



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ANA PRISCILA MONTEIRO DA SILVA**

**FILMES DE AMIDO DE AMÊNDOA DE MANGA: INFLUÊNCIA DE  
NANOCRISTAIS DE AMIDO E CELULOSE**

**FORTALEZA**

**2017**

ANA PRISCILA MONTEIRO DA SILVA

FILMES DE AMIDO DE AMÊNDOA DE MANGA: INFLUÊNCIA DE NANOCRISTAIS  
DE AMIDO E CELULOSE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo.

Coorientador: Prof. Dr. Men de sá Moreira de Souza Filho.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S578f Silva, Ana Priscila Monteiro da.  
Filmes de amido de amêndoa de manga : influência de nanocristais de amido e celulose / Ana Priscila Monteiro da Silva. – 2017.  
78 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2017.

Orientação: Profa. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo.

Coorientação: Prof. Dr. Men de sá Moreira de Souza Filho .

1. Resíduos agroindustriais. 2. Filmes biodegradáveis. 3. Polissacarídeos . 4. Nanoestruturas de reforço.  
I. Título.

CDD 660

---

ANA PRISCILA MONTEIRO DA SILVA

FILMES DE AMIDO DE AMÊNDOA DE MANGA: INFLUÊNCIA DE NANOCRISTAIS  
DE AMIDO E CELULOSE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 28/09/2017

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo (Orientadora)  
Embrapa Agroindústria Tropical/Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Men de sá Moreira de Souza Filho (Coorientador)  
Embrapa Agroindústria Tropical

---

Prof. Dr. Edy Sousa de Brito  
Embrapa Agroindústria Tropical/Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Bartolomeu Warlene Silva de Souza  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Euriza e Antônio.

À minha avó Raimunda (*in memoriam*).

Às minhas irmãs, Sabrina e Shirley.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo! Se cheguei até aqui, foi porque Ele me guiou. Obrigada pela tranquilidade como todas as coisas foram levadas, pelo amparo nas situações difíceis e desafiadoras e pelas pessoas (anjos) que colocou em meu caminho.

A minha família, meus queridos pais Antônio e Euriza Maria e as minhas irmãs Sabrina e Shirley, pelo amor, amparo e cuidado em todos os momentos. O amor de vocês renova todos os dias as minhas forças.

A minha avó Raimunda Monteiro (*in memoriam*), que sempre teve muito orgulho de mim, mesmo quando eu ainda era bem pequena e me envolvia com muito amor e carinho. Muito obrigada pela sua dedicação! Seu amor e carinho de avó ficarão para sempre.

Ao meu cunhado Germano Nascimento, pela sua torcida.

A minha orientadora Henriette Azeredo por toda a sua atenção comigo e por muitas vezes me tranquilizar e compreender. Muito obrigada pela oportunidade, pela sua confiança, pela sua orientação e pela grande bagagem de conhecimentos que levo comigo. Muito obrigada por tudo!

Ao meu coorientador, Men de sá, que a todos acolhe como filho. Muito obrigada por todo seu carinho, pela sua orientação e ajuda no trabalho, pelas palavras de força e pelas brincadeiras que sempre levantavam meu ânimo. Muito obrigada!

À Morsyleide de Freitas Rosa, que sempre foi muito gentil e atenciosa comigo. Sou muito agradecida por toda a sua ajuda, pelos conhecimentos transmitidos e pela sua tranquilidade que também me tranquilizava. Muito obrigada!

Aos professores Dr. Bartolomeu de Souza e ao Dr. Edy Sousa por prontamente aceitarem meu convite para participar da banca examinadora e pelas contribuições nas correções.

As minhas queridíssimas amigas, Sinara Lemos e Marcela Barbosa por todo o carinho, torcida e apoio que me dão. Muito obrigada pela amizade que nós cultivamos!

À Lídia de Araújo, um ser humano admirável com quem tive o prazer de trabalhar e conviver. Muito obrigada pelos sábios conselhos, pela companhia agradabilíssima, pela enorme ajuda! Não tenho palavras dignas de expressar o tamanho da minha gratidão por você.

À Sheyliane Maria, com quem também tive o prazer de trabalhar e conviver e por quem tenho um enorme carinho. Agradecimentos infinitos a você por ter sido tão atenciosa comigo em todas as horas, minutos e segundos que precisei. Muito obrigada por toda a ajuda e amizade!

Às estagiárias Brena, Maria, Livia e Vitória por toda a ajuda e pela ótima convivência durante o estágio. Muito obrigada por vocês serem tão solícitas e amáveis! À Beatriz (Bia), que chegou por último, pela sua solicitude. Muito obrigada!

Ao Michael, também pela ótima convivência e principalmente pela ajuda e pela força que me deu na reta final. Seu otimismo e força foram muito importantes nos momentos de desânimo. Sou muito grata a você!

À Nágila Freitas, por ser sempre tão amável e atenciosa. Tenho muito carinho por você. Muito obrigada pelo seu apoio, pela sua ajuda, pelas palavras de fé, pelo ombro amigo! Muito obrigada por tudo!

Ao José Aurélio, por ser essa pessoa tão bonita, que todos amam. Muito obrigada pela sua atenção sempre que precisei! Você é demais!

À Edna Cordeiro, por toda a sua alegria e por seu enorme coração. Muito obrigada pelas conversas descontraídas e conselhos durante a volta para casa, por sempre ser tão solícita, pela força e apoio. Estou muito agradecida por toda a ajuda no trabalho e por sua amizade.

Ao grupo “Brothers da lignina” composto por Celso, Felipe, Vanessa, Will, Avelino, Edna, Sheyliane e Lídia que me traziam muita alegria nos dias mais necessários, além de toda a ajuda no laboratório.

À Rayra Melo e à Nádia Matos, que iniciaram junto comigo no laboratório cujo apoio, ajuda e força eu pude contar ao longo de toda essa jornada. Muito obrigada pela amizade! Estou na torcida por vocês.

Ao Pedro Melo, pela grande força e apoio na reta final. Muito obrigada por tudo! Perdoe-me por roubar seus finais de semana, estou torcendo por você.

À Sarah Frota, pela força que me deu com as análises dos filmes e pelas conversas descontraídas. Muito obrigada! Estou na torcida por você.

À Vitória Oliveira, com quem eu dei os primeiros passos no laboratório. Muito obrigada pelos conhecimentos transmitidos, pelas dicas, ajudas e atenção comigo!

A todos do Laboratório de Tecnologia da Biomassa: Chica (Francisca) Jakson, Niedja, Edla, Menta, Bel, Samuel, Genilton, Fábila, Angel, Leka, Kilvia, Jessica, Fábio, Mylena, Bruna, Maria, Amanda Kelly, Vanessa 2, Amandinha, Aldo, Neto, Andressa, Matheus, Dani, Grazy, Hálysson, André, Eli, Túlio, Rayanne, Lyndervan, Samuel, Yana, Adriano e Helder. Obrigada a todos pela boa convivência, ajuda e troca de conhecimentos. Em especial, a Lílian e a Natália pela ajuda com as análises.

Ao laboratório de Pós-Colheita da Embrapa, onde iniciei minha jornada científica como IC, orientada pelo Dr. Farley, por quem sou muito grata pela oportunidade de estágio, orientação, ensinamentos e atenção. Muito obrigada por tudo! E as outras pessoas maravilhosas que lá conheci, em especial a Márcia Régia, por quem tenho um carinho imenso e a Marcela Barbosa minha amiga querida, com quem sempre posso contar.

À Arcelina, por toda a sua ajuda com as análises de FTIR e também por sua solicitude. Muito obrigada!

À Dra. Celli Muniz, pela sua atenção com as análises de MEV.

À Embrapa, onde todo o trabalho foi desenvolvido e onde pude contar com uma ótima infraestrutura e suporte técnico.

À Central Analítica da UFC pelas análises de MEV.

Ao laboratório de difração de raios-X do departamento de física da UFC pelas análises de DRX.

Ao Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais (LabPIM), onde as análises de FTIR foram realizadas.

À Funcap, pelo suporte financeiro, através da bolsa concedida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFC pela oportunidade de fazer mestrado e por todo o conhecimento adquirido ao longo do curso.

## RESUMO

Objetivou-se com este trabalho melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de amido por meio da incorporação de nanocristais de amido e/ou de celulose, utilizando semente de manga da variedade *Tommy Atkins* como fonte desses componentes (amido e nanocristais). Após a obtenção e caracterização de amido, nanocristais de amido (NCA) e celulose (NCC), foram elaborados filmes de amido com nanocristais de amido e/ou celulose de acordo com um delineamento composto central, cujas variáveis foram o grau de substituição de NCA por NCC e o percentual total de nanoestruturas. Permeabilidade a vapor de água ( $P_{VA}$ ) e ensaios mecânicos foram definidos como as respostas ao delineamento. Foi obtido amido com bom rendimento (38,8%) e razoável pureza (89,78%), com predominância de grânulos com formatos ovais e tamanho médio de 10,24  $\mu\text{m}$ . Seus respectivos nanocristais (NCA), de formato ovoide, apresentaram dimensão média de 67,1 nm. Os NCC obtidos resultaram em uma suspensão com elevado potencial Zeta ( $> 50$  mV) e comprimento médio de 270 nm e diâmetro médio de 18 nm ( $L/D = 15$ ). A otimização do planejamento indicou como melhor tratamento a incorporação de 5% de NCA e 5% de NCC, que resultaram em aumentos de cerca de 90% e 70% (respectivamente) na resistência à tração e módulo elástico dos filmes, além de uma redução de cerca de 30% na permeabilidade ao vapor de água. Em comparação com o filme sem nanoestruturas, esse tratamento não apresentou grandes diferenças no padrão cristalográfico e nem na estabilidade térmica.

**Palavras-chave:** Resíduos agroindustriais. Filmes biodegradáveis. Polissacarídeos. Nanoestruturas de reforço.

## ABSTRACT

The objective of this work was to improve the tensile and barrier properties of starch films by incorporation of starch and/or cellulose nanocrystals, using seeds from *Tommy Atkins* mangoes as a source of these components. After extraction and characterization of starch, starch nanocrystals (SNC) and cellulose (CNC), starch films were prepared with SNC and/or CNC according to a central composite design, whose variables were the degree of substitution of SNC by CNC and the total percentage of nanostructures. Water vapor permeability (WVP) and tensile properties were defined as the responses. Starch with a good yield (38.8 %) and purity (~90%) was obtained, with granules varying in morphology (predominantly oval) and average size of 10.24  $\mu\text{m}$ . Starch nanocrystals (SNC), with ovoid morphology, presented a mean dimension of 67.1 nm. The CNC resulted in a suspension with high Zeta potential (>50 mV). The optimization of the central composite design indicated as the best treatment the one with incorporation of 5% SNC and 5% CNC, which resulted in increases of about 90% and 70% in tensile strength and modulus respectively, besides a reduction of about 30% in WVP. In comparison with the film without nanostructures, this treatment did not show great differences in the crystallinity pattern or in thermal stability.

**Keywords:** Agro-industrial waste. Biodegradable films. Polysaccharides. Reinforcing nanostructures.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Semente de manga (A) e seus componentes (B): amêndoa e tegumento.....	22
Figura 2	– Estrutura química das moléculas de (A) amilopectina e (B) amilose .....	23
Figura 3	– Padrões de difração de raios-X para os tipos de amido A e B.....	25
Figura 4	– Fluxograma das etapas realizadas para obtenção de amido e nanocristais de amido e celulose a partir de sementes de manga .....	38
Figura 5	– Fluxograma das etapas realizadas para obtenção dos bionanocompósitos.....	45
Figura 6	– (A) Amêndoas removidas das sementes de manga <i>Tommy Atkins</i> e (B) amido obtido após purificação .....	48
Figura 7	– Fotomicrografias de varredura do amido de manga com aumento de 2000x (A) e aumento de 13 000x (B) .....	50
Figura 8	– (A) NCA de amêndoa de manga em suspensão e (B) fotomicrografia de varredura dos mesmos .....	51
Figura 9	– Padrões de difração de raios-X do amido de manga e nanocristais de amido (NCA) .....	52
Figura 10	– Termogramas do amido e nanocristais de amido (NCA) (A) e suas respectivas derivadas (B) .....	53
Figura 11	– (A) Fibras in natura (TMM) e (B) após branqueamento (FPB) .....	54
Figura 12	– Lignina extraída de tegumento de manga <i>Tommy Atkins</i> .....	55
Figura 13	– Fotomicrografias de MET dos NCC obtidos pelos tratamentos 2 (A) e 10 (B) do delineamento e (C) NCC do lote único utilizado nos bionanocompósitos .....	57
Figura 14	– Espectros de FTIR da FB, FPB e NCC .....	59
Figura 15	– (A) Termogramas da FB, FPB e NCC e (B) suas respectivas derivadas .....	61
Figura 16	– Curvas de contorno para a resposta $P_{VA}$ .....	65
Figura 17	– Curvas de contorno para a resposta resistência à tração .....	66
Figura 18	– Curvas de contorno para a resposta alongação na ruptura .....	67
Figura 19	– Curvas de contorno para a resposta módulo elástico .....	68
Figura 20	– Fotomicrografias da superfície dos filmes do tratamento controle (A) e tratamento 8 (B) .....	69

Figura 21 – Padrões de difração de raios-X dos filmes controle (FTC) e tratamento 8 (FT8) .....	70
Figura 22 – (A) Termogramas dos filmes FTC e FT8 e (B) suas respectivas derivadas ...	70
Figura 23 – Espectros de FTIR obtidos para os filmes FTC e FT8 .....	71
Figura 24 – Ampliação dos espectros na região 2000-750 $\text{cm}^{-1}$ .....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Condições de cada tratamento do planejamento experimental da hidrólise ácida com a combinação de ácidos ( $H_2SO_4$ 11,3 M; HCl 8M) .....	36
Tabela 2	– Volumes das soluções de amilose e amilopectina utilizados em cada ponto da curva padrão para determinação da concentração de amilose .....	39
Tabela 3	– Condições experimentais do planejamento composto central para obtenção de bionacompósitos .....	43
Tabela 4	– Condições adotadas para otimização (usando a função “Response Optimizer” do Minitab) .....	44
Tabela 5	– Caracterização química do amido de amêndoa de manga .....	49
Tabela 6	– Caracterização química da Fibra in natura (TMM) e Fibra Pós-Branqueamento (FPB) do tegumento de manga .....	54
Tabela 7	– Respostas (rendimento e razão de aspecto-L/D) para os diferentes tratamentos definidos pelo planejamento .....	56
Tabela 8	– Bandas de vibração e suas respectivas atribuições para FB, FPB e NCC ...	60
Tabela 9	– Temperaturas de pico ( $T_{pico}$ ), inicial ( $T_i$ ) e final ( $T_f$ ) e perda de massa de cada evento observado nas curvas TGA/ DTG das FB, FPB e NCC .....	61
Tabela 10	– Respostas obtidas para os tratamentos definidos pelo delineamento experimental .....	63
Tabela 11	– Coeficientes de regressão e índices estatísticos dos modelos .....	64

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	19
2.1	<b>Geral</b> .....	19
2.2	<b>Específicos</b> .....	19
3	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	20
3.1	<b>Origem e aspectos econômicos da mangicultura</b> .....	20
3.2	<b>Processamento de manga e a geração de resíduos com alto valor potencial agregado</b> .....	21
3.3	<b>Amido</b> .....	23
3.4	<b>Impacto ambiental causado pelo descarte de plásticos e polímeros renováveis e biodegradáveis como alternativa</b> .....	26
3.5	<b>Nanocompósitos e filmes a base de polissacarídeos</b> .....	27
3.6	<b>Bionanocompósitos de amido, nanocristais de amido e celulose</b> .....	28
4	<b>METODOLOGIA</b> .....	31
4.1	<b>Materiais</b> .....	31
4.2	<b>Obtenção do amido de amêndoa de manga</b> .....	31
4.2.1	<i>Rendimento do processo de obtenção de amido</i> .....	32
4.3	<b>Obtenção de celulose a partir do tegumento de manga</b> .....	32
4.3.1	<i>Secagem e moagem</i> .....	32
4.3.2	<i>Pré-tratamento químico da fibra moída</i> .....	32
4.3.2.1	<i>Polpação acetosolv</i> .....	32
4.3.2.2	<i>Branqueamento das fibras pós-acetosolv (FPA)</i> .....	33
4.3.2.3	<i>Rendimentos do pré-tratamento químico - Fibra pós-branqueamento (FPB) e Lignina</i> .....	34
4.4	<b>Obtenção dos nanocristais de amido e celulose</b> .....	34
4.4.1	<i>Nanocristais de amido</i> .....	34
4.4.1.1	<i>Rendimento de NCA</i> .....	35
4.4.2	<i>Nanocristais de celulose</i> .....	35
4.4.2.1	<i>Rendimento de NCC</i> .....	37
4.5	<b>Caracterização dos materiais extraídos</b> .....	38
4.5.1	<i>Caracterização química</i> .....	38

4.5.1.1	<i>Amido</i> .....	38
4.5.1.2	<i>Fibra in natura e após tratamento químico</i> .....	40
<b>4.5.2</b>	<b><i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i></b> .....	<b>40</b>
4.5.2.1	<i>Amido</i> .....	40
4.5.2.2	<i>Fibra in natura e após tratamento químico</i> .....	40
<b>4.5.3</b>	<b><i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i></b> .....	<b>40</b>
<b>4.5.4</b>	<b><i>Difração de raios-X (DRX)</i></b> .....	<b>41</b>
<b>4.5.5</b>	<b><i>Análise termogravimétrica (ATG)</i></b> .....	<b>41</b>
<b>4.5.6</b>	<b><i>Potencial Zeta</i></b> .....	<b>41</b>
<b>4.5.7</b>	<b><i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i></b> .....	<b>41</b>
<b>4.6</b>	<b>Filmes bionanocompósitos de amido</b> .....	<b>42</b>
<b>4.6.1</b>	<b><i>Delineamento Experimental</i></b> .....	<b>42</b>
<b>4.6.2</b>	<b><i>Metodologia de preparo de filmes bionanocompósitos de amido</i></b> .....	<b>44</b>
<b>4.6.3</b>	<b><i>Caracterização dos bionanocompósitos</i></b> .....	<b>45</b>
4.6.3.1	<i>Permeabilidade ao Vapor de Água (<math>P_{VA}</math>)</i> .....	45
4.6.3.2	<i>Ensaio Mecânicos</i> .....	46
4.6.3.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	46
4.6.3.4	<i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	46
4.6.3.5	<i>Análise termogravimétrica (ATG)</i> .....	46
4.6.3.6	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>48</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização do amido de amêndoa de manga</b> .....	<b>48</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterização dos nanocristais de amido de amêndoa de manga</b> .....	<b>50</b>
<b>5.3</b>	<b>Difração de raios-X (DRX) de amido e NCA</b> .....	<b>51</b>
<b>5.4</b>	<b>Análise termogravimétrica (ATG) de amido e NCA</b> .....	<b>52</b>
<b>5.5</b>	<b>Caracterização das fibras in natura e pré-tratadas de tegumento de manga e obtenção de lignina</b> .....	<b>53</b>
<b>5.6</b>	<b>Rendimento de FPB e lignina</b> .....	<b>55</b>
<b>5.7</b>	<b>Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose (NCC) a partir de FPB</b> .....	<b>55</b>
<b>5.8</b>	<b>Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das FB, FPB e NCC</b> .....	<b>58</b>
<b>5.9</b>	<b>Análise termogravimétrica (TGA) das FB, FPB e NCC</b> .....	<b>61</b>

<b>5.10</b>	<b>Bionanocompósitos de amido</b> .....	62
<b>5.10.1</b>	<b><i>Respostas experimentais e coeficientes de regressão</i></b> .....	62
<b>5.10.2</b>	<b><i>Permeabilidade ao vapor de água (<math>P_{VA}</math>)</i></b> .....	64
<b>5.10.3</b>	<b><i>Ensaio Mecânicos</i></b> .....	66
5.10.3.1	<i>Resistência à tração</i> .....	66
5.10.3.2	<i>Elongação na ruptura</i> .....	67
5.10.3.3	<i>Módulo elástico</i> .....	67
<b>5.10.4</b>	<b><i>Otimização das respostas</i></b> .....	68
<b>5.10.5</b>	<b><i>Caracterização dos filmes FT8 e FTC</i></b> .....	69
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	73
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	74

## 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros derivados de petróleo encontram grande e importante aplicação no setor de alimentos e bebidas, principalmente, no desenvolvimento de embalagens. Porém, o descarte contínuo dessas embalagens, após o consumo dos alimentos, vem causando sérios problemas ambientais, já que não são biodegradáveis. Além disso, tais polímeros são obtidos a partir de uma fonte não renovável, o que pode levar ao seu esgotamento.

Como alternativa, polímeros biodegradáveis, renováveis e abundantes têm sido investigados, entre eles, o amido, que é um dos biopolímeros mais interessantes para aplicações em embalagens de alimentos por sua disponibilidade comercial, bom equilíbrio de propriedades e produção em escala industrial (VALDÉS *et al.*, 2014).

Porém, filmes de amido apresentam pobre barreira à umidade, fracas propriedades mecânicas, elevada sensibilidade às mudanças ambientais, como umidade, temperatura e pH, além de pobre estabilidade em processamento (GAO *et al.*, 2012). O desenvolvimento de nanocompósitos de amido tem sido uma boa estratégia para melhorar o desempenho dos filmes.

Nanocompósitos são materiais cuja fase descontínua consiste em componentes com pelo menos uma dimensão menor que 100 nm (ARORA; PADUA, 2010). Em nanocompósitos, além dos polímeros que constituem a matriz, é interessante que as nanoestruturas também sejam de fontes renováveis e biodegradáveis. Neste contexto, merecem destaque nanocristais à base de polissacarídeos como quitina, amido e celulose (PEREIRA *et al.*, 2014).

