



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JULIO DE MESQUITA FILHO”



Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

**ACETILAÇÃO DE XILANA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SEU
EFEITO NA FORMAÇÃO DE BIOPLÁSTICO**

Júlia de Paula Castanheira

Orientador: Prof. Dr. Michel Brienzo

Rio Claro – SP

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio claro

Júlia de Paula Castanheira

ACETILAÇÃO DE XILANA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SEU
EFEITO NA FORMAÇÃO DE BIOPLÁSTICO

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
- Campus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
para obtenção do grau de Engenheiro
Ambiental.

Rio Claro – SP

2022

C346a

Castanheira, Julia de Paula

Acetilação de xilana de bagaço de cana-de-açúcar e seu efeito na formação de biplástico / Julia de Paula Castanheira. -- Rio Claro, 2022
43 p. : tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Michel Brienzo

1. Bagaço de cana. 2. Amido. 3. Acetic acid. 4. Xylanases. 5. Plásticos biodegradáveis. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

JÚLIA DE PAULA CASTANHEIRA

ACETILAÇÃO DE XILANA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SEU
EFEITO NA FORMAÇÃO DE BIOPLÁSTICO

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
- Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
para obtenção do grau de Engenheiro
Ambiental.

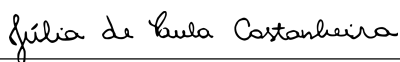
Comissão Examinadora

Prof. Dr. Michel Brienzo (orientador)

Dr. Jaiber Humberto Rodriguez Llanos

Me. João Victor Carpinelli Macedo

Rio Claro, 12 de julho de 2022.



Júlia de Paula Castanheira



Prof. Dr. Michel Brienzo

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Andreia e Marcelo, e à minha irmã, Luísa, por todo apoio, incentivo e amor que me deram durante este processo.

Aos meus amigos, pelo companheirismo e parceria durante todos os momentos, bons e ruins.

Ao Prof. Dr. Michel Brienzo, por fornecer orientação e ensinamentos ao longo do projeto.

E ao apoio/financiamento através do processo nº 2020/09193-0, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

RESUMO

O meio ambiente tem sofrido um relevante impacto no que se refere à extração de recursos naturais e geração de resíduos devido ao grande crescimento populacional e hábitos de consumo. Um exemplo disso é a produção e descarte de materiais plásticos, os quais, em sua maioria, são provindos do petróleo, e se acumulam por tempo considerável no ambiente impactando negativamente a flora e a fauna. Além dos plásticos, outros resíduos de significativa disponibilidade e que podem resultar em impactos ambientais são os resíduos agroindustriais. Estes têm potencial para substituir os derivados de petróleo na produção de embalagens plásticas, dando origem a um filme biodegradável e de fontes renováveis. A hemicelulose, um dos principais componentes de tais resíduos, vem sendo amplamente estudada em tal produção, no entanto, o filme gerado apresenta característica hidrofílica, devido aos grupos hidroxila presentes na molécula. O presente estudo visou avaliar as condições da reação de acetilação, como concentração de catalisador e tempo de reação, assim como, os efeitos de tal processo nas propriedades do filme gerado, como a hidrofobicidade e resistência mecânica. Os bioplásticos formados com xilana acetilada apresentaram 4,66 % de sua massa solubilizada em água, e os bioplásticos com xilana in natura, 32,43 %, demonstrando a maior hidrofobicidade dada à xilana a partir de sua acetilação. Em contrapartida, este procedimento reduziu a resistência mecânica da xilana, pois a tensão necessária para o rompimento dos bioplásticos com xilana acetilada foi de 1,00 MPa, com 0,63 % de deformação. Enquanto que a tensão necessária para romper os bioplásticos com xilana in natura foi de 1,62 MPa, com 53,77 % de deformação. Quanto à opacidade, os bioplásticos com xilana acetilada apresentaram valor de 6,24, e os bioplásticos com xilana in natura, 6,56, não havendo, portanto, alteração significativa. O processo de acetilação proporcionou um aumento da estabilidade térmica dos bioplásticos, pois a temperatura máxima de decomposição do bioplástico com xilana acetilada foi de 325 °C, enquanto do bioplástico com xilana in natura foi de 300 °C. Por fim, com a acetilação, foi possível retardar a biodegradação do material, pois, enquanto os bioplásticos com xilana in natura estavam completamente biodegradados em 30 dias, os com xilana acetilada, permaneceram íntegros após esse mesmo período.

Palavras-chave: hemicelulose, acetilação, bioplástico xilana acetilada, hidrofobicidade.

ABSTRACT

The environment has suffered a relevant impact with regard to the extraction of natural resources and waste generation due to the large population growth and consumption habits. An example of this is the production and disposal of plastic materials, which mostly come from oil, which accumulate for a considerable time in the environment and negatively impact flora and fauna. In addition to plastics, other residues of significant availability and that can result in environmental impacts are agro-industrial residues. These have the potential to replace petroleum derivatives in the production of plastic packaging, giving rise to a biodegradable film from renewable sources. Hemicellulose, one of the main components of such residues, has been widely studied in such production, however, the generated film presents hydrophilicity, due to the hydroxyl groups present in the molecule. The present project aims to evaluate conditions of the acetylation reaction, such as catalyst concentration and reaction time, as well as the effects of such a process on the properties of the generated film, such as hydrophobicity and mechanical strength. The bioplastics formed with acetylated xylan presented 4.66 % of its mass solubilized in water, and the bioplastics with in natura xylan, 32.43 %, demonstrating the highest hydrophobicity given to xylan from of its acetylation. On the other hand, this procedure reduced the mechanical strength of the xylan, since the stress required to break the bioplastics with acetylated xylan was 1.00 MPa, with 0.63 % of deformation, while the stress required to break the bioplastics with in natura xylan was 1.62 MPa, with 53.77 % deformation. As for opacity, bioplastics with acetylated xylan presented a value of 6.24, and bioplastics with in natura xylan, 6.56, with no significant change. The acetylation process provided an increase in the thermal stability of the bioplastics, as the maximum decomposition temperature of the bioplastic with acetylated xylan was 325 °C, while that of the bioplastic with xylan in natura was 300 °C. Finally, with acetylation, it was possible to delay the biodegradation of the material, because, while the bioplastics with in natura xylan were completely biodegraded in 30 days, the bioplastics with acetylated xylan showed no sign of biodegradation in the period.

Keywords: hemicellulose, acetylation, bioplastic, acetylated xylan, hydrophobicity.

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 8 |
| 2 | OBJETIVOS | 8 |
| 2.1 | Objetivos Específicos | 9 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 9 |
| 3.1 | Hemicelulose | 9 |
| 3.2 | Acetilação da xilana | 11 |
| 3.3 | Biofilmes | 13 |
| 4 | METODOLOGIA | 14 |
| 4.1 | Extração da Xilana | 14 |
| 4.2 | Acetilação da Xilana | 15 |
| 4.3 | Grau de Acetilação | 16 |
| 5 | Formação de biofilmes | 17 |
| 5.1 | Testes | 17 |
| 5.1.1 | Espessura | 17 |
| 5.1.2 | Umidade | 18 |
| 5.1.3 | Solubilidade | 18 |
| 5.1.4 | Opacidade | 18 |
| 5.1.5 | Análise das Propriedades Mecânicas | 19 |
| 5.1.6 | Análise Térmica (TGA) | 19 |
| 5.1.7 | Biodegradabilidade | 19 |
| 5.1.8 | Permeabilidade | 20 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 20 |
| 6.1 | Extração da Xilana | 20 |
| 6.2 | Acetilação da Xilana | 21 |
| 6.3 | Grau de Acetilação | 22 |
| 6.3.1 | FTIR | 22 |
| 6.3.2 | Titulação | 23 |
| 6.4 | Formação de Biofilme | 24 |
| 6.5 | Análises das Propriedades dos Biofilmes | 26 |
| 6.5.1 | Umidade, solubilidade em água e opacidade | 26 |
| 6.5.2 | Análise das Propriedades Mecânicas | 28 |
| 6.5.3 | Análise Termogravimétrica (TGA) | 29 |
| 6.5.4 | Biodegradabilidade | 31 |

| | | |
|-------|----------------------------------|----|
| 6.5.5 | Permeabilidade a água..... | 33 |
| 7 | CONCLUSÕES | 33 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 34 |

1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos sólidos e os seus impactos no meio ambiente são assuntos cada vez mais presentes nas discussões sobre o futuro da sociedade. Em 2016, a geração mundial de resíduos plásticos foi de 242 milhões de toneladas, resultando em uma emissão de CO²-equivalente (CO²-eq) na atmosfera de 1,6 bilhões de toneladas, com previsão de aumento para o ano de 2050 de 2,6 bilhões de CO²-eq e 3,4 bilhões de toneladas de resíduos plásticos gerados (KAZA et al., 2018). Segundo dados do Banco Mundial de 2019, o Brasil é o 4º maior produtor de resíduo plástico no mundo, com 11,3 milhões de toneladas, sendo recicladas apenas 145 mil toneladas (1,28%). Tal resíduo pode levar mais de uma centena de anos para se decompor, resultando em problemas ambientais de grande impacto para a humanidade (ROSA et al, 2002), como a sobrecarga de aterros sanitários e o comprometimento de vidas marinhas.

Em função do negativo impacto ambiental, é necessária a substituição, mesmo que parcial, dos plásticos por materiais biodegradáveis, como os filmes à base de polissacarídeos, como a hemicelulose (biofilmes). As possibilidades de aplicação dos filmes à base de polissacarídeos ampliam quando estes materiais são hidrofóbicos. A xilana, o principal tipo de hemicelulose presente no bagaço de cana-de-açúcar, vem sendo bastante utilizada, no entanto, ela apresenta como obstáculo para sua aplicação na produção de filmes a sua hidrofilicidade, que torna tais materiais sensíveis à água, causando problemas funcionais (AKKUS et al., 2018). Desta forma, uma acetilação após a extração de xilana pode levar à formação de filme com característica hidrofóbica, o que amplia as aplicações do filme. No entanto, neste estudo existe a preocupação, também, com suas propriedades mecânicas, propriedades térmicas e tempo de biodegradação.

2 OBJETIVOS

Realizar a acetilação química da xilana do bagaço da cana-de-açúcar para analisar a influência de grupos pendentos acetil nas propriedades finais do biofilme formado.

