAÚJO, J.R.; WALDMAN, W.R.; PAOLI, M.A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: coupling agent effect. **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 93, n. 10, p. 1770-1775, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.021>.

ATALLA, R.H.; HACKNEY, J.M.; UHLIN, I.; THOMPSON, N.S.. Hemicelluloses as structure regulators in the aggregation of native cellulose. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 15, n. 2, p. 109-112, abr. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0141-8130\(93\)90007-9](http://dx.doi.org/10.1016/0141-8130(93)90007-9).

AZEREDO, H.M.C. **Fundamentos de Estabilidade de Alimentos**. 2ª ed. rev. e ampl. Brasília: DF-Embrapa, 2012. 328 p.

BALLESTEROS-MÁRTINEZ, L; PÉREZ-CERVERA, C; ANDRADE-PIZARRO, R Effect of glycerol and sorbitol concentrations on mechanical, optical, and barrier properties of sweet potato starch film. **NFS Journal**, Córdoba, v. 20, p. 1-9, ago. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.nfs.2020.06.002>

BARBOSA H.R.; ASCHERI, D.P.R.; ASCHERI, J.L.R.; CARVALHO, C.W.P. Permeabilidade, Estabilidade e Funcionalidade de Filmes Biodegradáveis de Amido de Caroço de Jaca (*Artocarpus heterophyllus*). **Revista Agrotecnologia - Agrotec**, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 73-88, 30 jun. 2011. Revista Agrotecnologia. <http://dx.doi.org/10.12971/2179-5959.v02n01a06>.

BASTOS, M.; NILSSON, S.; SILVA, M.D.M.R.; SILVA, M.A.V.R.; WADSÖ, I. Thermodynamic properties of glycerol enthalpies of combustion and vaporization and the heat capacity at 298.15 K. Enthalpies of solution in water at 288.15, 298.15, and 308.15 K. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [S.L.], v. 20, n. 11, p. 1353-1359, nov. 1988. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9614\(88\)90173-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9614(88)90173-5).

BIANCHINI, M.L. **Polpação de palha de milho utilizando-se diferentes processos Organosolv**. 1995. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 1995. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/249491>. Acesso em: 16 nov. 2020.

BRASKEM. Polietileno Verde (PE Verde). Disponível em: www.braskem.com.br . Acesso em: 19 set. 2019.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J.M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 94, n. 1, p. 154-169, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.033>.

BURGOS, N.; JIMÉNEZ, A. Degradation of poly(vinyl chloride) plasticized with non-phthalate plasticizers under sterilization conditions. **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 94, n. 9, p. 1473-1478, set. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.004>.

CALLISTER, W.D. *Materials Science and Engineering- An Introduction*. 7^a ed, New York, John Wiley and Sons, p. 721, 2007.

CARVALHO, L.M.S. **Preparação de filmes de quitosana reforçados com nanofibras de celulose: estudo das propriedades físico-químicas na associação com o herbicida glifosato**. 2017. 70 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/20549>. Acesso em: 12 maio 2020. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.24>

CASTELLÓ, M.L.; DWECK, J; ARANDA, D.A.G. Thermal stability and water content determination of glycerol by thermogravimetry. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 97, n. 2, p. 627-630, ago. 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-009-0070-z>.

CASTRO, A.M.; PEREIRA JUNIOR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 1, p. 181-188, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000100031>.

CERQUEIRA, D.A.; RODRIGUES FILHO, G.; MEIRELES, C.S. Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 69, n. 3, p. 579-582, jun. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.01.010>.

CERQUEIRA, D.A.; RODRIGUES FILHO, G.; CARVALHO, R.A.; VALENTE, A.J.M. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por ¹H-RMN. **Polímeros**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 85-91, 14 maio 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282010005000017>.

CERQUEIRA, D.A.; VALENTE, A.J.M.; RODRIGUES FILHO, G.; BURROWS, H.D. Synthesis and properties of polyaniline–cellulose acetate blends: the use of sugarcane bagasse waste and the effect of the substitution degree. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 78, n. 3, p. 402-408, 15 out. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.04.016>.