Comparando-se os nanocristais de amido (NCA) com os nanocristais de celulose (NCC), o primeiro apresenta capacidade de reforço limitada, sendo necessária uma maior quantidade de NCA para se obter efeito similar ao dos NCC. Porém, espera-se obter outras vantagens ao utilizar NCA, como por exemplo, melhoria nas propriedades de barreira devido a sua morfologia (nanoplacas) (LE CORRE; BRAS; DUFRESNE, 2010). Ambas as nanoestruturas apresentam vantagens muito interessantes para aplicação em bionanocompósitos, sendo, portanto interessante investigar o efeito produzido pela incorporação de ambas em uma mesma matriz e assim observar se existe um efeito complementar entre elas.

Muitos trabalhos têm investigado importantes componentes presentes nos resíduos de processamento de manga e sugerido uma variedade de aplicações. Na semente de manga da variedade *Tommy Atkins*, por exemplo, foram encontrados mais de 50% de amido (amêndoa)

(SILVA *et al.*, 2013) e em seu tegumento foram encontrados teores de celulose, hemicelulose e lignina de 55%, 20% e 24%, respectivamente (HENRIQUE *et al.*, 2013). Portanto, esses resíduos podem ser fontes de amido e celulose e de seus respectivos nanocristais para aplicação em bionanocompósitos. Desta forma, contribui-se para a agregação de valor de tais resíduos e evita-se que os biopolímeros sejam obtidos a partir de fontes alimentares como arroz e milho. Além disso, os resíduos constituem matéria-prima de baixo valor econômico e seu aproveitamento evita que seu descarte inadequado também contribua para poluição ambiental.

O efeito da adição de NCA e NCC em uma mesma matriz foi avaliado por González *et al.*, 2015, que utilizaram quantidades iguais das duas nanoestruturas perfazendo um total de 1% de nanoreforço em uma matriz de amido de milho termoplástico. Porém, não foram encontrados na literatura dados sobre o efeito causado pela adição dos dois tipos de nanocristais extraídos de um mesmo resíduo, aplicadas em uma matriz que também foi extraída desse resíduo.

Portanto, foi conduzido um estudo sobre o efeito da incorporação de nanocristais de amido e/ou celulose em uma matriz de amido, utilizando a semente de manga como fonte de nanocristais de celulose e de amido (matriz e nanocristais). Nesse estudo, foram elaborados bionanocompósitos com diferentes proporções de nanoestruturas com o objetivo de determinar a proporção que resulta em melhores propriedades mecânicas e de barreira para aplicação em embalagens de alimentos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Determinar os efeitos da incorporação de nanocristais de amido e/ou celulose a filmes de amido, utilizando semente de manga da variedade *Tommy Atkins* como fonte desses polissacarídeos e seus respectivos nanocristais.

### **2.2 Específicos**

- Determinar as proporções mais adequadas entre os ácidos sulfúrico e clorídrico e o melhor tempo de hidrólise para a obtenção de nanocristais de celulose;
- Elaborar bionanocompósitos de amido de amêndoa de manga reforçados com diferentes teores de nanocristais de amido e/ou nanocristais de celulose;
- Determinar o tratamento que resulta em melhores propriedades mecânicas e de barreira dos bionanocompósitos para aplicação em embalagem de alimentos.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Origem e aspectos econômicos da mangicultura

A manga, fruto da mangueira (*Mangifera indica* L.), pertencente à família *Anacardiaceae*, possui grande importância econômica, sendo umas das principais frutas produzidas no mundo (LOPES, 2015; FAVERO, 2008). A área mundial de cultivo de manga é cerca de 3,7 milhões de hectares e em termos de produção e área cultivada ocupa a 2ª posição entre as culturas tropicais, ficando atrás apenas da banana (JAHURUL *et al.*, 2015). Este fruto tropical, que também pode ser cultivado em regiões subtropicais, possui grande aceitação pelos consumidores (FONSECA *et al.*, 2016; MARQUES *et al.*, 2016).

Nativa do sul da Ásia, acredita-se que esta cultura foi inicialmente dispersa pelos portugueses que levavam frutas e mudas de suas colônias na Índia para colônias africanas e destas para o Brasil (SOUZA, 2014). As primeiras mangas trazidas pelos portugueses eram da raça filipínica (mangas de baixa qualidade). Variedades da raça indiana vindas da Flórida (EUA), que possuíam mais qualidade, pouca fibra, mais resistente à antracnose, frutos bem coloridos e sementes monoembriônicas, só foram introduzidas no Brasil no século XX. Com a vinda de tais variedades, houve crescimento da comercialização da manga no mercado interno e conquista do mercado externo (FAVERO, 2008). Atualmente, a manga está entre as principais frutas tropicais produzidas no país, com uma produção anual de cerca de 1,2 milhão de toneladas desde 2010/11. A previsão é que esse valor aumente para 1,4 milhão de toneladas até 2023/2024 (OECD/FAO, 2015). Segundo o IBGE, cerca de 64.305 hectares foram ocupados com o cultivo de manga em 2015 no Brasil. É possível encontrar manga em quase todo território nacional, sendo as regiões Nordeste e Sudeste os maiores destaques (Anuário Brasileiro da Fruticultura, 2017) e onde o cultivo econômico se concentra (FAVERO, 2008).

O Brasil está entre os maiores exportadores mundial da fruta, ocupando o sexto lugar, com cerca de 10% de sua produção destinada à exportação. O Vale do São Francisco, que abrange as regiões de Minas Gerais, Bahia, Pernambuco, Alagoas e Sergipe, é responsável por 85% da manga exportada pelo País (Anuário Brasileiro da Fruticultura, 2017; OECD/FAO, 2015).

De acordo com Fávero (2008), no Brasil, a partir da entrada das variedades melhoradas norte-americanas nos 1980, a comercialização de manga passa a ser para os mercados interno e externo, sendo a variedade Tommy Atkins (Flórida) a líder das

exportações. Atualmente, esta variedade domina as áreas cultivadas e as exportações nacionais da fruta, sendo de grande importância para a mangicultura brasileira. Segundo Furlaneto, Soares e Bertani (2015), aproximadamente, 80% da área cultivada é de manga Tommy Atkins e a mesma representa 90% das exportações da fruta no país.

### **3.2 Processamento de manga e a geração de resíduos com alto valor potencial agregado**

A manga *in natura* é a principal forma de consumo da fruta; porém, através de seu processamento é possível obter vários produtos, entre os quais podem-se destacar polpa congelada, compotas, néctares, picles e *chutney* (JAHURUL *et al.*, 2015). As agroindústrias processadoras desempenham um papel dinamizador importante dentro de um pólo frutícola, agregando valor às frutas, reaproveitando excedentes de safra ou descartes que não têm padrão para o consumo *in natura*, além de proporcionar a geração de empregos (BENEVIDES, RAMOS e PEREZ, 2007). Entre 2005 e 2006, o volume de mangas processadas nas principais regiões (São Paulo, Minas Gerais e Nordeste) foi de 62. 500 toneladas, onde 35% das mangas utilizadas correspondem à variedade Tommy Atkins (FAVERO, 2008).

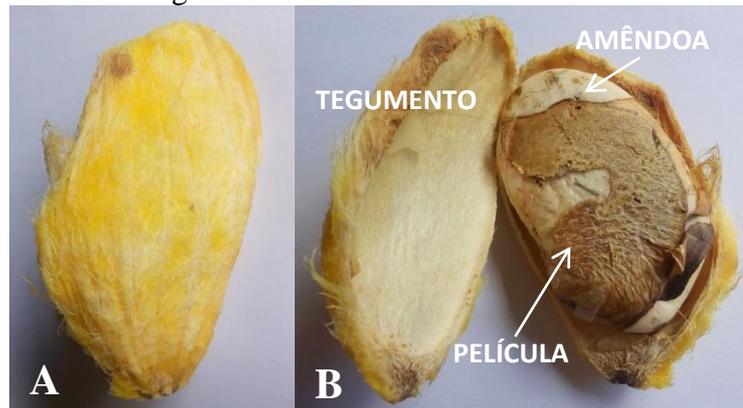
As agroindústrias processadoras de manga geram grandes volumes de resíduos. O descarte dos resíduos agroindustriais, quando não feito da forma correta, pode levar a um impacto ambiental adverso. Os resíduos gerados são compostos principalmente por cascas e sementes de manga, que, dependendo da cultivar e também do tipo de produto fabricado, podem chegar a representar entre 35 a 60% do peso total do fruto (DORTA *et al.*, 2014; JAHURUL *et al.*, 2015). As cascas constituem cerca de 15-20% enquanto as sementes correspondem a cerca de 22% do peso total do fruto, sendo constituídas pela amêndoa (13% do peso do fruto, 55-65% do peso da semente) e pelo tegumento (9% do peso do fruto, 35-45% do peso da semente) (Plantogram, 2015; KIM *et al.*, 2012).

Uma forma de minimizar os impactos ambientais, que podem ser causados pelo descarte desses resíduos, é aplicar o conceito de biorrefinaria, que visa à maximização do uso do recurso natural por meio do aproveitamento dos resíduos gerados, evitando que sejam descartados diretamente no meio ambiente. Muitos trabalhos têm investigado importantes componentes presentes nos resíduos de manga, e sugerido uma variedade de aplicações, entre elas a utilização como ingrediente funcional na elaboração de produtos alimentares (ABDUL AZIZ *et al.*, 2012). As cascas constituem fontes de compostos bioativos, como polifenóis,

carotenoides, vitaminas C e E, Fibras dietéticas, enzimas e pectinas (AJILA, BHAT e RAO, 2007; AJILA, RAO, L e RAO, U, 2010; ABDUL AZIZ *et al.*, 2012).

Sementes de manga são constituídas de duas partes: a amêndoa e o tegumento (FIGURA 1). O tegumento é a camada mais externa, que reveste a amêndoa, que por sua vez é composta pelo embrião e reservas (LAZZARI *et al.*, 2016).

Figura 1 – Semente de manga (A) e seus componentes (B): amêndoa e tegumento



Fonte: Autor.

Os polímeros celulose, hemicelulose e lignina são os principais componentes do tegumento, correspondendo a 55%, 20% e 24%, respectivamente (HENRIQUE *et al.*, 2013). As amêndoas possuem mais de 50% de amido (SILVA *et al.*, 2013) e podem ser fonte de fenólicos. Devido ao seu alto teor de amido, as amêndoas de manga têm sido consideradas fontes de amido não convencional e alguns trabalhos desenvolvidos na Embrapa Agroindústria Tropical têm reportado o uso de amido de amêndoa de manga como matriz polimérica em bionanocompósitos e também como agente de reforço através da obtenção de suas partículas nanométricas (CORDEIRO *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2016).

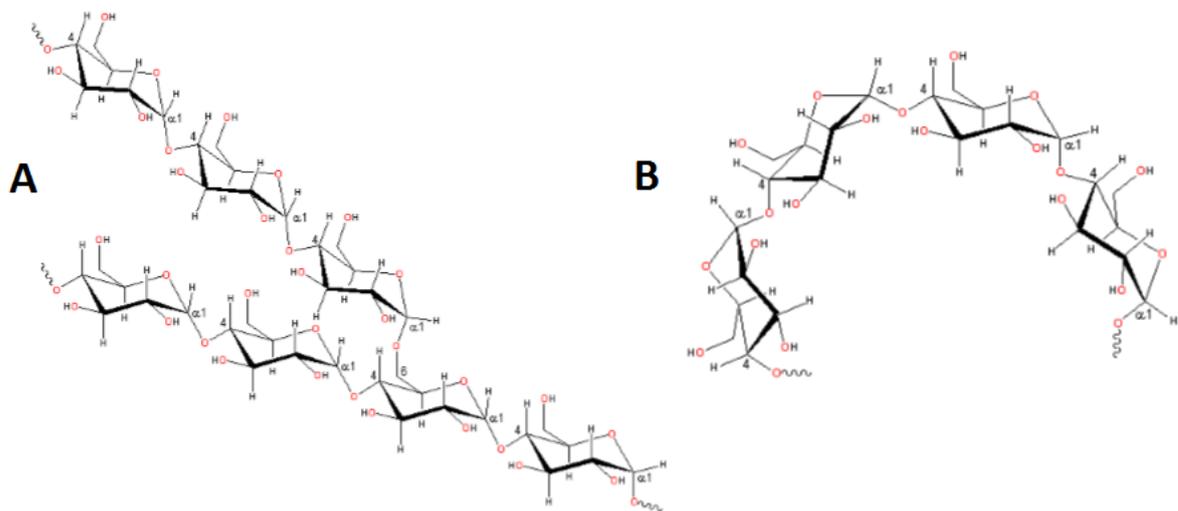
Portanto, o descarte dos resíduos agroindustriais, além de contribuir para a poluição ambiental, constitui descarte de material com componentes de grande valor, que podem ser aproveitados de diversas formas. É importante lembrar que são matérias-primas com custos relativamente baixos e ainda que a extração de componentes valiosos dos resíduos, como amido, celulose e fenólicos, entre outros, evita que estes sejam extraídos de outras fontes destinadas para a alimentação. A maioria dos amidos disponíveis comercialmente, por exemplo, são obtidos de milho, arroz, trigo e batata (YU; CHEN, 2009).

### 3.3 Amido

O amido é um biopolímero de grande importância, produzido por muitas plantas com a função de armazenamento de energia. Sua síntese ocorre em plastídios, onde uma forma de armazenamento temporária é produzida em cloroplastos durante a fotossíntese, enquanto amido de armazenamento prolongado é produzido em amiloplastos (PÉREZ; BERTOFT, 2010).

O amido encontra-se naturalmente na forma de grânulos, sendo constituído principalmente por dois tipos de moléculas, uma predominantemente linear (amilose) e outra ramificada (amilopectina) (FIGURA 2). Os dois polímeros simples são formados por resíduos de  $\alpha$ -D-glicopiranosose com ligações  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6, formando cadeias de comprimento variável. A amilopectina é o componente majoritário e responsável pela estrutura granular semicristalina do amido (SIMÃO *et al.*, 2008; WITCZAK *et al.*, 2016).

Figura 2 – Estrutura química das moléculas de (A) amilopectina e (B) amilose



Fonte: Marques (2005, com adaptações).

O amido é quase que exclusivamente constituído por moléculas de glicose. Mesmo assim, é possível encontrar uma diversidade de formas do grânulo (ovais, esféricos, poliédricos e de forma irregular), tamanhos (1-110  $\mu$ m) e grau de cristalinidade e também

diferentes proporções entre a amilose e a amilopectina. Essas variações, em grande parte, se devem à origem botânica (HOOVER, 2001; SIMÃO *et al.*, 2008).

Milho, mandioca, trigo e batata constituem as mais importantes fontes para a produção de amido. O amido de milho é o principal amido produzido nos USA e o Brasil está entre os principais países produtores de amido de mandioca (WATERSCHOOT *et al.*, 2015). Tais amidos apresentam morfologia e dimensões diferentes. Enquanto os grânulos de amido de batata apresentam variação de tamanho de 15-75  $\mu\text{m}$ , os grânulos de amido de arroz são muito pequenos, variando de 3-8  $\mu\text{m}$ . O amido de milho apresenta uma variação de 5-20  $\mu\text{m}$  (PÉREZ; BERTOFT, 2010) e os de mandioca variam de 3-32  $\mu\text{m}$  (DEFLOOR; DEHING; DELCOUR, 1998).

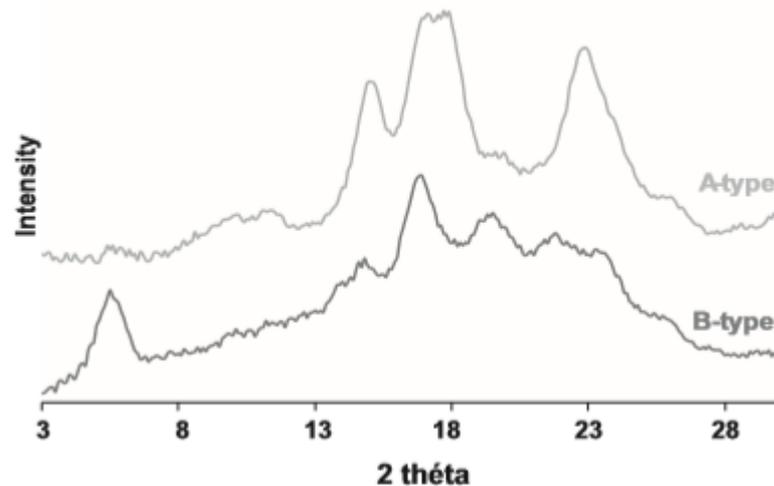
A amilose e a amilopectina podem se apresentar em várias proporções, dependendo da fonte botânica. Enquanto a primeira possui uma forte tendência para retrogradar e produzir géis resistentes e filmes fortes, a segunda produz géis suaves e filmes fracos, e é mais estável quando dispersa em água (PÉREZ; BERTOFT, 2010). Amidos normais apresentam de 20-35% de amilose. Já os amidos cerosos contêm menos de 15% deste componente. E aqueles denominados de amilose elevada apresentam mais de 40% de amilose (TESTER, KARKALAS e QI, 2004).

A amilopectina e a amilose correspondem juntas a aproximadamente 98-99% do peso seco de amidos extraídos. Porém, proteínas, lipídeos e minerais também podem estar presentes. Amidos de cereais contêm lipídeos na forma de lisofosfolípidos e ácidos graxos livres. Pode haver também contaminação dos grânulos por lipídeos superficiais. Assim como os lipídeos, proteínas também podem ocorrer na superfície. Em amidos purificados o percentual de proteínas é menor que 0,6%. Existem quantidades relativamente pequenas de minerais (cálcio, magnésio, fósforo, potássio e sódio) em amidos, menos que 0,4%, sendo de pouco significado funcional, com exceção do fósforo (TESTER, KARKALAS e QI, 2004). O fósforo presente em amidos (monoésteres de fosfato e fosfolipídeos) afeta a transparência e a viscosidade da pasta de amido. Enquanto os monoésteres de fosfato, associados à fração de amilopectina, aumentam a transparência e a viscosidade da pasta, a presença de fosfolipídeos causa efeito contrário (SINGH *et al.*, 2003).

Difratometria de raios-X tem sido uma ferramenta importante para revelar a presença e as características da estrutura cristalina dos grânulos de amido. Para o amido, existem três padrões de difração de raios-X denominados tipo A, B e C. Enquanto os dois primeiros representam formas cristalinas verdadeiras de amido, acredita-se que o tipo C corresponde a uma superposição dos padrões A e B. O padrão de difração de raios-x do tipo B

é observado na maioria dos amidos em tubérculos e em raízes. Já o padrão tipo A é comum em amidos de cereais (HOOVER, 2001). Na Figura 3, são mostrados os padrões de difração de raios-X característicos desses dois tipos.

Figura 3 – Padrões de difração de raios-X para os tipos de amido A e B



Fonte: Le Corre; Angellier-Coussy, 2014.

Em média, cerca de 70% dos polímeros de amido encontram-se no estado amorfo, o que leva à produção de padrões de difração de raios-X de baixa qualidade. A cristalinidade pode variar de 15 a 45% (PÉREZ; BERTOFT, 2010). Casarrubias-Castillo *et al.* (2012) e Oliveira (2016) encontraram para amido de amêndoa de manga *Tommy Atkins* cristalinidade de 26,12% e 41,5%, respectivamente.

A presença maciça de ligações de hidrogênio unindo as cadeias dos grânulos de amido contribui para sua insolubilidade em água fria. Porém, quando submetidos a aquecimento em excesso de água ocorre rompimento da estrutura cristalina, e as moléculas de água interagem com grupos OH- das cadeias (HOOVER, 2001), levando a uma desestruturação irreversível. Esse fenômeno é denominado de gelatinização. Nesse fenômeno, os grânulos de amido incham e rompem-se enquanto ocorre lixiviação de amilose, que formará uma rede tridimensional (SINGH *et al.*, 2003).

Portanto, a gelatinização está associada com difusão de água no grânulo e sua hidratação e expansão radial, absorção de calor, lixiviação de amilose, perda de birrefringência, desenovelamento, dissociação de duplas hélices nas regiões cristalinas e perda da ordem cristalina (HOOVER, 2001). Os três últimos eventos podem ser avaliados,

respectivamente, pela microscopia com luz polarizada, RMN e difratometria de raios-X (FISHER; THOMPSON, 1997).

### **3.4 Impacto ambiental causado pelo descarte de plásticos e polímeros renováveis e biodegradáveis como alternativa**

Os plásticos, como usualmente são chamados os produtos obtidos a partir dos polímeros oriundos do petróleo, tomam um espaço cada vez maior na sociedade. Podem estar presentes em diversos setores, devido às suas excelentes propriedades e baixo custo. No Brasil, a produção física de transformados plásticos é em torno de 5,8 milhões de toneladas. As principais resinas consumidas são: polipropileno (PP, 21,9%), policloreto de vinila (PVC, 15,7%), polietileno de alta densidade (PEAD, 17,5%), de baixa densidade (PEBD, 10,6%) e de baixa densidade linear (PEBDL, 12,5%), polietileno tereftalato (PET, 7,2%), poliestireno (PS, 4,6%), poliestireno expandido (EPS, 2,3%), EVA (1,4%) e plásticos de engenharia (6,2%) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2016).

Porém, junto com a expansão e desenvolvimento dos “plásticos”, problemas ambientais causados pela destinação não adequada de resíduos plásticos, têm tomado grandes proporções. A reciclagem, uma das alternativas para combater o problema, ocorre de forma muito limitada.

Os polímeros derivados de petróleo são exaustivamente explorados pela indústria alimentícia através de sua utilização em embalagens. O setor ocupa a segunda posição entre os setores consumidores de artigos plásticos, correspondendo a 19%, ficando atrás apenas do setor de construção civil, com 25,7% (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2016). O descarte contínuo das embalagens de alimentos tem sido uma das principais contribuições para o acúmulo de plásticos e conseqüentemente agravamento do impacto ambiental.