2.1 Objetivos Específicos

- a) Avaliar a influência da concentração de catalisador e tempo de reação na acetilação de xilana;
- b) Avaliar a influência da acetilação da xilana na formação de filme, e seu efeito nas propriedades de hidrofobicidade, resistência mecânica, opacidade, estabilidade térmica e biodegradabilidade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hemicelulose

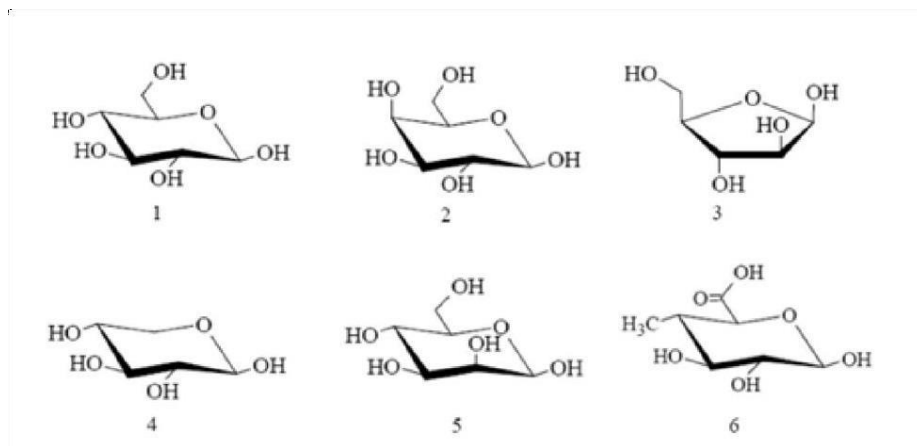
A hemicelulose, o segundo biomoléculas mais abundante da Terra, e seus derivados, têm um grande potencial para aplicação como materiais de embalagem biodegradáveis, aglutinantes, matriz para compósitos de base biológica, entre outros (STEPAN et al., 2012). Ela compreende cerca de 20-35% da maioria dos materiais vegetais, dependendo da espécie da planta, como talo de milho (30,3%) (Dong et al. 2018), cacho vazio de frutas (26,64%) (ZAWAWI et al. 2018), grama de prado (28,14%) (TSAPEKOS et al. 2018), palha de sorgo (32,57%) (HERNÁNDEZ-BELTRÁN et al. 2018), bagaço de cana (23,27%) (FERNANDEZ et al. 2020), café moído (28,12%) (CHIYANZY et al. 2014), e palha de trigo (26,9%) (Shah e ULLAH, 2019). A hemicelulose compreende um grupo de biopolímeros que estão intimamente associados à celulose e, geralmente, são uma mistura de polissacarídeos heterogêneos com composição e estrutura complexas, como a xilana (TOMBS; HARDING, 1997). Ela pode ser extraída de diversos resíduos agrícolas, que apresentam caráter renovável, abundância de disponibilidade e baixo custo (EBRINGEROVÁ; HEINZE, 2000; KAYSERILIOĞLU, 2003).

Geralmente, a xilana é altamente ramificada e tem diferentes padrões de substituição e frequências de ramificações de açúcar e/ou grupos acetil ou ferrol, e essa diversidade na composição e estrutura impede que as hemiceluloses se cristalizem. O estado amorfo e o baixo grau de polimerização fazem com que a hemicelulose tenha menos estabilidade química e térmica que a celulose (STEPAN et al., 2012).

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo, constituído principalmente por pentoses (D-xilose e L-arabinose) e hexoses (D-glicose, D-galactose e D-manose), como pode ser visto na

Figura 1, e, diferentemente da celulose, consiste em cadeias mais curtas de açúcares (GIBSON, 2013).

Figura 1 – Açúcares constituintes das hemiceluloses – (1) D-glucose, (2) D- galactose, (3) L-arabinose, (4) D-xilose, (5) D-manose, (6) 4-O-metil-D-glucurônico.

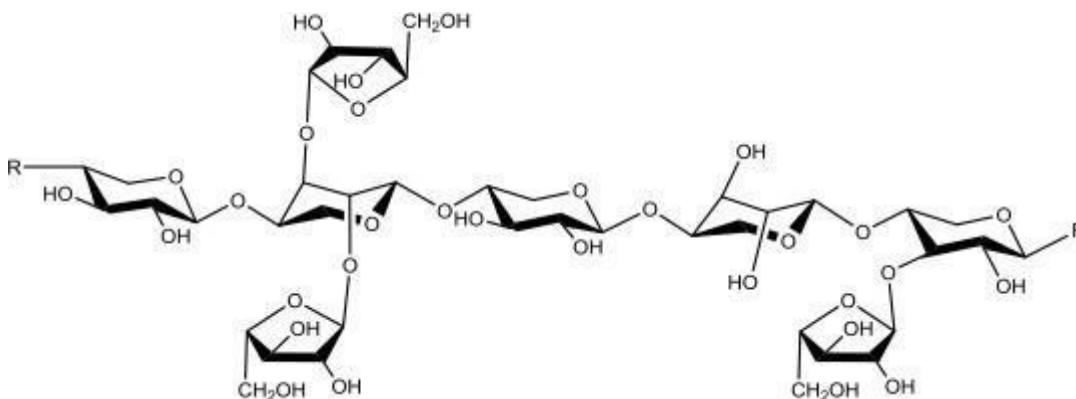


Fonte: Pitarelo, 2007.

As hemiceluloses não são, portanto, um composto químico definido, mas sim uma classe de compostos macromoleculares (MARABEZI, 2009). Sua estrutura apresenta ramificações que interagem facilmente com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade ao agregado (SANTOS, 2012), compondo a fibra lignocelulósica.

A xilana é um polissacarídeo do grupo das hemiceluloses (Figura 2), sendo característica de gramíneas, como o bagaço de cana-de-açúcar (BRIENZO et al., 2016). A xilana compreende 10-15% do peso seco em madeiras macias, 10-35% em madeiras duras e até 40% dos resíduos agrícolas em plantas anuais (HETTRICH et al., 2006). Ela apresenta um grau de polimerização entre 80 e 200 unidades de D-xilose, e faz parte da parede celular vegetal, ajudando a definir a estrutura da parede e desempenhando funções na regulação do desenvolvimento e crescimento das plantas (FERREIRA et al., 2009), correspondendo a um terço da biomassa renovável disponível no planeta (LUCENA, 2011). Algumas aplicações da xilana são na produção de xilitol, um adoçante natural; furfural, utilizado na produção de álcool tetra-hidrofurfurílico, na manufatura de resinas e na produção de fragrâncias e vitamina C; entre outros (MANSINI, 2017).

Figura 2 - Estrutura da xilana



Fonte: Stepan et al., 2012

Filmes provindos de polissacarídeos, como a xilana, são suscetíveis à adsorção de água, devido ao seu caráter hidrofílico, pois esta apresenta em sua molécula extremidades com grupos hidroxila disponíveis para ligações de hidrogênio com as moléculas de água (DU et al., 2017). A xilana não modificada quimicamente é muito higroscópica e tem a capacidade de absorver rapidamente a umidade do ambiente (AYOUB et al., 2012). Tal fenômeno, pode ser evitado através da substituição das hidroxilas, como ocorre no processo de acetilação.

3.2 Acetilação da xilana

A acetilação de polissacarídeos envolve a substituição de grupos hidroxila hidrofílicos disponíveis, por grupos acetil mais hidrofóbicos. Os polissacarídeos lignocelulósicos podem ser desacetilados por reações alcalinas, e reacetilados com a utilização de anidrido acético, fornecendo materiais para o estudo das propriedades físico-químicas afetadas pela acetilação (PAWAR et al., 2013). A extração da xilana do bagaço de cana-de-açúcar no presente projeto envolveu uma reação alcalina em peróxido de hidrogênio, desacetilando, portanto, tal polissacarídeo e deixando um grande número de grupos hidroxila livres em sua molécula, aumentando ainda mais sua hidroflicidade.

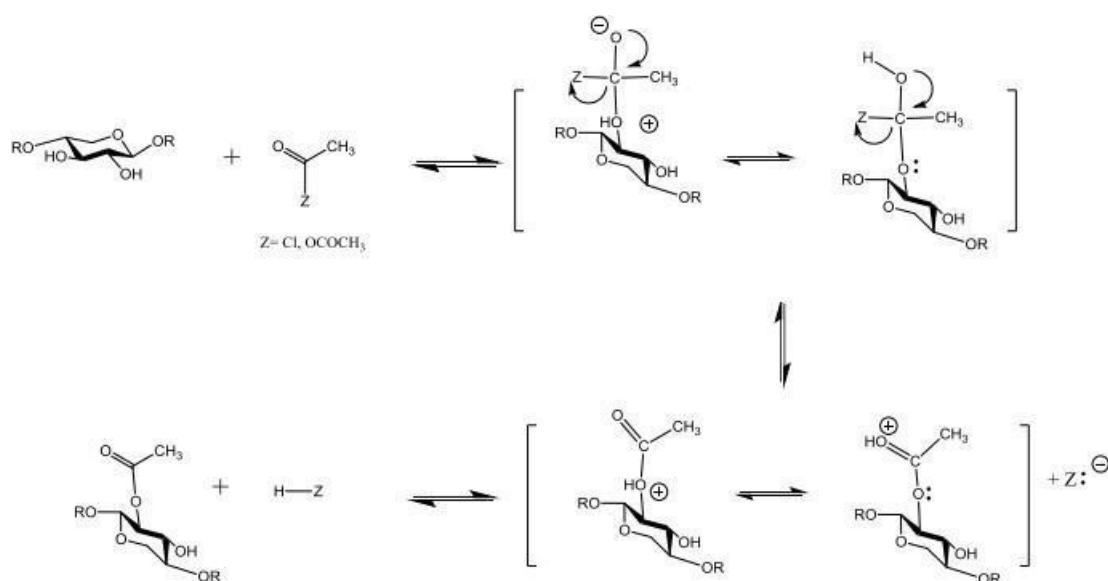
Grondahl et al. (2003) mostrou que a xilana fracamente acetilada (grau de acetilação = 0,5) é totalmente solúvel em água, enquanto a xilana totalmente acetilado (grau de acetilação = 2,0) só se dissolve em solventes não polares, como clorofórmio, ou solventes apróticos polares, como dimetilsulfóxido. Já a xilana não acetilada (grau de acetilação = 0) é apenas parcialmente

solúvel em água quente, devido à formação espontânea de ligações de hidrogênio intramoleculares. Além disso, Stepan (2013) mostrou que o biofilme formado com xilana acetilada apresenta maior resistência à degradação térmica, além de apresentarem maior resistência à pressão e à tração.

No entanto, a acetilação pode levar a propriedades indesejáveis para os biofilmes. Quando a xilana está totalmente acetilada, a distância entre suas cadeias aumenta, impedindo a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila. Isso gera um afrouxamento da estrutura, aumentando sua flexibilidade e reduzindo sua função como barreira ao oxigênio (STEPAN, 2013).

Há diversas metodologias para tal processo, no entanto, a reação mais básica para a acetilação da hemicelulose baseia-se na utilização de anidrido acético como fornecedor de grupos acetil. O mecanismo do processo de acetilação, neste caso, começa com um ataque nucleofílico do par de elétrons livres do grupo OH do açúcar alcoólico no átomo de carbono carbonil da molécula de anidrido do ácido acético. Devido à consequente quebra do ácido acético, formam-se carboidratos acetilados (Figura 3). Dependendo do grau de substituição desejado, diferentes condições de reação podem ser usadas (STEPAN, 2013). Essa reação é frequentemente realizada com catálise ácida ou básica, e está expressa na Figura 3 (STEPAN et al., 2012).

Figura 3 - Mecanismo de reação da acetilação da xilana



Fonte: Stepan et al., 2012.

