UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos

TIARA GOMES DE OLIVEIRA

Desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de proteína da torta
de mamona (*Ricinus communis* L.) modificada com glioxal e
reforçados com fibras de celulose

TIARA GOMES DE OLIVEIRA

Desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de proteína da torta
de mamona (*Ricinus communis* L.) modificada com glioxal e
reforçados com fibras de celulose

(Versão corrigida)

Dissertação apresentada à Faculdade de
Zootecnia e Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo, como parte dos
requisitos para a obtenção do Título de
Mestre em Ciências.

Área de concentração: Ciências da
Engenharia de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Paulo José do Amaral
Sobral

Pirassununga
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo

048d	<p>Oliveira, Tiara Gomes de</p> <p>Desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de proteína da torta de mamona (<i>Ricinus communis</i> L.) modificada com glioxal e reforçados com fibras de celulose / Tiara Gomes de Oliveira. -- Pirassununga, 2013.</p> <p>85 f.</p> <p>Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Alimentos.</p> <p>Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral.</p> <p>1. Biopolímeros 2. Reticulação 3. Compósitos 4. Propriedades mecânicas 5. Microestrutura. I. Título.</p>
------	--

*Dedico a meus pais João e Francisca,
por todo apoio que me dedicaram e
a minha irmã, pela eterna amizade.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado abrindo meus caminhos.

A meus pais João e Francisca, por serem meus maiores exemplos, por sempre me apoiarem e pelo amor incondicional que me oferecem.

A minha irmã Latulia, pela cumplicidade, amizade, risadas e apoio.

Ao meu orientador Prof. Sobral, pelo seu exemplo como pesquisador, pela dedicação, paciência, incentivo e confiança.

A Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA/USP) pela oportunidade de realização do curso.

A Gisele Lourenço e Noemi Chambi, por todas as vezes que me auxiliaram com o projeto e nunca se negarem a tirar minhas dúvidas. Muito Obrigado.

A todos meus colegas do curso de pós-graduação, em especial: Adja, Bárbara, Camila, Crithian, Débora, Fernando Coronado, Fausto, Flávia, Júlio, Lucas, Luciene, Karen, Raul, Thaysa e Hugo, Vitor, Volnei. E aos da graduação (Rep Zica) Gabriel, Matheus, Vinicius. Sou muito feliz pela oportunidade de ter cada um de vocês na minha vida.

Aos amigos de São Paulo: Fernando, Flávia, Fabia, Eduardo agora mais do que amigos vocês já fazem parte da família.

A toda minha família, em especial a Ana Cristina Mereu, por servir de exemplo e, assim, me incentivar a seguir a área acadêmica

À Bianca Gramulia, Luana Cortez e Jéssica Saito, sem vocês estes dois anos não seriam tão divertidos. Obrigada pela convivência, amizade e compreensão.

Aos estagiários do Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA): Patricia Costa, Alessandra Amorim, Liliam Sacanecchia, Carolina Itioka, Heloisa Moreira, obrigada por toda ajuda.

Aos técnicos de laboratório Ana Mônica, Roseli Lacerda e Rodrigo Lourenço, pelas análises realizadas.

Aos Professores Júlio Baliero e Rosemary Carvalho pela oportunidade de realizar o PAE e assim contribuir com meu desenvolvimento profissional.

Ao Laboratório de Construções e Ambiente da FZEA/USP pela doação da fibra de celulose.

Aos funcionários da FZEA pela prestatividade.

Ao Capes, pela concessão da bolsa de mestrado.

A FAPESP, pelo do financiamento do projeto: Desenvolvimento de materiais biodegradáveis à base da proteína da torta de mamona, subproduto da cadeia agro-industrial do biodiesel (Proc. 2008/11341-5).

A todos que direta e indiretamente auxiliaram na elaboração deste trabalho

*Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito.
Não sou o que deveria ser,
mas Graças a Deus, não sou o que era antes.*

Marthin Luther King

Resumo

OLIVEIRA, T. G. Desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de proteína da torta de mamona (*Ricinus communis* L.) modificada com glioxal e reforçados com fibras de celulose. 2013. 85p Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

A torta de mamona é um resíduo gerado da extração de óleo da mamona, que tem potencial para matéria prima para a produção de filmes biodegradáveis. Filmes à base de proteínas têm limitações mecânicas. Assim, as propriedades físicas destes materiais biodegradáveis podem ser melhoradas com o uso de agentes químicos, como reticulantes, e de fibras vegetais, como material de reforço. Neste sentido, o objetivo geral desta dissertação foi o desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de proteína extraída da torta da mamona, modificada com glioxal, e reforçados com fibras da polpa de celulose, para emprego na agricultura. Os objetivos específicos foram: a avaliação das fibras de celulose em relação ao ganho de umidade, microscopia e estrutura química, e a avaliação do efeito da concentração de fibras sobre as propriedades mecânicas (tração e perfuração), cor, opacidade, brilho, umidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, microestrutura, propriedades térmicas, e estrutura química através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. As proteínas foram extraídas da torta de mamona em um reator com controle digital de temperatura (50 °C), de pH (12, com NaOH) e de agitação (400 rpm), com capacidade para 5 L. As fibras de celulose foram dispersas em água com agitador de alta rotação. Os filmes foram preparados por desidratação de soluções formadoras de filmes (SFF) com 6 g de proteína/100 g de SFF, 5 g glioxal/100 g de proteína, 30 g de glicerol/100 g de proteína e 0; 2,5; 5; 7,5; 10 e 12,5 g de fibras/100 g de proteína. A adição de fibras não mostrou efeito sobre a espessura, umidade, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água dos filmes. Entretanto, as

propriedades mecânicas do material melhoraram em função da concentração de fibras. O acréscimo de fibra provocou aumento na força de perfuração, tensão na ruptura e módulo de elasticidade e diminuição na deformação dos filmes. A adição de fibras também exerceu efeito sobre a cor, opacidade e brilho dos compósitos. Os resultados das análises por microscopia eletrônica de varredura permitiu verificar que as fibras de celulose estavam bem dispersas na matriz do filme, explicando seu efeito sobre as propriedades mecânicas dos filmes. E, as análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier corroboraram com esses resultados. O reforço com fibras mostrou-se eficiente e uma excelente alternativa para a produção de filmes a base de biopolímeros.

Palavras-chave: biopolímeros, reticulação, compósitos, propriedades mecânicas, microestrutura.

Abstract

OLIVEIRA, T. G Development of films based on proteins extracted from castor bean (*Ricinus communis* L.) cake crosslinked with glyoxal and reinforced with cellulose pulp fibers. 2013. 85p. M.Sc Dissertation – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

Castor bean (*Ricinus communis* L.) cake is a by product of the extraction process of castor oil, which has potential for biodegradable films production. Proteins-based films have mechanical limitations; however its physical properties can be improved with the use of chemical agents, as cross linker, and of vegetal fibers, as reinforcement load. Therefore, the aim of this work was the development of films based on proteins extracted from castor bean (*Ricinus communis* L.) cake crosslinked with glyoxal and reinforced with cellulose pulp fibers, to be used in agriculture. More specifically, the objectives of this work were to investigate the effect of cellulose fibers on moisture gain, microstructure and chemical structure, and the evaluation of the effect of fiber content on thickness, moisture content, mechanical properties (by tensile and puncture tests), color, opacity, gloss, solubility in water, water vapor permeability, color, opacity, gloss, microstructure by scanning electron microscopy, and chemical structure by Fourier transform infrared spectroscopy. Proteins were extracted from castor beans cake in a reactor with digital temperature control (50 °C), pH (12, with NaOH) and agitation (400 rpm) with 5 L capacity. Cellulose fibers were dispersed in water using a high shear stirrer. Films were prepared by dehydration of film-forming solutions (FFS) with 6 g protein/100 g FFS, 5 g glyoxal/100 g protein, 30 g glycerol/100g protein and 0; 2.5; 5; 7.5; 10 and 12.5 g cellulose fibers/100 g protein. Fibers content had no effect on thickness, moisture content, solubility in water and water vapor permeability of films. Nevertheless, the mechanical properties of films were improved as a function of fiber concentration. The increasing in fibers concentration

increased puncture force, tensile strength and elastic modulus and decreased films deformation. The addition of fibers also had an effect on color, opacity and gloss of composites. The results of scanning electron microscopy showed that cellulose fibers were well dispersed in the film matrix, explaining their effect on mechanical properties of films. Additionally, analysis by Fourier transform infrared spectroscopy corroborated with these results. Fiber reinforcement was effective and seems to be a great alternative for the production of films based on biopolymers.

Keywords: biopolymers, crosslinking, composites, mechanical properties, microstructure.

Lista de figuras

Figura 1: Árvore de mamona com uma baga em primeiro plano.....	19
Figura 2: Estrutura molecular do óleo de rícino.	20
Figura 3: Fluxograma da produção de Biodiesel.	21
Figura 4: Torta de mamona moída.	22
Figura 5: Detalhamento da estrutura da fibra de celulose.	25
Figura 6: Estrutura da celulose.	26
Figura 7: Ligações intra e inter da molécula de celulose.	26
Figura 8: Extrator da proteína de torta de mamona.	29
Figura 9: Torta de mamona moída.	29
Figura 10: Centrifuga refrigerada.	30
Figura 11: (A) Nitrogênio líquido (B) Liofilizador de proteína de torta de mamona.....	30
Figura 12: Aparelho de Kjeldhal para determinação de Proteína.	31
Figura 13: Cartão de celulose.....	32
Figura 14: Polpa de celulose.	32
Figura 15: Dispersão das fibras de celulose.	33
Figura 16: Proteína Liofilizada (esquerda) e Solubilização das proteínas de torta de mamona (direita).	34
Figura 17: Determinação da espessura dos filmes.	37
Figura 18: Texturômetro com garras para o teste de tração.	38
Figura 19: Análise de Permeabilidade ao vapor de água.	40
Figura 20: Glossímetro usado na análise de brilho.	42
Figura 21: Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	43
Figura 22: Micrografias das fibras de celulose: (A) polpa de fibra de celulose x800, (B) fibra de celulose dispersa x200 e (C) fibra de celulose dispersa x1200.	46
Figura 23: Espectro infravermelho da fibra de celulose.....	48
Figura 24: Dispersão das fibras: (a) 5 %, (b) 7,5 %, (c) 10 %, (d) 12,5 % de fibra de celulose.	49

Figura 25: Filmes de proteína de torta de mamona com (A) 0% (B) 2,5% (C) 5% (D) 7,5% (E) 10% (F) 12,5% de fibra de celulose.	50
Figura 26: Exemplos de curvas obtidas no teste de tração.	54
Figura 27: Relação da Tensão na ruptura de filmes compósitos à base de proteínas de torta de mamona vs a concentração de fibras.	55
Figura 28: Relação entre a deformação na ruptura (%) vs Concentração de fibras (%).	56
Figura 29: Relação entre a Módulo de Elasticidade (MPa/%) vs Concentração de fibras (%).	58
Figura 30: Exemplos de curvas obtidas no teste de perfuração.	59
Figura 31: Relação entre a força de perfuração (N) vs a concentração de fibras(%).	59
Figura 32: Relação entre a deformação na perfuração (%) vs concentração de fibras (%).	60
Figura 33: Relação entre o ΔE vs concentração de fibras de celulose (%).	63
Figura 34: Relação entre a Opacidade vs concentração de fibras (%).	64
Figura 35: Relação entre o Brilho no ângulo de 20° vs concentração de fibras de celulose: ■ lado em contato com a placa ♦ lado em contato com o ar.	66
Figura 36: Relação entre o Brilho no ângulo de 60° vs a concentração de fibras de celulose: ■ lado em contato com a placa ♦ lado em contato com o ar.	67
Figura 37: Micrografias das superfícies de secagem dos filmes de proteínas de torta de mamona reforçadas com fibras de celulose em diferentes concentrações. Aumento de 500x.	68
Figura 38: Micrografias das superfícies em contato com o suporte dos filmes à base de proteína de torta de mamona reforçadas com fibras de celulose em diferentes concentrações. Aumento de 500x.	69
Figura 39: Micrografias das superfícies criofraturadas dos filmes á base de proteínas reforçadas com fibras de celulose em diferentes concentrações. Aumento de 1200x.	71
Figura 40: Espectro dos filmes á base de proteína da torta de mamona.	72
Figura 41: Termogramas de filmes à base de proteína de torta da mamona com (A) 0%, (B) 2,5%, (C) 5%, (D) 7,5%, (E) 10%, (F) 12,5% de fibras de celulose.	74

Lista de tabelas

Tabela 1: Espessuras médias dos filmes à base de proteínas de torta de mamona reforçados com fibras de celulose.....	51
Tabela 2: Solubilidade e umidade médias dos filmes à base proteínas de torta de mamona reforçados com fibras.....	52
Tabela 3: Resultados das médias de valores de permeabilidade no vapor de água dos filmes à base de proteínas de torta de mamona reforçados com fibras.....	61
Tabela 4: Valores médios dos parâmetros L^* , a^* e b^* da superfície de secagem dos filmes à base de proteínas de torta de mamona reforçados com fibras.....	62
Tabela 5: Valores médios dos parâmetros L^* , a^* e b^* da fibra de celulose e da proteína de torta de mamona.....	63
Tabela 6: Valores médios de temperaturas de transição vítrea dos filmes à base de proteínas de torta da mamona reforçados com fibras.....	75