Diante deste cenário, a procura por polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis que possam substituir aqueles oriundos de petróleo, tem sido extensivamente pesquisada devido ao seu grande potencial. Tais polímeros, em oposição àqueles sintéticos convencionais, são suscetíveis à ação de bactérias, fungos e algas, que normalmente os degradam através de ação enzimática. A sua degradação também pode ocorrer por processos não enzimáticos como hidrólise e fotólise (FECHINE, 2013).

Amido, celulose e outros polissacarídeos constituem os polímeros biodegradáveis naturais mais promissores devido à sua ampla disponibilidade e baixo custo (FECHINE, 2013).

### 3.5 Nanocompósitos e filmes a base de polissacarídeos

No campo das embalagens, filmes biodegradáveis e/ou comestíveis estão inseridos no contexto de desenvolvimento sustentável. Entre os materiais usados para o desenvolvimento destes filmes estão os polissacarídeos, proteínas e compostos lipídicos. Os primeiros apresentam boas propriedades formadoras de filme e seus filmes são resistentes às gorduras e óleos, mas como desvantagem, apresentam uma pobre barreira ao vapor de água como consequência de sua natureza hidrofílica (VIEIRA *et al.*, 2011). Além disso, materiais à base de polissacarídeos também apresentam pobres propriedades mecânicas e dificuldades de processamento. Tais desvantagens limitam seu uso e os deixam mais distantes dos polímeros convencionais.

Atualmente, o conceito de nanocompósito tem sido bastante estudado como estratégia para melhorar as propriedades dos materiais a base de biopolímeros (GORRASI; SORRENTINO, 2015; RHIM; PARK; HA, 2013).

Um material é considerado compósito quando formado por dois ou mais constituintes (fases) diferentes. Em sua produção ocorre a combinação de duas fases, uma contínua (matriz) e uma fase dispersa (carga), geralmente com a função de reforço. As propriedades dos compósitos são dependentes das propriedades físicas e fatores intrínsecos dessas fases, como as suas quantidades relativas e a geometria da fase dispersa. A matriz confere estrutura ao material compósito e pode ser um metal, um polímero ou um cerâmico. Os constituintes de reforço dos compósitos podem conferir força e rigidez, maior resistência ao calor, corrosão e condutividade. De acordo com o tipo de fase dispersa, o compósito poder ser classificado em particulados, de fibras descontínuas (*whiskers*) e de fibras contínuas. (VENTURA, 2009).

Quando a fase descontínua consiste em componentes com pelo menos uma dimensão menor que 100 nm, tais materiais são denominados nanocompósitos (ARORA; PADUA, 2010). Podem-se encontrar nanocompósitos com nanopartículas que apresentam uma, duas ou as três dimensões na escala nanométrica. No primeiro tipo (uma dimensão nanométrica) as partículas se apresentam na forma de folha (nanoplacas) com espessura na escala nanométrica. No segundo (duas dimensões nanométricas) as partículas apresentam-se

como estruturas alongadas, como tubos de carbono e nanocristais (whiskers) de celulose. O último tipo (três dimensões nanométricas) pode ser exemplificado pelas nanopartículas esféricas de sílica (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Devido às suas dimensões, as nanopartículas possuem uma elevada área superficial específica. Portanto, uma dispersão uniforme dessas nanopartículas em uma matriz ocasiona uma grande área interfacial entre elas, modificando a mobilidade molecular, o comportamento de relaxamento, propriedades térmicas e mecânicas do material. Melhores efeitos de reforço são proporcionados por nanopartículas com maiores razões de aspecto (AZEREDO, 2009). Uma vantagem interessante é que são necessárias baixas quantidades de nanopartículas (geralmente menos que 5%) para a obtenção de melhorias nas propriedades dos nanocompósitos (SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2007).

Quando pelo menos uma das fases é de fonte renovável, os nanocompósitos são denominados de bionanocompósitos (OLIVEIRA, 2016).

### **3.6 Bionanocompósitos de amido, nanocristais de amido e celulose**

Durante a gelatinização do amido, ocorre gradual liberação de amilose do grânulo para o meio, dando origem à rede que formará o gel (MARQUES, 2005). Em solução, as moléculas de amilose tendem a se orientar paralelamente, já que a amilose é um polímero essencialmente linear. A aproximação entre as moléculas é suficiente para que se estabeleçam ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes, o que leva à redução de afinidade do polímero por água, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (WURZBURG, 1986 *apud* MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). O processo de gelatinização constitui a base da formação de filmes de amido por casting.

Na técnica de casting, a dispersão filmogênica formada pelo aquecimento de amido em excesso de água é depositada sobre um suporte, de onde o solvente é seco por evaporação. Durante a secagem ocorre a reorganização das cadeias de amilose e amilopectina dispersas na solução aquosa, formando uma matriz contínua que origina os filmes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Água e amido são componentes básicos para formação do filme, porém devido à fragilidade do amido faz-se necessária também a adição de plastificantes. Os plastificantes devem ser compatíveis com os biopolímeros. Para filmes de amido, os polióis (glicerol e sorbitol) são os mais indicados (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Esse tipo de

plastificante melhora a flexibilidade dos filmes, mas diminui suas propriedades termomecânicas (AZEREDO, 2009).

O amido é um dos biopolímeros mais interessantes para aplicações em embalagens de alimentos por sua disponibilidade comercial, bom equilíbrio de propriedades e produção em escala industrial (VALDÉS *et al.*, 2014). Porém, seus filmes apresentam pobre barreira à umidade, fracas propriedades mecânicas, elevada sensibilidade às mudanças ambientais, como umidade, temperatura e pH, além de pobre estabilidade em processamento (GAO *et al.*, 2012). O desenvolvimento de nanocompósitos de amido tem sido uma boa estratégia para melhorar o desempenho dos filmes.

Em nanocompósitos, além dos polímeros que constituem a matriz, é interessante que as nanocargas também sejam de fontes renováveis e biodegradáveis. Neste contexto, merecem destaque nanocristais à base de polissacarídeos como quitina, amido e celulose (PEREIRA *et al.*, 2014).

Os nanocristais de celulose (NCC) apresentam estruturas na forma de agulhas e podem ser obtidos por diferentes métodos, entre eles a hidrólise enzimática, hidrólise assistida por ultrassom e hidrólise ácida, que é a mais utilizada. Além do ácido clorídrico e sulfúrico, sua hidrólise pode ocorrer com os ácidos fosfórico e bromídrico. Enquanto a utilização de ácido clorídrico resulta em material com limitada dispersão em solução aquosa (agregação de partículas por meio de ligações de hidrogênio), a hidrólise com o ácido sulfúrico resulta em melhor dispersão em água, já que ocorre introdução de grupos éster-sulfatos negativamente carregados na superfície de nanocristais causando repulsão eletrostática entre eles. Porém a presença dessas cargas na superfície dos NCC diminui a estabilidade térmica das nanoestruturas, sendo, portanto mais adequado o uso combinado desses ácidos (PEREIRA *et al.*, 2014).

Diferentemente dos NCC, os nanocristais de amido (NCA) possuem morfologia de plaquetas cristalinas, que são obtidas pelo rompimento da estrutura semicristalina dos grânulos de amido por meio da hidrólise de partes amorfas (LECORRE; BRAS; DUFRESNE, 2011). O método mais utilizado para a obtenção dos nanocristais é a hidrólise ácida (MUKURUMBIRA *et al.*, 2017). O isolamento das regiões cristalinas do grânulo de amido pode ser feito através de hidrólise suave utilizando-se ácido clorídrico ou sulfúrico. Quando a hidrólise ocorre em temperaturas abaixo daquela necessária para o amido gelatinizar, acredita-se que as regiões amorfas são preferencialmente atacadas pelas moléculas de ácido, sendo, portanto mais rapidamente hidrolisadas que as regiões cristalinas (OLADEBEYE *et al.*, 2013).

A produção de NCA possui duas desvantagens: hidrólise demorada e o baixo rendimento. Este último pode ser influenciado pela origem botânica do amido e pelas condições de hidrólise (MUKURUMBIRA *et al.*, 2017). O baixo rendimento parece estar relacionado com grânulos grandes e maiores teores de amilose (já que as partes cristalinas estão na amilopectina). Conforme Mukurumbira *et al.* (2017), a utilização de grânulos de amido pequenos e baixo teor de amilose tem demonstrado favorecer a hidrólise, melhorando o rendimento de NCA. Portanto, tais amidos são preferíveis para a obtenção de NCA.

O amido como fonte de nanocristais apresenta a vantagem de ser relativamente puro não necessitando de um procedimento intensivo de purificação como o necessário para materiais lignocelulósicos. Além disso, propriedades de barreira podem ser melhoradas pelo uso de NCA devido à sua morfologia de plaquetas, que aumentam a tortuosidade do caminho a ser percorrido pelos permeantes (LE CORRE; BRAS; DUFRESNE, 2010).

Ambas as nanoestruturas (NCC e NCA) apresentam vantagens muito interessantes para aplicação em bionanocompósitos, sendo, portanto, interessante investigar o efeito produzido pela incorporação simultânea de NCA e NCC em um bionanocompósito. González *et al.* (2015) avaliaram o efeito da adição de NCA de milho ceroso e NCC em um bionanocompósito à base de amido de milho termoplástico, utilizando quantidades iguais das nanoestruturas, perfazendo um total de 1%. Porém, não foi encontrado na literatura, o efeito causado pela adição dos dois tipos de nanoestruturas extraídas de um mesmo resíduo, aplicadas em uma matriz que também foi extraída desse resíduo.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

Mangas da variedade *Tommy Atkins* foram adquiridas na CEASA (Maracanaú, CE, Brasil). As mangas foram encaminhadas para o laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical, onde foram processadas e suas sementes foram removidas. Em seguida, as sementes foram abertas manualmente para separar amêndoa e tegumento. O primeiro seguiu para as etapas de purificação para a obtenção de amido, e o segundo seguiu para secagem em estufa para posterior pré-tratamento químico para a obtenção de celulose e lignina, como será detalhado a seguir.

### 4.2 Obtenção do amido de amêndoa de manga

A metodologia usada para a extração de amido a partir da amêndoa de manga foi baseada no trabalho de Oliveira (2016) com pequenas modificações. Após a abertura das sementes, as amêndoas foram imersas em água para evitar seu escurecimento. Posteriormente, as amêndoas foram drenadas e cortadas em pedaços menores ( $\sim 1 \text{ cm}^3$ ) e imersas em solução de metabissulfito de sódio 0,2% (m/v) por 48 h em câmara fria ( $\sim 4^\circ\text{C}$ ), na proporção de 200 mL de solução/ 100g de amêndoas. Após as 48 h, as amêndoas foram drenadas e levadas para um *cutter* de mesa (Robot Coupe R 502 V.V 5,5 L) para serem trituradas junto com água destilada na proporção de 100 mL de água destilada/100 g de amêndoas, por 3 minutos a 1750 rpm. O resultado da trituração foi filtrado usando uma peneira de 60 mesh. O que ficava retido na peneira era novamente levado ao *cutter* com água destilada e em seguida filtrado. Tal procedimento foi repetido até que o filtrado ficasse translúcido. A fração amilácea obtida foi colocada em béquer e adicionada solução de NaOH 0,2% (m/v), em proporção de 200 mL de solução/100 g da fração amilácea, sob agitação magnética (200 rpm) durante 2 h em temperatura ambiente. Após as 2 h, HCl 0,5% (v/v) foi adicionado à mistura até que o conjunto atingisse pH 6,0. A mistura foi centrifugada em ultracentrífuga refrigerada Hitachi Modelo CR22III (25384,6 g,  $4^\circ\text{C}$  por 20 minutos), repetidas vezes, sempre adicionando água destilada ao precipitado, até atingir pH 7,0. Em seguida, utilizou-se álcool absoluto que foi adicionado ao amido (200 mL de álcool para cada 100 mL de suspensão de amido obtida), sendo o conjunto submetido à agitação magnética (200 rpm) por 1 h. Em seguida, o conjunto foi deixado em repouso para ocorrer a decantação de amido. Após decantação, o amido foi

lavado com água destilada e submetido a filtração a vácuo (bomba Marconi MA 057/1), utilizando papel de filtro 28µm. Por fim, o amido foi seco em estufa com circulação e renovação de ar (SL 102, Solab), a 40° C por 24 h. O amido seco foi então moído utilizando-se moinho analítico de impacto IKA A11 BS32 e armazenado em frascos de vidro devidamente identificados.

#### **4.2.1 Rendimento do processo de obtenção de amido**

O rendimento (base seca) foi calculado com base na massa de amêndoas, como mostra a equação 1.

$$R_{AM}(\%) = \frac{m_{AM}}{m_{AMÊNDOAS}} \times 100 \quad (1)$$

Onde:  $R_{AM}$  é o rendimento do processo de obtenção de amido,  $m_{AM}$  a massa seca de amido e  $m_{AMÊNDOAS}$  a massa seca de amêndoas.

### **4.3 Obtenção de celulose a partir do tegumento de manga**

#### **4.3.1 Secagem e moagem**

Uma vez extraídas as amêndoas, os tegumentos de manga (TM) foram totalmente abertos e retirada a polpa que ainda estava aderida a eles. Em seguida, os TM foram secos em estufa a 50° C até peso constante. Após a secagem, foram cortados em pedaços de aproximadamente 2 cm<sup>2</sup> e moídos em moinho de facas tipo willye da marca Fortinox, com malha de 10 mesh (abertura de 2 mm) e armazenados em frasco de vidro.

#### **4.3.2 Pré-tratamento químico da fibra moída**

O tegumento de manga moído (TMM) seguiu então para as etapas de pré-tratamento químico (polpação acetosolv seguida de branqueamento) para a obtenção de fibra com alto teor de celulose e posterior hidrólise ácida para obtenção dos nanocristais de celulose (NCC).

##### **4.3.2.1 Polpação acetosolv**

Preparou-se uma solução acetosolv, composta de 93% de ácido acético (m:m), 0,3% de ácido clorídrico (m:m) e o restante de água destilada, que foi adicionada ao TMM, numa relação biomassa/solvente de 1:10 (m:v). O balão de fundo chato contendo a solução e a fibra foi então levado para um sistema de refluxo, onde a reação ocorreu sob pressão atmosférica, com agitação magnética constante e a 118°C por 90 minutos. Esta metodologia foi adaptada de Benar e Schuchardt (1994 *apud* SOUZA *et al.*, 2016).

Para manter a temperatura do sistema, utilizou-se uma chapa aquecedora e um banho de óleo mineral cuja temperatura foi mantida em torno de 118°C. Após os 90 min de reação, foi realizada uma filtração á vácuo (papel de filtro de 28 µm) e lavagem da fração sólida com ácido acético P.A. (99,7% m:m) a 80 °C até o líquido da lavagem tornar-se incolor. Dessa filtração, foram obtidos dois produtos: um filtrado de cor escura, rico em lignina, denominado licor negro, e uma fração sólida deslignificada (fibra pós-acetosolv) rica em celulose.

As fibras pós-acetosolv (FPA) foram lavadas até pH igual ao da água destilada utilizada para lavagem e secas em estufa de circulação de ar a 50 °C até peso constante. Em seguida, a fibra foi triturada utilizando-se um moinho analítico e armazenada em frascos de vidro para posterior branqueamento.

O licor negro foi rota-evaporado para concentrá-lo e recuperar o ácido acético para ser reutilizado em outras extrações. A lignina foi precipitada utilizando-se água destilada quente numa proporção aproximada de 1:10 (licor concentrado: água) em volume. A dispersão foi deixada em repouso por pelo menos 24 h e em seguida foi filtrada a vácuo, utilizando-se papel de filtro de 8 µm. A fração sólida obtida foi lavada com água destilada até pH igual ao da água de lavagem e seca em estufa de circulação de ar a 50°C até peso constante (SOUZA *et al.*, 2016). Por fim, após a trituração, a lignina foi armazenada em frascos de vidro para análises posteriores.

#### 4.3.2.2 Branqueamento das fibras pós-acetosolv (FPA)

As FPA foram branqueadas para remoção de lignina e hemicelulose remanescentes, utilizando-se para cada 1 g de fibra, 32 mL de uma solução composta de 20 mL de NaOH 4% (m/v) e 12 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (v/v). Inicialmente, a solução de NaOH foi aquecida até 40°C, quando 20 g de FPA foram então adicionados, sob agitação mecânica. Quando o conjunto atingiu a temperatura de 65 °C, metade do volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necessário para o branqueamento foi adicionado. Decorridos 60 min, a segunda parcela de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi

adicionada e a reação continuou à mesma temperatura, sob agitação mecânica contínua, por mais 90 min. Após a finalização da reação, as fibras pós-branqueamento (FPB) foram lavadas com água destilada até pH igual ao da água destilada utilizada para lavagem e seca em estufa de circulação de ar a 50°C até peso constante (PEREIRA *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2016).

#### 4.3.2.3 Rendimentos do pré-tratamento químico - Fibra pós-branqueamento (FPB) e Lignina

Os produtos obtidos após o pré-tratamento químico foram FPB e lignina. O rendimento de FPB foi calculado em relação à massa seca de TMM inicial, como mostra a equação 2.

$$R_{FPB}(\%) = \frac{m_{FPB}}{m_{TMM}} \times 100 \quad (2)$$

Onde:  $R_{FPB}$  é o rendimento de FPB,  $m_{FPB}$  a massa seca de FPB, e  $m_{TMM}$  a massa seca de TMM.

O rendimento de lignina também foi calculado em relação à massa seca de TMM (equação 3). A eficiência do seu processo de extração foi calculada tomando como base o conteúdo de lignina presente no TMM (obtido através da caracterização química do TMM descrita na seção 4.5.1.2), como pode ser visto na equação 4. Sua pureza foi determinada pelo método descrito na seção 4.5.1.2.

$$R_{LIG}(\%) = \frac{m_{LIG} \times P_{LIG}\%}{m_{TMM}} \times 100 \quad (3)$$

$$E_{EL}(\%) = \frac{m_{LIG} \times P_{LIG}\%}{m_{TMM} \times L_{TMM}\%} \times 100 \quad (4)$$

Onde:  $R_{LIG}$  é o rendimento de lignina,  $E_{EL}$  é a eficiência de extração de lignina,  $m_{LIG}$  a massa de lignina obtida após a polpação acetosolv,  $m_{TMM}$  a massa de TMM,  $L_{TMM}$  o teor de lignina no TMM e  $P_{LIG}$  a pureza da lignina obtida (seção 4.5.1.2).

## 4.4 Obtenção dos nanocristais de amido e celulose

### 4.4.1 Nanocristais de amido

Os nanocristais de amido (NCA) foram obtidos conforme metodologia empregada por Oliveira (2016) cuja hidrólise foi baseada no método de Angellier *et al.* (2004). Foi feita uma hidrólise utilizando-se 73,5 g de amido, que foram adicionados em 500 mL de uma mistura ácida (formada por volumes iguais de HCl 3,16 M e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3,16 M) a 40°C. Essa temperatura foi mantida durante os 5 dias de reação, que ocorreu em um balão de fundo chato, à pressão atmosférica e sob agitação magnética constante. A temperatura de 40°C foi mantida por um banho de silicone e chapa aquecedora. Após o fim da hidrólise, a suspensão foi centrifugada (25384,6 g; 20 min; 4°C), sendo o sobrenadante descartado e o precipitado novamente suspenso em água (800 mL). A suspensão foi então sonicada em um desruptor de células da marca Unique por 20 min (4 ciclos de 5 min com intervalo de 1 min) em uma potência de 90W. A centrifugação e a sonicação foram intercaladas em um total de 6 vezes, onde no final foi adicionado um menor volume de água (500 mL) ao precipitado. As suspensões foram então dialisadas em membranas da marca Spectra/Por® 4 (diâmetro dos poros: 48 mm) até atingir pH próximo ao da água utilizada na diálise (em torno de 6,5). Por fim, a suspensão foi transferida para frasco Scott e 200 µL de clorofórmio foram adicionados para evitar a proliferação de micro-organismos, sendo em seguida armazenada em câmara fria (~ 4°C).

#### 4.4.1.1 Rendimento de NCA

O rendimento de NCA foi calculado em relação à massa seca de amido inicial usada para a hidrólise. Inicialmente, foi determinado, em triplicata, o teor de sólidos em 10 mL da suspensão de NCA. Com este resultado e sabendo-se o volume total de suspensão, pôde-se calcular o teor de sólidos totais da suspensão ( $m_{NCA}$ ) e calcular o rendimento de NCA, como mostra a equação 4.

$$R_{NCA}(\%) = \frac{m_{NCA}}{m_{AM}} \times 100 \quad (4)$$

Onde:  $R_{NCA}$  é o rendimento de NCA,  $m_{NCA}$  o teor de sólidos totais da suspensão e  $m_{AM}$  a massa de amido usada para a hidrólise.

#### 4.4.2 Nanocristais de celulose

Os nanocristais de celulose (NCC) foram obtidos por meio de hidrólise ácida conforme metodologia adaptada de Cranston e Gray (2006). Preferiu-se trabalhar com a combinação de ácidos  $H_2SO_4$  e HCl de forma a compensar as desvantagens de cada um deles. A melhor combinação entre a proporção entre os ácidos e o tempo de hidrólise para a obtenção dos NCC foi determinado a partir de um planejamento composto central de base fatorial  $2^2$  com  $\alpha = \sqrt{2}$ , com um total de 11 experimentos. As variáveis deste planejamento foram o grau de substituição em volume de solução de  $H_2SO_4$  11,3 M por solução de HCl 8M e o tempo (TABELA 1). As respostas ao planejamento foram razão de aspecto e rendimentos dos NCC de cada tratamento.