COLE, M.; LINDEQUE, P.; HALSBAND, C.; GALLOWAY, T.S. Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 62, n. 12, p. 2588-2597, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento - **Acompanhamento da safra brasileira grãos**. 6. ed. Brasília: Supad, 2019. 104 p.

CRUZ, A.C.; MEIRELES, C.S.; RIBEIRO, S.D.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; CERQUEIRA, D.A.; ZENI, M.; POLETTO, P. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. **Química Nova**, [S.L.], v. 34, n. 3, p. 385-389, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000300004>.

DAIRI, N.; HARRAR, F.F; RAMOS, M.; GARRIGÓS, M.C Cellulose acetate/AgNPs-organoclay and/or thymol nano-biocomposite films with combined antimicrobial/antioxidant properties for active food packaging use. **International Journal Of Biological Macromolecul**, [s. l], v. 121, n. , p. 508-523, jan. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.042>

DAUD, W.R.W.; DJUNED, F.M. Cellulose acetate from oil palm empty fruit bunch via a one step heterogeneous acetylation. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 132, p. 252-260, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.011>.

DICK, M.; COSTA, T.M.H.; GOMAA, A.; SUBIRADE, M.; RIOS, A.O.; FLÔRES, S.H. Edible film production from chia seed mucilage: effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 130, p. 198-205, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.040>.

DING, S.; HIMMEL, M.E. The Maize Primary Cell Wall Microfibril: a new model derived from direct visualization. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 54, n. 3, p. 597-606, 17 jan. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf051851z>.

EDGAR, K.J. Cellulose esters in drug delivery. **Cellulose**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 49-64, 6 set. 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-006-9087-7>.

EDGAR, K.J.; BUCHANAN, C.M.; DEBENHAM, J.; A RUNDQUIST, P.; SEILER, B.D.; SHELTON, M.C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 26, n. 9, p. 1605-1688, nov. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0079-6700\(01\)00027-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0079-6700(01)00027-2).

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Cientistas produzem compostos químicos de alto valor a partir de coproduto do biodiesel**. 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/44763112/cientistas-produzem-compostos-quimicos-de-alto-valor-a-partir-de-coproduto-do-biodiesel>. Acesso em: 01 maio 2021.

EPURE, V.; GRIFFON, M.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Structure and properties of glycerol-plasticized chitosan obtained by mechanical kneading. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 83, n. 2, p. 947-952, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.003>.

FABRA, M.J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Microstructure and optical properties of sodium caseinate films containing oleic acid–beeswax mixtures. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 23, n. 3, p. 676-683, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.04.015>.

FARIAS, M.G.; FAKHOURI, F.M.; CARVALHO, C.W.P.; ASCHERI, J.L.R. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.). **Química Nova**, [S.L.], v. 35, n. 3, p. 546-552, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000300020>.

FIESP (São Paulo). Federal das Indústrias do Estado de São Paulo (Ed.). **Safra Mundial de Milho 2019/20**. 2019. Disponível em: <<https://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho-2/attachment/file-20191011171723-boletimmilhooutubro2019/>>. Acesso em: 01 set. 2019.

FUJIOKA, T.; KHAN, S.J.; MCDONALD, J.A.; NGHIEM, L.D. Rejection of trace organic chemicals by a hollow fibre cellulose triacetate reverse osmosis membrane. **Desalination**, [S.L.], v. 368, p. 69-75, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.06.011>.

GENDUSO, G.; PINNAU, I. Quantification of sorption, diffusion, and plasticization properties of cellulose triacetate films under mixed-gas CO₂/CH₄ environment. **Journal of Membrane Science**, [S.L.], v. 610, p. 118269, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118269>

GENNADIOS, A. (Ed.). *Protein-Based Films and Coatings*. Florida: CRC Press, 2002. <https://doi.org/10.1201/9781420031980>

GONÇALVES, S.M.; SANTOS, D.C.; MOTTA, J.F.G.; SANTOS, R.R.; CHAVEZ, D.W.H.; MELO, N.R.; Structure and functional properties of cellulose acetate films incorporated with glycerol. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 209, p. 190-197, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.031>.