Sumário

1. Introdução.....	13
2. Objetivo	15
3. Revisão Bibliográfica	16
3.1.Plásticos biodegradáveis	16
3.2.Produção de biodiesel.....	17
3.3.Proteína da torta de mamona.....	18
3.4.Filmes á base de proteínas.....	22
3.5.Filmes reforçados com fibras vegetais.....	23
4. Material e métodos.....	28
4.1.Material.....	28
4.2.Extração da proteína da torta de mamona.....	28
4.3.Produção dos filmes à base das proteínas da torta de mamona reforçados com fibras de celulose.....	31
4.3.1.Fibra de celulose de eucalipto.....	31
4.3.2.Soluções formadoras de filmes (SFF)	33
4.3.3.Produção de filmes.....	34
4.4.Caracterizações.....	34
4.4.1.Caracterização das fibras.....	34
4.4.1.1.Morfologia da fibra.....	35
4.4.1.2.Ganho de umidade da fibra.....	35
4.4.1.3.Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	36
4.4.2.Caracterização dos filmes biodegradáveis.....	36
4.4.2.1.Espessura do filme.....	36
4.4.2.1.Umidade e Solubilidade em Água.....	37
4.4.2.2.Propriedades mecânicas.....	38

4.4.2.3.Permeabilidade ao Vapor de Água.....	40
4.4.2.4.Cor e opacidade.....	41
4.4.2.5.Brilho.....	42
4.4.2.6.Microestrutura dos filmes.....	43
4.4.2.7.Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	43
4.4.2.8.Temperatura de transição vítrea.....	44
4.5.Análise estatística.....	44
5. Resultados e discussões.....	45
5.1.Caracterização das fibras.....	45
5.1.1.Morfologia da fibra.....	45
5.1.2.Ganho de umidade da fibra.....	47
5.1.3.Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	47
5.2.Caracterização dos filmes.....	49
5.2.1.Aspectos visuais.....	49
5.2.2.Espessura.....	50
5.2.1.Umidade e solubilidade.....	51
5.2.2.Propriedades mecânicas.....	53
5.2.2.1.Testes de tração.....	53
5.2.2.2.Perfuração.....	58
5.2.3.Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	60
5.2.4.Cor e Opacidade.....	61
5.2.5.Brilho.....	65
5.2.6.Microestrutura dos filmes.....	67
5.2.7.Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	72
5.2.8.Temperatura de transição vítrea(DSC).....	73
6. Conclusão.....	77
7. Referências Bibliográficas.....	78

1. Introdução

Em 2004, o governo brasileiro iniciou um programa de utilização de óleo vegetal, focando na luta contra a pobreza, proteção ambiental e o fornecimento de energia. O programa é destinado ao encorajamento da produção de biodiesel, e também, para redução considerável de taxas sobrecarregadas nos pequenos produtores (SCHOLZ; SILVA, 2008).

Durante a produção de biodiesel, muitos resíduos, como as tortas prensadas, cascas e glicerol são gerados. As tortas, resíduo da extração mecânica ou por solvente de óleos de diversas sementes, podem ser utilizadas como matérias primas em diferentes bioprocessos, para a produção de produtos químicos com alto valor agregado, como, aminoácidos, antibióticos e biopesticidas. Entretanto, este uso é restrito as tortas de óleos comestíveis, as quais são reconhecidas por terem um alto valor nutricional devido a seu alto conteúdo de proteína. Tortas de óleos não comestíveis têm sido menos investigadas, e seu uso é limitado, apenas como fertilizantes orgânicos e produção de biogás (MARTÍN et al., 2010).

A mamoneira (*Ricinus communis* L.) é uma oleaginosa que tem alto valor econômico, pois apresenta um mercado bem definido para o óleo extraído de suas sementes. Atualmente um grande interesse tem sido dado à torta, por seu alto teor de proteínas (SCHIELTZ et al., 2011; SILVA et al., 2012).

O desenvolvimento de estudos que abordam resíduos agrícolas não comestíveis, tem possibilitado a produção de vários materiais de embalagens agrícolas renováveis e biodegradáveis. Entre estes resíduos, as proteínas, que podem ser definidas como polímeros capazes de formar estruturas estáveis amorfas tridimensionais por interações não covalentes,

são utilizados, empregando-se de conceitos e ferramentas clássicas da ciência de polímeros (CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1998).

Plásticos biodegradáveis podem servir como solução promissora aos aterros sobrecarregados, desviando parte do grande volume de plásticos para outros meios de gerenciamento. Plásticos biodegradáveis de fontes renováveis também ajudam a preservar a não renovabilidade de fontes e contribuir para um desenvolvimento sustentável (REN, 2003).

Os biopolímeros utilizados para a produção de filmes biodegradáveis, normalmente, apresentam baixa propriedade mecânica quando comparados com polímeros de fontes não renováveis. Com o intuito de melhorar o desempenho e funcionalidade destes, inúmeros compósitos vêm sendo desenvolvidos com reforços com fibras, que além de apresentarem boas propriedades mecânicas também contribuem para um ecossistema saudável, devido a sua natureza biodegradável (FAMÁ; GERSCHENSON; GOYANES, 2009; PEREDA et al., 2011a; SAVADEKAR; MHASKE, 2012; ZHANG; THOMPSON; LIU, 2011).

A celulose existe nas paredes celulares das plantas como microfibrilas cristalinas com diversos micrômetros de comprimento, que são formados quando pontes de hidrogênios que agrupam moléculas de celulose, tornando-as lateralmente empacotadas. Assim, as microfibrilas de celulose exibem elevadas propriedades mecânicas, como alto módulo de elasticidade, nas regiões cristalinas ao longo da direção longitudinal (ABE; YANO, 2009).

Neste contexto, a produção de filmes à base de proteínas de torta de mamonas, reforçados com fibras de celulose, torna-se uma alternativa interessante, não apenas para a utilização de resíduos do processo de biodiesel, mas também para a produção de biocompósitos biodegradáveis.

2. Objetivo

O objetivo geral desta dissertação foi o desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de proteína extraída da torta da mamona, modificada com glioxal e reforçados com fibras da polpa de celulose, para emprego na agricultura.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliação das fibras de celulose em relação ao ganho de umidade, microscopia e estrutura química.
- Avaliação do efeito da concentração de fibras em relação às propriedades mecânicas (tração e perfuração), cor, opacidade, brilho, umidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, microestrutura, propriedades térmicas e estrutura química através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Plásticos biodegradáveis

Há mais de meio século, polímeros sintéticos começaram a substituir materiais naturais em quase todas as áreas, e atualmente se tornaram indispensáveis na sociedade. Os plásticos utilizados hoje em dia são feitos de matérias primas de fontes inorgânicas ou orgânicas (SHAH et al., 2008). Os plásticos convencionais, fabricados a partir de combustíveis fósseis, como petróleo e carvão, não somente consomem recursos não renováveis, como também contribuem fortemente para o problema mundial de resíduos, pois podem demorar pelo menos 50 anos para se decompor e há um limite de quantas vezes eles podem ser reciclados (FANG et al., 2005).

Preocupações ambientais associadas à manipulação de resíduos de plástico têm enfatizado a importância do desenvolvimento de materiais biodegradáveis para aliviar os problemas de descarte de resíduos de plástico. Em outras palavras, a crescente poluição do meio ambiente deu origem a demanda de novos polímeros biodegradáveis, principalmente para aplicações relacionadas com a embalagem de alimentos e na agricultura (FANG et al., 2005).

Segundo Ren (2003), os problemas que se espera ser aliviado ou resolvido por plásticos biodegradáveis incluem principalmente:

- (a) O aumento da pressão sobre os aterros; espera-se que os plásticos biodegradáveis desvie parte dos volumosos resíduos plásticos que seriam enviados para aterros sanitários. Também irá facilitar a gestão de resíduos orgânicos, eliminando os custos envolvidos na remoção dos sacos de recolha, antes do descarte nas instalações de compostagem.

- (b) Os plásticos biodegradáveis de fontes renováveis irão contribuir para uma sociedade mais sustentável e conservação dos recursos não renováveis (REN, 2003).

3.2. Produção de biodiesel

É necessário encontrar combustíveis alternativos para suprir a demanda energética mundial. É fundamental que tais combustíveis tenham uma correlação harmoniosa com o desenvolvimento sustentável, conservação de energia, eficiência e preservação ambiental. Neste contexto, os biocombustíveis estão em evidência (GONÇALVES; PEREZ; ÂNGELO, 2009).

O Biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis (óleos vegetais, in natura e usados, ou gorduras animais), produzido pela reação de esterificação do óleo com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol). O biodiesel é um combustível oxigenado, e por isso, tem uma queima mais completa, que permite a redução da emissão de poluentes pelo motor. Quando há uma mistura de biodiesel/diesel, quanto maior a percentagem de biodiesel presente na mistura, menor redução da emissão de poluentes (CONCEIÇÃO et al., 2007). Em 2005, a substituição de parte do diesel consumido no Brasil foi feita pela implementação do B5 (5 % de biodiesel e 95 % de diesel), e dentro de aproximadamente 15 anos está prevista a entrada do B20 (a mistura de 20 % de biodiesel e 80 % de diesel). Em julho de 2003, o Ministério de Minas e Energia lançou o Programa Combustível Verde – Biodiesel, tendo sido estabelecida uma meta de produção de 1,5 milhão de toneladas de biodiesel, destinado ao mercado interno e à exportação (GONÇALVES; PEREZ; ÂNGELO, 2009).

De 2001 a 2007, a produção de biodiesel total aumentou de 0.8×10^6 para quase 4×10^6 m³, onde, óleos vegetais alimentícios (soja, girassol e mostarda) tem sido, comumente, a maior fonte de matéria prima. Esta intensa produção e comercialização têm causado alguns problemas

críticos para o meio ambiente. Em larga escala de produção, pode trazer um desequilíbrio no mercado global de alimentos, pelo drástico aumento de preço causado pelo preço do óleo, o que pode afetar o desenvolvimento de alguns países. A diminuição de disponibilidade de terras, causada pela competição com a área plantada para culturas alimentares, também é considerada uma limitação do núcleo. Com interesse em eliminar esta consequência ambiental e socioeconômica, fontes não convencionais de semente oleaginosas estão sendo investigadas como alternativa de matéria-prima (BERMAN; NIZRI; WIESMAN, 2011).

3.3. Proteína da torta de mamona

Dentre as oleaginosas disponíveis, a mamona (*Ricinus communis* L.), uma importante cultura de óleo não comestível, se destaca pelo potencial de exploração em regiões marginalizadas no processo de desenvolvimento econômico e pela maior intensidade no uso de mão-de-obra (BERMAN; NIZRI; WIESMAN, 2011; MADAIL; BELARMINO; NEUTZLING, 2007; SILVA; FREITAS, 2008).

No Brasil, conhece-se a árvore de mamona (Figura 1) como mamoneira, rícino, carrapateira, bafureira, baga e palma-criste; na Inglaterra e nos Estados Unidos, pelo nome de “castor bean” e “castor seed”. Esta planta é da família Euforbiácea e pode atingir uma altura de 3,7 m e tem folhas largas e verdes escuras (CANOIRA et al., 2010; FALASCA; ULBERICH; ULBERICH, 2012; VIEIRA-NETO, 2008).

Figura 1: Árvore de mamona com uma бага em primeiro plano. Fonte: Scholz; Silva (2008).

Entre as várias sementes oleaginosas, a mamona é identificada como a ideal devido ao seu baixo custo de produção e implementação, e por promover o desenvolvimento social na região nordeste do Brasil. A mamona é considerada como uma matéria prima vital na indústria, pois apresenta alto teor de óleo nas sementes. O seu principal produto é o óleo de rícino (Figura 2), extraído de suas sementes, muito empregado na indústria de cosméticos e na indústria automotiva como um lubrificante para motores de alta velocidade. Atualmente vem sendo usado como matéria-prima da maior importância para a produção de biodiesel (DINIZ et al., 2011; VIEIRA-NETO, 2008). O óleo de mamona, caracteriza-se pela biodegradabilidade, alta viscosidade e aderência até mesmo em altas temperaturas (ASSMANN, 2009; CONCEIÇÃO et al., 2007).

Figura 2: Estrutura molecular do óleo de rícino. Fonte : Assmann (2009).

A relativa resistência ao estresse hídrico têm permitido a esta planta se desenvolver sob condições climáticas e de solo adversas, sendo portanto, tolerante a seca e exigindo calor e luminosidade, as quais são características da região semiárida do Brasil, que consiste de 11 estados (todos os estados do Nordeste e 2 estados do sudeste: Espírito Santo e Minas Gerais). Estima-se que 4,5 milhões de hectares de terra em 406 municípios do Nordeste são capazes de produzir mamona (CHALLONER; MCCARRON; 1990; CÉSAR; BATALHA; 2010; MENDES; 2008). Mundialmente, a mamona é cultivada em 12.600km² com uma produção anual de sementes de 1,14 Mt e rendimento médio de 902 kg/ha. Todas estas características tornam a mamona um grande atrativo para a produção de biodiesel (BERMAN; NIZRI; WIESMAN, 2011).