Tabela 1 – Condições de cada tratamento do planejamento experimental da hidrólise ácida com a combinação de ácidos ( $H_2SO_4$  11,3 M; HCl 8M)

Tratamento	Variáveis do delineamento	
	Grau de substituição em volume de $H_2SO_4$ por HCl (%)	Tempo (min.)
1	7,27	39
2	42,73	39
3	7,27	81
4	42,73	81
5	0,00	60
6	50,00	60
7	25,00	30
8	25,00	90
9	25,00	60
10	25,00	60
11	25,00	60

Fonte: elaborada pelo autor.

Inicialmente, 200 mL de mistura ácida (melhor combinação de ácidos estabelecida pelo planejamento) foram aquecidos em balão de fundo redondo, utilizando-se banho de óleo mineral, estando a mistura sob agitação magnética constante. Quando a temperatura atingiu

45°C, 10 g de FPB foram adicionados à solução. Essa temperatura foi mantida e a reação ocorreu até o tempo determinado pelo planejamento, sob agitação magnética constante. A reação foi interrompida com água deionizada gelada (~4°C) numa relação suspensão/água gelada de 1:3 (v/v). A suspensão obtida foi centrifugada (26400 g; 15 min; 20 °C) três vezes, sendo o sobrenadante descartado e o precipitado novamente centrifugado adicionando-se mais água. Em seguida, o precipitado, obtido após as três centrifugações, foi sonificado três vezes em um desruptor de células da marca Unique por 2 min na potência de 60W, com um intervalo de agitação manual de 1 min. A suspensão obtida foi submetida à diálise em membranas da marca Spectra/Por® 4 (diâmetro dos poros: 48 mm) até atingir pH próximo ao da água utilizada na diálise (em torno de 6,0). Por fim, a suspensão foi transferida para frasco de vidro e armazenada na câmara fria (~4°C).

#### 4.4.2.1 *Rendimento de NCC*

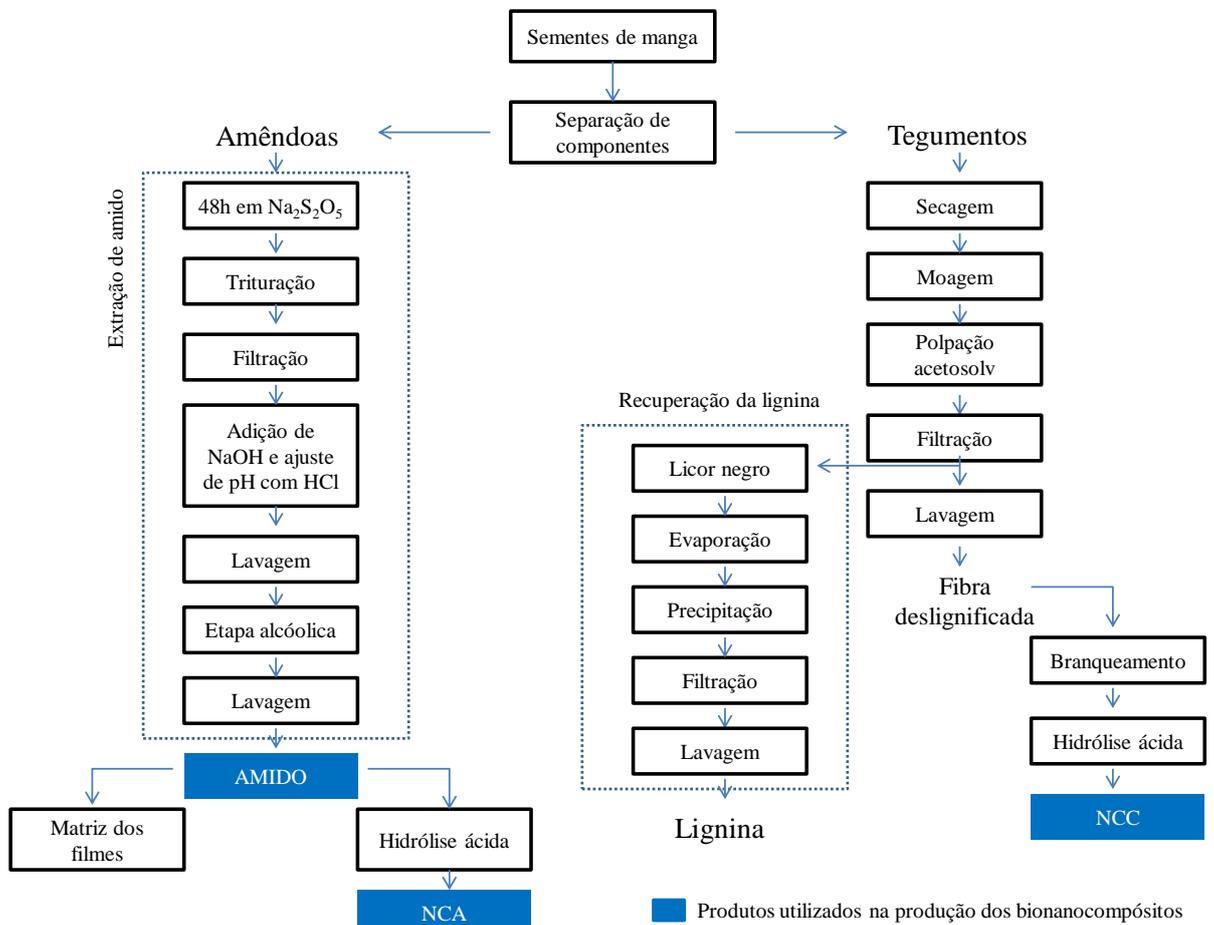
O rendimento de NCC foi calculado em relação à massa seca de FPB usada para a hidrólise. Inicialmente, foi determinado, em triplicata, o teor de sólidos da suspensão de NCC. Com este resultado e sabendo-se o volume total de suspensão, pôde-se calcular o teor de sólidos totais da suspensão ( $m_{NCC}$ ) e calcular o rendimento de NCC (equação 5).

$$R_{NCC}(\%) = \frac{m_{NCC}}{m_{FPB}} \times 100 \quad (5)$$

Onde:  $R_{NCC}$  o rendimento de NCC,  $m_{NCC}$  a massa de sólidos totais da suspensão de NCC e  $m_{FPB}$  a massa de fibra pós-branqueamento.

As etapas realizadas para obtenção de amido e nanocristais de amido e celulose a partir das sementes de manga estão apresentadas no fluxograma da Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma das etapas realizadas para obtenção de amido e nanocristais de amido e celulose a partir de sementes de manga



Fonte: elaborado pelo autor.

## 4.5 Caracterização dos materiais extraídos

### 4.5.1 Caracterização química

As caracterizações químicas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical.

#### 4.5.1.1 Amido

O amido foi analisado quanto aos teores de umidade, cinzas, proteínas, amido total e amilose. O teor de umidade foi determinado em uma balança de infravermelho da marca Marte®, modelo ID50. Cinzas foram determinadas a partir de incineração do amido em

mufla a 600 °C até peso constante. A determinação de proteínas foi feita pelo método de Bradford (Bradford, 1976) e amido total pelas normas do Instituto Adolfo Lutz (2004).

O teor de amilose foi determinado pelo método descrito na norma ISO 6647 (International Organization for Standardization, 1987). Inicialmente, foi obtida uma curva padrão, utilizando-se 100 mg de amilose P.A. (Sigma Aldrich) e 100 mg de amilopectina P.A. (Sigma Aldrich) que foram transferidas para tubos de ensaios (50 mL) diferentes onde adicionou-se 1mL de álcool 95% e em seguida 9 mL de NaOH 1M em cada tudo. Os tubos foram então imersos em água a 100°C por 10 min e em seguida imersos em água gelada (~4°C). O conteúdo dos tubos foi transferido para balões de 100 mL, dos quais foram retiradas alíquotas de acordo com a Tabela 2. As alíquotas foram transferidas para tubos de Falcon de 50 mL contendo 2 mL de NaOH 0,09 N. Em seguida, homogeneizou-se a mistura em um vortex e dela retirou-se uma alíquota de 5mL que foi transferida para um balão de 100 mL contendo 50 mL de água deionizada e 1mL de ácido acético 1 M. Foram adicionados 2 mL de solução de iodo 2% (m/v) e o volume do balão foi completado com água deionizada. Os balões foram mantidos em ambiente escuro até o momento da leitura de absorbância.

Tabela 2 – Volumes das soluções de amilose e amilopectina utilizados em cada ponto da curva padrão para determinação da concentração de amilose

Pontos	NaOH 0,09 N (mL)	Amilose (mL)	Amilopectina (mL)
1	2	0	18
2	2	2	16
3	2	4	14
4	2	6	12
5	2	8	10

Após 20 min da adição de iodo às amostras, o conteúdo dos balões foi transferido para cubetas e a leitura foi feita em espectrofotômetro (UV-VIS Shimadzu) a 620 nm.

Para a determinação do teor de amilose em amido de amêndoa de manga utilizaram-se 100 mg desse material que foram transferidos para tubos de ensaio (50 mL) onde posteriormente foram adicionados 1 mL de álcool 95% e 9 mL de NaOH 1M. Os tubos foram imersos em água a 100 °C por 10 min e posteriormente imersos em água gelada. O conteúdo dos tubos foi transferido para balão de 100 mL completado com água deionizada e dele retirada uma alíquota de 18 mL. Em seguida, foram feitos os mesmos passos anteriormente descritos para a obtenção da curva.

#### *4.5.1.2 Fibra in natura e após tratamento químico*

Foram analisados em fibras in natura (TMM) e tratadas os teores de umidade, cinzas, extrativos, holocelulose, alfacelulose, lignina solúvel e insolúvel. O teor de umidade foi determinado em uma balança de infravermelho. Cinzas, extrativos e lignina insolúvel foram determinados conforme metodologia descrita nas Normas TAPPI T 211 om-02 (2002), T 204 cm-97 (1997) e T 222 om-02 (2006), respectivamente. Utilizou-se um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV2450 para determinação do teor de lignina solúvel. E os teores de holocelulose e alfacelulose foram determinados conforme Yokoyama, Kadla, Chang (2002), sendo a hemicelulose obtida pela diferença entre eles. Foi determinado também o teor de lignina insolúvel e solúvel do material obtido após a concentração do licor negro em rota-evaporador (lignina). O objetivo dessa determinação foi calcular a pureza da lignina obtida e usar o resultado no cálculo do rendimento da mesma e eficiência da extração (equações 3 e 4).

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

##### *4.5.2.1 Amido*

Os grânulos de amido foram observados em um microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG-FEI para visualização de sua morfologia e medição do tamanho dos grânulos. Uma pequena quantidade de amido foi espalhada em um stub, que seguiu para um metalizador Quorum QT150ES, onde a amostra foi recoberta com uma fina camada (20 nm) de ouro. Em seguida, o conjunto (stub + amostra) foi levado ao microscópio e a visualização ocorreu sob uma voltagem de aceleração de 15 KV.

##### *4.5.2.2 Fibra in natura e após tratamento químico*

A morfologia das fibras *in natura* e após tratamento químico foi observada em microscópio eletrônico de varredura (Vega3 Tescan), sob voltagem de aceleração de 15 KV. As amostras foram depositadas em um stub e metalizadas (metalizador Emitech, modelo K550) com ouro. E em seguida o conjunto (stub + amostra) foi levado ao microscópio.

#### *4.5.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

Espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos para amostras de amido, NCA, TMM, FPB e NCC. As amostras foram misturadas com KBr seco numa relação amostra:KBr de 1:80 para confecção de pastilhas, que foram analisadas em espectrofotômetro IR Prestige-21 da Shimadzu, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### ***4.5.4 Difração de raios-X (DRX)***

Os padrões de difração de raios-X das amostras Amido e NCA foram gerados em difratômetro de raios-X da marca Rigaku DMAXB, utilizando radiação de Cu  $K\alpha$  a 40 kV e 40 mA, sob velocidade de 1° (2 $\theta$ ) min<sup>-1</sup>. Utilizou-se um intervalo de ângulo 2 $\theta$  de 5 a 40° com um passo de 0,05°.

#### ***4.5.5 Análise termogravimétrica (ATG)***

As curvas termogravimétricas das amostras amido, NCA, TMM, FPB e NCC foram geradas por um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo STA 6000. A análise foi realizada sob atmosfera de ar sintético para avaliar a estabilidade térmica das amostras. Para amido, utilizou-se vazão de gás de 10 mL.min<sup>-1</sup>, com taxa de aquecimento de 15°C.min<sup>-1</sup> e temperatura variando de 25 a 650 °C. Para as demais amostras utilizou-se vazão de gás de 40 mL.min<sup>-1</sup>, taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> e temperatura variando de 25 a 800 °C. Para a realização das análises, foram utilizados em torno de 8,8 mg das amostras FB, FPB e NCC, 13,8 mg de amido e 10,4 mg de NCA.

#### ***4.5.6 Potencial Zeta***

O potencial Zeta das suspensões de NCA e NCC foi obtido em um Analisador de Nanopartículas com Potencial Zeta da marca Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano-ZS. A suspensão de NCA foi inicialmente homogeneizada e dela retirado 200  $\mu\text{L}$  para um balão de 10 mL, completando o volume com água deionizada. Em seguida, a amostra diluída foi levada para um banho ultrassônico por 15 minutos. Em relação à suspensão de NCC, não foi necessária diluição.

#### ***4.5.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)***

A morfologia dos nanocristais de amido e celulose foi observada através de microscópio eletrônico da marca Vega3 Tescan, com acessório para adaptação para MET. Inicialmente, a suspensão de NCC foi diluída utilizando 3,5 mL de suspensão de NCC para 1,5 mL de água deionizada. A suspensão de NCC diluída e a suspensão de NCA foram dispersas utilizando um desruptor de células da marca Unique (50 W por 1 min) imersas em banho de gelo. Após a dispersão, a suspensão de NCA foi diluída em 50% com etanol absoluto. Em seguida, uma gota de cada amostra foi colocada em grids (300 mesh), permanecendo neles por 3 minutos, quando então o excesso foi retirado com papel de filtro. Em seguida, foi colocada uma gota de uma solução 1% (m/v) de ácido fosfotúngstico e após 4 minutos, o excesso foi retirado com papel de filtro. Após a secagem das amostras, foi feita a visualização sob uma voltagem de aceleração de 30 KV. A medição das dimensões dos nanocristais foi realizada utilizando o software Gimp 2.8.

## **4.6 Filmes bionanocompósitos de amido**

### ***4.6.1 Delineamento Experimental***

Com o objetivo de comparar o efeito proporcionado pela incorporação de NCA e/ou NCC em filmes de amido e assim observar se há uma sinergia entre elas quando incorporadas em uma mesma matriz, realizou-se um planejamento composto central com 11 tratamentos. As variáveis independentes do planejamento foram o grau de substituição NCA por NCC e o percentual total de nanoestruturas (NCA + NCC, tendo como base o amido). Definiu-se como variáveis dependentes, a permeabilidade ao vapor de água dos diferentes filmes elaborados e parâmetros avaliados em ensaios mecânicos (resistência à tração, alongação na ruptura e módulo elástico). Foi acrescentado ainda, um tratamento controle (filme sem nanoestruturas) para comparação com os filmes com diferentes teores de nanoestruturas. As condições experimentais do planejamento estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições experimentais do planejamento composto central para obtenção de bionanocompósitos

Tratamento	Variáveis independentes		“Tradução” das condições	
	Substituição NCA por NCC (%)	NCC + NCA (% base amido)	Teor de NCC (% base amido)	Teor de NCA (% base amido)
Controle	0	0	0	0
1	14,5	3,16	0,46	2,70
2	85,5	3,16	2,70	0,46
3	14,5	8,84	1,28	7,55
4	85,5	8,84	7,55	1,28
5	0	6	0	6
6	100	6	6	0
7	50	2	1	1
8	50	10	5	5
9	50	6	3	3
10	50	6	3	3
11	50	6	3	3

Fonte: elaborada pelo autor.

As condições experimentais do planejamento para obtenção dos bionanocompósitos foram geradas através do software estatístico Minitab 15. Após a determinação das condições, o experimento foi executado e analisado, gerando-se os coeficientes de regressão, índices estatísticos dos modelos e as curvas de contorno para cada variável resposta. A otimização das respostas foi obtida através da função “Response Optimizer” do Minitab baseado na função D, gerando-se as condições apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições adotadas para otimização (usando a função “Response Optimizer” do Minitab)

<b>Resposta</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Valor mínimo</b>	<b>Valor alvo</b>	<b>Valor máximo</b>
PVA (g.mm.kPa <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Minimizar	-	1,10	1,30
$\sigma$ (MPa)	Maximizar	20	22	-
$\varepsilon$ (%)	Maximizar	2	4,9	-
E (MPa)	Maximizar	1500	1800	-

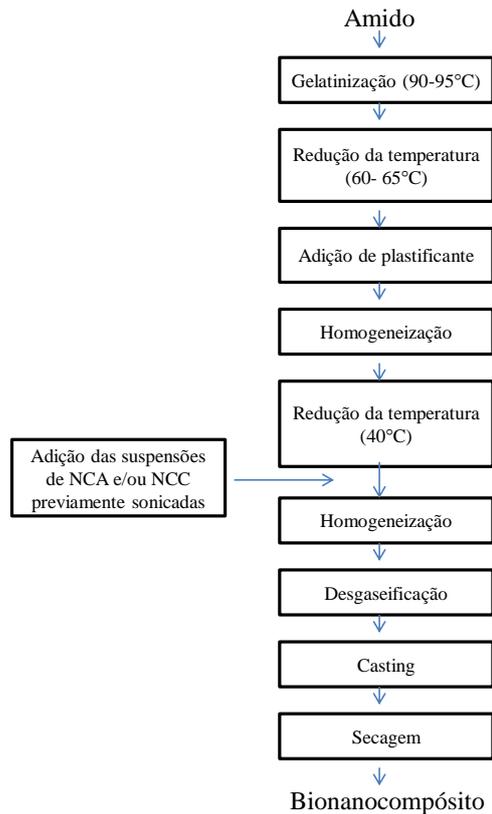
Fonte: elaborada pelo autor.

#### 4.6.2 Metodologia de preparo de filmes bionanocompósitos de amido

Os filmes foram elaborados seguindo a metodologia de Le Corre *et al.* (2014) adaptada por Oliveira (2016). 12,5 g de amido foram inicialmente gelatinizados em excesso de água, sob agitação magnética constante. O volume de água adicionado variou de acordo com o volume de suspensão de nanocristais necessária em cada bionanocompósito. No final, obtinha-se uma dispersão filmogênica de 250 mL. O volume de suspensão de nanoreforço foi calculado a partir da determinação do teor de sólidos da suspensão, para então obedecer aos teores definidos para cada tratamento (TABELA 3). A gelatinização foi promovida no intervalo de temperatura de 90 a 95°C por 30 min, sendo utilizada uma folha de papel alumínio para evitar a evaporação da água. Após a gelatinização, a temperatura foi reduzida para 60-65°C, quando então 3,13g de glicerol (25% com base em amido) foram adicionados à dispersão, sob agitação magnética constante. Nesta temperatura, a dispersão permaneceu por 15 min, sendo posteriormente levada para um Ultra-Turrax T25 para homogeneização a 10000 rpm por 15 min. Em seguida, a solução voltou para a agitação magnética e a temperatura foi reduzida até 40°C, quando então os nanocristais foram adicionados (volumes de suspensões contendo teor de nanocristais de acordo com o planejamento). A suspensão dos nanocristais foi preparada imediatamente antes de sua incorporação à dispersão filmogênica. As suspensões foram sonicadas em um banho ultrassônico da marca Unique, modelo USC1400 (40 kHz, 135 W), nas seguintes condições: 5 ciclos de 1 minutos de sonicação, com intervalo de 30 segundos entre eles. Após a adição dos nanocristais, a solução permaneceu sob agitação magnética por mais 30 min, sendo a temperatura mantida a 40°C. Decorrido esse tempo, a dispersão filmogênica foi transferida para um kitassato conectado a uma bomba de vácuo para promover a retirada de bolhas formadas durante o processo. A solução desgaseificada foi então depositada sobre uma placa de vidro previamente revestida por um filme de poliéster (Mylar®). Para espalhamento da solução sobre esta placa, utilizou-se uma

barra para uniformizar a espessura inicial da camada para 1,5 mm. As placas com as dispersões foram deixadas em ambiente com temperatura e umidade relativa controladas ( $18,6 \pm 1,56$  °C e  $54,42 \pm 4,07$  %) para promover a completa evaporação do solvente. Todas as etapas para elaboração dos filmes estão apresentadas no fluxograma da Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma das etapas realizadas para obtenção dos bionanocompósitos



Fonte: elaborado pelo autor.

### 4.6.3 Caracterização dos bionanocompósitos

#### 4.6.3.1 Permeabilidade ao Vapor de Água ( $P_{VA}$ )

A  $P_{VA}$  dos filmes bionanocompósitos foi determinada de acordo com o método gravimétrico E96-00 (ASTM, 2000). Foi utilizado um dessecador vertical Arsec DCV040 contendo sílica gel como agente dessecante. Nesse dessecador, foram armazenadas as células de permeação (em acrílico, com 2 cm de diâmetro e 5 cm de altura) contendo água destilada (2mL) e os filmes (colocados acima do compartimento que continha água) presos aos encaixes da célula e selados por meio de graxa de silicone. A análise foi realizada na

temperatura de  $24^{\circ}\text{C} \pm 0,5$  e umidade relativa de  $54\% \pm 1,3$ . Foram feitas cinco repetições de cada tratamento e 8 pesagens (com intervalo mínimo de 1 h) durante as 24 h de análise.

#### *4.6.3.2 Ensaios Mecânicos*

Os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical e baseado no método D882-01 (ASTM, 2001). Os corpos de prova (cinco de cada tratamento) foram obtidos utilizando-se uma prensa estampadora Ceast nas dimensões 125 mm x 12,5 mm e acondicionados por 48h antes da análise, em condições de temperatura e umidade relativa controladas ( $22,2 \pm 1,37^{\circ}\text{C}$  e  $48,78 \pm 2,49\%$ ). Os ensaios foram feitos em um Emic DL-3000 Universal Testing Machine utilizando-se célula de carga de 100N, velocidade de deformação de 12,5mm/min e distância entre as garras de 100 mm.