GONZÁLEZ, N.; FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J. Fourier transform infrared spectroscopy in the study of the interaction between PVC and plasticizers: pvc/plasticizer compatibility. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 107, n. 2, p. 1294-1300, 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.26651>.

HIMMEL, M. E.; DING, S.-Y.; JOHNSON, D. K.; ADNEY, W. S.; NIMLOS, M. R.; BRADY, J. W.; FOUST, T. D. Biomass Recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. **Science**, [S.L.], v. 315, n. 5813, p. 804-807, 9 fev. 2007. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1137016>.

HORN, M.M. **Blendas e filmes de quitosana/amido de milho: estudo da influência da adição de polióis, oxidação do amido e razão amilose/amilopectina nas suas propriedades**. 2012. 147 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-17042012-165937/publico/MariliaMartaHornR.pdf>. Acesso em: 01 fev. 2020.

JORGE, N. Embalagens para alimentos / Neuza Jorge. – São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2013 194 p.

KIRKPATRICK, Arnold. Some Relations Between Molecular Structure and Plasticizing Effect. **Journal Of Applied Physics**, [S.L.], v. 11, n. 4, p. 255-261, abr. 1940. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1712768>.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H-P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 30 maio 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200460587>.

KOBAYASHI, Y.; ISHIZAKA, T.; KUROKAWA, Y. Preparation of alumina films by the sol-gel method. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 40, n. 2, p. 263-283, jan. 2005. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-6080-8>.

KOMATSU, D.; OTAGURO, H.; RUVOLO FILHO, A.C. Avaliação Comparativa entre os Nanocompósitos de argila motmorilonita/LLDPE e com Hexaniobato de Potássio/LLDPE: caracterização das propriedades mecânicas e de transporte. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [S.L.], v. 24, n. 1, p. 37-44, 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.052>.

KONAGAYA, Shigeji; NITA, Kazuhide; MATSUI, Youichi; MIYAGI, Morio. New chlorine-resistant polyamide reverse osmosis membrane with hollow fiber configuration. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 79, n. 3, p. 517-527, 2000. Wiley. [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628\(20010118\)79:33.0.co;2-j](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628(20010118)79:33.0.co;2-j).

KUMAR, P.; BARRETT, D.M.; DELWICHE, M.J.; STROEVE, P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 48, n. 8, p. 3713-3729, 20 mar. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie801542g>.

LACHMAN, L.; DRUBULIS, A. Factors influencing the properties of films used for tablet coating I. **Journal Of Pharmaceutical Sciences**, [S.L.], v. 53, n. 6, p. 639-643, jun. 1964. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1002/jps.2600530614>.

LANDIM, A.P.M.; BERNADRO, C.O.; ARAÚJO, I. B.; FRANCICOS, M.R.; SANTOS, M.B.; RAMOS, N.M. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, [S.L.], v. 26, n. , p. 82-92, 19 jan. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1897>.

LAOHAKUNJIT, Natta; NOOMHORM, Athapol. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. **Starch - Stärke**, [S.L.], v. 56, n. 8, p. 348-356, ago. 2004. Wiley.

<http://dx.doi.org/10.1002/star.200300249>.

LAVORGNA, M.; PISCITELLI, F.; MANGIACAPRA, P.; BUONOCORE, G.G. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 82, n. 2, p. 291-298, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.054>.

LEE, K.P.; ARNOT, T.C.; MATTIA, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 370, n. 1-2, p. 1-22, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.036>.

LIAO, Z.; KLEIN, E.; POH, C.K.; HUANG, Z.; LU, J.; HARDY, P. A.; GAO, D. Measurement of hollow fiber membrane transport properties in hemodialyzers. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], p. 176-183, 7 abr. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.02.032>.

LIMA, G.A.S. Produção de milho no Ceará. CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), 2012.

LIU, H.; ADHIKARI, R.; GUO, Q.; ADHIKARI, B. Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films. **Journal Of Food Engineering**, [S.L.], v. 116, n. 2, p. 588-597, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.037>.

MACHADO, C.E.V.; COSTA, A.C.A.; CARDOSO, R.C.; CAETANO, F.P.; LOPES, J.A.; CURY, A.L.; RODRIGUES, L.M. CABRAL, R.F. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do Poliestireno de Alto Impacto. **Cadernos Unifoa**, Volta Redonda, n. 35, p. 14-24, dez. 2017.