O óleo de mamona é obtido pela prensagem da semente. Na prensagem a frio, que é a mais adequada para à indústria farmacêutica e uso em cosméticos, a média de rendimento do óleo é de 30-36 % da massa das sementes. Entretanto, a prensagem a quente produz em torno de 38 a 48 % de óleo. O óleo restante pode ser extraído com o uso de solventes. Quando o processo de extração é adequadamente realizado, restam apenas na torta de mamona 1-2 % de óleo (SCHOLZ; SILVA, 2008). Assim criou-se uma janela de oportunidade para a utilização de farelos e/ou tortas proteicas obtidas após a extração do óleo (Figura 3). Desta forma, permite-se gerar uma cadeia de produção de agro energia otimizando a geração de emprego e renda e minimizando os passivos ambientais (ASSMANN, 2009).

Figura 3: Fluxograma da produção de Biodiesel. Fonte: Gonçalves; Perez; Ângelo. (2009).

Os farelos e tortas proteicas são subprodutos da extração de óleo de mamona, sendo a torta o subproduto do processo mecânico de extração ou prensagem, que possui quantidade significativa de óleo (entre 7 % e 12 %), ao passo que o farelo é o subproduto da extração com solvente, que possui teor de óleo muito pequeno (cerca de 1 %) (BELTRÃO et al., 2006).

A torta de mamona (Figura 4) é uma massa orgânica obtida após a extração do óleo por prensagem, gerado na proporção aproximada de 1,2 toneladas para cada tonelada de óleo extraída. A maior parte é utilizada como fertilizante orgânico, por ser excelente fonte de nitrogênio (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2009; CRESPO NETO; MACHADO, 2010). A torta de mamona possui boas características para uso como adubo orgânico, além de servir de fonte de aminoácidos para fins nutricionais. É um excelente fertilizante, devido ao elevado conteúdo de nitrogênio, fósforo e cálcio quando comparado a outros adubos orgânicos, como o esterco bovino, esterco misto e a torta de algodão, além de elevado teor de fibra. Assim, a adição da torta ao solo, além de suprir as necessidades nutricionais das plantas, aumenta o pH, reduz a acidez total, eleva o conteúdo de carbono e promove melhoria geral na parte física do solo (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2009).

Figura 4: Torta de mamona moída.

Ela poderia ser utilizada como alimento animal, devido ao alto teor proteico, porém ela não tem sido utilizada devido à presença de toxinas (ASSMANN, 2009). A toxicidade da mamona ocorre devido a três componentes: a ricina, a ricinina e o complexo alergênico CB-1A (CB-1A, castor bean allergen-1). A ricina é uma proteína, constituindo a toxina mais letal da mamona, representando aproximadamente 1,5% da torta de mamona. A ricinina é um alcalóide e representa 0,23% da torta não representando tanto perigo quanto a ricina. O fator alergênico (CB-1A) é uma proteína estável com grande capacidade alergênica aos indivíduos, principalmente por inalação, cujo teor na torta sem cascas e gorduras varia de 6,1 a 9,0% (SILVA et al., 2010).

3.4. Filmes à base de proteínas

Existem dois meios de se produzir filmes proteicos: o úmido, ou processo solvente, e o processo seco. O processo úmido, também conhecido como técnica “casting”, consiste na dispersão ou solubilização das proteínas em um solvente, seguida de aplicação num suporte conveniente e posterior secagem para a obtenção do filme, enquanto o processo seco pode ser termoprensagem ou extrusão. O método de casting tem sido usado extensivamente em estudos

laboratoriais, pois não requer um equipamento específico e apresenta baixo consumo de materiais durante seu desenvolvimento (NUR HANANI et al., 2012).

Para produção de filmes à base de proteínas é necessária a utilização de plastificantes, que diminuem as forças de atração intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias protéicas melhorando a manuseabilidade dos filmes. Dentre os plastificantes mais comuns, estão os polióis, como o glicerol, que tem sido amplamente utilizado em estudos sobre filmes à base de hidrocolóides, e é um subproduto da indústria do biodiesel (GOUNGA; XU; WANG, 2007). Assim, seu uso não apenas contribuirá na produção do filme, mas também com o sucesso da cadeia do biodiesel.

3.5. Filmes reforçados com fibras vegetais

Considerando-se que a distribuição de esforços ou tensões em uma matriz polimérica é uniforme em todos os seus pontos, a presença de uma segunda fase dispersa nesta matriz também sentirá a solicitação aplicada no conjunto. Se o módulo de elasticidade desta segunda fase for mais alto que a matriz, o resultado final será um aumento nas propriedades mecânicas do composto, principalmente o módulo de elasticidade e a resistência ao escoamento ou ruptura. Este efeito é conhecido como "reforçamento por adição de fibras" e, é muito utilizado comercialmente para melhorar o desempenho mecânico de polímeros, e permitir sua utilização em aplicações nas quais o polímero puro correria grande risco de falhar (CANEVAROLO, 2002).

Os biopolímeros utilizados para a produção de filmes, normalmente, apresentam baixa propriedade mecânica e de barreira quando comparados com polímeros à base de petróleo. Inúmeros compósitos tem sido criados através do reforço com fibras para aumentar a

performance e aplicabilidade destes biopolímeros (AZEREDO et al., 2012). Filmes de glúten de trigo reforçados com cânhamo (KUNANOPPARAT et al., 2008), fibra de algodão como reforço em termoplásticos baseados em farinha de trigo (DOBIRCAU et al., 2009), biocompósitos à base do glúten de trigo e de fibras de palha de trigo (MONTAÑO-LEYVA et al., 2013), compósitos à base de succinato de polibutileno (PBS)/fibras de sisal (SF) (FENG et al., 2011), filmes de amido de milho reforçados com fibras de queratina, lignina e abetos de celulose (BODIRLAU; TEACA; SPIRIDON, 2012), compósitos de amido de batata solúvel ou amido de milho reforçados com fibras de cana (GILFILLAN et al., 2012), fibras de palha de trigo como reforço de filmes à base de amido de mandioca (FAMÁ; GERSCHENSON; GOYANES; 2009), são alguns exemplos de trabalhos envolvendo compósitos reforçados por fibras vegetais.

As fibras vegetais, além de serem biodegradáveis, apresentam outras vantagens como baixo custo e reciclabilidade (JOHN; THOMAS, 2008). A natureza biodegradável das fibras vegetais pode contribuir para a formação de um ecossistema saudável e seu desempenho satisfaz o interesse econômico das indústrias (FAMÁ; GERSCHENSON; GOYANES, 2009). Durante a última década, ocorreu um crescimento no interesse no uso da fibra de celulose como reforço em polímeros. Sua incorporação na matriz polimérica transmite uma enorme rigidez e aumento nas propriedades mecânicas (BESBES; VILAR; BOUFI, 2011).

A celulose, considerada como o composto orgânico mais abundante na terra, é um componente essencial de todas as paredes celulares vegetais e, é um recurso promissor no desenvolvimento de produtos renováveis. A celulose é um polímero natural amplamente distribuído pelo mundo, sendo estimado que em torno de 10^{10} a 10^{11} toneladas de celulose sejam sintetizadas mundialmente a cada ano. E destes, apenas 6×10^9 são processados por indústrias do papel, têxtil, químicas e de materiais (AGODA-TANDJAWA et al., 2010; COULTATE, 2004; HEINZE, 2005; LAVOINE et al., 2012; QIU et al., 2012).

Figura 6: Estrutura da celulose. Fonte: Wertz; Bédoué; Mercier (2010).

O sistema de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (Figura 7), bem como a composição química e a conformação das cadeias da celulose são responsáveis pela sua tendência de formar domínios cristalinos ordenados. Em função da natureza plana e linear, as moléculas podem associar-se umas as outras por meio de pontes de hidrogênio, ao longo de extensas zonas, formando maços fibrosos e policristalinos. As zonas amorfas separam e conectam as zonas cristalinas. A celulose é insolúvel em água, pois para que houvesse dissolução, a maioria de suas inúmeras pontes de hidrogênio deveria ser rompidas ao mesmo tempo (BEMILLER; HUBER, 2010; WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010).

Figura 7: Ligações intra e inter da molécula de celulose. Fonte: Hinterstoisser (1999).

Nos tecidos vegetais, as moléculas de celulose estão alinhadas para formar microfibrilas com vários micrômetros de comprimento e entre 10 e 20 nm de diâmetro. A estabilidade dessa

estrutura produz a insolubilidade da celulose em praticamente todos os reagentes e também a grande resistência das microfibrilas (COULTATE, 2004).

Uma polpa de madeira altamente purificada, composta de 92-98 % de celulose, conhecida como polpa dissolvida, é utilizada na fabricação de produtos derivados da celulose (WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010) e é o material mais utilizado como material de produção das microfibrilas de celulose (MFC).

A polpa de celulose consiste de agregados de microfibrilas de celulose, com diâmetro entre 20-60nm e com comprimento de vários micrometros. As microfibrilas podem ser vistas como material celulósico, composto por um alto volume de celulose, moderadamente degradável e altamente expansível em sua área de superfície, e é obtida por processo de homogeneização. A MFC tem uma boa habilidade de formar estruturas rígidas (LAVOINE et al., 2012).

A fibra de celulose está presente na parede secundária das plantas, e as microfibrilas de celulose oriundas de fibras agrícolas são facilmente separáveis da parede primaria, sendo que a fibrilização da polpa demanda baixa energia. Independente da fonte, a MFC é obtida através da suspensão da polpa normalmente utilizando-se tratamento mecânico (LAVOINE et al., 2012).

4. Material e métodos

4.1. Material

A torta de mamona, usada para extração da proteína, foi cedida pela empresa Azevedo Óleos Indústria e Comércio de Óleos Ltda (Itupeva-SP). Hidróxido de sódio (SYNTH) foi usado para controle do pH na extração proteica. Para a produção da solução filmogênica, o glicerol (Glicerina Bi-Destilada, SYNTH) foi usado como agente plastificante e o glioxal (ACS), como reticulante. A polpa de fibra de celulose foi doada pelo Laboratório de Construções e Ambiência da FZEA/USP. O nitrato de magnésio (Nuclear) ou solução saturada de NaNO_2 foram utilizados para controle da umidade relativa de condicionamento de amostras.

4.2. Extração da proteína da torta de mamona

As extrações da proteína de torta de mamona foram realizadas em um reator (Tec-Bio-V, TECNAL) com controle digital de temperatura (50°C), de pH (12) e de agitação (400rpm), com capacidade para 5 Litros (Figura 8).

Figura 8: Extrator da proteína de torta de mamona.

A torta de mamona (concentração na solução extratora = 20%) previamente moída, (Figura 9), foi adicionada à solução alcalina (NaOH), com temperatura controlada, sob agitação constante, por 30 minutos.

Figura 9: Torta de mamona moída.

Em seguida, as soluções foram centrifugadas em uma centrífuga refrigerada (Thermo IEC, Centra GP8R, EUA), a 4000 rpm, por 20 min (Figura 10) (MARQUIE et al., 1995). O pH de extração foi confirmado no sobrenadante, após centrifugação.

Figura 10: Centrifuga refrigerada.

O sobrenadante foi congelado (Figura 11A) com nitrogênio líquido e então liofilizado (Liofilizador Heto, SP, Brasil, Figura 11B), para produção de um lote homogêneo de amostra, que após peneirado foi utilizado na produção dos filmes.

Figura 11: (A) Nitrogênio líquido (B) Liofilizador de proteína de torta de mamona.

Os extratos liofilizados foram analisados para determinação de proteína, pelo Método clássico de Kjeldhal, de acordo com A.O.A.C (1995) (Figura 12).

Figura 12: Aparelho de Kjeldhal para determinação de Proteína.

4.3. Produção dos filmes à base das proteínas da torta de mamona reforçados com fibras de celulose

4.3.1. Fibra de celulose de eucalipto

A fibra de celulose foi obtida na forma de cartão (Figura 13). Antes do uso, o cartão era desintegrado e as fibras dispersas em água, com agitador de alta rotação. O agitador utilizado foi um liquidificador industrial, no qual as polpas eram colocadas, na concentração de 5 a 6 g de fibra/litro de água, e processadas durante 10 min (CALDAS E SILVA; SAVASTANO JUNIOR; JOHN, 2009).

Figura 13: Cartão de celulose.

Após o processo de dispersão, o excesso de água foi retirado por prensagem manual, com auxílio de um pano, ou por centrifugação. Em seguida, a umidade de polpa foi determinada para sua utilização na produção dos filmes. Depois deste processo, as fibras se apresentam na forma de polpa, formando aglomerados de microfibrilas de celulose (Figura 14).

Figura 14: Polpa de celulose.

No preparo de soluções filmogênicas, as fibras de celulose foram previamente dispersas em água destilada, nas concentrações de 0; 2,5; 5; 7,5; 10 e 12,5g de fibras de celulose/100 g de proteína. Esta dispersão foi realizada com o auxílio de um agitador mecânico (Tecnal, TE-039, série 00169, Figura 15), sob agitação constante (400 rpm), por 5 minutos.