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

A superfície dos filmes controle e do melhor tratamento segundo a otimização realizada foi observada em um microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG-FEI. Seções retangulares dos filmes foram colocadas em um stub, que seguiu para um metalizador Quorum QT150ES, onde as amostras foram recobertas com uma fina camada (20 nm) de ouro. Em seguida, o conjunto (stub + amostra) foi levado ao microscópio e a visualização ocorreu sob uma voltagem de aceleração de 5 KV.

#### *4.6.3.4 Difração de raios-X (DRX)*

Os padrões de difração de raios-X dos filmes FTC e FT8 foram gerados em difratômetro de raios-X da marca Rigaku DMAXB, utilizando radiação de Cu K $\alpha$  a 40 kV e 40 mA, sob velocidade de  $1^{\circ} (2\theta) \text{ min}^{-1}$ . Utilizou-se um intervalo de ângulo  $2\theta$  de 3 a  $40^{\circ}$  com um passo de  $0,05^{\circ}$ .

#### *4.6.3.5 Análise termogravimétrica (ATG)*

A estabilidade térmica dos filmes FTC e FT8 foi avaliada através de curvas termogravimétricas geradas por um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo STA 6000. A análise foi realizada sob atmosfera de ar sintético com vazão de  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , taxa de

aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e temperatura variando de 20 a  $600^{\circ}\text{C}$ . Para a realização das análises, foram utilizados em torno de 13,6 mg das amostras.

#### *4.6.3.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

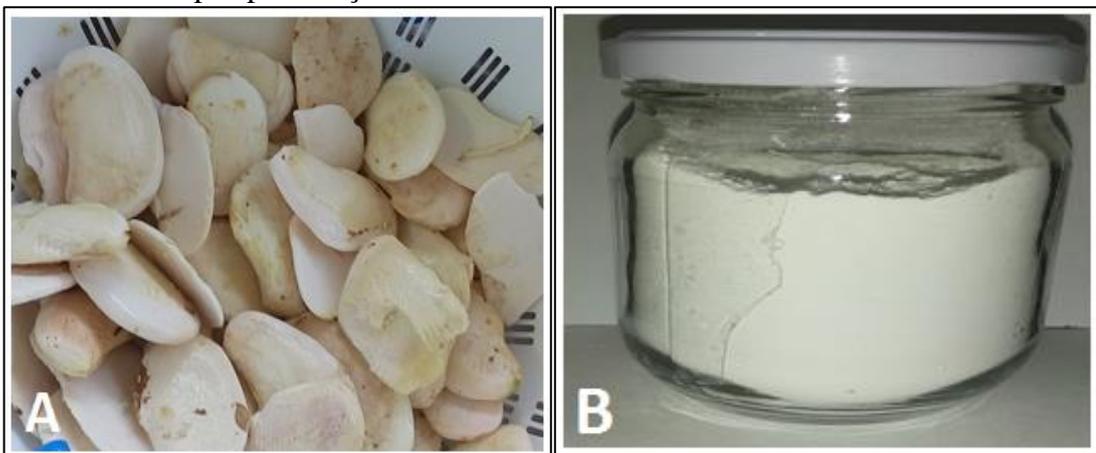
Espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos para os filmes FTC e FT8. As amostras foram misturadas com KBr seco numa relação amostra:KBr de 1:80 para confecção de pastilhas, que foram analisadas em espectrofotômetro IR Prestige-21 da Shimadzu, na região de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  e com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização do amido de amêndoa de manga

Através do método de extração e purificação adotado foi possível obter amido a partir de amêndoas de manga *Tommy Atkins* com aspecto visual semelhante ao de um amido comercial como amido de milho (FIGURA 6).

Figura 6 – (A) Amêndoas removidas das sementes de manga *Tommy Atkins* e (B) amido obtido após purificação



Fonte: Autor.

Na Tabela 5, são apresentadas as características químicas do amido de manga. Os teores de umidade, cinzas e amido encontrados estão de acordo com os limites estabelecidos pelas normas técnicas especiais, aprovadas pela Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (BRASIL, 1978), que estabelece teores máximos de 14% (m/m) para umidade e 0,5% (m/m) para cinzas e teor mínimo de 80% (m/m) para amido.

Conforme Tester, Karkalas e Qi (2004), amidos purificados apresentam teor de proteína menor que 0,6%. O teor de proteína encontrado neste trabalho está de acordo com este limite e é menor que o valor encontrado por Oliveira (2016) (0,08%), que também extraiu amido de amêndoas de manga *Tommy Atkins*. Menores teores de proteínas são desejáveis, pois as mesmas podem propiciar as reações de Maillard (OLIVEIRA, 2016).

Tabela 5 – Caracterização química do amido de amêndoa de manga

Parâmetros	Resultados (%)
Umidade	9,13 ± 0,20
Teor de cinzas	0,12 ± 0,02
Proteínas	0,02 ± 0,001
Teor de amilose	25,15 ± 1,95
Amido Total	89,78 ± 0,28

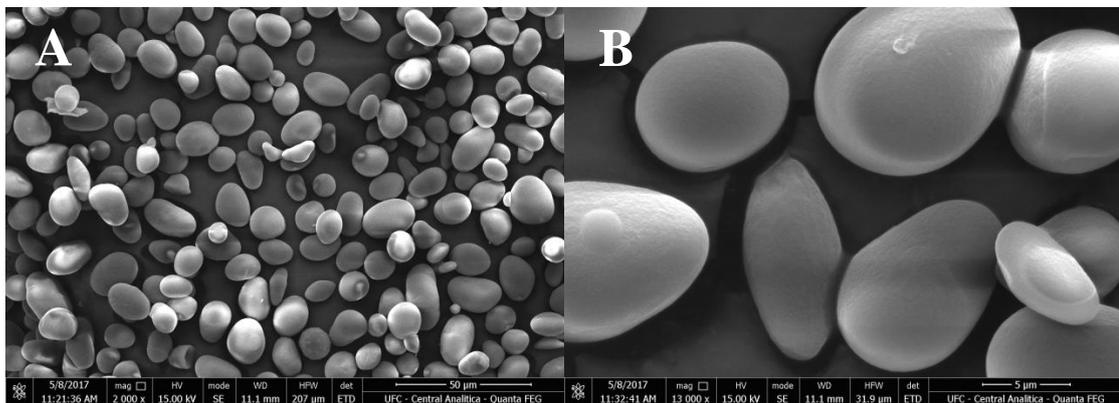
Fonte: elaborada pelo autor.

Em relação ao amido total, foi obtido amido de maior pureza neste trabalho, com um percentual de 89,78%, enquanto Cordeiro *et al.* (2013) e Mendes, Bora e Ribeiro (2012) obtiveram 72,7% e 71,56%, respectivamente. O amido obtido apresentou teor de amilose similar ao encontrado por Cordeiro *et al.* (2013) (27%) e por Oliveira (2016), que obteve para amido de manga 22,11% e para amido de milho comercial 23,50%.

O rendimento obtido, considerando a massa inicial das amêndoas e massa de amido obtida no final da purificação, foi de 38,8% (em base seca). Cordeiro *et al.* (2013) e Oliveira (2016) realizaram o mesmo procedimento de obtenção de amido aqui reportado com pequenas modificações e obtiveram rendimentos de 32 e 38,5%, respectivamente.

A morfologia dos grânulos de amido varia conforme sua origem botânica. A forma oval é a mais observada, porém grânulos redondos, esféricos, poligonais e de forma irregular também são encontrados. O tamanho das partículas pode variar de 1 a 110  $\mu\text{m}$  (HOOVER, 2001). As fotomicrografias de varredura do amido de amêndoa de manga estão apresentadas na Figura 7. Os grânulos de amido de amêndoa de manga apresentaram-se de formas variadas, com predominância de formas ovais, como verificado por Cordeiro *et al.* (2013), Mendes, Bora e Ribeiro (2012), e Oliveira (2016). Houve variação também nos tamanhos (medição do menor eixo de uma elipse), que variaram de 6,18 a 13,98  $\mu\text{m}$ , com tamanho médio de 10,24  $\mu\text{m}$ . Valor próximo ao encontrado por Cordeiro *et al.* (2013) (9,24  $\mu\text{m}$ ), Mendes, Bora e Ribeiro (2012) (10,92  $\mu\text{m}$ ) e por Oliveira (2016) (13,2  $\mu\text{m}$ ).

Figura 7 – Fotomicrografias de varredura do amido de manga com aumento de 2 000x (A) e aumento de 13 000x (B)



Fonte: Central Analítica - UFC

As dimensões observadas para o amido de amêndoa de manga são próximas às dimensões encontradas para amidos de fontes convencionais como milho (5-20  $\mu\text{m}$ ), arroz (3-8  $\mu\text{m}$ ) e batata (15-75  $\mu\text{m}$ ), sendo esta última a que possui morfologia semelhante à encontrada neste trabalho (PÉREZ; BERTOFT, 2010).

## 5.2 Caracterização dos nanocristais de amido de amêndoa de manga

O rendimento de NCA após a hidrólise foi de 24,38%, considerando a massa de amido utilizada em cada hidrólise e o teor de sólidos da suspensão final. Oliveira (2016), que obteve NCA pelo mesmo método, obteve rendimentos de 31,66% para hidrólise com amido de manga e 19,44% para hidrólise com amido de milho comercial. Embora em ambos os trabalhos tenha sido obtido NCA de uma mesma fonte (amido de amêndoa de manga), a pequena diferença no teor de amilose parece ter contribuído para as diferenças nos rendimentos de NCA, já que menores teores de amilose resultam em maiores rendimentos de NCA, uma vez que a amilopectina é o componente responsável pela cristalinidade.

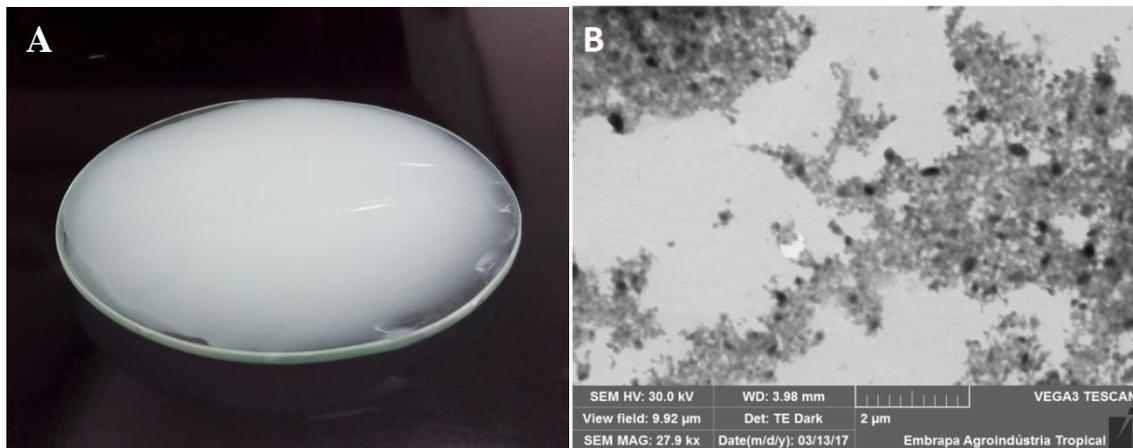
O rendimento obtido foi praticamente igual ao reportado por Condés *et al.* (2015), que obtiveram 24,4% ao extrair nanocristais de amido de milho. Já Oladebeye *et al.* (2013) reportaram rendimentos menores (10,81% e 13,51%) ao trabalharem com nanocristais de amido de leguminosas. Ambos os autores realizaram a hidrólise com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3,16 M) durante 5 dias. O baixo rendimento dos NCA é relatado em outros trabalhos e considerado por Mukurumbira *et al.* (2017) como a maior desvantagem na produção dos nanocristais.

O potencial Zeta auxilia na investigação sobre a estabilidade das suspensões ao avaliar a presença de cargas superficiais. Uma suspensão pode ser considerada estável quando o valor de potencial Zeta é, em módulo, maior que 25 mV (MIRHOSSEINI *et al.*, 2008). As suspensões de NCA obtidas apresentaram um valor próximo a este (-24,1 mV).

A suspensão de NCA e sua respectiva fotomicrografia de varredura encontram-se na Figura 8. Visualmente, a suspensão de NCA apresentou aspecto leitoso. Através das fotomicrografias foi possível observar NCA individualizados e muitos agregados. O valor médio dos tamanhos das nanopartículas foi  $67,1 \pm 21,7$  nm. Nas imagens também foi possível observar partículas maiores (dimensão média  $202,4 \pm 70,3$  nm) que pareciam nanocristais agregados. NCA agregados também foram reportados por Mukurumbira *et al.* (2017), que observaram agregados com tamanhos variando de 180 a 280 nm. Os mesmos autores observaram faixa de tamanhos para NCA individualizados de 50 a 100 nm.

Os nanocristais apresentaram morfologia tendendo a formatos ovoides assim como observado por Oliveira (2016).

Figura 8 – (A) NCA de amêndoa de manga em suspensão e (B) fotomicrografia de varredura dos mesmos



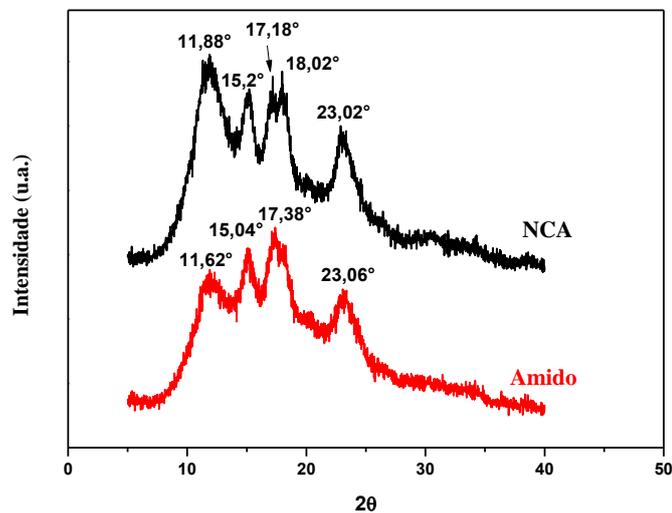
Fonte: (A) Autor, (B) Celli Muniz – Embrapa Agroindústria Tropical

Em relação aos amidos de fontes convencionais, os NCA de milho ceroso obtidos por García *et al.* (2009) apresentaram tamanho médio abaixo de 50 nm e também formaram agregados. Kim *et al.* (2012) encontraram para amido de milho normal e amido de batata utilizando uma hidrólise ácida de 7 dias, nanocristais com diâmetros médios de 41 e 43,2 nm, respectivamente.

### 5.3 Difração de raios-X (DRX) de amido e NCA

Os difratogramas do amido de manga e dos NCA obtidos são mostrados na Figura 9. Ambos apresentaram padrões de difração de raios-X do tipo A (LE CORRE; ANGELLIER-COUSSY, 2014), com picos de difração característicos em torno de  $2\theta = 11^\circ$ ,  $15^\circ$  e  $23^\circ$  e um pico duplo entre  $17^\circ$  e  $18^\circ$ , assim como verificado por Cordeiro *et al.* (2013) e Oliveira (2016). Portanto, o padrão cristalino foi mantido após a hidrólise. Esse comportamento também foi observado em outros trabalhos (KIN *et al.*, 2012; CONDÉS *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2016).

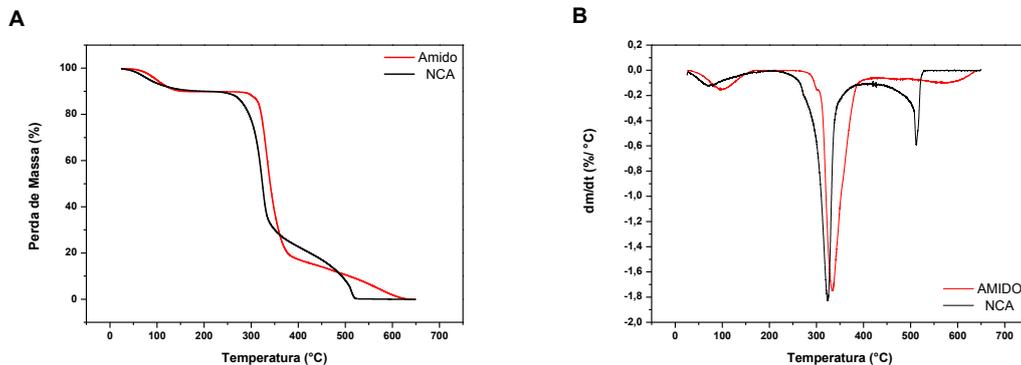
Figura 9 – Padrões de difração de raios-X do amido de manga e nanocristais de amido (NCA)



#### 5.4 Análise termogravimétrica (ATG) de amido e NCA

A estabilidade térmica do amido e dos NCA foi avaliada através de termogravimetria (TGA/DTG). Os termogramas de ambas as amostras são apresentados na Figura 10, onde se encontram também as suas respectivas derivadas para melhor visualização de cada evento térmico.

Figura 10 – Termogramas do amido e nanocristais de amido (NCA) (A) e suas respectivas derivadas (B)



Observou-se em ambas as curvas termogravimétricas uma pequena perda de massa inicial (em torno de 9 %) que ocorreu em temperatura de pico de 97,78°C para o amido e de 72,81°C para os NCA e pode ser atribuída à evaporação de água presente nas amostras (COLMAN *et al.*, 2012). Comparando-se as curvas a partir do evento seguinte a desidratação do amido e dos NCA, observa-se que o primeiro apresenta maior estabilidade térmica que seu correspondente após hidrólise ácida (NCA). Para o amido, tal evento pode ser associado à decomposição térmica de amilose e amilopectina e inicia-se a 268 °C com temperatura de pico de 334 °C e perda de massa de 79,17%. Valores similares foram observados por Colman *et al.* (2012) que trabalharam com amido de trigo. Para o amido de amêndoa de manga estudado em outros trabalhos, esse evento iniciou-se a 295 °C ( $T_{\text{ONSET}}$ ) (CORDEIRO *et al.*, 2014) com temperatura de pico de 324 °C (OLIVEIRA 2016) ambos sob atmosfera inerte. A decomposição térmica dos NCA ocorreu em duas etapas, a primeira iniciando-se a 215°C e a segunda a 415 °C com perda de massa de 68,85% e 20,94%, respectivamente. Para a primeira etapa de degradação, a perda de massa máxima ocorreu a 324,6°C, sendo similar a temperatura encontrada por Oliveira (2010) utilizando atmosfera inerte.

### 5.5 Caracterização das fibras in natura e pré-tratadas de tegumento de manga e obtenção de lignina

A Figura 11 mostra as fibras in natura (TMM) e após branqueamento (FPB), obtidas a partir de tegumento de manga *Tommy Atkins*.

Figura 11 – (A) Fibras in natura (TMM) e (B) após branqueamento (FPB)



Fonte: Autor.

Na Tabela 6, encontra-se o resultado da caracterização química das fibras. Como pode ser visto, os componentes majoritários da fibra in natura são celulose, hemicelulose e lignina, assim como reportado em trabalhos anteriores (CORDEIRO *et al.*, 2014 e HENRIQUE *et al.*, 2013). Os percentuais encontrados para cada um desses componentes confirmam o potencial do tegumento de manga como fonte de tais compostos.

Tabela 6 – Caracterização química da fibra in natura (TMM) e fibra pós-branqueamento (FPB) do tegumento de manga

Parâmetro		TMM (%)	FPB (%)
Umidade		6,54 ± 0,31	5,17 ± 0,03
Cinzas		0,87 ± 0,05	0,37 ± 0,03
Extrativos		15,16 ± 0,18	4,58 ± 0,15
Holocelulose ( $\alpha$ -Celulose + hemicelulose)		64,56 ± 1,51	89,13 ± 0,69
$\alpha$ -Celulose		43,58 ± 0,01	57,77 ± 0,92
Lignina	Insolúvel	15,13 ± 3,91	0,34 ± 0,18
	Solúvel	1,11 ± 0,11	0,11 ± 0,05

Fonte: elaborada pelo autor.

Comparando-se os resultados, observa-se que a FPB apresenta menores percentuais para cinzas, extrativos e lignina, indicando uma redução expressiva de tais componentes e consequentemente aumento do percentual de  $\alpha$ -celulose no produto final. Portanto, pode-se afirmar que o pré-tratamento químico e branqueamento foram eficientes na remoção dos compostos amorfos, principalmente lignina.

O teor de lignina na FPB foi menor que o encontrado por Cordeiro *et al.* (2014) (7,6 %) e Henrique *et al.* (2013) (2,41%) ao utilizarem semente de manga *Tommy Atkins* para obtenção de nanocristais de celulose. O primeiro autor utilizou mercerização seguida de dois branqueamentos obtendo FPB com maior teor de  $\alpha$ -celulose (63,84%) e menor teor de hemicelulose (8,78%) que o obtido no presente trabalho. Porém, vale ressaltar que no pré-tratamento aqui realizado, utilizou-se apenas um branqueamento e, além de fornecer fibra com teor de  $\alpha$ -celulose próximo ao obtido pelo autor mencionado, permitiu a recuperação de lignina e solvente (ácido acético) para utilização em outras extrações.

### 5.6 Rendimento de FPB e lignina

O rendimento de fibra branqueada em relação à massa inicial de TMM usada foi de 43,56%. A lignina obtida (FIGURA 12) apresentou pureza de 88,95 % (seção 3.5.1.2) e rendimento de 16,1 % (equação 3). De acordo com a equação 4, 99,03% da lignina (solúvel + insolúvel) presente no TMM (TABELA 6) foi extraída através da polpação acetosolv. Portanto, a polpação acetosolv realizada, além de ter fornecido uma fibra deslignificada com alto teor de  $\alpha$ -celulose e bom rendimento para a obtenção de nanocristais de celulose, foi eficiente em extrair lignina de tegumento de manga.