<https://doi.org/10.47385/cadunifoa.v12.n35.474>

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000, 224p.

MARK J.E.; **Polymer data handbook**. Oxford university press, 1999, p. 49-55.

MATOS, A.T. **Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos**. Viçosa, Minas Gerais: Ed. UFV, 2014.

MEIRELES, C.S. **Síntese e caracterização de membranas de acetato celulose, obtido do bagaço da cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos**. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

MEIRELES, C.S. **Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal**. 2011. 119 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Programa de Pós-Graduação Multi-Institucional em Química (Ufg - Ufms - Ufu), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

MEIRELES, C.S.; RODRIGUES FILHO, G.; FERREIRA JR., M.F.; CERQUEIRA, D.A.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; RIBEIRO, E.A.M.; POLETTO, P.; ZENI, M. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 80, n. 3, p. 954-961, 5 maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.012>.

MELO, P.G.; BORGES, M.F.; FERREIRA, J.A.; SILVA, M.V.B. Bio-Based Cellulose Acetate Films Reinforced with Lignin and Glycerol. **International Journal Of Molecular Sciences**, [S.L.], v. 19, n. 4, p. 1143, 10 abr. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms19041143>.

MENCZEL, J.D. & PRIME, R.B **Thermal Analysis of Polymers Fundamentals and Applications**. Hoboken: Wiley, 2009. 693 p
<https://doi.org/10.1002/9780470423837>

MILTZ, J. Food packaging In: HELDMAN, D.R.; LUND, D.B (Ed). Handbook of food engineering. New York: Marcel Dekker INC., 1992. P667-718.

MONISHA, S; MATHAVAN, T.; Benial, A.M.F; ARISTATIL, G; NANI, N; PREMALATHA, M; PANDI, D.V Investigation of bio polymer electrolyte based on cellulose acetate-ammonium nitrate for potential use in electrochemical devices. **Carbohydrate Polymers**, [s. l], v. 157, n. , p. 38-47, fev. 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.026>

MOORE, G.R.P.; MARTELLI, S.M.; GANDOLFO, C.; SOBRAL, P.J.A.; LAURINDO, J.B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 20, n. 7, p. 975-982, out. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2005.11.001>.

MORELLI, F.C.; RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. **Polímeros**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 121-125, 7 maio 2010. FapUNIFESP (SciELO).
<http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282010005000014>.

MUSCAT, D.; ADHIKARI, B.; ADHIKARI, R.; CHAUDHARY, D.S. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal Of Food Engineering**, [S.L.], v. 109, n. 2, p. 189-201, mar. 2012. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.10.019>.

NEVÁREZ, L.A.M.; CASARRUBIAS, L.B.; CELZARD, A.; FIERRO, V.; MUÑOZ, V.T.; DAVILA, A.C.; LUBIAN, J.R.T.; SÁNCHEZ, G.G. Biopolymer-based nanocomposites: effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films. **Science And Technology Of Advanced Materials**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 045006, ago. 2011. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/12/4/045006>.

NOH, G.T.; BASAVARAJA, C.; HUH, D.S. Fabrication of honeycomb-patterned polyaniline composite films containing cellulose triacetate with high conductivity and mechanical stability. **Polymer Composites**, [S.L.], v. 37, n. 9, p. 2649-2656, 6 abr. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.23459>.

OZÓRIO, M.S.; SOUZA FILHO, M.P.; ALVES, N.; JOB, A.E. Promovendo a Conscientização ambiental: Resultados de uma pesquisa realizada com alunos do Ensino médio sobre Polímeros, plásticos e Processos de reciclagem. **Revista Brasileira de Educação Ambiental (Revbea)**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 11-24, 8 jul. 2015. Universidade Federal de Sao Paulo.

<http://dx.doi.org/10.34024/revbea.2015.v10.1927>.

PAOLI, M.A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. ed. [s.l.]: Chemkeys, 2008. 228 p.

PATTY, F.A. Glycerol. In: *Industrial Hygiene and Toxicology*. 2nd ed. Interscience Publishers. New York, USA, 1962. 57.