Para a reação de acetilação, solventes apróticos fortemente polares, como dimetilformamida (DMF), são capazes de impedir a agregação de cadeias flexíveis de hemicelulose, promovendo as interações entre substrato e reagentes (FANG et al., 2000). Para obter propriedades mais ideais da hemicelulose após a acetilação, é possível investigar as condições de reação mais adequadas para realizar processos de derivação, nas quais as substituições ao longo da cadeia da hemicelulose podem ser obtidas com rendimentos satisfatórios e com baixa despolimerização (FANG et al., 2000).

3.3 Biofilmes/bioplásticos

O bioplástico aparece nos últimos anos como um possível substituto para os materiais sintéticos. Biofilmes são filmes biodegradáveis que funcionam como um plástico biológico e têm como matéria prima substâncias orgânicas que se degradam facilmente no meio ambiente (polissacarídeos, proteínas, lipídios e seus derivados). Dentre esses, a hemicelulose destaca-se por já ser utilizada na indústria alimentícia e farmacêutica (ŠIMKOVIC et al., 2014).

Hoje, os filmes de base biológica possuem um custo maior que o plástico derivado de combustíveis fósseis, mas, com o crescente consumo das reservas não renováveis de petróleo e a competição com outros usos de tais reservas, coloca-se cada vez mais ênfase na comercialização de tais biofilmes. Os bioplásticos também são considerados carbono-neutros, pois não causam um aumento líquido de dióxido de carbono atmosférico na decomposição ao final de sua vida útil (STEPAN et al., 2012).

A elaboração de biofilme por *casting* envolve basicamente três componentes: um agente formador de filme, um solvente e um plastificante. O amido é um exemplo de polissacarídeo comumente utilizado como matriz polimérica na produção de filmes biodegradáveis devido ao seu baixo custo, ser uma matéria-prima renovável e, principalmente, às propriedades físico-químicas e funcionais da amilose para formar géis (YOUNG, 1984). Devido à linearidade das moléculas de amilose, quando em solução, estas orientam-se paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes.

A adição de um plastificante é necessária para se diminuir a rigidez do biofilme, pois este favorece suas propriedades mecânicas (GONTARD et al., 1993). Os plastificantes podem também aumentar a flexibilidade dos polímeros, adequando-o às necessidades do mercado e da

indústria. Ao ser adicionado ao polímero, o plastificante penetra na matriz polimérica modificando seu arranjo molecular e, se o plastificante for compatível com a matriz polimérica, ele se difunde entre as macromoléculas do polímero proporcionando maior mobilidade entre as cadeias (RABELO, 2000). Os plasticizantes mais comumente utilizados em filmes de amido são os polióis, como o glicerol, sorbitol e glicol, os quais reagem com as cadeias poliméricas de amido, proporcionando maior mobilidade molecular e, conseqüentemente, maior flexibilidade aos seus filmes (MALI et al., 2005). Outros plastificantes utilizados para filmes incluem lipídeos fosfonados (BOCQUÉ et al, 2018), éteres (CHEN et al, 2018) e compostos epóxi (SONG et al, 2018).

No presente projeto, a xilana e o amido foram utilizados como polissacarídeos formadores do filme, enquanto o glicerol e o ácido linoleico foram utilizados como plastificantes. A formação do biofilme envolve a formação de ligações intra e intermoleculares, formando uma rede semirrígida que imobiliza a solução filmogênica. As condições de secagem interferem nas propriedades mecânicas e de barreiras, sendo necessário controlar tais parâmetros. Temperaturas altas formam filmes mais suscetíveis a sofrer alterações durante seu armazenamento e utilização (THARANATHAN, 2003), devendo assim, ocorrer a secagem em baixas temperaturas para que não se tornem excessivamente rígidos e resistentes.

Filmes provindos de proteínas e polissacarídeos, como a xilana, são suscetíveis à adsorção de água, devido ao seu caráter hidrofílico. Para a realização de testes, é recomendável manter o filme à condição ambiente de 50 ± 3 % de umidade relativa a uma temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (GOUNGA et al., 2007).

4 METODOLOGIA

4.1 Extração da Xilana

A extração de xilana do bagaço de cana-de-açúcar foi realizada segundo metodologia otimizada (BRIENZO et al., 2009), utilizando solução alcalina com peróxido de hidrogênio, com concentração de 6% (m/v), tempo de agitação de 4h e temperatura de 25°C . Após a reação, o material foi filtrado, seu pH foi imediatamente corrigido para 6,0 com adição de HCl 6 mol/L, e a solução foi concentrada cerca de 3 vezes (relação volume) em uma estufa a 45°C . Então, a

hemicelulose foi precipitada adicionando 3 volumes de etanol 95%, e 4 lavagens com etanol 70% foram realizadas, com o objetivo de separar a hemicelulose da lignina ainda restante. Por fim, o resíduo foi separado e seco em estufa a 45 °C.

O rendimento da extração da xilana foi obtido a partir do cálculo a seguir:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de xilana (g)}}{\text{massa de bagaço de cana de açúcar (g)}} \times 100$$

4.2 Acetilação da Xilana

A esterificação da xilana foi realizada a partir da modificação da metodologia proposta na literatura (FANG et al., 2000), variando parâmetros com o objetivo de melhorias do processo. Cerca de 0,6 g de hemicelulose (0,008 mol de grupos hidroxila) foram adicionados a 30 mL de dimetilformamida (DMF)/cloreto de lítio (LiCl) (1,0 %, m/m) e aquecidos a 120°C. A mistura foi agitada até a dissolução completa da xilana (aproximadamente 2 horas). Após o esfriamento até 85°C, foram adicionados 0,6 mL de anidrido acético (0,0064 mol de grupos carboxila) e o teor desejado de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) gota a gota, variando entre 0,01 g, 0,05 g, 0,10 g, 0,15 g e 0,2 g. A mistura então foi agitada por 1 hora a 85°C. As mesmas quantidades de anidrido acético e DMAP foram adicionadas novamente gota a gota, e a agitação continuou por mais 1 hora, totalizando 2 horas de reação. Após arrefecimento até temperatura ambiente, a mistura foi vertida lentamente em 120 mL de etanol a 95% com agitação. O produto branco que se separou da solução foi filtrado e coletado. Este filtrado foi lavado cuidadosamente com etanol a 70% por cerca de 6 vezes. O produto foi seco em um forno a 50°C por aproximadamente 48h.

Então, foi analisado o sucesso da reação de acordo com o grau de acetilação de cada amostra, medido através de titulação. Com os resultados obtidos, foi possível realizar o levantamento do teor de 4-dimetilaminopiridina que obteve maior sucesso na acetilação da xilana. Tal teor foi utilizado como parâmetro para a realização de acetilação pela mesma metodologia, variando-se, então, o tempo de reação total em 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h e 3 h, com o objetivo de descobrir qual tempo de reação resultaria no maior rendimento.

4.3 Grau de Acetilação

O sucesso da reação de acetilação foi analisado qualitativamente por espectros de infravermelho, registrados em um espectrofotômetro IR de reflexão total atenuada (ATR) IRAffinity-1S Shimadzu (STEPAN, 2012), e o grau de acetilação foi determinado por titulação. As amostras acetiladas (100 mg) foram adicionadas a 5 mL de etanol a 95% e 8 mL de NaOH 0,25 mol/L em frascos Schott e a mistura foi agitada por 24 horas. Após esse período, foram adicionados 5 ml de HCl 0,25 mol/L e a mistura ficou em repouso por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi titulada por uma solução de NaOH 0,25 mol/L com fenolftaleína como indicador (CHEN et al., 2014). A equação a seguir foi usada para determinar o conteúdo de grupos acetil:

$$AG (\%) = \frac{([V_{bi} + V_{bt}) \times C_b - V_a \times C_a] \times M_{acetil}}{m_a} \times 100$$

Onde:

$AG\%$ é a porcentagem de grupos acetil;

V_{bi} é o volume de NaOH adicionado ao sistema (mL);

V_{bt} é o volume de NaOH usado na titulação (mL);

V_a é o volume de HCl adicionado ao sistema (mL);

C_b e C_a são a concentração de NaOH e HCl em mol.l⁻¹;

M_{acetil} é a massa molar de acetil (43 g / mol);

m_a é o peso da amostra de hemicelulose acetilada em gramas.

O grau de substituição é calculado usando a seguinte equação:

$$\text{Grau de substituição} = \frac{[\text{Conteúdo de acetil} \times M_{hemicelulose}]}{(M_{acetil} \times 100) - [(M_{acetil} - 1) \times \text{Conteúdo de acetil}]} \times 100$$

Onde:

$M_{hemicelulose}$ é o peso molar do monômero de hemicelulose, que, para resíduos de xilose, é 132 g / mol.

5 Formação de biofilmes

Para se avaliar a influência da presença de xilana, do grau de acetilação da xilana e da aplicação de plasticizante nas propriedades do biofilme, foram formados biofilmes em quatro diferentes composições.

Para a formação de filmes com apenas amido, foram utilizados 9,4 mL água destilada como solvente, 0,5 g de amido comercial e 0,1 g de glicerol como plastificante, que foram misturados em um béquer, à temperatura ambiente, com agitação em shaker por 1 hora. Depois, a mistura foi submetida a 85°C, com o objetivo de gelatinizá-la, e, após colocar em placa de Petri, o biofilme foi seco em estufa a 30°C por 24 horas.

Para a formação de filmes com xilana não acetilada, foi utilizado o mesmo procedimento anterior, no entanto utilizando 0,375 g de xilana in natura, 0,125 g de amido, 9,4 ml de água destilada e 0,1 g de glicerol.

Já para a formação de filmes com xilana acetilada, foram utilizados 20 mL de clorofórmio como solvente e 0,5 g de xilana acetilada, que foram misturados e agitados em um frasco Schott, à temperatura ambiente, até a solubilização da xilana (aproximadamente 3 horas). Após isso, a mistura foi colocada em placa de Petri e seca em temperatura ambiente.

O mesmo procedimento foi utilizado para a formação do biofilme com xilana acetilada e plastificante, adicionando 0,11 ml de ácido linoleico, 20 ml de clorofórmio e 0,5 g de xilana acetilada.

5.1 Testes

5.1.1 Espessura

Os bioplásticos tiveram suas espessuras medidas em lugares diferentes e aleatórios da amostra, utilizando o micrômetro digital de 0-25 mm com resolução de 0,001 mm (MITUTOYO 293-230).

5.1.2 Umidade

Para determinar a umidade do bioplástico, amostras de 0,9 x 1,5 cm foram pesadas e secas em estufa a 105°C por um período de 24 horas. Esse procedimento foi repetido até que a massa da amostra se tornasse constante, para que a porcentagem de umidade fosse determinada, através da diferença entre massas do biofilme antes e depois da secagem (JARAMILLO et al, 2017).