Figura 12 – Lignina extraída de tegumento de manga *Tommy Atkins*



Fonte: Autor.

### 5.7 Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose (NCC) a partir de FPB

Na Tabela 7, estão apresentadas as diferentes condições de hidrólises estabelecidas segundo o planejamento e o efeito das variáveis independentes no rendimento (com base na FPB) e razão de aspecto dos NCC obtidos.

Tabela 7 – Respostas (rendimento e razão de aspecto-L/D) para os diferentes tratamentos definidos pelo planejamento

Tratamento	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HCl ( M/M )	Tempo (min)	Rendimento (%)	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	L/D
1	10,5/0,6	39	7,9	-	-	-
2	6,5/3,14	39	78,0	705,8 ± 80,3	33,0 ± 4,3	21,4
3	10,4/0,6	81	3,9	-	-	-
4	6,5/3,4	81	71,6	590,7 ± 113,9	31,5 ± 5,3	18,8
5	11,3/-	60	5,9	-	-	-
6	5,6/4	60	84,5	594,7 ± 94,7	37,5 ± 8,1	15,8 *
7	8,5/2	30	67,9	611,4 ± 73,2	30,1 ± 5,1	20,3
8	8,5/2	90	36,5	-	-	-
9	8,5/2	60	14,2	745,3 ± 140,8	36,1 ± 5,7	20,6
10	8,5/2	60	25,6	632,0 ± 77,8	20,6 ± 1,6	30,7
11	8,5/2	60	55,8	588,4 ± 76,2	33,0 ± 4,1	17,8 *

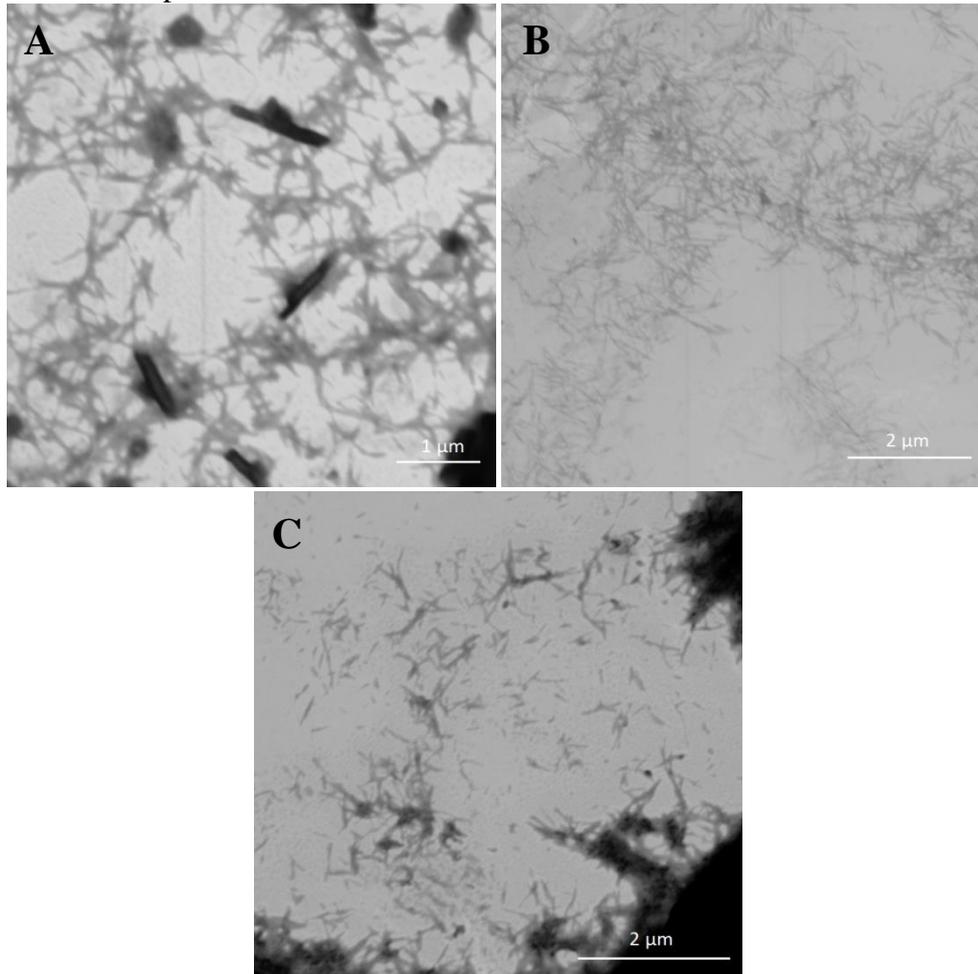
\*Resultado baseado na medição de apenas 20 nanocristais devido às dificuldades de medição dos mesmos.

A determinação da razão de aspecto para os tratamentos 1, 3, 5 e 8 não foi possível. Os tratamentos 1, 3 e 5 foram muito severos a fibra. No final da hidrólise desses tratamentos, observou-se um líquido de coloração amarela não característico de suspensão de NCC. Tais condições de hidrólise, que possuem maiores concentrações de ácido sulfúrico, parecem ter levado a completa degradação da fibra. Portanto, as suspensões resultantes desses tratamentos não foram analisadas por MET e conseqüentemente não se calculou a razão de aspecto. Já o tratamento 8, apresentou razoável rendimento (36,47 %) e foi analisado por MET, porém, em sua fotomicrografia, observou-se estruturas que parecem aglomerações de NCC muito pequenos, o que impossibilitou as medições para o cálculo da razão de aspecto.

Os maiores rendimentos do delineamento foram obtidos pelos tratamentos 2 e 6. Entretanto, as suspensões resultantes desses tratamentos apresentaram-se com duas fases devido à presença de celulose não nanométrica (fração decantada), que foi confirmada por

MET (FIGURA 13A), indicando que tais tratamentos não foram eficientes. Os tratamentos 7 e 4 apresentaram bom rendimento e razão de aspecto (TABELA 7), mas, em suas fotomicrografias também foram observadas estruturas não nanométricas.

Figura 13 – Fotomicrografias de MET dos NCC obtidos pelos tratamentos 2 (A) e 10 (B) do delineamento e (C) NCC do lote único utilizado nos bionanocompósitos



Fonte: Celli Muniz – Embrapa Agroindústria Tropical

Os tratamentos 9 e 10 são repetições e possuem a mesma proporção entre os ácidos nos tratamentos 7 e 8, diferindo deles pelo tempo de hidrólise. Suas suspensões apresentaram características semelhantes àquelas descritas pela literatura para suspensões de NCC. O tratamento 10 (FIGURA 13B) apresentou a maior razão de aspecto e menor diâmetro entre todos os tratamentos do planejamento e maior rendimento entre as repetições. Embora o tratamento 11 seja uma repetição dos dois primeiros, resultou em suspensão com características diferentes das apresentadas pelas outras duas repetições, provavelmente, devido a uma instabilidade na temperatura e por isso não foi considerado.

Devido à impossibilidade de se obter algumas respostas como visto anteriormente, não foi possível gerar modelos para o delineamento. Diante do exposto, o tratamento 10 foi definido como o melhor do planejamento. Portanto os NCC para aplicação em bionanocompósitos desenvolvidos no presente trabalho foram obtidos pela condição de hidrólise do tratamento 10.

Uma vez definido o melhor tratamento, NCC foram obtidos em maior escala compondo um lote único (FIGURA 13C) que foi posteriormente caracterizado. O rendimento obtido foi de 15,79 % em relação à massa seca de FPB e o valor médio de potencial Zeta da suspensão foi de -53,62 mV.

O rendimento obtido foi próximo à média entre os tratamentos 9 e 10 (19,92 %), que foram as repetições da melhor condição de hidrólise do planejamento experimental.

Henrique *et al.*, 2013 também obtiveram NCC a partir de tegumento de manga purificado. Os NCC foram obtidos por hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  com rendimento de 22,8% com base na fibra após purificação. Portanto, maior rendimento que o do presente trabalho. Porém, enquanto o referido autor utilizou apenas ácido sulfúrico na hidrólise, no presente trabalho foi usada uma combinação de ácidos ( $H_2SO_4/ HCl$ ) afim de combinar as vantagens de cada um e obter uma suspensão com maior estabilidade térmica e melhor dispersão em solução aquosa.

Embora a hidrólise com ácido sulfúrico resulte em suspensões com melhor dispersão em água, Cordeiro *et al.*, 2014, que utilizou apenas  $H_2SO_4$  em sua hidrólise, obteve potencial Zeta (-31,5 mV) muito inferior ao obtido neste trabalho. O sinal negativo em ambos os potenciais pode ser atribuído à introdução de grupos éster-sulfatos negativamente carregados na superfície de nanocristais (PEREIRA *et al.*, 2014).

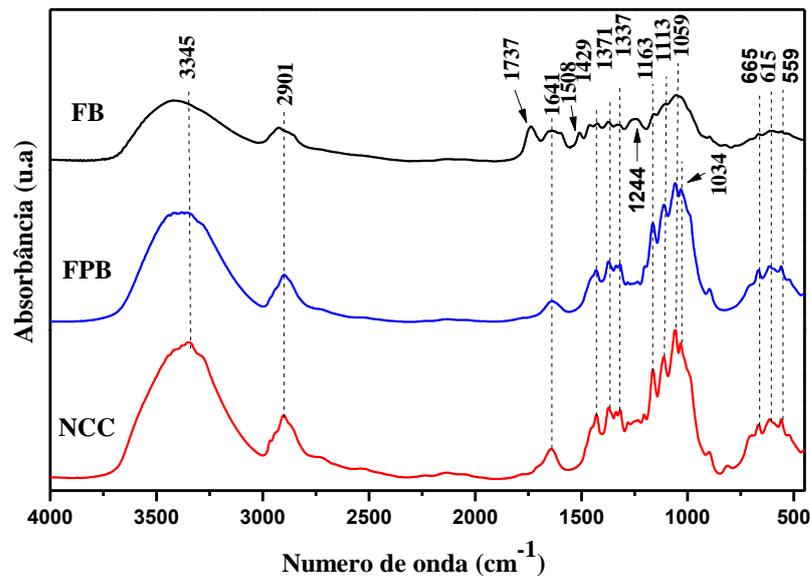
A fotomicrografia dos NCC do lote único encontra-se na Figura 13C. Como já visto durante o planejamento, tais NCC apresentam-se na forma de agulhas. Os nanocristais apresentaram comprimento de 270 nm  $\pm$  71 e diâmetro de 18 nm  $\pm$  5, resultando em razão de aspecto de 15  $\pm$  4. Cordeiro *et al.* (2014) obtiveram nanocristais com razão de aspecto similar ( $L/D = 11$ ).

### **5.8 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das FB, FPB e NCC**

Na Figura 14, encontram-se os espectros de FTIR para a FB (fibra bruta), FPB e NCC. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho também confirmou a

eficiência do pré-tratamento químico em remover lignina e hemicelulose das fibras brutas, já que bandas de absorção correspondentes à lignina e hemicelulose apresentam menores intensidades ou não estão presentes nos espectro de FPB e NCC.

Figura 14 – Espectros de FTIR da FB, FPB e NCC



As bandas em 1737, 1508 e 1244  $\text{cm}^{-1}$  estão presentes apenas no espectro de FB e correspondem aos estiramentos de ligações C=O, C=C e C-O, respectivamente. Essas bandas são atribuídas à hemicelulose e lignina. Portanto, a ausência dessas bandas nas FPB e NCC pode ser associada à remoção de tais componentes. Resultados similares a estes foram também observados por Cordeiro *et al.*, 2014 e por Henrique *et al.*, 2013.

Os espectros de NCC e FPB são bastante semelhantes ao obtido por YANG e colaboradores (2007) ao trabalhar com celulose comercial. Nota-se nestes espectros, aumento das intensidades e melhor definição de sinais na região de impressão digital e também em bandas de absorção em torno de 1430, 1371 e 1337  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser associadas à celulose, indicando que houve aumento de polissacarídeos devido à remoção de lignina e hemicelulose. Na Tabela 8, encontram-se os números de onda observados e suas respectivas atribuições para FB, FPB e NCC.

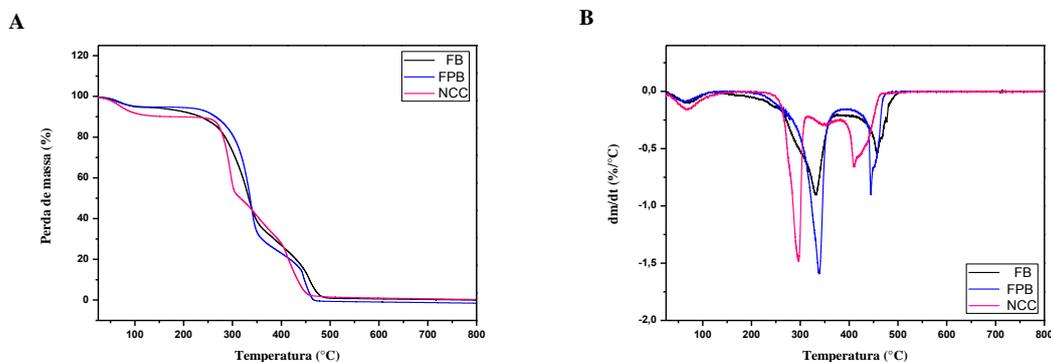
Tabela 8 – Bandas de vibração e suas respectivas atribuições para FB, FPB e NCC

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			Atribuição (referência)
FB	FPB	NCC	
3420	3383	3345	Estiramento de ligações O-H (YANG <i>et al.</i> , 2006; ROSA <i>et al.</i> , 2010)
2924	2899	2901	Estiramento de ligações C-H (YANG <i>et al.</i> , 2007; ROSA <i>et al.</i> , 2010)
1737	-	-	Estiramento de ligações C=O (Hemicelulose e lignina) (HENRIQUE <i>et al.</i> , 2013; ROSA <i>et al.</i> , 2010)
1637	1637	1641	C=O de anel aromático (lignina); Deformação angular devido H <sub>2</sub> O (YANG <i>et al.</i> , 2007; COLOM, X. <i>et al.</i> , 2003; ROSA <i>et al.</i> , 2010)
1508	-	-	Vibração C=C do esqueleto aromático da lignina (ROSA <i>et al.</i> , 2010; HENRIQUE <i>et al.</i> , 2013);
1425	1431	1429	Deformação angular C-H de celulose e lignina (ROSA <i>et al.</i> , 2010)
1373	1371	1371	Deformação C-H de celulose, hemiceluloses e lignina (ROSA <i>et al.</i> , 2010)
1328	1336	1337	O-H (deformação de celulose) (ROSA <i>et al.</i> , 2010; COLOM, X. <i>et al.</i> , 2003);
1244	-	-	Estiramento C-O de hemicelulose e lignina (ROSA <i>et al.</i> , 2010)
1159	1163	1163	Estiramento assimétrico C-O-C de celulose, hemicelulose e lignina. (ROSA <i>et al.</i> , 2010)
1107	1111	1113	Vibração do anel glicosídico da celulose; Deformação C-H no plano da lignina. (ROSA <i>et al.</i> , 2010)
1055	1058	1059	Estiramento C-O (hemicelulose e lignina) (ROSA <i>et al.</i> , 2010)
	1031	1034	Estiramento C-O celulose e lignina) (ROSA <i>et al.</i> , 2010)
665-559	667-559	665-559	Estiramento C-C (YANG <i>et al.</i> , 2007)

## 5.9 Análise termogravimétrica (TGA) das FB, FPB e NCC

A termogravimetria (TGA/DTG) foi usada para auxiliar nos estudos de decomposição térmica das fibras naturais, pós-tratamento químico e dos nanocristais de celulose. Os termogramas também foram importantes para evidenciar que houve remoção de hemicelulose e lignina presentes na fibra bruta após o tratamento químico. As curvas termogravimétricas das amostras avaliadas assim como suas respectivas derivadas estão apresentadas na Figura 15. As faixas de temperatura e perda de massa de cada evento encontram-se na Tabela 9.

Figura 15 – (A) Termogramas da FB, FPB e NCC e (B) suas respectivas derivadas



Fonte: Autor.

Tabela 9 – Temperaturas de pico ( $T_{\text{pico}}$ ), inicial ( $T_i$ ) e final ( $T_f$ ) e perda de massa de cada evento observado nas curvas TGA/DTG das FB, FPB e NCC

	Evaporação de água			Degradação térmica								
				1º evento			2º evento			3º evento		
	T pico (°C)	Ti / Tf (°C)	Perda de massa (%)	T pico (°C)	Ti -Tf (°C)	Perda de massa (%)	T pico (°C)	Ti /Tf (°C)	Perda de massa (%)	T pico (°C)	Ti / Tf (°C)	Perda de massa (%)
<b>FB</b>	67,95	28,70-110,08	5,02	331,81	159,4-369,00	60,62	457,57	410,72-504,42	23,91	-	-	-
<b>FPB</b>	60,56	28,70-109,87	4,21	338,79	218,58-378,66	68,23	445,24	413,18-477,3	20,76	-	-	-
<b>NCC</b>	70,42	28,5-128,57	8,74	297,29	238,10-311,67	38,42	349,07	321,94-371,26	13,03	410,92	390,58-487,16	28,87

Fonte: elaborada pelo autor.

De acordo com os dados obtidos a partir das curvas TGA/DTG, verificou-se que todas as amostras apresentaram uma pequena perda de massa referente à evaporação de água, que ocorreu até 128°C, valor próximo ao encontrado por outros autores (ABRAHAM *et al.*,

2011; GARCIA-MARAVÉ *et al.*, 2013; TEIXEIRA *et al.*, 2011). A degradação térmica efetiva dos constituintes de FB, FPB e NCC iniciou-se em 159, 219 e 238°C, respectivamente. E pode ser atribuída à decomposição térmica de hemicelulose, celulose e também parcial degradação de lignina, constituindo o evento com maior perda de massa para todas as amostras (GARCIA-MARAVÉ *et al.*, 2013; WONGSIRIAMNUAY, T. & TIPPAYAWONG, N., 2010).

Para as FB e FPB, o segundo evento térmico apresentou faixas de 410-504 °C e 413 – 477, °C, com perda de massa de 23,91 e 20,76%, respectivamente. A perda de massa nestas faixas de temperatura pode ser associada à decomposição de lignina e também a combustão do resíduo carbonizado originado a partir da degradação de componentes no evento anterior (GARCIA-MARAVÉ *et al.*, 2013; WONGSIRIAMNUAY, T. & TIPPAYAWONG, N., 2010).

Foi possível observar nas curvas TGA/DTG dos NCC um segundo evento com faixa de temperatura característico de degradação de celulose (322- 371°C) com pequena perda de massa, que pode ser devido à degradação de domínios de celulose altamente cristalinos com temperatura de degradação superior a 300°C (CHENG *et al.*, 2012). O terceiro evento pode ser relacionado à combustão de carvão.

Comparando-se as amostras, observa-se uma maior estabilidade térmica para FPB em relação à FB. O que indica que houve a remoção de hemicelulose, pois sua temperatura de degradação é mais baixa em comparação com a celulose. Em relação aos NCC, pode-se perceber um pico de temperatura menor que o da FB e FPB que pode estar relacionado à utilização de ácido sulfúrico em sua obtenção.

## **5.10 Bionanocompósitos de amido**

### ***5.10.1 Respostas experimentais e coeficientes de regressão***

As respostas aos tratamentos cujas condições foram definidas por planejamento fatorial 2<sup>2</sup> encontram-se na Tabela 10. Como pode ser visto nessa tabela, a maior P<sub>VA</sub> é apresentada pelo filme controle, que também apresenta menor resistência à tração, maior alongação na ruptura e menor módulo elástico.

Melhorias significativas nas propriedades mecânicas e na permeabilidade ao vapor de água foram reportadas por Oliveira (2016) ao incorporar NCA em bionanocompósitos de amido de manga. Melhorias nas propriedades mecânicas também foram observadas por

González *et al.* (2015) que produziram bionanocompósitos a base de amido de milho termoplástico reforçados com NCA de milho ceroso e/ou NCC.

Tabela 10 – Respostas obtidas para os tratamentos definidos pelo delineamento experimental

Tratamento	$P_{VA}$ (g.mm.kPa <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)
Controle	1,579	13,05	17,72	1157,9
1	1,483	14,37	10,71	1181,3
2	1,298	16,25	8,78	1419,7
3	1,341	16,72	10,66	1310,7
4	1,248	19,77	5,43	1750,6
5	1,386	15,50	11,92	1246,6
6	1,303	18,04	7,35	1577,4
7	1,334	13,47	15,31	1214,1
8	1,133	25,10	2,53	1967,0
9	1,311	25,41	3,50	1902,1
10	1,263	23,50	3,44	1848,0
11	1,269	25,66	3,28	1898,4

$P_{VA}$ : permeabilidade a vapor de água (g.mm.h<sup>-1</sup>.kPa<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>);  $\sigma$ : resistência à tração (MPa);  $\epsilon$ : alongação na ruptura (%); E: módulo elástico (MPa).

Fonte: elaborada pelo autor.

A menor  $P_{VA}$  foi observada para o tratamento 8, representando uma melhoria de 28,2% em relação ao filme controle. Em relação à resistência à tração, o maior valor encontrado foi de 25,66 MPa apresentado pelo tratamento 11, sendo quase o dobro do valor obtido para o filme controle. O tratamento 8 apresentou o menor valor para a alongação na ruptura e maior valor para o módulo elástico, obtendo-se uma redução expressiva de cerca de 85% na alongação na ruptura e aumento de 70% para o módulo de elasticidade, ambos em relação ao filme controle.