Figura 15: Dispersão das fibras de celulose.

4.3.2. Soluções formadoras de filmes (SFF)

Os filmes foram produzidos com a técnica de “casting”, utilizando-se a proteína liofilizada ($69,08 \pm 2,53$ g de proteína/100 g de extrato liofilizado). Esta foi adicionada na solução de água contendo fibra na concentração de 6 g de proteína/100 g de SFF, com auxílio de agitador magnético, sempre sob agitação constante, por 30 minutos (Figura 16).

Após a dispersão da proteína, acrescentou-se o glioxal (5 g/100 g de proteína), que reagiu na solução durante 5 min. Decorrido este tempo, foi adicionado o glicerol (30 g de glicerol/100 g de proteína) sob agitação magnética constante, por mais 1 minuto.

Figura 16: Protéina Liofilizada (esquerda) e Solubilização das proteínas de torta de mamona (direita).

4.3.3. Produção de filmes

As soluções filmogênicas foram aplicadas em placas de petri (150 x 15 mm) (Bioplass) com a mesma quantidade de massa (25 g) para garantir uma espessura constante. Estas soluções foram enfim desidratadas em estufa com circulação e renovação de ar (Marconi, MA037), a 30 °C e umidade relativa controlada (55-65%), por 16 horas (SOBRAL et al., 2001). Após esse tempo, os filmes foram acondicionados em dessecadores contendo nitrato de magnésio (U.R. 52,9%) durante 72 horas, antes das caracterizações.

4.4. Caracterizações

4.4.1. Caracterização das fibras

Como as propriedades dos materiais reforçados são influenciadas pelas propriedades das fibras (WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003), estas foram submetidas às seguintes caracterizações:

4.4.1.1. Morfologia da fibra

A estrutura interna e a superfície das fibras de celulose foram examinadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi TM3000 (Tokyo, Japão) com feixe a 10kV. A fibra foi analisada na forma de polpa e para ter uma ideia mais precisa da dimensão da fibra, foram depositadas gotas de uma solução de fibras em água destilada (1 g de fibra/50 g de água) diretamente na fita de carbono, ambas as análises, foram secas durante 24 h em estufa para análise.

4.4.1.2. Ganho de umidade da fibra

Para a análise de ganho de umidade da fibra, inicialmente, a polpa de fibra celulose foi seca em estufa à 105 °C durante 24 h. A polpa seca foi mantida a uma umidade relativa de 65%, em dessecador à vácuo contendo uma solução em saturada de NaNO₂, durante 24 horas.

O ganho de umidade foi calculado de acordo com Liu et al. (2009), usando-se a equação 1:

$$W = [(G_f - G_i) / G_i] \times 100 \quad (1)$$

Onde: W (%) é o ganho de umidade da fibra, G_f é a massa (g) final da fibra após 24 h no dessecador, G_i e a massa (g) inicial da fibra seca.

4.4.1.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A polpa de fibra de celulose, previamente seca em estufa com circulação e renovação de ar (Marconi, MA037) a 30 °C, foi analisada com um espectrofotômetro Perkin Elmer (Spectrum One) munido de acessório UATR, de acordo com Vicentini et al. (2005). Foram realizadas varreduras na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . Os dados foram coletados e tratados com o software Spectrum One (Spectrum One, versão 5.3).

4.4.2. Caracterização dos filmes biodegradáveis

Os filmes foram submetidos às seguintes caracterizações: espessura dos filmes, propriedades mecânicas (tração e perfuração), cor, opacidade, brilho, umidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, microestrutura, propriedades térmicas (DSC), e estrutura química através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

4.4.2.1. Espessura do filme

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrometro digital (MITUTOYO) com escala de 0-25 mm e precisão de 0,001 mm. Os valores foram apresentados como a média de dez medidas feitas aleatoriamente ao longo de cada amostra avaliada, sendo realizado triplicatas de cada formulação (Figura 17).

Figura 17: Determinação da espessura dos filmes.

4.4.2.1. Umidade e Solubilidade em Água

Para a análise de umidade as amostras foram cortadas em 3 discos de 2 cm de diâmetros. Estas amostras foram colocadas em pesa filtros e levadas a estufa a 105 °C por 24 h. Foram realizadas triplicatas para cada formulação. A umidade foi calculada com a equação 2.

$$Umidade(\%) = \left(1 - \frac{m_f}{m_i}\right) \times 100 \quad (2)$$

Onde: m_i : massa da amostra antes da secagem (g), m_f : massa da amostra seca (g)

A solubilidade foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Gontard et al. (1994). A amostra foi cortada em 3 discos de 2 cm de diâmetros e pesadas, antes da imersão em 50 ml de água destilada. A solubilidade dos filmes foi determinada após 24 horas de imersão sob agitação mecânica (Mesa Agitadora Marconi-MA141), a 25°C.

O material foi então filtrado e pesado e, em seguida, desidratado em estufa a 100 °C por 24 h para determinação do peso da matéria seca não dispersa em água. Foram realizadas triplicatas para cada formulação.

A solubilidade foi calculada com a equação 3.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde: m_i : massa da amostra inicial (g), m_f : massa da amostra seca, após dispersão durante 24h de imersão em água(g).

4.4.2.2. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas por testes de tração (tensão na ruptura, alongação na ruptura e módulo de elasticidade) e de perfuração (força e deformação na perfuração) utilizando-se um texturômetro TA.XT2i (TA Instruments) (THOMAZINE; CARVALHO; SOBRAL, 2005) (Figura 18).

Figura 18: Texturômetro com garras para o teste de tração.

Para a determinação das propriedades mecânicas pelo teste de tração, os filmes foram cortados em tiras de 15 mm de largura e 100 mm de comprimento. Em seguida, foram acondicionados a 52,5% de umidade relativa, utilizando-se o nitrato de magnésio, a 25 °C durante 7 dias. As tiras foram fixadas em garras com uma distancia inicial (l_0) de 50 mm, e com velocidade de tração de 0,9 mm/s, para a realização do teste. Para essas análises, pelo menos 10 replicatas de cada filme foram utilizadas. Foram realizadas triplicatas para cada formulação.

A tensão na ruptura (MPa) é a tensão máxima que o filme pode suportar antes de se romper. Esta é calculada dividindo a máxima carga suportada pela área de seção transversal do filme. A elongação na ruptura (%) é a porcentagem de alteração no comprimento do filme original. O módulo elástico (ME, em MPa/%) foi obtido a partir do cálculo da inclinação da porção linear da curva (BILBAO-SÁINZ et al., 2010).

Para o teste de Perfuração, os filmes foram cortados em círculos e mantidos sob as mesmas condições de umidade relativa (UR) e temperatura do teste de tração. Estes então foram fixados em células com 52,6 mm de diâmetro de abertura e perfurado com sonda de 3 mm de diâmetro, movendo-se a uma velocidade de 1 mm/s. Foi medido a força máxima (N) e descolamento da sonda na perfuração.

A deformação na perfuração (%) foi calculada a partir da distância percorrida pela sonda, com a equação 4.

$$Deformação(\%) = \left[\frac{\sqrt{(d^2 + l_0^2)} - l_0}{l_0} \right] \times 100 \quad (4)$$

Onde: d é a distância percorrida pela sonda (mm), l_0 é o comprimento inicial do filme (mm).

4.4.2.3. Permeabilidade ao Vapor de Água

A permeabilidade a vapor de água foi determinada gravimetricamente de acordo com o método proposto por Gontard et al. (1994). A amostra foi fixada na célula de alumínio contendo sílica gel (0% UR). As células de permeabilidade tinham área exposta de 12,29 cm². Estas células foram colocadas em dessecador com água destilada (100% de umidade relativa) e mantidas a temperaturas controladas (21 ± 0,7 °C) (Figura 19).

Figura 19: Análise de Permeabilidade ao vapor de água.

O vapor de água transferido pelo filme e absorvido pela sílica foi determinado através do ganho de massa do sistema composto pela célula, o filme e a sílica, realizando-se pesagens as 0, 24, 48, 72, 96 e 120 horas. Foram realizadas triplicatas para cada formulação.

A permeabilidade (PVA) do filme foi calculada com a equação 5:

$$PVA = \frac{W \times e}{A \times t \times P_o \times (UR_1 - UR_2)} \quad (5)$$

Onde: W/t : coeficiente angular calculado por regressão linear entre o ganho de peso do sistema (g) versus tempo t (horas); e : espessura do filme (mm); A : área exposta do filme (cm²); ($UR_1 - UR_2$): diferença entre a umidade relativa (%) e P_o : Pressão de vapor da água (Pa) na temperatura do teste.

4.4.2.4. Cor e opacidade:

A cor dos filmes foi medida por meio dos padrões CIE Lab: L^* (luminosidade), variando de 0 (preto) a 100 (branco); a^* , do verde (-) ao vermelho (+); e b^* , do azul (-) ao amarelo (+) (GENNADIOS et al., 1996; KUNTE, GENNADIOS e CUPPETT, 1997), determinados com um colorímetro Miniscan XE (HunterLab) trabalhando com D65 e luz do dia. Os filmes foram aplicados na superfície de uma placa branca padrão, e os padrões L^* , a^* e b^* foram medidos e transferidos em tempo real, para um microcomputador. A diferença total de cor (ΔE^*) foi calculada com a equação 6:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (6)$$

Onde: $\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padrão}$ ($92,58 \pm 0,92$); $\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padrão}$ ($-0,88 \pm 0,06$); $\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padrão}$ ($1,26 \pm 0,02$).

A opacidade foi determinada utilizando-se o mesmo aparelho e programa de computador, usados nas medidas de cor. Os filmes eram colocados sobre o padrão branco e sobre o padrão preto para medida, sendo realizadas triplicatas para cada formulação. O cálculo da opacidade (entre 0 e 100%), foi realizado automaticamente no microcomputador, pelo

programa Universal software 3.2 (Hunter Associates Laboratory, 1997) (SOBRAL, 2000), utilizando a equação 7.

$$Y = \frac{Y_p}{Y_b} \quad (7)$$

Onde: Y_p : opacidade com padrão preto e Y_b , com padrão branco.

4.4.2.5. Brilho

O brilho dos filmes foi determinado com o emprego de um glossímetro Rhopoint NGL 20/60, nos ângulos de 20° e 60° (Figura 20) (VILLALOBOS et al., 2005). Foram realizadas 10 medidas aleatórias pela placa de filme e os resultados obtidos pelos dois lados do filme (em contato com ar e com a placa). Foram realizadas triplicatas para cada formulação.

Figura 20: Glossímetro usado na análise de brilho.

4.4.2.6. Microestrutura dos filmes

A estrutura interna (em amostras criofraturadas) e a superfície dos filmes (em contato com o ar e com a placa) foram analisadas empregando-se um microscópio de varredura eletrônica Hitachi TM3000 (Tokyo, Japão) com feixe a 5kV, de acordo com Carvalho e Grosso (2004).

4.4.2.7. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Essas análises foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer (One) munido de acessório UATR, de acordo com Vicentini et al. (2005) (Figura 21). Foram realizadas varreduras na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . Os dados foram coletados e tratados com o software Spectrum One (Spectrum One, versão 5.3).

Figura 21: Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

4.4.2.8. Temperatura de transição vítrea

As amostras foram analisadas por calorimetria de varredura, utilizando-se um DSC TA 2010 controlado por módulo TA 5000 (TA Instruments, USA) com um acessório para resfriamento criogênico (SOBRAL et al., 2001). A amostra foi acondicionada em $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (UR=52,5% à 25 °C) por uma semana. Após esse acondicionamento, foram pesadas alíquotas (~10 mg) em balança de precisão ($\pm 0,0001$ g) (Scientech, SA210) e colocadas em panelinhas herméticas. O sistema foi aquecido com taxa de 5 °C/min, entre -150 e 150 °C, em atmosfera inerte (45 mL/min de N_2). Como referência foi utilizada uma panelinha vazia.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi calculada como o ponto de inflexão da linha de base, causada pela descontinuidade do calor específico da amostra. A temperatura de fusão (T_m) foi calculada onde ocorreu o pico endotérmico. A entalpia (ΔH_m) da transição sol-gel foi determinada pela área do pico endotérmico. As propriedades foram calculadas com auxílio do software Universal Analysis V1.7F (TA Instruments). Essas análises foram realizadas em triplicata (SOBRAL et al., 2001).

4.5. Análise estatística

Os resultados foram analisados utilizando o teste ANOVA e o teste múltiplo de Tukey no intervalo de 95% de confiança através do programa estatístico "Statistical Analysis Systems" - SAS.

5. Resultados e discussões

5.1. Caracterização das fibras

5.1.1. Morfologia da fibra

A fibra foi analisada quanto a sua estrutura interna por microscopia eletrônica de varredura. Notou-se que a polpa de celulose, na forma de cartão, apresentava-se altamente aglomerada (Figura 22A), com estrutura típica da microfibrila. Segundo Bilbao-Sáinz et al. (2010), a maioria das partículas de celulose apresenta-se agregada devido à superfície altamente polar de suas fibras, o que provoca agregações interfibrilares por ligações de hidrogénio.