5.1.3 Solubilidade

Ao final do cálculo da umidade dos biofilmes, as mesmas amostras, secas, foram inseridas em um béquer com 50 ml de água destilada e agitadas a 110 rpm, em temperatura ambiente, por 24 horas. Após esse período, a amostra foi novamente seca em estufa a 105°C para obtenção da massa seca final (AZEREDO et al, 2015; FAKHOURI et al., 2007; JARAMILLO et al, 2017). Com isso, a solubilidade foi calculada através da equação a seguir:

$$S = \frac{M_{final} - M_{inicial}}{M_{inicial}} \times 100$$

Onde,

S é a solubilidade em porcentagem;

Minicial é a massa da amostra antes da solubilização, em g;

Mfinal é a massa da amostra após a solubilização, em g.

5.1.4 Opacidade

A opacidade do bioplástico foi obtida através da absorvância do biofilme, determinada em espectrofotômetro, e da espessura, medida em lugares diferentes e aleatórios da amostra, utilizando o micrômetro digital de 0-25 mm com resolução de 0,001 mm (MITUTOYO 293-230). As amostras foram cortadas em pequenos pedaços de 0,9 x 3 cm, adicionadas a uma

cubeta de vidro, e 3 amostras de cada bioplástico foram lidas em triplicata, com comprimento de onda de 450 nm em espectrofotômetro (GOUNGA et al, 2007). O cálculo a seguir foi utilizado para obter a opacidade:

$$Opacidade = \frac{Absorbância}{Espessura}$$

5.1.5 Análise das Propriedades Mecânicas

Para analisar as propriedades mecânicas dos bioplásticos, a tensão de tração na carga máxima e o alongamento na ruptura foram medidos no texturômetro modelo TXT ENG 5K, com velocidade de deslocamento de 5 mm/min, a partir de amostras de 1,0 x 1,5 cm.

As equações a seguir foram utilizadas para calcular a tensão e o alongamento no momento de ruptura do bioplástico:

$$Tensão (MPa) = \frac{Carga (N)}{Área da amostra (mm^2)}$$

$$Deformação = \frac{Deslocamento (mm)}{Comprimento inicial da amostra (mm)} \times 100$$

5.1.6 Análise Térmica (TGA)

As análises térmicas dos bioplásticos foram realizadas em equipamento de TGA da marca SII Nanotechnology modelo TG/DTA 6200 na faixa de 30 a 730°C, 10°C/min com um fluxo de N² a 100 mL/min.

5.1.7 Biodegradabilidade

Amostras de 3,5 x 3,5 cm foram colocadas em 200 g de solo com 40% de umidade, dentro de potes herméticos, em uma incubadora a 30°C por 90 dias. O processo de biodegradabilidade dos biofilmes foi avaliado por sua alteração visual.

5.1.8 Permeabilidade ao vapor de água

Este teste foi baseado na metodologia E96 / E96M - 05 (Métodos de Teste Padrão para Transmissão de Materiais por Vapor de Água). Um frasco com 1,2 cm de diâmetro de base e 3,5 cm de altura foi utilizado com o bioplástico fixado na abertura da tampa com 0,9 cm de diâmetro. O frasco foi preenchido com 4 mL de água destilada e colocado em um dessecador com sílica gel seca a 105°C por 24 horas. Uma régua de papel foi anexada ao frasco, com o objetivo de medir o nível de água ao longo dos dias, e assim o dessecador com todo o conjunto permaneceu incubado por 10 dias em 30°C. O teste foi realizado com os 4 tipos de biofilmes separadamente.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Extração da Xilana

A partir de 210 g de bagaço, foi obtido um total de 24,64 g de xilana, resultando em um rendimento de aproximadamente 11,73%, com base no total de biomassa. Um rendimento de 27,42% m/m de xilana foi obtido utilizando-se peróxido de hidrogênio 2% (m/v) a pH 11 (ajustado com NaOH) e 70°C por 2 horas (ÉGUES, 2014). Esse maior resultado na extração pode ser explicado pela maior temperatura aplicada, quando comparada ao presente projeto. Já um resultado similar ao do presente projeto foi o rendimento de 14,7% m/m de xilana, obtido através da extração realizada à temperatura ambiente por 1 hora, com uma proporção de líquido para sólidos de 20, usando uma solução de NaOH 2,5 M (ALEKHINA, 2014). Tendo em vista que o teor de hemicelulose no bagaço de cana-de-açúcar é de 26,1% (SCHMATZ, 2020), este estudo resultou em um rendimento de 45% de extração, em relação ao teor original.

Foi obtido um rendimento de 50,7 % m/m de xilana em uma extração realizada por 3 horas a 50°C com uma proporção de líquido para sólidos de 20, usando uma solução de NaOH a 10% (m/m) (GENG et al. 2018), resultado este bastante similar ao obtido no presente projeto. Um rendimento de xilana de 64,67% foi obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar com granulometria 50, utilizando-se uma solução 6% peróxido de hidrogênio a 25°C durante 4 horas, com pH 11,6, ajustado por hidróxido de sódio 5 M (ALVES et al. 2020). Tal resultado apresentou um maior rendimento de hemicelulose, quando comparado com o presente projeto,

provavelmente, devido à maior temperatura utilizada na extração e a menor granulometria do bagaço de cana-de-açúcar utilizada.

6.2 Acetilação da Xilana

Após as reações de acetilação, com massa inicial de 0,6 g de xilana, foram obtidos diferentes rendimentos de massa de xilana acetilada, que variaram de acordo com o teor de catalisador aplicado, como mostra a Tabela 1:

Tabela 1 – Rendimento de massa de xilana após acetilação

| Número da amostra | Catalisador | Teor do catalisador (g) | Rendimento (%) |
|-------------------|-----------------|-------------------------|----------------|
| 1 | DMAP | 0,01 | 50 |
| 2 | DMAP | 0,05 | 63,33 |
| 3 | DMAP | 0,1 | 61,67 |
| 4 | DMAP | 0,15 | 70 |
| 5 | DMAP | 0,2 | 76,67 |
| 6 | Ácido sulfúrico | 0,37 | 55,61 |

Fonte: autora

Observou-se uma perda de massa após a acetilação, estima-se que devido ao aumento do grau de acetilação da xilana, que gerou um aumento da sua solubilidade no etanol utilizado nas lavagens de recuperação (MORAES DE CARVALHO, 2019). A degradação de hemicelulose durante a reação também pode ter sido responsável pelo aumento de sua solubilidade em etanol, reduzindo sua recuperação (FANG et al., 2000). Além disso, o rendimento de massa obtido através da acetilação em ácido acético, utilizando o ácido sulfúrico como catalisador, apresentou uma das menores recuperações de massa, indicando a possibilidade de a xilana ter sido hidrolisada em xilose pela presença do ácido sulfúrico (BUCHANAN et al., 2003). Resultados parecidos foram obtidos ao se utilizar anidrido trifluoracético como catalisador da

esterificação de hemicelulose, que recuperou 55% da massa de hemicelulose inicial (BUCHANAN et al. 2003).

6.3 Grau de Acetilação

6.3.1 FTIR

A Figura 4 mostra o resultado na análise em espectros de infravermelho das amostras acetiladas em meio homogêneo, utilizando dimetilaminopiridina como catalisador, em teor de 0,01 g (Amostra 2), 0,05 g (Amostra 3), 0,10 g (Amostra 4), 0,15 g (Amostra 5) e 0,20 g (Amostra 6), em comparação com a xilana não acetilada (Amostra 1). Já a Figura 11 mostra o resultado na análise em espectros de infravermelho da xilana acetilada através de metodologia utilizando o ácido sulfúrico como catalisador, em teor de 0,37 g (Amostra 7), em comparação com a xilana não acetilada (Amostra 1).

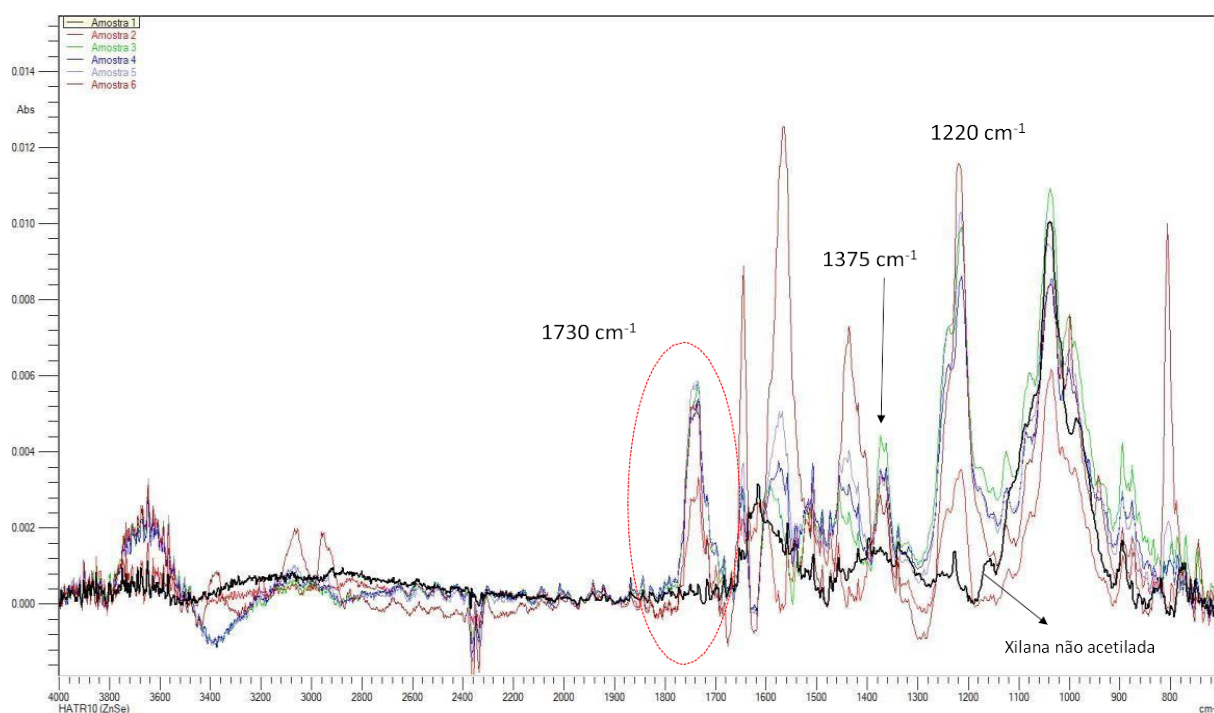
Observaram-se alteração nos espectros de infravermelho entre as amostras acetiladas e a não acetilada, e entre as amostras acetiladas com diferentes teores do catalisador dimetilaminopiridina. Foram observados padrões característicos de xilana nas análises de FTIR em todas as amostras, como picos no comprimento de onda em torno de 890 cm^{-1} , que indicam a presença de ligações β -glicosídicas entre os monômeros de xilose na cadeia (AKKUS et al., 2018; ZHU et al., 2020), e picos presentes nas absorções com comprimento de onda em torno de 1060 cm^{-1} , que estão associados às ligações C-O das ligações glicosídicas (AKKUS et al., 2018; SUN et al., 2019; ZHU et al., 2020).