Na Tabela 11, estão apresentados os coeficientes de regressão e índices estatísticos dos modelos. Como pode ser visto nessa tabela, todos os modelos foram significativos ( $p < 0,05$ ). A substituição de NCA por NCC reduziu significativamente a PVA

e aumentou significativamente o módulo elástico. O efeito conjunto dos nanocristais reduziu significativamente a  $P_{VA}$  e a elongação na ruptura e aumentou significativamente a resistência à tração e o módulo elástico.

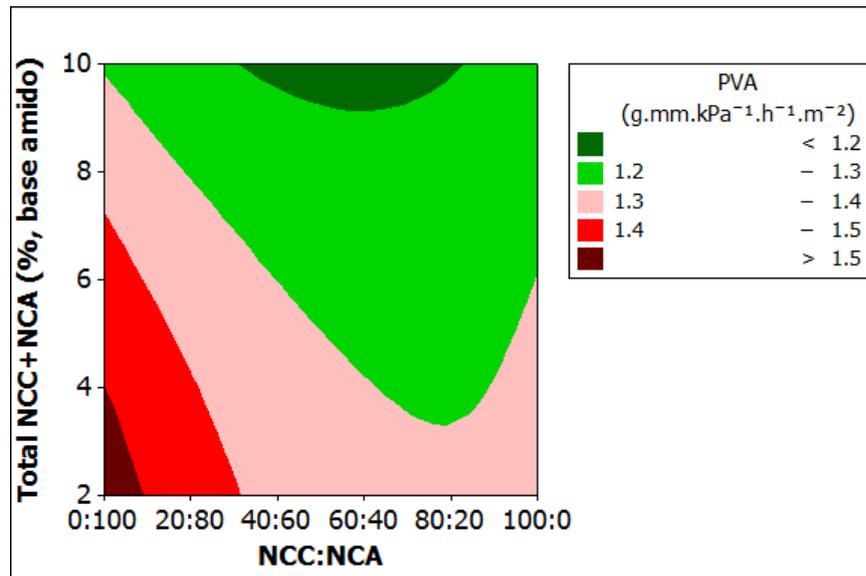
Tabela 11 – Coeficientes de regressão e índices estatísticos dos modelos

Termos	$P_{VA}$	$\sigma$	$\varepsilon$	E
Constante	<b>1,281</b>	<b>24,853</b>	3,408	<b>1882,84</b>
$X_1$	<b>-0,050</b>	1,066	-1,703	<b>143,26</b>
$X_2$	<b>-0,059</b>	<b>2,789</b>	<b>-2,684</b>	<b>190,64</b>
$X_1^2$	0,045	<b>-4,352</b>	<b>3,019</b>	<b>-256,84</b>
$X_2^2$	-0,010	<b>-3,098</b>	<b>2,661</b>	<b>-167,56</b>
$X_1 * X_2$	0,023	0,292	-0,825	50,37
$F_{reg}$	<b>5,75</b>	<b>9,90</b>	<b>5,66</b>	<b>13,14</b>
p	0,039	0,013	0,040	0,007
$R^2$ (%)	85,19	90,82	84,99	92,93

$P_{VA}$ : permeabilidade a vapor de água;  $\sigma$ : resistência à tração;  $\varepsilon$ : elongação na ruptura; E: módulo elástico;  $X_1$ : substituição de NCA por NCC;  $X_2$ : teor total de nanoestruturas (NCC + NCA).  $X_1$  e  $x_2$  em valores codificados Segundo o delineamento.  $F_{reg}$ : valores de F das regressões, com os respectivos valores de p;  $R^2$ : coeficiente de determinação. Valores dos coeficientes e de F em negrito: significativos ( $p < 0,05$ ).

### 5.10.2 Permeabilidade ao vapor de água ( $P_{VA}$ )

As curvas de contorno para a resposta  $P_{VA}$  encontram-se na Figura 16. De acordo com a figura, a  $P_{VA}$  diminuiu com o aumento do percentual total de nanoestruturas, o que se deve ao aumento da tortuosidade do caminho a ser percorrido pelos permeantes (LE CORRE; BRAS; DUFRESNE, 2010). Tal comportamento também foi verificado quando crescentes percentuais de NCA foram incorporados em bionanocompósitos obtidos por Oliveira (2016).

Figura 16 – Curvas de contorno para a resposta  $P_{VA}$ 

Em relação à proporção NCC: NCA, a  $P_{VA}$  diminuiu à medida que o percentual de NCC crescia e o de NCA diminuía. Porém, a partir da proporção 80:20, combinada a percentuais totais próximos a 9,5%, ocorre um pequeno aumento de  $P_{VA}$ . Comparando-se o efeito das nanoestruturas quando apenas uma ou outra está presente no bionanocompósito, observa-se que NCC proporcionam melhores resultados (comparando-se percentuais iguais) para  $P_{VA}$  que NCA. De acordo com a literatura, era esperado que os NCA proporcionassem menores valores para  $P_{VA}$  devido a sua morfologia de nanoplacas (das quais se esperaria um efeito maior sobre a tortuosidade). Porém, neste trabalho, verificou-se o contrário, provavelmente devido à morfologia dos NCA (ovoides), que não afetaram tanto a tortuosidade quanto seria esperado das nanoplacas.

O melhor desempenho dos NCC em relação aos NCA, para esta resposta, pode ser atribuído às morfologias, à possível aglomeração de NCA (como visto na fotomicrografia, Figura 8B) e também ao baixo potencial Zeta (seção 5.2), mesmo que a suspensão dessas nanoestruturas tenha sido ultrassonicada imediatamente antes de sua incorporação à solução filmogênica. Partículas aglomeradas impedem uma correta dispersão, que é muito importante para a obtenção de melhorias nas propriedades proporcionadas pela incorporação das nanopartículas. Contudo, é importante lembrar que os valores de  $P_{VA}$  dos filmes que continham apenas NCC ou apenas NCA foram próximos (TABELA 10), e que a incorporação apenas com NCA resultou em melhor  $P_{VA}$  em comparação com o filme controle (TABELA 10).

Os melhores resultados para  $P_{VA}$  estão representados pela região de coloração verde escuro, que compreende percentual total de nanoestruturas a partir de 8,5% até 10% combinado com a proporção NCC:NCA entre 40:60 até 80:20. Portanto, os melhores resultados foram obtidos através da combinação dos dois tipos de nanoestruturas, sendo o percentual total de nanoestruturas de 8,5 % combinado com a proporção NCC: NCA de 60: 40, o percentual mínimo necessário para obter o melhor resultado.

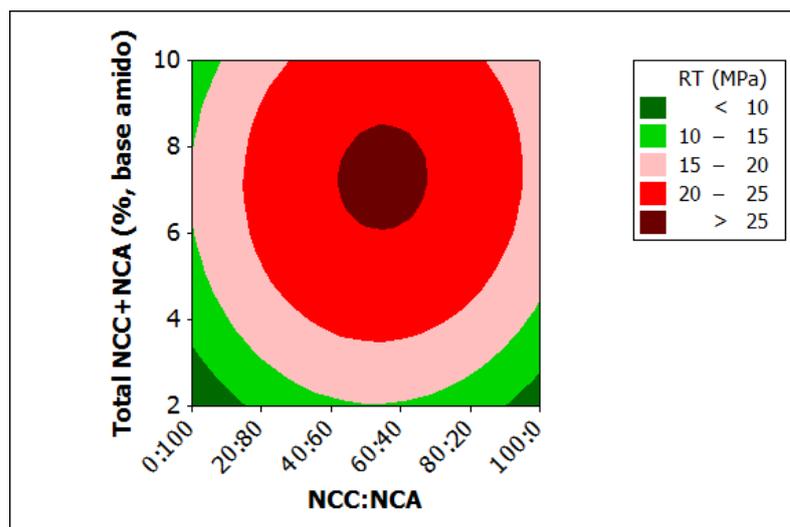
### 5.10.3 Ensaios Mecânicos

#### 5.10.3.1 Resistência à tração

Como pode ser visto na Figura 17, as regiões que representam cada intervalo de valores para esta resposta tomam forma de círculos concêntricos, onde os valores para esta resposta aumentam em direção ao centro do círculo.

Portanto, os maiores valores para esta resposta estão compreendidos na região circular de coloração vermelho vinho, limitada pelo percentual total de nanoestruturas entre 6,5% e 8, 5%, aproximadamente. E em relação à proporção NCC: NCA, esta região é limitada pelas proporções 40: 60 e 65: 35, aproximadamente.

Figura 17 – Curvas de contorno para a resposta resistência à tração



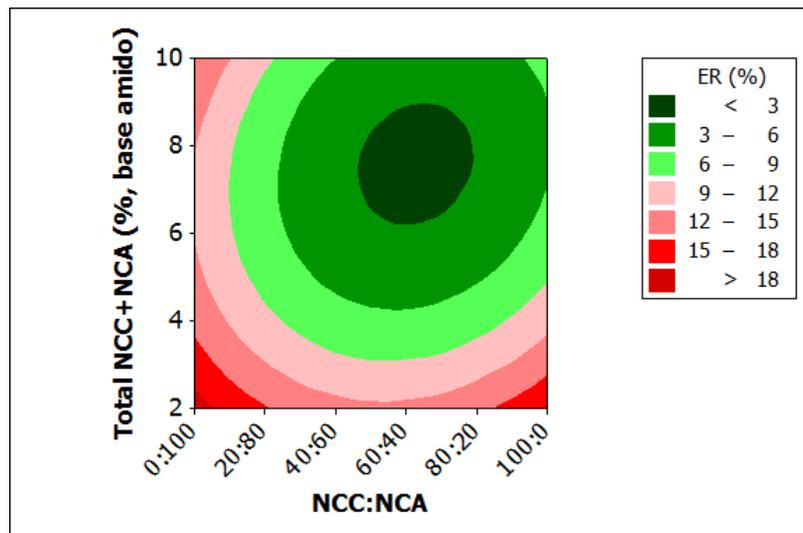
Sendo assim, 6,5 % é o menor percentual total de nanoestruturas necessário para se obter o maior valor de resistência à tração combinado com o intervalo da proporção NCC: NCA anteriormente falado. Bons resultados também podem ser obtidos utilizando percentual

total de nanoestruturas menor, como por exemplo, 4% e razão NCC: NCA 50: 50. Assim como verificado para  $P_{VA}$ , os melhores valores para a resposta resistência à tração foram obtidos pela combinação de nanoestruturas.

### 5.10.3. 2 Elongação na ruptura

Os intervalos de valores para a resposta elongação na ruptura (FIGURA 18) também possuem forma de círculos concêntricos, onde os valores para esta resposta diminuem em direção ao centro do círculo, que está deslocado para a direita. Portanto, a combinação entre as nanoestruturas e maior percentual de NCC em relação ao percentual de NCA resultou nos menores valores para elongação na ruptura.

Figura 18 – Curvas de contorno para a resposta elongação na ruptura



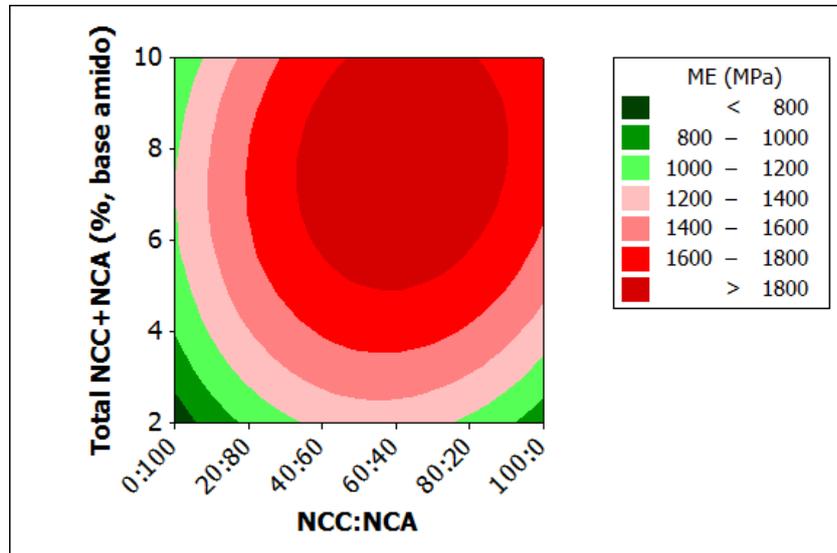
Os menores valores encontram-se na região representada pela cor verde escuro, limitada pela percentual total de nanoestruturas de 6,3% e 9%, aproximadamente, e razão NCC: NCA de 45:55 e 80:20, aproximadamente. Portanto, para se obter menores valores de elongação na ruptura, deve-se trabalhar com esses limites.

### 5.10.3.3 Módulo elástico

A região que compreende os maiores valores de módulo elástico ou de Young é representada pelo círculo com coloração vermelho escuro (FIGURA 19). Portanto, maiores valores de módulo elástico podem ser obtidos pela combinação de percentuais individuais das

nanoestruturas com proporção NCC: NCA variando entre 35: 65 e 90: 10 com percentual total mínimo de 5%.

Figura 19 – Curvas de contorno para a resposta módulo elástico



Comparando-se a resposta módulo elástico para tratamentos com apenas um tipo de nanoreforço, observa-se que um mesmo efeito produzido por NCA pode ser produzido por percentuais menores de NCC, estando de acordo com o que foi reportado por Kim, Park e Lim, 2015 e Le Corre, Bras e Dufresne, 2010. Porém, é a combinação dos dois que resulta em maiores módulos. González *et al.*, 2015, também observaram maiores módulos quando combinaram nanocristais de amido de milho ceroso com nanocristais de celulose em quantidades iguais perfazendo um percentual total de nanoestruturas de 1% no bionanocompósito a base de amido de milho normal. Eles também observaram maiores módulos de Young, em comparação com o filme sem nanoreforço, quando apenas um tipo de nanoestrutura estava presente.

#### 5.10.4 Otimização das respostas

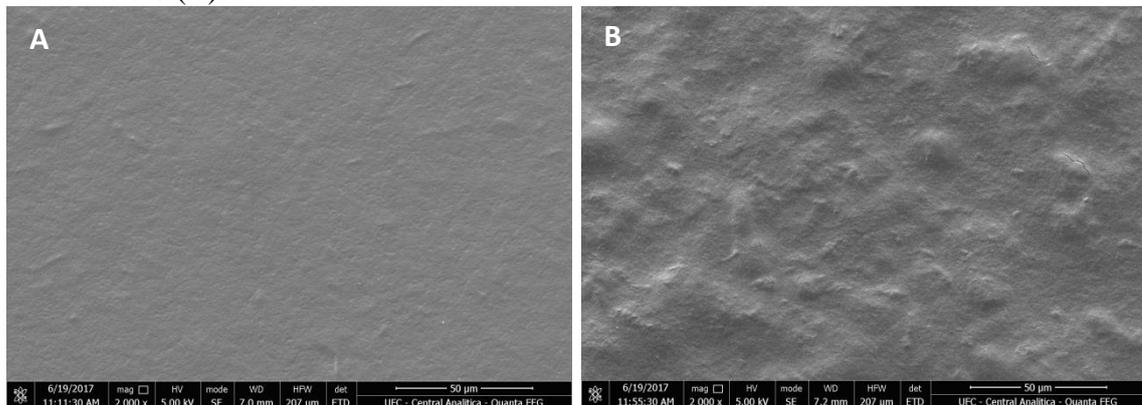
As condições ótimas (com deseabilidade composta de 0,89) foram: 50% de substituição de NCA por NCC, com um total de nanoestruturas de 10%, ou seja, filme de amido com 5% de NCA e 5% de NCC (tratamento 8). Sob essas condições, os seguintes valores de respostas foram preditos pelos modelos:  $PVA = 1,176 \text{ g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ;  $\sigma = 22,60 \text{ MPa}$ ;  $\varepsilon = 4,93\%$ ;  $E = 1817,3 \text{ MPa}$ .

Portanto, o filme correspondente ao tratamento 8 (FT8) seguiu para outras caracterizações (DRX, MEV, FTIR e TGA) juntamente com o filme controle (FTC).

### 5.10.5 Caracterização dos filmes FT8 e FTC

As fotomicrografias da superfície dos filmes T8 e TC estão apresentadas na Figura 20. É possível observar que a superfície do filme controle aparece lisa enquanto observam-se protuberâncias na superfície do filme T8. Mukurumbira, Mellem e Amonsou (2017) incorporaram diferentes concentrações de nanocristais de amido em matrizes de amido e observaram que na ausência dos nanocristais os filmes apresentavam uma superfície suave, porém, com o aumento da concentração desses nanocristais, os filmes apresentavam superfícies irregulares e ásperas. Os autores atribuíram as protuberâncias à agregação dos nanocristais de amido e interação destes com a amilose no amido.

Figura 20 – Fotomicrografias da superfície dos filmes do tratamento controle (A) e tratamento 8 (B)



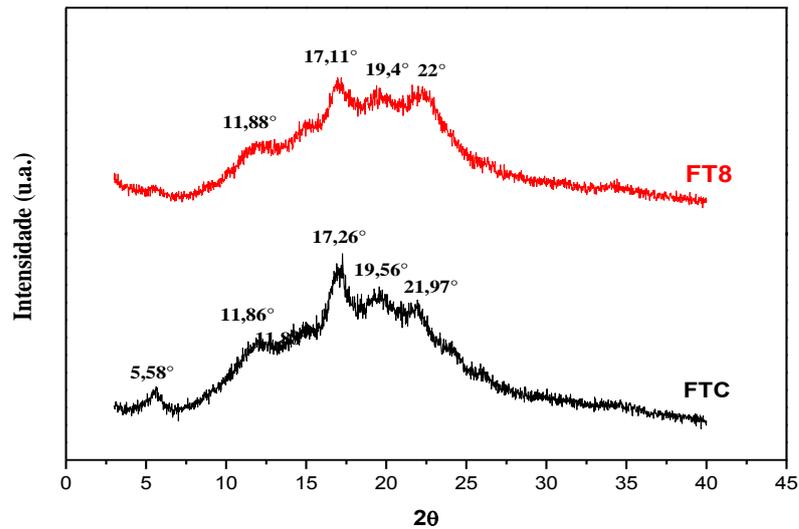
Fonte: Central Analítica-UFC

Dai *et al.* (2015) também observaram superfícies irregulares com a adição de nanocristais de amido em uma matriz de amido. Segundo os autores, a incorporação de 15% de nanocristais de amido à matriz levou a agregação dessas partículas e separação de micro fases entre a matriz e o nanoreforço.

Os difratogramas dos filmes FTC e FT8 são mostrados na Figura 21. Em ambos os filmes, observam-se padrões de difração com picos característicos em torno de  $2\theta = 11^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $19^\circ$  e  $22^\circ$ . Porém, o pico a  $2\theta = 5, 58^\circ$  aparece bem definido apenas no filme FTC. Tal pico também foi verificado por Mali *et al.* (2002) ao produzirem filmes de amido de inhame

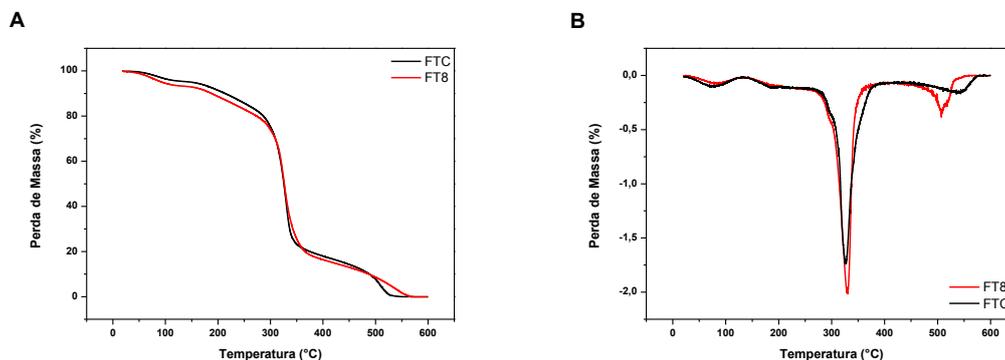
com e sem glicerol. Com exceção do pico observado a  $2\theta = 11^\circ$ , os filmes apresentaram picos encontrados em padrões de difração do tipo B (FIGURA 3).

Figura 21 – Padrões de difração de raios-X dos filmes controle (FTC) e tratamento 8 (FT8)



Os filmes foram avaliados quanto a sua estabilidade térmica através de análise termogravimétrica, utilizando-se ar sintético. As curvas de TG e DTG dos filmes FTC e FT8 são apresentadas na Figura 22.

Figura 22 – (A) Termogramas dos filmes FTC e FT8 e (B) suas respectivas derivadas



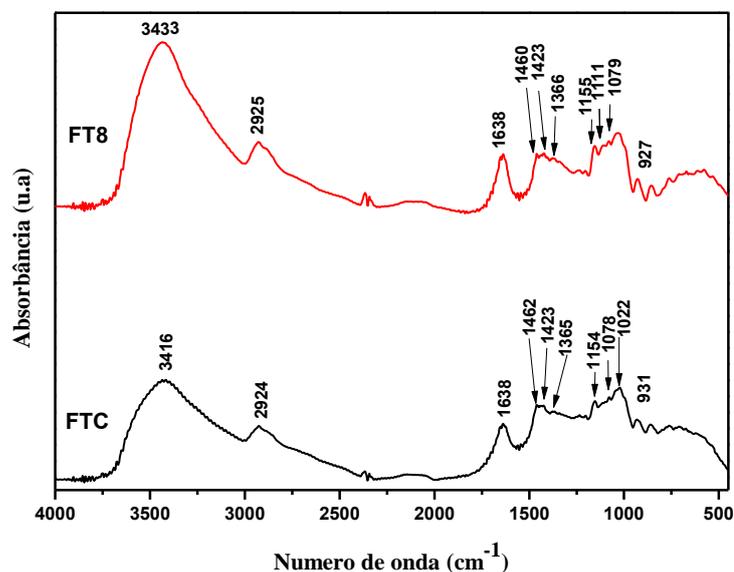
Li *et al.* (2015) observaram nas curvas termogravimétricas, obtidas para os filmes de amido de ervilha reforçados com nanocristais de amido de milho ceroso, que filmes com 1, 3 e 5% de NCA apresentaram maior temperatura de decomposição térmica em relação ao filme sem reforço. Porém, acima de 5%, uma pior estabilidade térmica foi observada, até

mesmo pior que a obtida para o filme sem reforço. De acordo com González *et al.* (2015), que produziram filmes de amido de milho termoplástico reforçados com nanocristais de amido e/ou celulose, os grupos éster de sulfato presentes na superfície dos nanocristais de amido (obtidos por hidrólise ácida com  $H_2SO_4$ ) parecem atuar como catalisadores da decomposição térmica, levando a uma diminuição da temperatura de degradação para nanocompósitos em relação à matriz sem reforço.