PEHLIVAN, H.; BALCOSE, D.S.; TIHMINLIOGLU, U.F.; Characterization of pure and sliver exchanged natural zeolite filled poplypropylene composite films. **Composites Science and Technology**, Barking. v. 65, n. 13, p.2049-2058, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.04.011>

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7th ed. McGraw-Hill. London, UK, 1997. cap. 2 –116.

PEZZINI, B.R.; SILVA, M.A.S.; FERRAZ, H.G. Formas farmacêuticas sólidas orais de liberação prolongada: sistemas monolíticos e multiparticulados. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, [S.L.], v. 43, n. 4, p. 491-502, dez. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-93322007000400002>.

PLANÈS, J.; WOLTER, A.; CHEGUETTINE, Y.; PROñ, A.; GENOUD, F.; NECHTSCHHEIN, M. Transport properties of polyaniline-cellulose-acetate blends. **Physical Review B**, [S.L.], v. 58, n. 12, p. 7774-7785, 15 set. 1998. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.58.7774>.

PRADO, H.J.; MATULEWICZ, M.C. Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 52, p. 53-75, mar. 2014. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.12.011>.

PULEO, A.C; PAUL,D.R; KELLEY, S.S The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. **Journal Of Membrane Science**, [s. l], v. 47, n. 3, p. 301-332, dez. 1989.

[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)83083-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83083-5)

QAZANFARZADEH, Z; MIRPOOR, S.F; KADIVAR, M; SHEKARCHIZADEH, H; GIROLAMO, R.D; GIOSAFATTO, C.V.L; PIERRO, P.D; PORTA, R. Potential use of glycerol- and/or spermidine-plasticized secalin films as leaf surface coatings for sustainable plant disease management. **Journal Of Cleaner Production**, 1, v. 328, n. 1, p. 715-727, dez. 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129461>

RAMOS, L.P. Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agroindustriais. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDÚSTRIAS, .São Paulo. Anais... São Paulo: Secretaria Estadual do Meio Ambiente, 2000p. 125-126. 2000.

REIS, L.C.B., SOUZA, C.O, SILVA, J.B.A, MARTINS, A.C., NUNES, I.L.; DRUZIAN, J.L. Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidante additives on the properties and the stability of a packaged product. **Food And Bioproducts Processing**, [S.L.], v. 94, p. 382-391, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2014.05.004>.

RIBEIRO, E.A.M.; RODRIGUES FILHO, G.; SOUSA, R.M.F.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; MEIRELES, C.S.; DUARTE, J.; ZENI, M. Caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose produzidas a partir do aproveitamento do resíduo da palha de milho para uso em ultrafiltração. **Química Nova**, [S.L.], v. 37, n. 3, p. 385-391, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140070>.

RIBEIRO, E.A.M.; **Síntese, caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem da palha de milho em processo de ultrafiltração**. 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

RIBEIRO, S.D. **Síntese e caracterização de membranas de triacetato de celulose a partir do aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar para a liberação controlada de drogas**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2012. 115f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

RIBEIRO, S.D.; RODRIGUES FILHO, G.; MENEGUIN, A.B.; PREZOTTI, F.G.; BONI, F.I.; CURY, B.S.F.; GREMIÃO, M.P.D. Cellulose triacetate films obtained from sugarcane bagasse: Evaluation as coating and mucoadhesive material for drug delivery systems. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 152, p. 764-774, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.069>.

RODRIGUES FILHO, G., CRUZ, S.F., PASQUINI, D., CERQUEIRA, D.A., PRADO, V.S., ASSUNÇÃO, R.M.N. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugarcane bagasse. **Journal of Membrane Science**, [S.L.], v. 177, n. 1-2, p. 225-231, ago. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388\(00\)00469-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388(00)00469-5).

RODRIGUES FILHO, G.; MONTEIRO, D.S.; MEIRELES, C.S.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; CERQUEIRA, D.A.; BARUD, H.S.; RIBEIRO, S.J.L. MESSADEQ, Y. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 73, n. 1, p. 74-82, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.11.010>

ROMÃO, D.R. Potencial de Fibras de Resíduos Agrícolas: Palha de Milho (*Zea mays L.*) para produção de celulose. 2015. 35 f., TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Florestal, Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.A.S.; PAOLI, M-A. de. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros**, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 121-132, jun. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282009000200009>.