Para melhor verificação do tamanho das fibras foi feita desagregação e uma diluição das mesmas e adicionada uma fração direta na fita de carbono (Figura 22B). Notou-se que as fibras de celulose apresentaram diâmetros entre 8 e 12 μ m, apresentando formato oval, com a presença de pequenos poros ao longo de sua superfície, além de ser formada por fibrilas agrupadas (Figura 22C).

Figura 22: Micrografias das fibras de celulose: (A) polpa de fibra de celulose x800, (B) fibra de celulose dispersa x200 e (C) fibra de celulose dispersa x1200.

5.1.2. Ganho de umidade da fibra

As fibras hidrofílicas, como a fibra de celulose, absorvem umidade para o interior de sua estrutura interna, por forças capilares em espaços entre as fibras, para toda estrutura do material. Na manutenção do equilíbrio, pode-se surgir efeitos negativos, pois, como ocorre o inchamento das fibras, esta absorção envolve perda das ligações cruzadas entre a matriz. Isto causa uma perda do módulo de flexão e rigidez do material (GUPTA; CHATTERJEE; 2002). Portanto, o conhecimento do ganho de umidade é um parâmetro importante a ser estabelecido, uma vez que exerce influência direta sobre as propriedades mecânicas do material produzido.

O ganho de umidade da fibra de celulose utilizada no projeto foi de $6,1 \pm 0,4$ %, valor inferior ao encontrado por Liu et al. (2009), que avaliou diferentes tratamentos para a fibra de sisal e observou ganhos de umidades de 8,5 a 11,9%, e ligeiramente inferior ao encontrado por Inglesby e Zeronian (1996), que determinaram que a fibra de celulose de algodão apresentou um ganho de umidade de 7,2%.

5.1.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As propriedades mecânicas das fibras de celulosas estão intrinsecamente relacionadas às interações intermoleculares (HINTERSTOISSER, 1999), justificando, portanto a realização das análises por espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier, cujo resultado está apresentado na Figura 23.

Figura 23: Espectro infravermelho da fibra de celulose.

Os picos observados em 3332 cm^{-1} e 2896 cm^{-1} podem ser atribuídos aos estiramentos das ligações O-H e C-H, respectivamente (HINTERSTOISSER; SALMÉN, 2000; THIRIPURA SUNDARI; RAMESH, 2012). O pico a 1636 cm^{-1} foi associado ao estiramento H-O-H da absorção de água em carboidratos. Isto indicou que uma pequena quantidade de hemicelulose ainda exista na fibra de celulose purificada, a qual agiu positivamente na facilitação da fibrilação, sendo que, quanto menor a quantidade de hemicelulose, menor a intensidade do pico (CHEN et al., 2011; THIRIPURA SUNDARI; RAMESH, 2012).

Os picos a 1051 cm^{-1} ; 1027 cm^{-1} e 896 cm^{-1} foram associados às vibrações de C-O e C-H referentes a deformações vibracionais da fibra de celulose (CHEN et al., 2011; THIRIPURA SUNDARI; RAMESH, 2012). E, a região de 1060 cm^{-1} foi relacionada às vibrações C do C3 da celulose (GEORGE, 2012).

O pico de 1105 cm^{-1} foi devido ao modo de vibração de ligações glicosídicas C-O-C de nanocristais de celulose (GEORGE, 2012).

5.2. Caracterização dos filmes

5.2.1. Aspectos visuais

Previamente ao preparo da solução formadora de filme, as fibras de celulose foram dispersa em água, apresentando-se como uma “solução” leitosa e bastante homogênea, independentemente da concentração de fibras (Figura 24). A qualidade dessas dispersões é importante para a produção de filmes de boa qualidade.

Figura 24: Dispersão das fibras: (a) 5 %, (b) 7,5 %, (c) 10 %, (d) 12,5 % de fibra de celulose.

Os filmes produzidos com a proteína de torta de mamona e reforçados com diferentes concentrações de fibras de celulose podem ser visualizados na Figura 25. Os filmes, em todas as concentrações de fibras de celulose, foram de fácil remoção da placa e apresentavam facilidade de corte e maleabilidade.

Pôde-se perceber que os filmes que não continham a fibra de celulose apresentavam uma aparência mais brilhante que os filmes com fibras de celulose, certamente por apresentar uma textura mais lisa que os demais. Entre os filmes com fibras de celulose, não se pôde notar diferenças visuais em função das concentrações adicionadas.

Figura 25: Filmes de proteína de torta de mamona com (A) 0% (B) 2,5% (C) 5% (D) 7,5% (E) 10% (F) 12,5% de fibra de celulose.

5.2.2. Espessura

Segundo Sobral (2000), a espessura é um parâmetro importante a ser controlado na produção de biopolímeros. Apesar de diversos autores desconsiderarem este fator em seus estudos, a espessura exerce influencia direta em diversas propriedades, como PVA, propriedades mecânicas, cor e a opacidade.

Os filmes produzidos com ou sem fibras de celulose, apresentaram valor médio de espessura de $0,127 \pm 0,004$ mm (Tabela 1), sem diferenças significativas ($p > 0,05$) entre si através do teste de Tukey, a nível de 95% de probabilidade.

Tabela 1: Espessuras médias dos filmes à base de proteínas de torta de mamona reforçados com fibras de celulose.

C_{fibras}	Espessura (mm)
0	$0,123 \pm 0,003^a$
2,5	$0,125 \pm 0,004^a$
5	$0,124 \pm 0,006^a$
7,5	$0,129 \pm 0,006^a$
10	$0,134 \pm 0,002^a$
12,5	$0,127 \pm 0,005^a$

C_{fibras} : g de fibras/100 g de proteína. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias.

5.2.1. Umidade e solubilidade

A umidade dos filmes não apresentou diferenças significativas ($p > 0,05$) entre si, variando entre 14,1 a 15,5 % (Tabela 2). Assim, pôde-se observar que a adição de fibras não provocou mudanças na higroscopicidade dos filmes.

Os valores encontrados de umidade foram próximos ao obtido em compósitos à base de amido de milho e acrescidos com polpa de fibras de celulose (~15 %), porém inferior aos filmes controle de amido de milho, cujos os valores foi 21 % (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001). PEREDA et al. (2011b), estudando filmes de caseinato de sódio reforçados com nanocelulose, determinaram valores de umidade entre 19 e 21 %.

Tabela 2: Solubilidade e Umidade médias dos filmes à base proteínas de torta de mamona reforçados com fibras.

C_{fibras}	Umidade (%)	Solubilidade(%)
0	14,1±1,6 ^a	41,4±0,1 ^a
2,5	14,0±1,9 ^a	40,3±0,1 ^a
5	15,5±0,7 ^a	38,8±0,4 ^a
7,5	14,1±1,2 ^a	40,0±0,6 ^a
10	14,1±1,3 ^a	39,6±0,5 ^a
12,5	14,3±0,8 ^a	35,9±3,4 ^a

C_{fibras} : g de fibras/100 g de proteína Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p<0,05$) entre as médias para o mesmo parâmetro.

A solubilidade é uma característica importante em filmes, pois está ligada a biodegradabilidade destes, quando utilizado como embalagem (WITTAYA, 2009). A solubilidade dos filmes de proteína de torta de mamona reforçados com fibra apresentaram valores variando entre 35,9 e 41,4 %, não apresentando diferenças significativas entre si ($p>0,05$). Os filmes de proteína de torta de mamona controle ou acrescidos com fibras de celulosas mantiveram sua integridade mesmo após 24 h de incubação em movimento, não sendo observado a separação entre a matriz e a fibra. Isto indica que as redes intermoleculares permaneceram inalteradas e somente os monômeros foram solubilizados (WITTAYA, 2009).

Nos filmes de proteína de torta de mamona, a adição de fibras não afetou na solubilidade dos filmes. Este comportamento não foi observado em filmes à base de amido de arroz reforçados com fibras de celulose de palma microcristalina (MCPF), que apresentaram uma diminuição da solubilidade com a adição das fibras. Estes resultados foram atribuídos ao fato de maiores teores de MCPF induziram a uma maior interação entre a matriz de amido de arroz e a MCPF resultando em uma diminuição da solubilidade (WITTAYA, 2009). Em filmes à base de farinha de arroz acrescidos com fibras de celulose, este decréscimo na solubilidade

foi atribuído ao caráter fortemente hidrofílico do amido de arroz quando comparado a fibra de celulose (DIAS et al., 2011).

5.2.2. Propriedades mecânicas

5.2.2.1. Testes de tração

Exemplos de curvas de tensão versus deformação, obtidas nos testes de tração dos filmes de proteínas de torta de mamona reforçados com fibras de celulose podem ser observados na Figura 26. Pode-se observar que, com o aumento da concentração de fibras, o material se tornou menos dúctil (aumentou a inclinação total das curvas), com consequente aumento da tensão na ruptura e diminuição da deformação na ruptura. Assim, se verificou que o filme com 12,5 % de fibras de celulose apresentou valores mais elevados de tensão na ruptura e menores valores de elongação que os do filme controle, isto é, sem adição de fibras. Isso demonstra uma característica de material mais rígido para o filme com 12,5 % de fibras, e de mais dúctil, para os filmes controle. Os materiais dúcteis experimentam grandes deformações antes de sofrerem ruptura, ao passo que os rígidos evidenciam deformações muito menores, ou seja, pouco ou nenhum escoamento (CALLISTER, 2008).

Curvas similares foram obtidas por Dobircau et al. (2009), utilizando fibras de resíduos de algodão como material de reforço em filmes de farinha de trigo. Esses autores observaram que o aumento da concentração de fibras (0; 5; 7,5; 10 e 15 %) provocou mudanças no comportamento mecânico dos compósitos, sendo que estes se tornavam menos dúcteis com o aumento da concentração de fibras, similar ao observado nesta dissertação.

Figura 26: Exemplos de curvas obtidas no teste de tração.

Em termos de propriedades mecânicas, observou-se então, que a adição de fibras de celulose na matriz dos filmes estudados provocou um aumento linear (Equação 8) na tensão na ruptura, demonstrando a forte influência que este tem sobre as propriedades mecânicas dos compósitos (Figura 27). A adição da concentração máxima de fibras implicou num aumento de aproximadamente 42 % na tensão na ruptura dos filmes compósitos em relação ao controle.

$$TR = 0,347C_{Fibras} + 8,391 \quad (R^2 = 0,865) \quad (8)$$

Onde : TR: Tensão na ruptura (MPa) e C_{fibras} : concentração das fibras (%)

Comportamento similar pode ser observado no trabalho de Dobircau et al. (2009), que também observaram aumento linear da tensão na ruptura em função do aumento da concentração de fibras em filmes à base de amido de farinha de arroz. Estes autores explicaram esses resultados como consequência da boa dispersão da fibra na matriz biopolimérica, demonstrando que a transferência de tensão da fibra para a matriz ocorria adequadamente, mas

também devido a similiaridade química da fibra com o amido de farinha de arroz e a intrínseca adesividade na interface fibra/matriz, que provocou um acréscimo das propriedades de tensão.

Figura 27: Relação da Tensão na ruptura de filmes compósitos à base de proteínas de torta de mamona vs a concentração de fibras. Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias.

Dias et al. (2011), estudando o efeito da adição de fibras de celulose em filmes de farinha de arroz, observaram que a adição de 0,3 g de fibras/g farinha seca (com 0,3 g de glicerol/g de farinha) já implicou em melhorias das propriedades mecânicas dos filmes. Segundo esses autores, esse resultados sugeriu um efeito anti plastificante das fibras, possivelmente devido à absorção do plastificante pelas fibras no interior do material. Resultados semelhantes foram obtidos por Miléo et al (2011), estudando compósitos de resina de poliuretano derivadas do óleo de mamona, reforçados com fibras de celulose da palha da cana de açúcar em diversas concentrações (0, 5, 10, 15 e 20 % wt/wt), observando consequente aumento da tensão ruptura.

Considerando-se que um melhor desempenho dos compósitos pode ser alcançada em virtude da distribuição homogênea das fibras na matriz biopolimérica, provocando uma boa

transferência de tensão entre fibra e matriz (MILÉO et al., 2011), pôde-se sugerir que os compósitos à base de torta de mamona reforçados com a fibra de celulose apresentaram uma adequada dispersão e homogeneização da fibra na matriz polimérica.

Em relação à deformação na ruptura, notou-se que esta propriedade diminuiu exponencialmente (Equação 9) com o aumento da concentração de fibras nos filmes à base de proteínas da torta de mamona (Figura 28), sugerindo que as fibras incorporadas na matriz interagiram fortemente com o biopolímero, restringindo assim o movimento de suas cadeias, comportamento idêntico a um efeito anti plastificante. O aumento da concentração de fibras nos filmes de proteínas da torta de mamona acarretou numa diminuição na deformação na ruptura de 110,67 para 23,26%, comparando os filmes com 12,5% de fibra de celulose em relação ao controle (Figura 28).

$$DR = 92,493e^{-0,119C_{Fibras}} \quad (R^2 = 0,8963) \quad (9)$$

Onde : DR: Deformação na ruptura (%) e C_{fibras} : concentração das fibras (%)

Figura 28: Relação entre a deformação na ruptura (%) vs Concentração de fibras (%). Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias.