No presente trabalho, não se observam grandes diferenças entre as curvas termogravimétricas dos filmes FTC e FT8, o que sugere que a adição de 10% de nanoreforço (com percentuais iguais de NCA e NCC), praticamente, não alterou a estabilidade térmica do material. Observa-se inicialmente uma pequena perda de massa (6,37% para o FTC e 4,48% para FT8), que pode ser associada à umidade dos filmes e é observada até 132 °C (FTC) e 135 °C (FT8). A principal perda de massa iniciou-se em torno de 250°C para ambos e se estendeu até 390°C (FTC) e 381°C (FT8) com temperaturas de pico de 327°C (FTC) e 329°C (FT8) e pode ser atribuída à decomposição dos filmes (LI *et al.*, 2015).

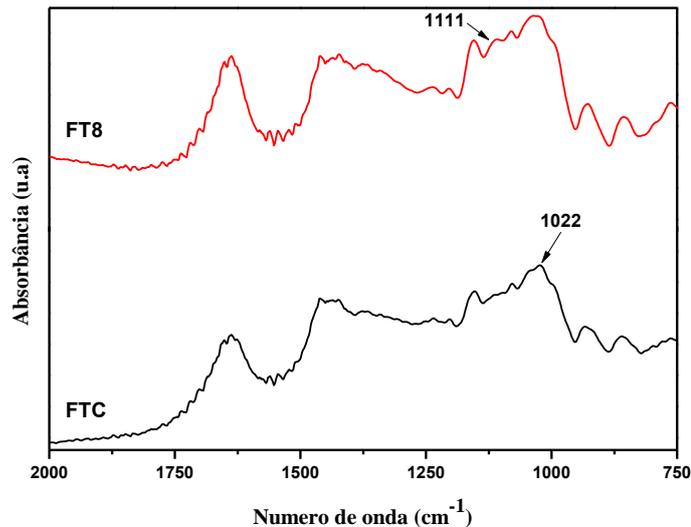
Os espectros de FTIR obtidos para os dois filmes de amido são apresentados na Figura 23. Em ambos os espectros, observam-se bandas de absorção características dos espectros de amido de amêndoa de manga (OLIVEIRA, 2016), tais como 3416  $cm^{-1}$  (estiramento -O-H), 2924  $cm^{-1}$  (estiramento -C-H) e 1638  $cm^{-1}$  (estiramento C-C-O) (JAGADISH, BALDEV, 2011).

Figura 23 – Espectros de FTIR obtidos para os filmes FTC e FT8



Os espectros dos filmes com nanoreforço (FT8) e sem nanoreforço (FTC) apresentaram poucas diferenças entre si. Para melhor visualização dessas diferenças, os espectros foram ampliados na região 2000-750  $\text{cm}^{-1}$  (FIGURA 24).

Figura 24 – Ampliação dos espectros na região 2000-750  $\text{cm}^{-1}$



É possível observar na Figura 24, que o espectro FT8 apresenta bandas relacionadas ao amido mais pronunciadas que o espectro FTC. Isso pode ser atribuído à presença dos NCA, já que o mesmo apresenta as mesmas bandas que seu precursor como pode ser visto no trabalho de Oliveira (2016). Observa-se também, um ombro a 1022  $\text{cm}^{-1}$  no espectro FTC que desaparece no espectro FT8, dando lugar a uma banda larga que parece ser uma sobreposição de bandas relacionadas aos NCC (1035  $\text{cm}^{-1}$ , Tabela 8) e NCA (1022  $\text{cm}^{-1}$ ). No espectro FT8 também aparece uma banda a 1111  $\text{cm}^{-1}$  que não está presente no espectro FTC. Tal banda, cuja atribuição se encontra na Tabela 8, pode ser associada aos NCC presentes no filme FT8.

## 6 CONCLUSÕES

Filmes foram obtidos a partir de amido de amêndoa de manga com nanocristais de amido (NCA) e nanocristais de celulose de tegumento de manga (NCC). A desconstrução do tegumento de manga através de polpação acetosolv seguida de branqueamento proporcionou resultados comparáveis aos observados em mercerizações ou até melhores (com destaque para redução expressiva do teor de lignina), além de permitir a recuperação de lignina. Os NCA obtidos de amido de amêndoa de manga apresentaram baixo potencial Zeta, o que explica sua grande tendência à agregação. Nos filmes, os NCC apresentaram melhor desempenho que os NCA sobre a barreira a vapor de água, o que pode se explicar (pelo menos em parte) devido a essa tendência de agregação. Como esperado, os NCC também apresentaram melhor desempenho para os parâmetros avaliados nos ensaios mecânicos. A otimização das respostas ao delineamento experimental indicou o tratamento com 5% de NCA e 5% de NCC como sendo o melhor. A fotomicrografia da superfície deste filme evidenciou a presença de agregados. Para esse tratamento não foi observado alteração significativa da estabilidade térmica e nem do padrão cristalográfico, comparando-se ao filme sem nanoestruturas.

## REFERÊNCIAS

- ABDUL AZIZ, N. A.; WONG, L. M.; BHAT, R.; CHENG, L. H. Evaluation of processed green and ripe mango peel and pulp flours (*Mangifera indica* var. Chokanan) in terms of chemical composition, antioxidant compounds and functional properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 3, p. 557-563, 2012.
- ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L. A.; JACOB, M., Thomas, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: a novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1468-1475, 2011.
- AJILA, C. M.; BHAT, S. G.; RAO, U. P. Valuable components of raw and ripe peels from two Indian mango varieties. **Food Chemistry**, v. 102, n. 4, p. 1006-1011, 2007.
- AJILA, C. M.; RAO, L. J.; RAO, U. P. Characterization of bioactive compounds from raw and ripe *Mangifera indica* L. peel extracts. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 12, p. 3406-3411, 2010.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1, p. 1-63, 2000.
- ANGELLIER, H.; CHOISNARD, L.; MOLINA-BOISSEAU, S.; OZIL, P.; DUFRESNE, A. Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy starch nanocrystals using a response surface methodology. **Biomacromolecules**, v. 5, n.4, p.1545-1551, 2004.
- ANUÁRIO brasileiro da fruticultura 2017. Editora Gazeta, Santa Cruz do Sul/ RS. 2017, 92p.
- ARORA, A.; PADUA, G. W. Review: Nanocomposites in food packaging. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 1, p. R43- R49, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, ABIPLAST. **Preview - Perfil 2016**: Indústria brasileira de transformação e reciclagem de material plástico. São Paulo, 2016. Disponível em <http://www.abiplast.org.br/>.
- ASTM. **Standard test method for water vapor transmission of materials**. E96-00. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 907-914, 2000.
- ASTM. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. D882-01. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 162-170, 2001.
- AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. **Food research international**, v. 42, n. 9, p. 1240-1253, 2009.
- BENEVIDES, S. D.; RAMOS, A. M.; PEREZ, P. Necessidade da implementação da rastreabilidade como ferramenta de qualidade para a industrialização da manga na zona da mata mineira. **R. Bras. Agrociência**, v.13, n.1, p.19-24, 2007 .

BRASIL, ANVISA. Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Resolução–CNNPA nº 12, de 1978. **Diário Oficial da União**. Disponível em <[http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/12\\_78.pdf](http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/12_78.pdf)>.

CASARRUBIAS-CASTILLO, M. G.; HAMAKER, B. R.; RODRIGUEZ-AMBRIZ, S. L.; BELLO-PÉREZ, L. A. Physicochemical, structural, and digestibility properties of enzymatic modified plantain and mango starches. **Starch-Stärke**, v. 64, n. 4, p. 304-312, 2012.

CHENG, K.; WINTER, W. T.; STIPANOVIC, A. J. A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 9, p. 1606-1615, 2012.

COLMAN, T. A. D.; BICUDO, S. C. W.; LACERDA, L. G.; CARVALHO-FILHO, M. A. S.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. Characterization of wheat starch by thermoanalytical, rheological and atomic force microscopy techniques. **Braz J Therm Anal**, v. 1, p. 62-5, 2012.

COLOM, X.; CARRILLO, F.; NOGUÉS, F.; GARRIGA, P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 3, p. 543-549, 2003.

CONDÉS, M. C.; AÑÓN, M. C.; MAURI, A. N.; DUFRESNE, A. Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals. **Food Hydrocolloids**, v. 47, p. 146-157, 2015.

CORDEIRO, E. M. S. **Biocompósitos poliméricos obtidos a partir da fração lignocelulósica e amilácea do caroço de manga (Mangifera indica), Tommy atkins**. 2013. 136 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

CORDEIRO, E. M. S.; NUNES, Y. L.; MATTOS, A. L. A.; ROSA, M. F.; SOUSA FILHO, M. S. M.; ITO, E. N. Polymer Biocomposites and Nanobiocomposites Obtained from Mango Seeds. **Macromolecular Symposia**, v. 344, p. 39-54, 2014.

CRANSTON, E. D.; GRAY, D. G. Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 9, p. 2522-2530, 2006.

DAI, L.; QIU, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. **Food chemistry**, v. 174, p. 82-88, 2015.

DE MORAIS TEIXEIRA, E.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 63-66, 2011.

DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR, J. A. Physico-chemical properties of cassava starch. **Starch-Stärke**, v. 50, n. 2-3, p. 58-64, 1998.

DORTA, E.; GONZÁLEZ, M.; LOBO, M. G.; SÁNCHEZ-MORENO, C.; ANCOS, B. Screening of phenolic compounds in by-product extracts from mangoes (*Mangifera indica* L.)

by HPLC-ESI-QTOF-MS and multivariate analysis for use as a food ingredient. **Food Research International**, v. 57, p. 51-60, 2014.

FAVERO, L. A. (organizador). **A cultura da manga no São Francisco: posicionamento, limites, oportunidades e ações estratégicas**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2008.

FECHINE, G. J. M. **Polímeros Biodegradáveis: Tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. São Paulo-SP: Editora Mackenzie, 2013.

FISHER, D. K.; THOMPSON, D. B. Retrogradation of maize starch after thermal treatment within and above the gelatinization temperature range. **Cereal Chemistry**, v. 74, n. 3, p. 344-351, 1997.

FONSECA, M. J. O.; RAFAEL, D. D.; BARBOSA, H. T. G.; SOARES, A. G.; ALCÂNTARA, I.; RYBKA, A. C. P. Processamento mínimo de manga Kent e Tommy Atkins, cultivadas no semiárido brasileiro. **Embrapa Agroindústria de Alimentos- Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2016.

FURLANETO, F. P. B.; SOARES, A. A. V. L.; BERTANI, R. M. A. Caracterização técnica e econômica da manga 'Tommy Atkins'. **Pesquisa & Tecnologia**, v. 12, n. 2, Jul-Dez 2015.

GAO, W.; DONG, H.; HOU, H.; ZHANG, H. Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch-clay nanocomposites by film blowing. **Carbohydrate polymers**, v. 88, n. 1, p. 321-328, 2012.

GARCÍA, N. L.; RIBBA, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M. I.; GOYANES, S. Physico-Mechanical Properties of Biodegradable Starch Nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, n. 3, p. 169-177, 2009.

GARCIA-MARAVÉ, A.; SALVACHÚA, D.; MARTÍNEZ, M. J.; DIAZ, L. F.; ZAMORANO, M. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. **Waste management**, v. 33, n. 11, p. 2245-2249, 2013.

GONZÁLEZ, K.; RETEGI, A.; GONZÁLEZ, A.; ECEIZA, A.; GABILONDO, N. Starch and cellulose nanocrystals together into thermoplastic starch bionanocomposites. **Carbohydrate polymers**, v. 117, p. 83-90, 2015.

GORRASI, G.; SORRENTINO, A. Mechanical milling as a technology to produce structural and functional bio-nanocomposites. **Green Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 2610-2625, 2015.

HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; NETO, W. P. F.; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of environmental management**, v. 121, p. 202-209, 2013.

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

International Organization for Standardization. **Norme internationale: Riz – Détermination de la teneur en amylose**. (ISO 6647). 1987. 5p.

JAGADISH, R. S.; RAJ, BALDEV. Properties and sorption studies of polyethylene oxide–starch blended films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 6, p. 1572-1580, 2011.

JAHURUL, M. H. A.; ZAIDUL, I. S. M.; GHAFOR, K.; AL-JUHAIMI, F. Y.; NYAM, K. L.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. M. Mango (*Mangifera indica* L.) by-products and their valuable components: A review. **Food chemistry**, v. 183, p. 173-180, 2015.

KIM, H. Y.; LEE, J. H.; KIM, J. Y.; LIM, W. J.; LIM, S. T. Characterization of nanoparticles prepared by acid hydrolysis of various starches. **Starch-Stärke**, v. 64, n. 5, p. 367-373, 2012.

KIM, H. Y.; PARK, S. S.; LIM, S. T. Preparation, characterization and utilization of starch nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 126, p. 607-620, 2015.

KIM, H.; KIM, H.; MOSADDIK, A.; GYAWALI, R.; AHN, K. S.; CHO, S. K. Induction of apoptosis by ethanolic extract of mango peel and comparative analysis of the chemical constituents of mango peel and flesh. **Food chemistry**, v. 133, n. 2, p. 416-422, 2012.

KITTIPHOOM, S. Utilization of mango seed. **International Food Research Journal**, v. 19, n. 4, p. 1325-1335, 2012.

KOBAYASHI, M.; MATSUI-YUASA, I.; FUKUDA-SHIMIZU, M.; MANDAI, Y., TABUCHI, M.; MUNAKATA, H.; KOJIMA-YUASA, A. Effect of mango seed kernel extract on the adipogenesis in 3T3-L1 adipocytes and in rats fed a high fat diet. **Health**, v. 5, n. 8A3, p. 9-15, 2013.

LAZZARI, E.; SCHENA, T.; PRIMAZ, C. T.; MACIEL, G. P. S.; MACHADO, M. E.; CARDOSO, C. A. L.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 529-536, 2016.

LE CORRE, D.; ANGELLIER-COUSSY, H. Preparation and application of starch nanoparticles for nanocomposites: A review. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 97-120, 2014.

LE CORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Starch nanoparticles: a review. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 5, p. 1139-1153, 2010.

LECORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Ceramic membrane filtration for isolating starch nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1565-1572, 2011.

LECORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Evidence of micro-and nanoscaled particles during starch nanocrystals preparation and their isolation. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 8, p. 3039-3046, 2011.

LECORRE, D.; DUFRESNE, A.; RUEFF, M.; KHELIFI, B.; BRAS, J. All starch nanocomposite coating for barrier material. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 3, 2014.

LI, X.; QIU, C.; JI, N.; SUN, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films. **Carbohydrate polymers**, v. 121, p. 155-162, 2015.

LOPES, M. M. D. A. **Efeitos da luz pulsada no metabolismo e nas características físico-químicas de frutos de manga “Tommy Atkins” durante o armazenamento.** 2015. 145f. Tese (Doutorado em Bioquímica) – Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

MALI, S.; EIRAS GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, 2010. Disponível em: < <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=445744095013>>.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, n. 4, p. 379-386, 2002.

MARQUES, E. J. N.; FREITAS, S. T.; PIMENTEL, M. F.; PASQUINI, C. Rapid and non-destructive determination of quality parameters in the ‘Tommy Atkins’ mango using a novel handheld near infrared spectrometer. **Food chemistry**, v. 197, p. 1207-1214, 2016.

MARQUES, P. T. **Propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de filmes de amido de mandioca: efeito da adição de plastificante e de agentes reticulantes.** 2005. 138 f. Tese (doutorado em ciências) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2005.

MENDES, M. L. M.; BORA, P. S.; RIBEIRO, A. P. L. Propriedades morfológicas e funcionais e outras características da pasta do amido nativo e oxidado da amêndoa do caroço de manga (*Mangifera indica* L.), variedade Tommy Atkins. **Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso)**, v. 71, n. 1, p. 76-84, 2012.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P.; HAMID, N. S. A.; YUSOF, S. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on  $\zeta$ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 315, n. 1, p. 47-56, 2008.

MUKURUMBIRA, A.; MARIANO, M.; DUFRESNE, A.; MELLEM, J. J.; AMONSOU, E. O. Microstructure, thermal properties and crystallinity of amadumbe starch nanocrystals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 241-247, 2017.

MUKURUMBIRA, A. R.; MELLEM, J. J.; AMONSOU, E. O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 142-148, 2017.

OECD/Food and Agriculture Organization of the United Nations (OECD/FAO). (2015). OECD-FAO Agricultural Outlook 2015-2024. OECD Publishing, Paris. Disponível em < [http://dx.doi.org/10.1787/agr\\_outlook-2015-en](http://dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2015-en)>.

OLADEBEYE, A. O.; OSHODI, A. A.; AMOO, I. A.; KARIM, A. A. Morphology, X-ray diffraction and solubility of underutilized legume starch nanocrystals. **International Journal of Science and Research (IJSR)**, v. 2, n.3, p. 497-503, 2013.

- OLIVEIRA, A. V. **Obtenção de nanoamido de amêndoa de manga e sua aplicação em filmes de amido para embalagens de alimentos.** 2016. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
- PEREIRA, F. V.; PAULA, E. L.; MESQUITA, J. P.; LUCAS, A. A.; MANO, V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1209-1219, 2014.
- PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch-Stärke**, v. 62, n. 8, p. 389-420, 2010.
- RAMOS, A. M.; SOUSA, P. H. M.; BENEVIDES, S. D. Tecnologia da industrialização da manga. Manga: produção integrada, industrialização e comercialização. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, v. 1, p. 571-604, 2004.
- RHIM, J. W., PARK, H. M., & HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10, p. 1629-1652, 2013.
- SAFI, M. J.; MISHRA, I. M.; PRASAD, B. Global degradation kinetics of pine needles in air. **Thermochimica acta**, v. 412, n. 1, p. 155-162, 2004.
- SILVA, G. A.; CAVALCANTI, M. T.; ALMEIDA, M. C. D. M.; ARAÚJO, A. D. S.; CHINELATE, G. C.; FLORENTINO, E. R. Utilização do amido da amêndoa da manga Tommy Atkins como espessante em bebida láctea. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 17, n. 12, 2013.
- SIMAO, R. A.; SILVA, A. P. F. B.; PERONI, F. H. G.; DO NASCIMENTO, J. R. O.; LOURO, R. P.; LAJOLO, F. M.; CORDENUNSI, B. R. Mango starch degradation. I. A microscopic view of the granule during ripening. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 56, n. 16, p. 7410-7415, 2008.
- SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food chemistry**, v. 81, n. 2, p. 219-231, 2003.
- SORRENTINO, A., GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 2, p. 84-95, 2007.
- SOUZA, J. M. A. **Fenologia, produção e qualidade dos frutos de cultivares de manga em condições subtropicais.** 2014. 80f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2014.
- SOUZA, N. F.; PINHEIRO, J. A.; SANTA BRÍGIDA, A. I.; MORAIS, J. P. S.; SOUZA FILHO, M. S. M.; ROSA, M. F. Fibrous residues of palm oil as a source of green chemical building blocks. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 480-489, 2016.

SOUZA, N. F. Processo de obtenção de nanocelulose a partir das fibras de prensagem do mesocarpo do dendê. 2014. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

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

TAPPI. T204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp, 1997.

TAPPI. T211 om-02. Ash in woos, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. p.5, 2002.

TAPPI. T 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. 2002, 5p

VALDÉS, A.; MELLINAS, A. C.; RAMOS, M., GARRIGÓS, M. C.; JIMÉNEZ, A. Natural additives and agricultural wastes in biopolymer formulations for food packaging. **Frontiers in chemistry**, v. 2, 2014.

VANDEPUTTE, G. E.; DELCOUR, J. A. From sucrose to starch granule to starch physical behaviour: a focus on rice starch. **Carbohydrate polymers**, v. 58, n. 3, p. 245-266, 2004.

VENTURA, A. M. F. M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & tecnologia dos materiais**, Lisboa, v. 21, n. 3-4, p. 10-19, jul. 2009. Disponível em <[http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0870-83122009000200003&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0870-83122009000200003&lng=pt&nrm=iso)>. acessos em 11 jul. 2017.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A.; SANTOS, L. O.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254-263, 2011.

WATERSCHOOT, J.; GOMAND, S. V.; FIERENS, E.; DELCOUR, J. A. Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches. **Starch-Stärke**, v. 67, n. 1-2, p. 14-29, 2015.

WITCZAK, M.; ZIOBRO, R.; JUSZCZAK, L.; KORUS, J. Starch and starch derivatives in gluten-free systems—A review. **Journal of Cereal Science**, v. 67, p. 46-57, 2016.

WONGSIRIAMNUAY, T.; TIPPAYAWONG, N. Thermogravimetric analysis of giant sensitive plants under air atmosphere. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 23, p. 9314-9320, 2010.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007.

YOKOYAMA, T.; KADLA, J. F.; CHANG, H. Microanalytical Method for the Characterization of Fiber Components and Morphology of Wood Plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, n.5, p.1040-1044, 2002.

YU, L.; CHEN, L. Polimerics materials from renewable reasources. In: L. Yu (Ed.), **Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources**. John Wiley & Sons, 2009.