Após a acetilação, foi obtida uma redução da absorção em torno de 3400 cm^{-1} , em comparação com a xilana não acetilada, o que representa uma redução na presença de grupos hidroxila (AKKUS et al., 2018; SUN et al., 2019; ZHU et al., 2020), já que tais grupos foram substituídos por grupos acetil. Essa alteração nas bandas foi observada de forma bastante clara nas amostras 3, 4, 5 e 7, enquanto a amostra 2 apresentou uma redução bastante sutil em tal comprimento de onda, e um pico pôde ser observado na amostra 6.

A presença de grupos acetil pôde ser avaliada através de três picos distintos, em torno de 1730 , 1375 e 1220 cm^{-1} , que são atribuídos às três funções orgânicas importantes na acetilação, C=O, -C-CH₃ e -C-O-, respectivamente (AKKUS et al., 2018; SUN et al., 2019;

ZHU et al., 2020). Assim, foi possível observar que todos os ensaios de acetilação foram bem sucedidos, obtendo-se resultados semelhantes em todas as amostras acetiladas, com exceção das amostras 2 e 7, que apresentaram as menores intensidades de absorbâncias nessas três regiões.

Figura 4 - resultado da análise em espectros de infravermelho das amostras acetiladas em meio homogêneo, em comparação à amostra não acetilada



Fonte: autora

6.3.2 Titulação

A partir da titulação, foi possível observar que o maior grau de acetilação foi obtido com a aplicação de 0,01g de DMAP em um tempo de reação de 2 horas, como apresentado nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Grau de acetilação da xilana variando-se o teor de catalisador

| Número da amostra | Teor de catalisador (g) | Tempo de reação | % acetil (m/m) | DS |
|-------------------|-------------------------|-----------------|----------------|------|
| 0 | 0 | - | -0,14 | 0 |
| 1 | 0,01 | 2 horas | 32,83 | 1,48 |
| 2 | 0,05 | 2 horas | 26,24 | 1,08 |
| 3 | 0,1 | 2 horas | 25,14 | 1,02 |
| 4 | 0,15 | 2 horas | 25,14 | 1,02 |
| 5 | 0,2 | 2 horas | 19,64 | 0,75 |

Fonte: autora

Tabela 3 – Grau de acetilação da xilana variando-se o tempo de reação

| Número da amostra | Teor de catalisador (g) | Tempo de reação (h) | % acetil (m/m) | DS |
|-------------------|-------------------------|---------------------|----------------|------|
| 1 | 0,01 | 0,5 | 29,54 | 1,27 |
| 2 | 0,01 | 1 | 27,34 | 1,14 |
| 3 | 0,01 | 1,5 | 25,14 | 1,02 |
| 4 | 0,01 | 2 | 32,83 | 1,48 |
| 5 | 0,01 | 3 | 21,84 | 0,85 |

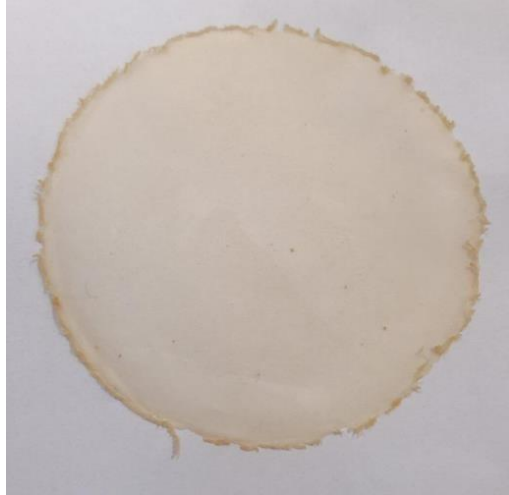
Fonte: autora

6.4 Formação de Biofilme

Os biofilmes com xilana acetilada mostraram uma característica mais quebradiça em relação aos biofilmes com apenas amido e com xilana in natura. Este fato pode ser explicado a partir da menor resistência dada à xilana após a acetilação, que será demonstrada e discutida posteriormente.

É possível observar também, através das figuras 7 e 8, que a xilana acetilada se acumulou em algumas partes do biofilme, mostrando uma característica menos uniforme do que os biofilmes com amido e xilana in natura. As diferentes propriedades de solubilidade podem explicar este resultado. A xilana acetilada possui maior solubilidade em clorofórmio com o aumento do grau de acetilação, porém resultados mostram que ela se apresentou parcialmente solúvel em clorofórmio (58%), mesmo após acetilação completa (DS=2,0) (Fundador, 2012).

Figura 5 - Biofilme de xilana não acetilada



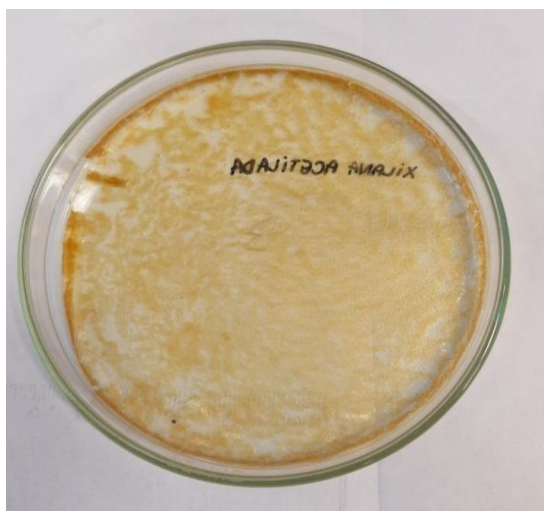
Fonte: autora

Figura 6 - Biofilme de amido



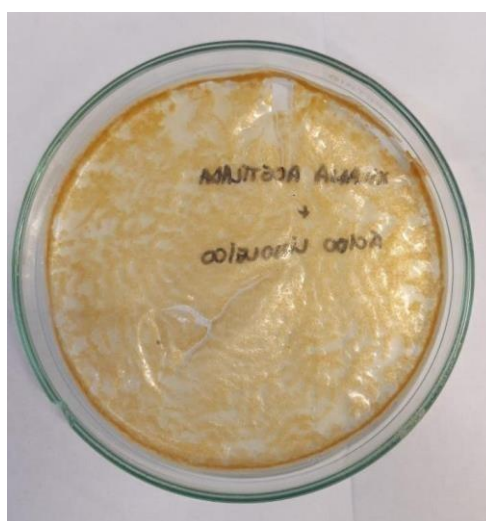
Fonte: autora

Figura 7 - Biofilme de xilana acetilada



Fonte: autora

Figura 8 - Biofilme de xilana acetilada com plastificante



Fonte: autora

6.5 Análises das Propriedades dos Biofilmes

6.5.1 Umidade, solubilidade em água e opacidade

Como é possível observar na Tabela 4, a presença de xilana in natura na composição do bioplástico foi responsável por maior teor de umidade, com 62,67%, quando comparado com a xilana acetilada, com 12,05% de umidade, por apresentar maior hidrofiliabilidade. A troca de

grupos hidroxila por grupos acetil hidrofóbicos diminui a tendência da xilana absorver a umidade do ambiente como resultado da diminuição do número de grupos hidroxila disponíveis para ligações de hidrogênio (AKKUS et al., 2018).

As características de solubilidade da xilana podem ser alteradas pelas mudanças em sua estrutura química por meio da acetilação (GRONDAHL M et al., 2003), aumentando a hidrofobicidade do bioplástico e diminuindo sua solubilidade em água. Como esperado, a acetilação reduziu a solubilidade da xilana de 32,43% para 4,66%. Resultado semelhante foi encontrado por Akkus et al. (2018), no qual a solubilidade em água da xilana diminuiu de 46% para 4% após sua acetilação.

Por fim, foi possível observar que a opacidade do bioplástico com xilana acetilada, de 6,24, foi ligeiramente menor do que do com xilana não acetilada, de 6,56. Como mostrado nas figuras 7 e 8, os bioplásticos com xilana acetilada apresentaram acumulação de xilana em algumas partes do biofilme, deixando outras com menor quantidade de xilana, e, possivelmente, menos opaco. A solubilidade pode ter afetado este resultado, uma vez que a xilana acetilada apresentou menor solubilidade em clorofórmio comparado com a xilana in natura em água.

Tabela 4 - Porcentagem de umidade e solubilidade e valor de opacidade nas amostras de biofilmes

| Biofilmes | Umidade | Solubilidade | Opacidade |
|----------------------------------|----------------|----------------|-------------|
| Amido | 13,50% ± 0,11% | 34,51% ± 0,49% | 3,70 ± 0,02 |
| Xilana | 62,67% ± 0,05% | 32,43% ± 0,90% | 6,56 ± 0,56 |
| Xilana acetilada | 12,05% ± 0,75% | 4,66% ± 0,22% | 6,24 ± 0,15 |
| Xilana acetilada + plastificante | 7,80% ± 0,80% | 8,50% ± 0,17% | 7,10 ± 0,11 |

Fonte: autora

6.5.2 Análise das Propriedades Mecânicas

Em relação à resistência mecânica dos bioplásticos, foi possível observar, a partir da tabela 5, que foi necessária uma tensão de 1,62 MPa para o rompimento do bioplástico de xilana in natura, maior do que a tensão de rompimento do bioplástico com xilana acetilada, de 1,00 MPa. Além disso, o bioplástico de xilana in natura apresentou deformação 53,77%, também maior em relação à deformação apresentada pelo biofilme com xilana acetilada, de 0,63%. Esses resultados mostraram que a acetilação foi responsável pela diminuição da resistência mecânica do biofilme, assim como de sua alongação. De acordo com Zhong et al. (2013), as ligações de hidrogênio aumentam a resistência mecânica do biofilme. Com a acetilação, houve uma redução das ligações de hidrogênio entre as moléculas de xilana, devido à substituição dos grupos hidroxila por grupos acetil, o que explica a diminuição da resistência mecânica dos biofilmes com xilana acetilada.

A adição de plastificante tornou o bioplástico com xilana acetilada mais resistente, se observarmos que a tensão de rompimento, de 2,06 MPa, e a deformação, de 1,09%, foram maiores em relação ao bioplástico de xilana acetilada sem plastificante. Este resultado era esperado, pois a adição de plastificante ao bioplástico melhora sua propriedade de tração (HONGYING et al, 2021).