A diminuição na deformação na ruptura em função do aumento da concentração de fibras também foi observada em filmes de farinha de arroz reforçados com fibras de celulose

plastificados com 0,3 g glicerol/g farinha: diminuição de 66,43 para 8,78 % quando acrescentado 0,3 g de fibras/g farinha (DIAS et al., 2011). Em filmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose, a deformação na ruptura teve um decréscimo de até 18 vezes em filmes com 0,5 g de fibras de celulose/g de amido, em comparação com a matriz pura (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009)

A adição da fibra de celulose como reforço em filmes de proteínas de tortas de mamona, proporcionou um aumento no módulo de elasticidade dos filmes (Figura 29), sem necessariamente seguir um comportamento monotônico. O valor máximo desse módulo foi observado nos filmes com 10% de fibra de celulose, representando um aumento de 30,2 % sobre o filme controle. Este comportamento está em concordância com trabalhos sobre filmes à base de chitosana reforçadas com nanofibras de celulose (FERNANDES et al., 2010), filmes de poliuretano derivados da mamona reforçados com fibra de celulose extraída da cana de açúcar (MILÉO et al., 2011), e com filmes utilizando celulose nanocristalina como material de reforço para filmes de chitosana (KHAN et al.; 2012). Este aumento também foi relatado em trabalhos sobre filmes de alginato-acerola reforçados com fibras de celulose, que atribuiu este efeito, não somente a geometria das fibras adicionadas, mas também a formações de ligações com a matriz polimérica, ligadas por pontes de hidrogênio (AZEREDO et al., 2012).

Figura 29: Relação entre a Módulo de Elasticidade (MPa/%) vs Concentração de fibras (%).

Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias.

5.2.2.2. Perfuração

Exemplos de curvas de força versus deslocamento da sonda determinadas nos testes de perfuração podem ser visualizadas na Figura 30. As curvas apresentaram formatos típicos de curvas de filmes à base de biopolímeros e, de modo geral, o formato dessas curvas não foi afetado pela adição de fibras de celulose.

Figura 30: Exemplos de curvas obtidas no teste de perfuração.

Observou-se que os resultados das propriedades mecânicas determinadas nos testes de perfuração corroboraram com os resultados dos testes de tração. A força na perfuração apresentou um aumento linear (Equação 10) em função da concentração de fibras (Figura 31).

$$FR = 0,384C_{fibras} + 10,703 \quad (R^2 = 0,9704) \quad (10)$$

Onde : FR : Força na perfuração (N) e C_{fibras} : concentração das fibras (%)

Figura 31: Relação entre a força de perfuração (N) vs a concentração de fibras(%). Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias.

Também de maneira similar ao observado nos testes de tração, a deformação na perfuração diminuiu com o aumento da concentração de fibras (Figura 32), embora essa diminuição tenha sido menos pronunciada que nos teste de tração.

Figura 32: Relação entre a deformação na perfuração (%) vs concentração de fibras (%). Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias.

O teste de perfuração não é usualmente encontrado na literatura, portanto dificultando uma comparação dos dados encontrados neste trabalho.

5.2.3. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A adição de fibras na matriz de proteínas da torta de mamona não afetou estatisticamente ($p > 0,05$) a permeabilidade do vapor de água dos filmes, que permaneceu em torno de $0,73 \text{ g.mm./h.m}^2.\text{kPa}$ (Tabela 3). Muito possivelmente, a presença de poros, conforme discutido nos resultados das análises por microscopia eletrônica de varredura (item 5.2.6), deve ter contribuído para este comportamento observado.

Tabela 3: Resultados das médias de valores de Permeabilidade no vapor de água dos filmes à base de proteínas de torta de mamona reforçados com fibras.

C_{fibras}	PVA (g.mm/h.m ² .kPa)
0	0,64±0,17 ^a
2,5	0,73±0,13 ^a
5	0,81±0,17 ^a
7,5	0,76±0,18 ^a
10	0,70±0,12 ^a
12,5	0,73±0,15 ^a

C_{fibras} : g de fibras/100 g de proteína. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias.

Comportamento similar foi obtido em filmes com amido de mandioca reforçados com fibras de celulose, onde o acréscimo de fibra não afetou a permeabilidade de vapor de água, possivelmente em virtude da pequena variação observada na solubilidade e no coeficiente de difusão dos filmes (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009).

5.2.4. Cor e Opacidade

Os parâmetros de cor foram determinados na superfície de secagem do filme, ou seja, na superfície superior. O parâmetro L^* , que caracteriza a luminosidade do filme, variou entre 14,2 e 17,7, sem se observar diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores (Tabela 4). O parâmetro a^* das amostras variou entre 23,7 e 28,2, também sem diferença significativa entre as médias ($p > 0,05$). Comportamento similar também foi observado com o parâmetro b^* , que variou entre 17,4 e 20,8 (Tabela 4).

Tabela 4: Valores médios dos parâmetros L^* , a^* e b^* da superfície de secagem dos filmes à base de proteínas de torta de mamona reforçados com fibras.

C_{fibras}	L^*	a^*	b^*
0	14,21±2,69 ^a	28,21±2,40 ^a	20,18±4,62 ^a
2,5	13,35±1,16 ^a	26,21±1,27 ^a	17,42±1,87 ^a
5	14,77±2,00 ^a	26,62±1,60 ^a	18,83±3,91 ^a
7,5	16,30±1,19 ^a	26,53±1,39 ^a	20,07±3,77 ^a
10	17,72±2,26 ^a	26,48±2,68 ^a	20,84±6,39 ^a
12,5	16,48±0,49 ^a	23,67±2,91 ^a	18,78±3,73 ^a

C_{fibras} : g de fibras/100 g de proteína. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias.

Resultados distintos foram encontrados em filmes com amido de arroz e celulose de palma microcristalina (MPCF), onde Wittaya (2009) observou efeito significativo nos resultados dos parâmetros de cor dos filmes em função da concentração das fibras de celulose. Os filmes de amido de arroz tornaram-se mais escuros, evidenciado pelo decréscimo valor L^* com o aumento do teor de MCPF e concomitante diminuição nos valores de a^* e b^* (WITTAYA, 2009). Este escurecimento das amostras, com decréscimo da luminosidade (L^*) e, ainda, aumento nos valores dos parâmetros de cor a^* e b^* , também pôde ser observado quando avaliado o efeito da adição de fibras de cana de açúcar e fibra de aveia em filmes à base de amido de mandioca (DEBIAGI et al., 2010).

A diferença total de cor (ΔE^*), que exprime a coloração do material, sofreu uma queda linear (Equação 11) em função da concentração de fibras nos filmes, embora essa queda tenha sido pequena (Figura 33). Pode-se observar na Tabela 5 que os parâmetros de cor das proteínas liofilizadas utilizadas como material prima foram elevados por se tratar de material escuro (Figura 16), contrariamente às fibras de celulose que, por serem brancas (Figura 14), apresentaram parâmetros de cor com baixo valores. Assim, o decréscimo da diferença total de cor dos filmes de proteínas de torta de mamona deve ter sido consequência da mistura desses

dois produtos, ou seja, o aumento da proporção do produto branco na mistura fez diminuir a coloração dos filmes. Comportamento diferente foi observado em filmes de amido de mandioca, onde o parâmetro de cor sofreu um aumento com a adição de farelo de trigo, justamente por ser este componente mais escuro que o biopolímero, contrariamente ao observado nesta dissertação (FAMÁ; GERSCHENSON; GOYANES, 2009).

$$\Delta E^* = -0,3478C_{fibras} + 86,459 \quad (R^2 = 0,9998) \quad (11)$$

Onde : ΔE^* : Diferença total de cor e C_{fibras} : concentração das fibras (%)

Figura 33: Relação entre o ΔE^* vs concentração de fibras de celulose (%). Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias

Tabela 5: Valores médios dos parâmetros L^* , a^* e b^* da fibra de celulose e da proteína de torta de mamona.

	L^*	a^*	b^*
Fibra de celulose	$94,02 \pm 2,05$	$0,05 \pm 0,01$	$4,27 \pm 0,05$
Proteína de torta de mamona	$52,42 \pm 0,01$	$6,05 \pm 0,04$	$18,44 \pm 0,03$

A opacidade dos filmes de proteínas de torta de mamona variou com a concentração de fibras, seguindo um comportamento polinomial de terceiro grau (Equação 12), entre 15,9 e 45,3 quando a concentração de fibras aumentou de zero para 12,5% (Figura 34).

$$O = 0,0683C_{fibras}^3 - 1,2792C_{fibras}^2 + 7,6738C_{fibras} + 16,02 \quad (12)$$

$$(R^2 = 0,9986)$$

Onde : O : Opacidade e C_{fibras} : concentração das fibras (%)

Figura 34: Relação entre a Opacidade vs concentração de fibras (%). A, B: letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias.

Avaliando as propriedades de compósitos de caseinato de sódio plastificado com glicerol e reforçados com fibras de carboximetil celulose (CMC) e acetato de celulose. Pereda et al. (2011b) reportaram, similarmente ao observado com proteína de torta de mamona, que o valor de opacidade dos filmes aumentou com a concentração de fibras. Esses autores atribuíram este efeito ao fato de que o aumento na opacidade do filme é consequência da dispersão da luz produzida pelas fibras de celulose completamente distribuídas na rede de proteínas que

constituem o filme, reduzindo a luz total transmitida através dela. A presença de uma fase dispersa promove opacidade em função das diferenças do índice de refração de ambas as fases, do tamanho e concentração de partículas do agente de enchimento (VILLALOBOS et al., 2005).

5.2.5. Brilho

O brilho é uma propriedade de superfície que tem escala arbitrária e é adimensional. Ele é relacionado à textura superficial, ou seja, ao grau de polimento dessa superfície (MORAES et al., 2008). No caso de superfícies lisas, a lei da refração é válida, sendo o ângulo de iluminação igual ao ângulo de refração. A intensidade de refração da luz é dependente do ângulo de iluminação e das propriedades do material. Entretanto em superfícies rugosas, a luz não é refletida na direção especular, mas também se difunde em outras direções. A capacidade de refração da superfície do objeto reduz substancialmente. Quanto mais a luz é distribuída em todas as direções, menos intenso a de refração especular, que irá ser visualizado, portanto menos brilhante será o material (KIGLE-BOECKLER, 1995).

A análise de brilho dos filmes desta dissertação foi realizada nos ângulos de 20° e 60°. Uma diminuição do brilho, corroborando com a análise visual, foi observada tanto na superfície de secagem, quanto na superfície em contato com o suporte, para todos os filmes, independente da concentração de fibras (Figuras 35 e 36). O aumento da concentração de fibras deve ter alterado a rugosidade das superfícies, afetando os respectivos brilhos.

Observou-se, na superfície de secagem, que os valores de brilho determinados a 20° diminuíram linearmente (Equação 13) de 9,4 para 0,4 quando a concentração de fibras aumentou de zero para 12,5 % (Figura 35). Esta diminuição ocasionada pela adição de fibras

também foi observada para o lado placa (Equação 14), com uma redução de 14,7 para 3,4, (Figura 35).

$$\text{Secagem: } B = -0,689C_{\text{fibras}} + 8,3719 \quad R^2 = 0,9547 \quad (13)$$

$$\text{Placa: } B = -0,856C_{\text{fibras}} + 14,02 \quad R^2 = 0,9544 \quad (14)$$

Onde : B: Brilho (20°) e C_{fibras} : concentração das fibras (%)

Figura 35: Relação entre o Brilho no ângulo de 20° vs concentração de fibras de celulose: ■ lado em contato com a placa ◆ lado em contato com o ar. Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias ($p < 0,05$).

A tendência de diminuição do brilho com a concentração de fibras também foi observada nas medidas realizadas com o ângulo de 60° (Figura 36). Os valores de brilho diminuíram linearmente entre 32,4 e 11,1 para a superfície de secagem (Equação 15) e entre 48,2 e 26,7 para o lado em contato com a placa (Equação 16).

$$\text{Secagem } B = -1,801C_{\text{fibras}} + 32,528 \quad (R^2 = 0,9723) \quad (15)$$

$$\text{Placa: } B = -1,813C_{\text{fibras}} + 49,829 \quad (R^2 = 0,9780) \quad (16)$$

Onde : B: Brilho (60°) e C_{fibras} : concentração das fibras (%)

Figura 36: Relação entre o Brilho no ângulo de 60° vs a concentração de fibras de celulose: ■ lado em contato com a placa ◆ lado em contato com o ar. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as médias ($p < 0,05$).

5.2.6. Microestrutura dos filmes

Análises de microestrutura de materiais é importante para se verificar a homogeneidade do compósito, a presença de espaços vazios, o nível de dispersão das fibras dentro da matriz contínua, a presença de agregados, a sedimentação, e possível orientação das fibras (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). Assim, as análises das superfícies dos filmes permitiram observar microestruturas, mais ou menos circulares, não visíveis a olho nu (Figura 25), em ambas as superfícies (Figuras 37 e 38), sendo em maior quantidade na superfície de secagem (Figura 37), independentemente da concentração de fibra.