QUIMI, Labor. **Viscosímetro de OSTWALD-FENSKE para líquido Transparente**. 2021. Disponível em: <https://www.laborquimi.com.br/produtos/viscosimetro-de-ostwald-fenske-para-liquido-transparente>. Acesso em: 2 jun. 2021.

SABEV, H.A.; HANDLEY, P.S.; ROBSON, G.D. **Microbiology**, v. 152, p.1731, 2006. PMID:16735736. <https://doi.org/10.1099/mic.0.28569-0>

SANTOS, F.A.; QUEIRÓZ, J.H.; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, [S.L.], v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000500025>.

SANTOS, M.S.R. Estudo de pré-tratamentos de palha e sabugo de milho visando a produção do etanol 2G. 2014. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-0527-25091-165929>

SASSI, J.F.; CHANZY, H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. **Cellulose**, v. 2, p. 111-127, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF00816384>

SCHRAUTH, W. **Manuel pour la fabrication des savons**. 5eme ed. Paris et Liège. Paris, France, 1925.

SHIRAI, M.; GROSSMANN, M.; MALI, S.; YAMASHITA, F.; MULLER, C. Development of biodegradable flexible films of starch and poly (lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. **Carbohydrate Polymers**. [S.L.], v. 92, n. 1, p. 19-22, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.038>.

SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C.; HUBINGER, M.D.; ROQUES, M.A. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 15, n. 4-6, p. 423-432, jul. 2001. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x\(01\)00061-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x(01)00061-3).

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J.M. Plasticizers in edible films and coatings. **Innovations In Food Packaging**, [S.L.], p. 403-433, 2005. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/b978-012311632-1/50055-3>.

SOUZA, E.E. Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofane. 2009, 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science**, 4 ed, Wiley: New Jersey, 2006; Cap. 4, 6 e 8, p 172-408.

SPROCKEL, O.L.; PRAPAITRAKUL, W.; SHIVANANDI, P.; **J. Pharm. Pharmacol.** 1990, 42, 152.
<https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1990.tb05375.x>

SRIDHAR, S.; SMITHA, B.; AMINABHAVI, T.M. Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes—A Review. **Separation and Purification Reviews** , v. 36, p. 113 -174, 2007.
<https://doi.org/10.1080/15422110601165967>

STRATHMANN, H. Membrane separation processes in advanced waste water treatment. **Pure and Applied Chemistry**, [S.L.], v. 46, n. 2-4, p.213-220, 1976.
<https://doi.org/10.1351/pac197646020213>.

SUDERMANA, N.; ISAB, M.I.N.; SARBONA, N.M. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. **Food Bioscience**. [S.L.], v. 24, p. 111-119, ago. 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbio.2018.06.006>.v. 24, p. 111, 2018.

SUN, X.; BOURHAM, M.; BARRETT, D.G.; PAL, L.; MCCORD, M. Sustainable atmospheric-pressure plasma treatment of cellulose triacetate (CTA) films for electronics. **Journal Of Applied Physics**, [S.L.], v. 128, n. 7, p. 075302, 21 ago. 2020. AIP Publishing.
<http://dx.doi.org/10.1063/5.0013633>.

TAN, H.W.; AZIZ, A.R.A.; AROUA, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 27, p. 118-127, nov. 2013. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.035>

TEDESCHI, G.; GUZMAN-PUYOL, S.; PAUL, U. C.; BARTHEL, M. J.; GOLDANI, L.; CAPUTO, G.; CESERACCIU, L.; ATHANASSIOU, A.; HEREDIA-GUERRERO, J. A. Thermoplastic cellulose acetate oleate films with high barrier properties and ductile behaviour, **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 348, p. 840-849, set. 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.031>. v. 348, p. 840-849, 2018.

THAKUR, V.K.; THAKUR, M.K.; GUPTA, R.K. Graft copolymers from cellulose: Synthesis, characterization and evaluation. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 104, p. 87-93, abr. 2014. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.016>.