Tabela 5 – análise das propriedades mecânicas dos bioplásticos

| Biofilme | Tensão (MPa) | Deformação (%) |
|----------------------------------|--------------|----------------|
| Amido | 19,51 ± 0,90 | 2,36 ± 0,57 |
| Xilana | 1,62 ± 0,10 | 53,77 ± 1,03 |
| Xilana acetilada | 1,00 ± 0,28 | 0,63 ± 0,11 |
| Xilana acetilada + plastificante | 2,06 ± 0,23 | 1,09 ± 0,07 |

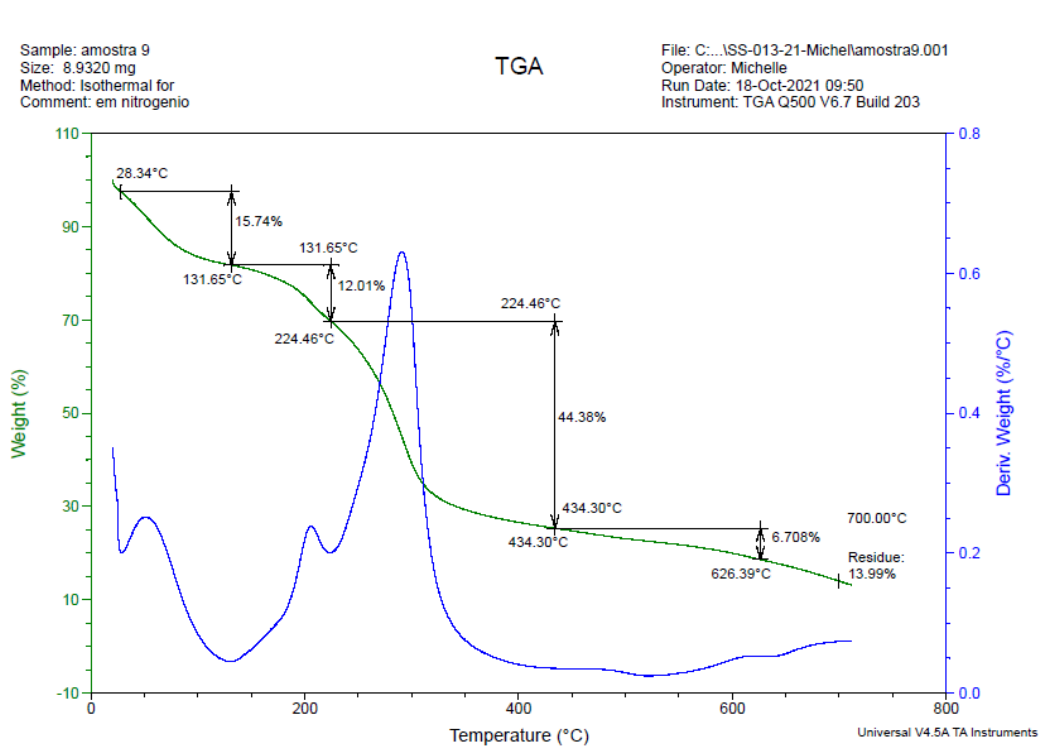
Fonte: autora

6.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos bioplásticos foi investigada pela análise termogravimétrica (TGA). Conforme mostrado na figura 9, o bioplástico com xilana acetilada obteve uma perda de massa inicial de 5,82% até 105,82° C, causada por desidratação (SCHEIRS et al., 2001), depois disso, permaneceu estável até cerca de 250° C. Em comparação, na figura 10, é possível observar que a perda de massa para o bioplástico com xilana in natura foi de 15,74% até 131,65°C, devido à evaporação da água, depois disso, ele apresentou uma perda de 12,01% até 224,46°C, não possuindo o mesmo período de estabilidade que o bioplástico com xilana acetilada, demonstrando a maior estabilidade térmica adquirida pela acetilação. Bertoti (2009) encontrou resultados semelhantes, nos quais a perda de peso para a fibra acetilada foi de 5% até 60°C, e para a fibra não modificada, 10% até 80°C.

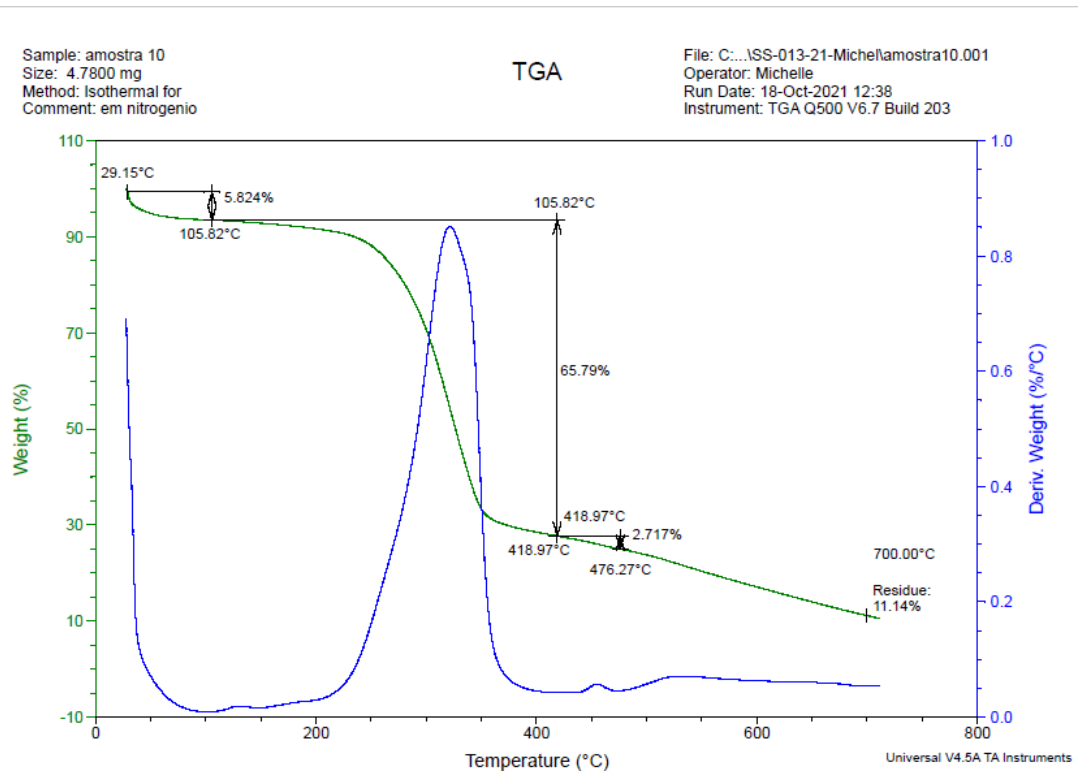
Um dos fatores que afetam as propriedades térmicas de um polímero é a sua composição, portanto a modificação química gera uma mudança em sua estabilidade térmica (FUNDADOR, 2012). A temperatura de decomposição do bioplástico com xilana in natura foi em torno de 300°C, enquanto do bioplástico com xilana acetilada foi em torno de 325°C, demonstrando uma maior estabilidade térmica adquirida, proporcionada pela diminuição dos números de grupos hidroxila remanescentes após a acetilação (ABURDO et al., 1999), que seriam oxidados durante o aquecimento (FUNDADOR, 2012).

Figura 9 – Análise Termográfica do bioplásticos com xilana in natura



Fonte: autora

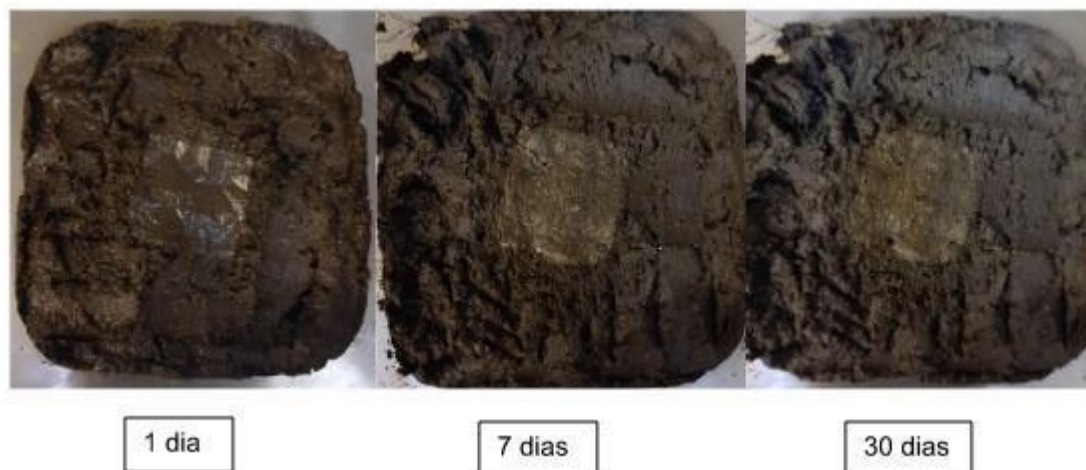
Figura 10 – Análise Termográfica do bioplástico com xilana acetilada