Figura 37: Micrografias das superfícies de secagem dos filmes de proteínas de torta de mamona reforçadas com fibras de celulose em diferentes concentrações (concentrações nas micrografias). Aumento de 500x.

Figura 38: Micrografias das superfícies em contato com o suporte dos filmes à base de proteína de torta de mamona reforçadas com fibras de celulose em diferentes concentrações (concentrações nas micrografias). Aumento de 500x.

Essas partículas devem ser produto da aglomeração de algum componente das proteínas liofilizadas, que foi arrastado durante a secagem, explicando-se assim, a maior concentração na superfície de secagem. Ou seja, a desidratação dos filmes deve ter causado um fenômeno de arraste que provocou o surgimento dessas partículas mais intensamente na parte superior dos filmes (APARECIDA-MAKISHI, 2012). Esses resultados corroboram com os resultados das medidas de brilho: maiores valores na superfície em contato com a placa em relação à superfície de secagem (Figuras 35 e 36).

Por outro lado, as micrografias das superfícies criofraturadas, que permitem a análise da microestrutura interna dos filmes permitiram se observar que as fibras de celulose se apresentaram bem dispersas e bem sedimentadas na matriz dos filmes, uma vez que não foi possível se observar as fibras no seio do material (Figura 39), ou seja, não se notou evidências de pontos brancos brilhantes, característicos da fibra de celulose quando aglomerada (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). Além disso, a presença das fibras não provocou a presença de poros e rachaduras nos filmes (Figura 39). Esses resultados corroboram, portanto, com os resultados das propriedades mecânicas (Figuras 27 e 31). Micrografia similar foi obtida em filmes de amido de arroz reforçados com fibras de celulose (DIAS et al., 2011).

Figura 39: Micrografias das superfícies criofraturadas dos filmes á base de proteínas reforçadas com fibras de celulose em diferentes concentrações (concentrações nas micrografias). Aumento de 1200x.

5.2.7. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foram analisadas as estruturas químicas dos filmes proteínas de torta de mamona com ou sem adição de fibra de celulose. Essas análises demonstram algumas alterações ocorridas com a adição das fibras de celulose em relação ao filme puro, como pode ser analisado na Figura 40.

Figura 40: Espectro dos filmes á base de proteína da torta de mamona.

Uma das diferenças encontradas, está relacionada ao desaparecimento do pico à 1191 cm^{-1} , e a diminuição significativa do pico a 1096 cm^{-1} . Este pico refere-se ao estiramento das ligações C-O, e a presença de glicerol na amostra. Assim, pode-se sugerir que a adição de fibras de celulose tende a diminuir a mobilidade das ligações do glicerol com a matriz. Além disso, o pico a 1042 cm^{-1} sofreu pequenos deslocamentos com a adição de fibras, chegando a aparecer em 1035 cm^{-1} . Este deslocamento pode ser explicado pelas interações entre a fibra de

celulose a matriz (BERGO; SOBRAL, 2007; PEREDA et al., 2011b; RAMOS et al., 2013; SAXENA; ELDER; RAGAUSKAS, 2011).

A banda situada a 3277 cm^{-1} corresponde a água livre (ou amida III) e a amida III corresponde às vibrações no plano da C-N e N-H de grupos amida ligada (BERGO; SOBRAL, 2007; KHAN et al., 2012). As bandas de 1635 e 1538 cm^{-1} correspondem a amida I e amida II respectivamente. A amida I decorre de estiramento de C-O de proteínas de amida e a amida II surge de grupos N-H vibracionais e vibrações de estiramento de C-N grupos (BERGO; SOBRAL, 2007). As bandas encontradas a 2926 e 2868 cm^{-1} correspondem às vibrações C-H simétricas e assimétricas (BERGO; SOBRAL, 2007; CHEN et al., 2012).

5.2.8. Temperatura de transição vítrea (DSC)

Os filmes de proteínas de torta de mamona reforçados com fibras de celulose foram analisados por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Uma transição vítrea, seguida de um pico endotérmico, podem ser observados nas curvas de DSC durante a primeira varredura (Figura 41). Na segunda varredura apenas a transição vítrea pôde ser observada (Figura 41).

A Temperatura de transição vítrea ou T_g é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico, com uma varredura de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação. Abaixo de T_g o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais (CANEVAROLO, 2002).

Figura 41: Termogramas de filmes à base de proteína de torta da mamona com (A) 0%, (B) 2,5%, (C) 5%, (D) 7,5%, (E) 10%, (F) 12,5% de fibras de celulose.

Observou-se que a Tg dos filmes de proteínas de torta de mamona reforçados com fibras de celulose apresentou um ligeiro aumento em função da concentração de fibras (Tabela 6), tanto na primeira varredura, quanto na segunda varredura. Esse aumento de Tg do compósito é consequência da forte interação das fibras com a matriz biopolimérica, verificado nas análises de microestrutura, que diminui a mobilidade molecular das proteínas, provocando portanto, aumento em Tg.

Tabela 6: Valores médios de Temperaturas de transição vítrea dos filmes à base de proteínas de torta da mamona reforçados com fibras.

C_{fibras}	Tg (°C) (1° varredura)	Tg (°C) (2° varredura)	Tm (°C)	ΔH J/g
0	-50,48±2,50 ^a	-52,28±1,49 ^a	89,56±4,10 ^a	2,26±0,08 ^a
2,5	-47,21±3,00 ^a	-49,84±1,82 ^a	77,20±6,17 ^{a,b}	3,22±1,42 ^a
5	-48,23±2,33 ^a	-51,44±0,62 ^a	87,65±2,75 ^{a,b}	1,91±0,55 ^a
7,5	-48,27±4,01 ^a	-51,32±4,98 ^a	88,57±0,89 ^{a,b}	1,91±0,07 ^a
10	-46,29±0,90 ^a	-48,27±2,08 ^a	89,58±6,69 ^a	2,10±0,13 ^a
12,5	-46,33±2,29 ^a	-47,94±2,22 ^a	89,20±1,36 ^a	1,96±0,28 ^a

C_{fibras} : g de fibras/100 g de proteína Tg: Temperatura de transição vítrea, Tm: temperatura de fusão cristalina, Δ Entalpia de fusão. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias.

Em termoplásticos à base de amido de milho reforçados com polpa celulósica derivada do eucalipto, a Tg apresentou um acréscimo em função da adição das fibras (de -55 para -45°C), atribuído ao efeito da interação da fibra com o plastificante, desde que o compósito é menos plasticizados que a matriz pura (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001).

Em compósitos produzidos com matriz de gelatina reforçados com fibras de celulose de origem bacteriana, com o aumento do teor de fibra de celulose, a Tg também aumentou (GEORGE, 2012). A temperatura de transição vítrea foi afetada pela interação entre as fibras e a cadeia polimérica. A formação de pontes de hidrogênio entre a fibra de celulose e a gelatina, ambas de natureza hidrofílica, restringiram a mobilidade da matriz polimérica e portanto acarretaram em um aumento da Tg (GEORGE, 2012).

A temperatura de fusão cristalina, ou Tm, é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido). Esta

transição só ocorre na fase cristalina, portanto, só tem sentido se aplicada para polímeros semicristalinos. Trata-se de uma mudança termodinâmica de primeira ordem, afetando variáveis, tais como volume específico, entalpia, etc (CANEVAROLO, 2002).

Observou-se nos filmes de proteínas de torta de mamona, que a concentração de fibras de celulose praticamente não influenciou a T_m , que permaneceu em torno de 87°C (Tabela 6). Efeito semelhante foi observado em filmes à base de kappa-carragena (KCRG) com celulose nanofibrilada (NFC): o efeito da NFC foi insignificante quando comparado ao filme controle. (SAVADEKAR et al., 2012). Não houve efeito da concentração de fibras sobre a entalpia associada ao fenômeno de fusão, que ficou em torno de 2,2 J/g (Tabela 6).

6. Conclusão

A adição de fibras de celulose se mostrou uma boa alternativa no reforço de filmes de proteínas de torta de mamona, melhorando a as propriedades mecânicas do material. O acréscimo de fibra provocou um aumento na força de perfuração, na tensão na ruptura e no módulo de elasticidade e uma diminuição na deformação dos filmes.

A adição de fibras não alterou parâmetros importantes dos filmes puros, como a espessura, umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água.

A presença de fibras alterou a superfície do material, deixando-o mais rugoso, esta rugosidade pode ser avaliada através da micrografia e teve influencia sobre o brilho dos compósitos, tornando-os menos brilhantes. A adição de fibras também exerceu efeito sobre a cor e opacidade.

7. Referências Bibliográficas

A.O.A.C. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis, A.O.A.C**, 16 ed. Arlington: A.O.A.C 1995.

ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose**, Dordrecht, v. 16, n. 6, p. 1017-1023, 2009. doi:10.1007/s10570-009-9334-9.

AGODA-TANDJAWA, G. et al. Rheological characterization of microfibrillated cellulose suspensions after freezing. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 80, n. 3, p. 677-686, 2010. doi:10.1016/j.carbpol.2009.11.045.

APARECIDA-MAKISHI; G. L. **Desenvolvimento de filmes à base de proteínas extraídas da torta de mamona (*Ricinus communis* L.) reticuladas com glutaraldeído e glioxal**. 2012 142p. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

ASSMANN, V. **Obtenção de compósitos termomoldados a partir da torta de mamona plastificada com glicerol, derivado do processo de transesterificação de óleos e gorduras**. 2009 119p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

AZEREDO; H. M. C. et al. Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 46, n. 1, p. 294-297, 2012. doi:10.1016/j.lwt.2011.09.016.

AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, Washington, US. v. 6, n. 2, p. 612-26, 2005. doi:10.1021/bm0493685.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. **Detoxicação e aplicações da torta de mamona**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2009. (Embrapa Algodão. Documentos, 217).

BELTRÃO, N.E. DE M.; SEVERINO, L.S.; AZEVEDO, DM.P.; SILVA, O.R.R. Plantas daninhas. In: SEVERINO, L.S., MILANI, M., BELTRÃO; N. E. M. **Mamona: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. p. 79- 98.

BERGO, P.; SOBRAL, P.J.A. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, Inglaterra. v. 21, n. 8, p. 1285-1289, 2007. doi:10.1016/j.foodhyd.2006.09.014.

BEMILLER; J. N.; HUBER; K. C. Carboidratos. In: DAMODARAM, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. A. (Eds.). **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. Cap. 3, p. 900.

BERMAN, P.; NIZRI, S.; WIESMAN, Z. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, Inglaterra. v. 35, n. 7, p. 2861-2866, 2011. doi:10.1016/j.biombioe.2011.03.024.

BESBES, I.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 86, n. 3, p. 1198-1206, 2011. doi:10.1016/j.carbpol.2011.06.015.

BILBAO-SAINZ, C. et al. HPMC reinforced with different cellulose nano-particles. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 86, n. 4, p. 1549-1557, 2011. doi:10.1016/j.carbpol.2011.06.060.

BILBAO-SÁINZ, C. et al. Composite edible films based on hydroxypropyl methylcellulose reinforced with microcrystalline cellulose nanoparticles. **Journal of agricultural and food chemistry**, Easton, Pa., US. v. 58, n. 6, p. 3753-60, 2010. doi:10.1021/jf9033128.

BODIRLAU, R.; TEACA, C.A.; SPIRIDON, I. Influence of natural fillers on the properties of starch-based biocomposite films. **Composites Part B: Engineering**, Kidlington, Inglaterra, GB. 2012. doi:10.1016/j.compositesb.2012.02.039.

CALDAS E SILVA, A.; SAVASTANO JUNIOR, H.; JOHN, V. M. Envelhecimento de compósitos à base de escória de alto-forno reforçados com polpa celulósica residual de eucalipto. **Ambiente construído**, Porto Alegre, RS. v. 9, n. 1, p. 25-44, 2009.

CALLISTER Jr, W.D. **Ciências e engenharia de materiais**: uma introdução. Trad. de Sérgio Murilo Stamile Soares, 7.ed, Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705p.

CANEVAROLO, S. V. J. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo, SP: Artliber, 2002. p. 282

CANOIRA, L. et al. Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties. **Renewable Energy**, Oxford, Inglaterra, GB. v. 35, n. 1, p. 208-217, 2010. doi:10.1016/j.renene.2009.05.006.

CARVALHO, R.A e GROSSO, C. R. Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. **Food Hydrocolloids**, Oxford, Inglaterra. v. 18, n. 5, p. 717-726, 2004. doi:10.1016/j.foodhyd.2003.10.005.

CÉSAR, A. da S.; BATALHA, M. O. Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult reality. **Energy Policy**, Kidlington, v. 38, n. 8, p. 4031-4039, 2010. doi:10.1016/j.enpol.2010.03.027.

CHALLONER, K. R.; MCCARRON, M. M. Castor bean intoxication. **Annals of emergency medicine**, Lansing, Mich., US. v. 19, n. 10, p. 1177-83, 1990.

CHEN, D. et al. Biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals derived from potato peel waste. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 90, n. 1, p. 709-716, 2012. doi:10.1016/j.carbpol.2012.06.002.