THAKUR, M.K.; GUPTA, R.K.; THAKUR, V.K. Surface modification of cellulose using silane coupling agent. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 111, p. 849-855, out. 2014. Elsevier BV

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.041>.

THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, [S.L.], v. 14, n. 3, p. 71-78, mar. 2003. Elsevier BV.

[http://dx.doi.org/10.1016/s0924-2244\(02\)00280-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0924-2244(02)00280-7).

VICENTINI, Nívea Maria. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. 2003. 198 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia (Horticultura), Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu, 2003.

VIDAL, S.C.; GÓMEZ, N.F. **Preparación de membranas de triacetato de celulosa**. [S.l.] Universidad Zaragoza, 2010

VIEIRA, R.G.P; RODRIGUES FILHO, G; ASSUNÇÃO, R.M.N; MEIRELES, C.S; VIEIRA, J.G; OLIVEIRA, G.S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 67, n. 2, p. 182-189, jan. 2007. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.05.007>. v. 67, n. 2, p. 182 -189, 2007.

VILLALOBOS, R; CHANONA, J; HERNANDES, P.; GUTIÉRREZ, G.; CHIRALT, A. Brilho e transparência de filmes de hidroxipropilmetilcelulose contendo surfactantes como afetados por sua microestrutura. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 53-61, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.04.014>

VILLANOVA, J.C.O.; ORÉFICE, R.L.; CUNHA, A.S. Aplicações farmacêuticas de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Brasil, v. 20, n. 1, p. 51-64, Mar. 2010.

<https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000009>

WU, H.; FANG, X.; ZHANG, X.; JIANG, Z.; LI, B.; MA, X.; Cellulose acetate–poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blend membrane for pervaporation separation of methanol/MTBE mixtures. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 64, n. 2, p. 183-191, dez. 2008. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2008.09.013>.

WUTTICHAROENMONGK, P; HANNIROJRAM, P; NUTHONG, P. Gallic acid-loaded electrospun cellulose acetate nanofibers as potential wound dressing materials. **Polymers Advanced Technologies**, [s. l.], v. 30, n. 4, p. 1135-1147, jan. 2019.

<https://doi.org/10.1002/pat.4547>

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicelluloses, cellulose, and lignin pyrolysis. **Fuel**, [S.L.], v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, ago. 2007. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

YOSHIDA, C.M.P; ANTUNES, A.J. Aplicação de filmes proteicos à base de soro de leite. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, [S.L.], v. 29, n. 2, p. 420-430, jun. 2009. FapUNIFESP (SciELO).

<http://dx.doi.org/10.1590/s0101-20612009000200030>.

YOU, M.; YIN, J.; SUN, R.; CAO, X.; MENG, J. Water/salt transport properties of organic/inorganic hybrid films based on cellulose triacetate. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 563, p. 571-583, out. 2018. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.035>.

ZANELA, J; REIS, M.O; DIAS, A.P, MALI, S; GROSSMANN, M.V.E; YAMASHITA, F. Folhas de amido de mandioca – poli (álcool vinílico) produzio por extrusão: Efeito de formulação na cor e opacidade. **Polímeros**, [S.L.], v. 25, n. 3, p. 326-329, jun. 2015. FapUNIFESP (SciELO).

<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1468>.

ZHENG, Y. I.; PAN, Z.; ZHANG, R.; WANG, D.; Enzymatic saccharification of dilute acid pretreated saline crops for fermentable sugar production. **Appl. Energy**, v. 86, p. 2459 -2465, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.03.012>

ANEXO**Publicação oriunda dessa tese:**

RIBEIRO, E.A; RODRIGUES FILHO, G; ASSUNÇÃO, R.N.M; FERREIRA, M.V; ROYER, B; REIS, F.V; CERQUEIRA, D.A; MUNÕZ, R.A.A . Efeito do teor de glicerol no transporte de vapor d'água através de filmes de triacetado de celulose produzidos a partir do aproveitamento da palha do milho (*Zea Mays L.*) **Química Nova**, [S.L.], v. 44, n. 1, p. 28-34, 2021. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170662>