Fonte: autora

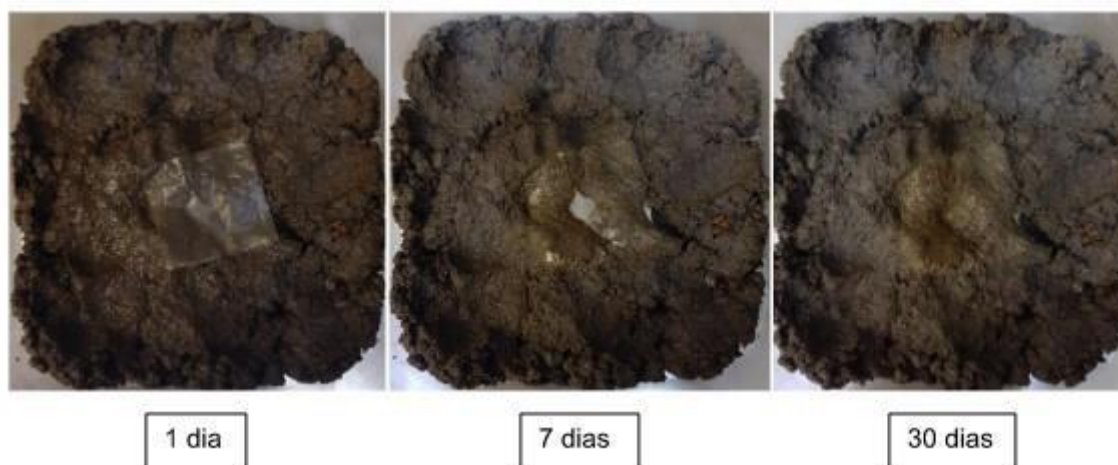
6.5.4 Biodegradabilidade

Figura 11 – Biodegradabilidade do biofilme composto por amido



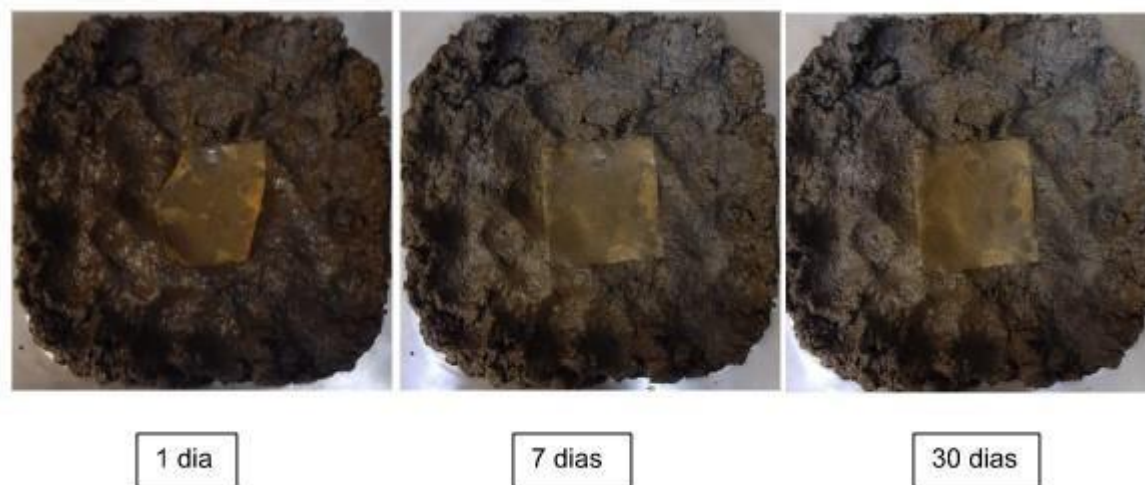
Fonte: autora

Figura 12 – Biodegradabilidade do biofilme composto por xilana in natura



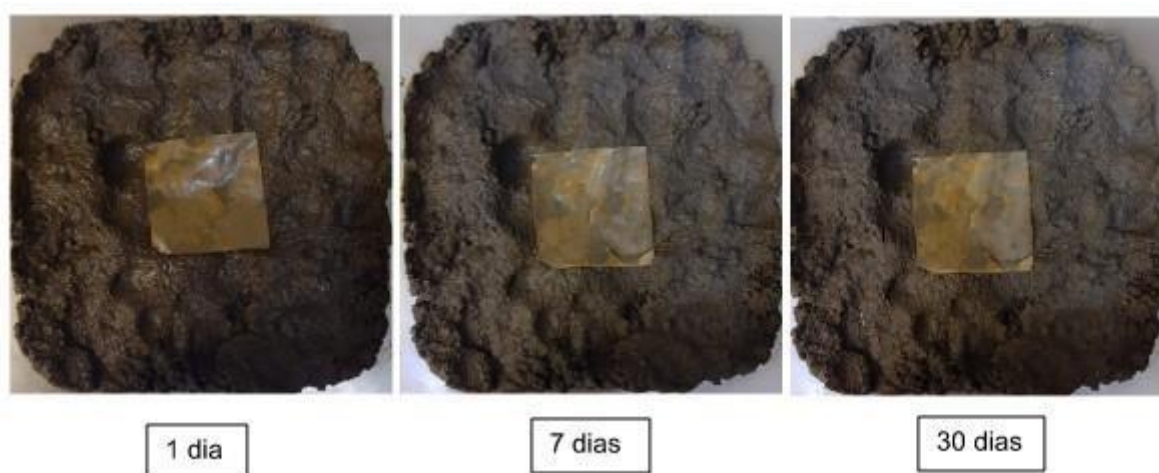
Fonte: autora

Figura 13 – Biodegradabilidade do biofilme composto por xilana acetilada



Fonte: autora

Figura 14 – Biodegradabilidade do biofilme composto por xilana acetilada com plastificante



Fonte: autora

A partir das imagens, é possível observar que os biofilmes de amido e xilana foram completamente biodegradados em 30 dias, enquanto os biofilmes com xilana acetilada ainda não apresentaram completa biodegradação após 90 dias. Segundo Bi et al. (2016), um alto grau de acetilação pode diminuir a biodegradabilidade microbiana das hemiceluloses, pois mais organismos são capazes de degradar hemicelulose não acetilada do que altamente acetilada. Ele sugere a hipótese de que as hemiceluloses acetiladas têm menor solubilidade, como mostrado

anteriormente neste trabalho, e que isso afeta indiretamente a biodegradabilidade por diminuir a acessibilidade das enzimas que degradam carboidratos ao substrato.

6.5.5 Permeabilidade a água

Os bioplásticos com xilana in natura apresentaram maior permeabilidade à água, com valor de 0,013 g.mm/d.m². kPa, em relação aos bioplásticos com xilana acetilada, com valor de 0,007 g.mm/d.m² kPa. Esse resultado era esperado, uma vez que a substituição dos grupos hidroxila pelos grupos acetil reduzem a afinidade dos bioplásticos com a água (KOCH et al., 2014). Yadollahi (2019), observou uma diminuição da WVP com o aumento do DS, devido à maior hidrofobicidade adquirida pelo material.

Tabela 6 – Permeabilidade à água

| Bioplástico | Amido | Xilana | Xilana acetilada | Xilana acetilada + plastificante |
|---------------------------------|--------|--------|------------------|----------------------------------|
| WVT (g/h m ²) | 74,074 | 81,481 | 44,444 | 22,222 |
| WVP (g mm/d m ² KPa) | 0,012 | 0,013 | 0,007 | 0,003 |
| Média da espessura (mm) | 0,052 | 0,054 | 0,091 | 0,071 |

Fonte: autora

7 CONCLUSÕES

Os resultados dos testes feitos neste projeto levam a conclusão de que a acetilação tornou a xilana menos solúvel e permeável em vapor de água. Além disso, por conta da sua característica hidrofóbica, o bioplástico formado a partir de xilana acetilada adquiriu maior estabilidade térmica e teve sua biodegradação desacelerada. Estas características trazem um grande potencial para sua utilização em embalagens, uma vez que a umidade do ambiente e do material a ser embalado não comprometeria a função do bioplástico. Em contrapartida, a acetilação da xilana reduziu a resistência mecânica do bioplástico. A adição do plastificante

tornou o bioplástico um pouco mais resistente em relação ao bioplástico apenas com xilana acetilada, porém o bioplástico com xilana in natura ainda se mostrou mais resistente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABURTO, J., ALRIC, I., TTHIEBAUD, S., BORRENDON, E., BIKIARIS, D., PRINOS, J., & PANAYIOTOU, C. (1999). Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty- acid esters of amylose and starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(6), 1440– 1451. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19991107)74:6<1440::aid-app17>3.0.co;2-v.

AKKUS, M., OZKAN, N., & BAKIR, U. (2018). Efficient Acetylation of Xylans by Exploiting the Potassium Acetate Formed During the Alkaline Extraction. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(8), 3397–3403. doi:10.1007/s10924-018-1221-8.

ALEKHINA, M., MIKKONEN, K. S., ALÉN, R., TENKANEN, M., & SIXTA, H. (2014). Carboxymethylation of alkali extracted xylan for preparation of bio-based packaging films. *Carbohydrate Polymers*, 100, 89–96. doi:10.1016/j.carbpol.2013.03.048.

ALVES, R. C.; MELATI, R. B.; CASAGRANDE, G. M.; CONTIERO, J.; PAGNOCCA, F. C.; BRIENZO, M. Sieving process selects sugarcane bagasse with lower recalcitrance to xylan solubilization. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, [s. l.], v. 96, n. 2, p. 327–334, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jctb.6541>>.

AYOUB A, VENDITTI RA, Pawlak JJ et al (2013) Development of an acetylation reaction of switchgrass hemicellulose in ionic liquid without catalyst. *Industrial Crops and Products* 44:306–314. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.036>.

Bertoti, A. R., Luporini, S., & Esperidião, M. C. A. (2009). Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers. *Carbohydrate Polymers*, 77(1), 20–24. doi:10.1016/j.carbpol.2008.11.036

Bi R, Berglund J, Vilaplana F, McKee LS, Henriksson G, The degree of acetylation affects the microbial degradability of mannans, *Polymer Degradation and Stability* (2016), doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.07.009.

Bocqué, M., Lapinte, V., Courault, V., Couve, J., Cassagnau, P., & Robin, J. J. (2018). Phosphonated lipids as primary plasticizers for PVC with improved flame retardancy. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(8), 1800062.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film. *LWT - Food Science and Technology*, [s. l.], v. 41, n. 9, p. 1633–1641, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2007.10.014>.

BRIENZO, M.; SIQUEIRA, A. F.; MILAGRES, A. M. F. Search for Optimum Conditions of Sugarcane Bagasse Hemicellulose Extraction. *Biochemical Engineering Journal*, v. 46, n. 2, p. 199–204, out. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2009.05.012>.

BRIENZO, M; CARVALHO, A. F. A.; FIGUEIREDO, F. C.; OLIVA NETO, P. Sugarcane bagasse hemicellulose properties, extraction technologies and xylooligosaccharides production. *Food Waste: Practices, Management and Challenges*, 1th ed, New York: Nova Science Publishers, p. 155 – 188, 2016.

BUCHANAN, C. M.; BUCHANAN, N. L.; DEBENHAM, J. S.; GATENHOLM, P.; JACOBSSON, M.; SHELTON, M. C.; WATTERSON, T. L.; WOOD, M. D. Preparation and characterization of arabinoxylan esters and arabinoxylan ester/cellulose ester polymer blends. *Carbohydrate Polymers*, [s. l.], v. 52, n. 4, p. 345–357, 2003. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0144-8617\(02\)00290-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0144-8617(02)00290-4).

Chen, J., Wang, Y., Huang, J., Li, K., & Nie, X. (2018). Synthesis of tung-oil-based triglycidyl ester plasticizer and its effects on poly (vinyl chloride) soft films. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(1), 642-651.

COELHO, T. Brasil é o 4o maior produtor de lixo plástico do mundo e recicla apenas 1%. *Globo.com*, 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/natureza/noticia/2019/03/04/brasil-e-o-4o-maior-produtor-de-lixo-plastico-do-mundo-e-recicla-apenas-1.ghtml>> Acesso em: 16 de jun. 2020.

Da Silva Braga, R., & Poletto, M. (2020). Preparation and Characterization of Hemicellulose Films from Sugarcane Bagasse. *Materials*, 13(4), 941. doi:10.3390/ma13040941.

EBRINGEROVÁ, A.; HEINZE, T. Xylan and Xylan Derivatives - Biopolymers with Valuable Properties, 1. Naturally Occurring Xylans Structures, Isolation Procedures and Properties.

Macromolecular Rapid Communications, v. 21, n. 9, p. 542–556, 1 jun. 2000. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3927\(20000601\)21:9<542::AID-MARC542>3.0.CO;2-7](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3927(20000601)21:9<542::AID-MARC542>3.0.CO;2-7).

EGUÉS I, STEPAN AM, ECEIZA A et al (2014) Corn cob arabinoxylan for new materials. Carbohydrate Polymers, 102, 12–20. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.11.011.

FAKHOURI, F. M.; FONTES, L. C. B.; GONÇALVES, P. V. M.; MILANEZ, C. R.; STEEL, C. J.; COLLARES-QUEIROZ, F. P. Filmes E Coberturas Comestíveis Compostas À Base de Amidos Nativos E Gelatina Na Conservação E Aceitação Sensorial de Uvas Crimson. Ciência E Tecnologia de Alimentos, v. 27, n. 2, p. 369–375, jun. 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0101-20612007000200027>.

FANG JM, SUN R, FOWLER P. et al (1999) Esterification of wheat straw hemicelluloses in the N,N-dimethylformamide/lithium chloride homogeneous system. J Appl Polym Sci 74:2301–2311. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19991128\)74:9<2301::aid-app20>3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19991128)74:9<2301::aid-app20>3.0.co;2-7).