CHEN, W. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 83, n. 4, p. 1804-1811, 2011. doi:10.1016/j.carbpol.2010.10.040.

- CONCEIÇÃO, M. M. et al. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kidlington, v. 11, n. 5, p. 964-975, 2007. doi:10.1016/j.rser.2005.10.001.
- COULTATE, T. P **Alimentos: a química de seus componentes**. 3. ed. Porto alegre: Art Med, 2004. 368p.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Proteins as agricultural polymers for packaging production. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, Minn., US. v. 75, n. 1, p. 1-9, 1998. doi:10.1094/CCHEM.1998.75.1.1.
- CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F. De; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 45, p.183-188, 2001.
- DEBIAGI, F. et al. Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão. **Ciencia Agrotecnica**, Lavras, MG v. 34, p. 1522-1529, 2010.
- DIAS, A. B. et al. Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 44, n. 2, p. 535-542, 2011. doi:10.1016/j.lwt.2010.07.006.
- DINIZ, L. L. et al. Castor bean meal for cattle finishing: 1.Nutritional parameters. **Livestock Science**, Amsterdam, v. 135, n. 2-3, p. 153-167, 2011. doi:10.1016/j.livsci.2010.07.001.
- DOBIRCAU, L. et al. Wheat flour thermoplastic matrix reinforced by waste cotton fibre: agro-green-composites composites part A. **Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, Inglaterra, GB. v. 40, n. 4, p. 329-334, 2009. doi:10.1016/j.compositesa.2008.11.004.
- FALASCA, S. L.; ULBERICH, A. C.; ULBERICH, E. Developing an agro-climatic zoning model to determine potential production areas for castor bean (*Ricinus communis* L.). **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 40, p. 185-191, 2012. doi:10.1016/j.indcrop.2012.02.044.
- FAMÁ, L.; GERSCHENSON, L.; GOYANES, S. Starch-vegetable fibre composites to protect food products. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 75, n. 2, p. 230-235, 2009. doi:10.1016/j.carbpol.2008.06.018.
- FANG, J. M. et al. Development of biodegradable laminate films derived from naturally occurring carbohydrate polymers. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 60, n. 1, p. 39-42, 2005. doi:10.1016/j.carbpol.2004.11.018.
- FENG, Y. et al. Preparation and properties of PBS / sisal-fiber composites. **Polymer Engineering and Science**, Malden, p. 474-481 2011. doi:10.1002/pen.
- FERNANDES, S. C. M. et al. Transparent chitosan films reinforced with a high content of nanofibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 81, n. 2, p. 394-401, 2010. doi:10.1016/j.carbpol.2010.02.037.

GENNADIOS, A. et al. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. **Journal of food Science**, Chicago, USA. v. 61, n. 3, p. 585-589, 1996.

GEORGE, J. High performance edible nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 87, n. 3, p. 2031-2037, 2012. doi:10.1016/j.carbpol.2011.10.019.

GILFILLAN, W. N. et al. Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fibre. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 40, p. 45-54, 2012. doi:10.1016/j.indcrop.2012.02.036.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and others physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford. v. 29, p. 39-50, 1994.

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. **Glicerol**: uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel. In: INTERNATIONAL WORKSHOP: ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2., São Paulo, SP, 2009.

GOUNGA, M. E.; XU, S.Y.; WANG, Z. Whey protein isolate-based edible films as affected by protein concentration, glycerol ratio and pullulan addition in film formation. **Journal of Food Engineering**, Kidlington, v. 83, n. 4, p. 521-530, 2007. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.04.008.

GUPTA, B. S.; CHATTERJEE, P. K. **Mesurement techniques for absorbent materials**, Amsterdam: Elsevier, 2002. p. 389-446.

HEINZE, T. Chemical functionalization of cellulose. In: DUMITRIU, S. (Ed.). **Polysaccharides**: strutural diversity and funcional versatility. New York: CRC, 2005. Chapter 23.

HINTERSTOISSER, B. Two-dimensional step-scan FTIR: a tool to unravel the OH-valency-range of the spectrum of Cellulose I. **Cellulose**, Dordrecht, v. 6, p. 251-263, 1999.

HINTERSTOISSER, B; SALMÉN, L. Application of dynamic 2D FTIR to cellulose. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 22, n. 1-2, p. 111-118, 2000. doi:10.1016/S0924-2031(99)00063-6.

INGLESBY, M. K.; ZERONIAN, S. H. The accessibility of cellulose as determined by dye adsorption. **Cellulose**, Dordrecht, n. 3, p. 165-181, 1996.

JOHN, M.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008. doi:10.1016/j.carbpol.2007.05.040.

KHAN, A. et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. 2012. doi:10.1016/j.carbpol.2012.07.037.

KIGLE-BOECKLER, G. Measurement of gloss and reflection properties of surfaces. **Metal Finishing**, New York, v. 93, n. 5, p. 28-31, 1995. doi:10.1016/0026-0576(95)90685-B.

KUNANOPPARAT, T. et al. Plasticized wheat gluten reinforcement with natural fibers: effect of thermal treatment on the fiber/matrix adhesion. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, Inglaterra, GB. v. 39, n. 12, p. 1787-1792, 2008. doi:10.1016/j.compositesa.2008.08.006.

KUNTE, L. A.; GENNADIOS, A.; CUPPETT, S. L. Cast films from soy protein isolates and fractions 1. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, Minn., US, v. 2, n. 74, p. 115-118, 1997.

LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose: its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 90, n. 2, p. 735-764, 2012. doi:10.1016/j.carbpol.2012.05.026.

LIU, L. et al. Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, Inglaterra, GB. v. 40, n. 5, p. 669-674, 2009. doi:10.1016/j.compositesa.2009.03.002.

MADAIL, J.C.M.; BELARMINO, L.C.; NEUTZLING, D.M. Aspectos econômicos da mamona: sistemas de produção. Pelotas: EMBRAPA, 2011. Disponível em <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/SistemaProducaoMamona/aspectos.htm>>. Acesso em 10 de março 2011.

MARQUIE, C. et al. Biodegradable packaging made from cottonseed flour: formation and improvement by chemical treatments with gossypol, formaldehyde, and glutaraldehyde. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, Pa., US. v. 43, p. 2762-2767, 1995.

MARTÍN, C. et al. Fractional characterisation of jatropha, neem, moringa, trisperma, castor and candlenut seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, Inglaterra. v. 34, n. 4, p. 533-538, 2010. doi:10.1016/j.biombioe.2009.12.019.

MENDES, R. A. **A cadeia produtiva do biodiesel da mamona no ceará**. Fortaleza: Banco Nordeste do Brasil, 2008. 193p. (Série BNB Teses e dissertações, 16.).

MILÉO, P. C. et al. Mechanical Behaviour of Polyurethane from Castor oil Reinforced Sugarcane Straw Cellulose Composites. **Engineering Procedia**, v. 10, p. 2068-2073, 2011. doi:10.1016/j.proeng.2011.04.342.

MONTAÑO-LEYVA, B. et al. Biocomposites from wheat proteins and fibers: Structure/mechanical properties relationships. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 43, p. 545-555, 2013. doi:10.1016/j.indcrop.2012.07.065.

MORAES, I. C. et al. Influência do grau de hidrólise do poli (vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli (vinil álcool) plastificados com glicerol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 3, p. 738-745, 2008.

MÜLLER; C. M. O.; LAURINDO; J. B.; YAMASHITA; F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food**

Hydrocolloids, Oxford, Inglaterra. v. 23, n. 5, p. 1328-1333, 2009.
doi:10.1016/j.foodhyd.2008.09.002

NETO, H. A. C.; MACHADO, O. L. T. Avaliação dos teores de ricina e proteases durante o armazenamento de torta de mamona (*Ricinus communis* L.). In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4., 2010 / SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 2010. João Pessoa, PB. **Anais...** João Pessoa, 2010. p. 1801-1806.

NUR HANANI, Z. et al. Manufacture and characterization of gelatin films derived from beef, pork and fish sources using twin screw extrusion. **Journal of Food Engineering**, Kidlington, v. 113, n. 4, p. 606-614, 2012. doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.07.002.

PEREDA, M. et al. Preparation and characterization of sodium caseinate films reinforced with cellulose derivatives. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 86, n. 2, p. 1014-1021, 2011a. doi:10.1016/j.carbpol.2011.05.063.

PEREDA, M. et al. Structure and properties of nanocomposite films based on sodium caseinate and nanocellulose fibers. **Journal of Food Engineering**, Kidlington, v. 103, n. 1, p. 76-83, 2011b. doi:10.1016/j.jfoodeng.2010.10.001.

QIU, X. et al. Modified cellulose films with controlled permeability and biodegradability by crosslinking with toluene diisocyanate under homogeneous conditions. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 88, n. 4, p. 1272-1280, 2012.
doi:10.1016/j.carbpol.2012.02.007.

RAMOS, Ó. L. et al. Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. **Food Hydrocolloids**, Oxford, Inglaterra. v. 30, n. 1, p. 110-122, 2013. doi:10.1016/j.foodhyd.2012.05.001.

REN, X. Biodegradable plastics: a solution or a challenge? **Journal of Cleaner Production**, Kidlington, v. 11, n. 1, p. 27-40, 2003. doi:10.1016/S0959-6526(02)00020-3.

SAVADEKAR, N R et al. Preparation of nano cellulose fibers and its application in kappa-carrageenan based film. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 51, n. 5, p. 1008-13, 2012. doi:10.1016/j.ijbiomac.2012.08.014.

SAVADEKAR, N.R.; MHASKE, S.T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 89, n. 1, p. 146-151, 2012. doi:10.1016/j.carbpol.2012.02.063.

SAXENA, A.; ELDER, T. J.; RAGAUSKAS, A. J. Moisture barrier properties of xylan composite films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra, GB, v. 84, n. 4, p. 1371-1377, 2011. doi:10.1016/j.carbpol.2011.01.039.

SCHIELTZ, D. M. et al. Analysis of active ricin and castor bean proteins in a ricin preparation, castor bean extract, and surface swabs from a public health investigation. **Forensic Science International**, Clare, v. 209, n. 1-3, p. 70-9, 2011. doi:10.1016/j.forsciint.2010.12.013.

- SCHOLZ, V.; SILVA, J. N. Da. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, Inglaterra. v. 32, n. 2, p. 95-100, 2008. doi:10.1016/j.biombioe.2007.08.004.
- SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. **Biotechnology Advances**, Kidlington, v. 26, n. 3, p. 246-65, 2008. doi:10.1016/j.biotechadv.2007.12.005.
- SILVA, B. A. et al. Influência da concentração de NaCl e pH na extração de ricina em torta de mamona (*Ricinus communis* L.) e sua caracterização por eletroforese. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 7, p. 1320-1326, 2012. doi:10.1590/S0103-84782012005000042.
- SILVA, M. S. et al. Avaliação do teor da ricina presente no farelo de mamona (*Ricinus communis* L.) submetido a tratamento térmico com secador solar. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4., 2010 / SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 2010. João Pessoa, PB. **Anais...** João Pessoa, 2010. p. 1796-1800.
- SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 3, p. 843-851, 2008.
- SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 6, p. 1251-1259, 2000.
- SOBRAL, P. J. A. et al. Mechanical , water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, Inglaterra. v. 15, p. 423-432, 2001.
- THIRIPURA SUNDARI, M.; RAMESH, A. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from the aquatic weed water hyacinth—*Eichhornia crassipes*. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra, v. 87, n. 2, p. 1701-1705, 2012. doi:10.1016/j.carbpol.2011.09.076.
- THOMAZINE, M; CARVALHO, R.A; SOBRAL, P. J. A. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. **Food Engineering and Physical Properties**, Malden, v. 70, n. 3, p. 172-176, 2005.
- VICENTINI, N. M. et al. Prediction of cassava starch edible film properties by chemometric analysis of infrared spectra. **Spectroscopy Letters**, Philadelphia, v. 38, n. 6, p. 749-767, 2005. doi:10.1080/00387010500316080.
- VIEIRA-NETO, A. **Produtor de mamona**. Fortaleza-CE: Demócrito Rocha Instituto Centro de Ensino Tecnológico, 2008. p. 56
- VILLALOBOS, R. et al. Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure. **Food Hydrocolloids**, Oxford, Inglaterra. v. 19, n. 1, p. 53-61, 2005. doi:10.1016/j.foodhyd.2004.04.014.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, Kidlington, v. 63, n. 9, p. 1259-1264, 2003. doi:10.1016/S0266-3538(03)00096-4.

WERTZ; J.; BÉDUÉ; O. M. e MERCIER; J. P. **Cellulose science and technology**. Lausanne, Switzerland: EPFL Press, 2010.

WITTAYA; T. Microcomposites of rice starch film reinforced with microcrystalline cellulose from palm pressed fiber. **International Food Research Journal**, Selangor, v. 16, p. 493-500, 2009.

ZHANG, Y.; THOMPSON, M.; e LIU, Q. The effect of pea fiber and potato pulp on thermal property, surface tension, and hydrophilicity of extruded starch thermoplastics. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 86, n. 2, p. 700-707, 2011. doi:10.1016/j.carbpol.2011.05.009.