FANG, J.; SUN, R.; TOMKINSON, J.; FOWLER, P. Acetylation of wheat straw hemicellulose B in a new non-aqueous swelling system. Carbohydrate Polymers, [s. l.], v. 41, n. 4, p. 379–387, 2000. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0144-8617\(99\)00102-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0144-8617(99)00102-2).

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. da; SILVA, F. de C. da. Potencialidades E Oportunidades Na Química Da Sacarose E Outros Açúcares. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 623–638, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000300007>.

FUNDADOR, N. G. V., ENOMOTO-ROGERS, Y., TAKEMURA, A., & IWATA, T. (2012). Syntheses and characterization of xylan esters. Polymer, 53(18), 3885–3893. Doi: 10.1016/j.polymer.2012.06.038.

GIBSON, L. J. The Hierarchical Structure and Mechanics of Plant Materials. Journal of The Royal Society Interface, v. 9, n. 76, p. 2749–2766, 8 ago. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1098/rsif.2012.034>.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.-L. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. Journal of Food Science, v. 58, n. 1, p. 206–211, jan. 1993. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb03246.x>.

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, v. 83, n. 4, p. 521–530, dez. 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.04.008>.

GRÖNDAHL, M.; TELEMAN, A.; GATENHOLM, P. Effect of Acetylation on the Material Properties of Glucuronoxylan from Aspen Wood. Carbohydrate Polymers, v. 52, n. 4, p. 359–366, jun. 2003. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0144-8617\(03\)00014-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0144-8617(03)00014-6).

Hansen, N. M. L., & Plackett, D. (2008). Sustainable Films and Coatings from Hemicelluloses: A Review. Biomacromolecules, 9(6), 1493–1505. doi:10.1021/bm800053z.

Hansen, N. M. L., Blomfeldt, T. O. J., Hedenqvist, M. S., & Plackett, D. V. (2012). Properties of plasticized composite films prepared from nanofibrillated cellulose and birch wood xylan. Cellulose, 19(6), 2015–2031. doi:10.1007/s10570-012-9764-7.

HETTRICH, K., FISCHER, S., SCHRODER, N., ENGELHARDT, J., DRECHSLER, U., & LOTH, F. (2006). Derivatization and Characterization of Xylan from Oat Spelts. Macromolecular Symposia, 232(1), 37–48. doi:10.1002/masy.200551405.

HOOGWYJK, M., FAAJI, A., VAN DEN BROEK, R., BERNDES, G., GIELEN, D., & TURKENBURG, W. (2003). Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy. Biomass and Bioenergy, 25(2), 119–133. doi:10.1016/s0961-9534(02)00191-5.

KAYSERILIOGLU, B. Use of Xylan, an Agricultural By-Product, in Wheat Gluten Based Biodegradable Films: Mechanical, Solubility and Water Vapor Transfer Rate Properties. Bioresource Technology, v. 87, n. 3, p. 239–246, maio 2003. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(02\)00258-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(02)00258-4).

KAZA, S.; YAO, L. C.; BHADA-TATA, P.; VAN WOERDEN, F. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. Urban Development Series; World Bank: Washington, DC, USA, 2018; License: Creative Commons Attribution CC BY 3.0 IGO.

Koch, K., Johansson, D., Johansson, K., & Svegmarm, K. (2014). Material Properties and Molecular Aspects of Highly Acetylated Starch-Based Films. Journal of Renewable Materials, 2(2), 134–144. doi:10.7569/jrm.2014.634110.

LUCENA, C. A. A. Produção de filmes biodegradáveis à base de xilana de sabugo de milho. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Biológicas) – Universidade Estadual da Paraíba. João Pessoa (PB), 2011.

MALI, S., SAKANAKA, L., YAMASHITA, F., & GROSSMANN, M. V. E. Water Sorption and Mechanical Properties of Cassava Starch Films and Their Relation to Plasticizing Effect. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, n. 3, p. 283–289, maio 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.01.003>.

MANSINI, L. Extração de xilana de polpa kraft branqueada de Eucalipto. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo). São Carlos, p.107. 2017.

MARABEZI, K. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. doi:10.11606/D.75.2009.tde-07102009- 100309.

MATTEI, D.; GUIMARÃES, L. F.; FERREIRA, F. B. P.; SANTOS, S. R. S. R. dos; MARTIN, A. A.; GAZIM, Z. C.; DRAGUNSKI, D. C. Análises das propriedades físicas e antimicrobianas de filmes a base de amido contendo óleo essencial de *Tetradenia riparia* (Hochst.) Codd e *Rosmarinus officinalis* L. - LAMIACEAE. *Arq. Ciênc. Vet. Zool. UNIPAR, Umuarama*, v. 16, n. 2, p. 129-136, jul./dez. 2013.

MUGWAGWA LINDLEEN R, CHIMPHANGO AFA (2020) Enhancing the functional properties of acetylated hemicellulose films for active food packaging using acetylated nanocellulose reinforcement and polycaprolactone coating. *Food Packaging and Shelf Life* 24:100481. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100481>.

PARENTE, R. A. Elementos estruturais de plástico reciclado Universidade de Sao Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA), [s.d.]. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.11606/D.18.2006.tde-19072006-095941>.

PAWAR, P. M.A., KOUTANIEMI, S., TENKANEN, M., & MELLEROWICZ, E. J. Acetylation of woody lignocellulose: significance and regulation. *Frontiers in Plant Science*, v. 4, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3389/fpls.2013.00118>.

RABELLO, M. S. Aditivação de Polímeros. Artliber Editora/ABPol, São Paulo, 2000.

RAGAUSKAS, A. J. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. *Science*, [s. l.], v. 311, n. 5760, p. 484–489, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1114736>.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli-beta-(Hidroxibutirato), Poli-beta-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-épsilon-(caprolactona) em Solo Compostado. *Polímeros*, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 311– 317, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282002000400015>>.

SAHA, B. C. (2003). Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30(5), 279–291. doi:10.1007/s10295-003-0049-x.

SANTOS, F. A., QUEIRÓZ, J. H. DE, COLODETTE, J. L., FERNANDES, S. A., GUIMARÃES, V. M., REZENDE, S. T. Potencial Da Palha de Cana-de-Açúcar Para Produção de Etanol. *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000500025>.

SANTOS, Pricila Veiga dos. Elaboração, aditivação e caracterização de biofilmes a base de fecula de mandioca. 2004. 252p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/256041>.

Scheirs, J., Camino, G., & Tumiatti, W. (2001). Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. *European Polymer Journal*, 37(5), 933– 942. doi:10.1016/s0014-3057(00)00211-1.

SCHMATZ, A. A., SALAZAR-BRYAM, A. M., CONTIERO, J., SANT'ANNA, C., & BRIENZO, M. (2020). Pseudo-Lignin Content Decreased with Hemicellulose and Lignin Removal, Improving Cellulose Accessibility, and Enzymatic Digestibility. *BioEnergy Research*. doi:10.1007/s12155-020-10187-8.

SILVA, E. M. Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química. Porto Alegre, 2011.

ŠIMKOVIC, I., TRACZ, A., KELNAR, I., UHLIARIKOVÁ, I., MENDICHI, R. Quaternized and Sulfated Xylan Derivative Films. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, p. 356–364, Jan. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.075>>.

STEPAN, A. M.; HÖIJE, A.; SCHOLS, H. A.; DE WAARD, P.; GATENHOLM, P. Arabinose Content of Arabinoxylans Contributes to Flexibility of Acetylated Arabinoxylan

Films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 125, n. 3, p. 2348–2355, 22 jan. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/app.36458>.

STEPAN, A. M.; KING, A. W. T.; KAKKO, T.; TORIZ, G.; KILPELÄINEN, I.; GATENHOLM, P. Fast and highly efficient acetylation of xylans in ionic liquid systems. *Cellulose*, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 2813–2824, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-013-0028-y>.

STEPAN, A. M.; KING, A. W. T.; KAKKO, T.; TORIZ, G.; KILPELÄINEN, I.; GATENHOLM, P. Fast and highly efficient acetylation of xylans in ionic liquid systems. *Cellulose*, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 2813–2824, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10570-013-0028-y>>.

Song, F., Xia, H., Jia, P., Zhang, M., Hu, L., & Zhou, Y. (2018). The effects of epoxidized acrylated castor oil (EACO) on soft poly (vinyl chloride) films as a main plasticizer. *Polish Journal of Chemical Technology*, 20(4).

SUN B., CHAI Y., & LIU J. (2019). Acetylation Of Plantation Softwood Without Catalysts Or Solvents, 64 (5): 2019 799-810.

SUN, R.; FANGA, J. M.; TOMKINSON, J.; HILL, C. A. S. Esterification of Hemicelluloses from Poplar Chips in Homogenous Solution of N, N- Dimethylformamide/Lithium Chloride. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 287–306, 1999. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/02773819909349613>.

TETENS, O. Über einige meteorologische Begriffe. *Zeitschrift Geophysic*, Würzburg, v.6, 297-309, 1930.

THARANATHAN, R. Biodegradable Films and Composite Coatings: Past, Present and Future. *Trends in Food Science & Technology*, v. 14, n. 3, p. 71–78, mar. 2003. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0924-2244\(02\)00280-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0924-2244(02)00280-7).

TOMBS, M.; HARDING, S. *An Introduction to Polysaccharide Biotechnology*; Taylor & Francis Ltd., London, 1997.

WWF, 2019. Brasil é o 4o país do mundo que mais gera lixo plástico. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>. Acesso em: 25 Fev. 2021.

XU, Y. X.; KIM, K. M.; HANNA, M. A.; NAG, D. Chitosan–starch Composite Film: Preparation and Characterization. *Industrial Crops and Products*, v. 21, n. 2, p. 185–192, mar. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.03.002>.

Yadollahi, R., Dehghani Firouzabadi, M., Mahdavi, H., Saraeyan, A., Resalati, H., Mikkonen, K. S., & Sixta, H. (2019). How properties of cellulose acetate films are affected by conditions of iodine-catalyzed acetylation and type of pulp. *Cellulose*, 26(10), 6119– 6132. doi:10.1007/s10570-019-02510-0.

YANG, T., THYBRING, E. E., FREDRIKSSON, M., MA, E., CAO, J., DIGAITIS, R., & THYGESEN, L. G. (2020). Effects of Changes in Biopolymer Composition on Moisture in Acetylated Wood. *Forests*, 11(7), 719. doi:10.3390/f11070719.

YOUNG, A. H. Fractionation of Starch. *Starch: Chemistry and Technology*. [S.l.]: Elsevier, 1984. p. 249–283. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-746270-7.50014-8>.

Zhong, L.-X., Peng, X.-W., Yang, D., Cao, X.-F., & Sun, R.-C. (2013). Long-Chain Anhydride Modification: A New Strategy for Preparing Xylan Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(3), 655–661. doi:10.1021/jf304818f.

ZHU, R.; LIU, X.; LI, L.; WANG, Q.; ZHAO, Q.; LIU, S.; FENG, W.; XU, F.; ZHANG, X. Valorization of industrial xylan-rich hemicelluloses into water-soluble derivatives by in- situ acetylation in EmimAc ionic liquid. *International Journal of Biological Macromolecules*, [s. l.], v. 163, p. 457–463, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.289>.