

EFEITO DO TEOR DE GLICEROL NO TRANSPORTE DE VAPOR D'ÁGUA ATRAVÉS DE FILMES DE TRIACETATO DE CELULOSE PRODUZIDOS A PARTIR DO APROVEITAMENTO DA PALHA DE MILHO (*ZEAMAYS L.*)

Erlon Alves Ribeiro^{a,b,*}, Guimes Rodrigues Filho^a, Rosana Maria Nascimento de Assunção^{a,c}, Marcos Vinícius Ferreira^{a,c}, Betina Royer^d, Felipe Viegas dos Reis^a, Daniel Alves Cerqueira^e e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz^a

^aInstituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902 Uberlândia – MG, Brasil

^bInstituto Federal Goiano, Campus Morrinhos, 75650-000 Morrinhos – GO, Brasil

^cInstituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, 38302-000 Ituiutaba – MG, Brasil

^dUniversidade Federal do Triângulo Mineiro, Campus Universitário de Iturama, 38280-000 Iturama – MG, Brasil

^eInstituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 38064-200, Uberaba – MG, Brasil

Recebido em 26/05/2020; aceito em 09/10/2020; publicado na web em 29/10/2020

EFFECT OF GLYCEROL CONTENT ON WATER VAPOR TRANSPORT THROUGH CELLULOSE TRIACETATE FILMS PRODUCED FROM THE USE OF CORN (*Zea mays L.*) STRAW. Glycerol is a plasticizer widely used due to its good plasticization efficiency, great availability, biocompatibility and low exudation. It is a renewable raw material that, when introduced in biodegradable films, promotes significant changes in its properties and, thus, guarantees a wide spectrum of application. In this work, corn straw was used to produce cellulose triacetate films from mixtures with glycerol (10%, 20% and 30%). The films were characterized by X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, Thermogravimetric Analysis, Water Vapor Transport Rate and Water Vapor Permeation. The cellulose triacetate films produced with 20% glycerol have high barrier properties, when compared to films with concentrations 0, 10 and 30%.

Keywords: cellulose triacetate; corn straw; water transport.

INTRODUÇÃO

Diante de um mundo globalizado e agravado pelo cenário que se apontou com a pandemia da COVID-19 fica cada vez mais evidente a necessidade de se envidar esforços para o cumprimento dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS), lançados pela ONU em 2015 e com marco de cumprimento até 2030. Nesse sentido, o reaproveitamento de resíduos agroindustriais e urbanos, para o desenvolvimento de polímeros verdes e materiais biodegradáveis, devem permear as pesquisas na área da Química para atender em particular as metas 11.6 (até 2030, reduzir o impacto ambiental negativo per capita das cidades, inclusive prestando especial atenção à qualidade do ar, gestão de resíduos municipais e outros); e 12.5 (até 2030, reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso).¹

Desse modo, o aproveitamento da palha de milho é uma alternativa para se buscar atingir os ODS já que a safra de milho está com previsão de aproximadamente 101 milhões de toneladas para 2019/2020² e segundo Ribeiro,³ a palha de milho representa cerca de 10% do peso da espiga seca, o que permite uma estimativa do grande volume gerado deste resíduo, que é de aproximadamente 10 milhões de toneladas. Nesse sentido, a palha de milho pode ser reaproveitada para a produção de acetato de celulose.⁴

O acetato de celulose encontra uma série de aplicações como na produção de membranas para osmose reversa,⁵ separação de gases no refino do petróleo,⁶ liberação controlada de drogas,⁷ etc. O glicerol é um plastificante amplamente utilizado devido à sua boa eficiência de plastificação, grande disponibilidade, biocompatibilidade e baixa exsudação.^{8,9} Seu uso tende a alterar desejavelmente a resistência à tração e as propriedades de alongamento, bem como diminuir a barreira de umidade dos materiais.¹⁰ É uma matéria prima renovável

que, ao ser introduzido em filmes biodegradáveis promove alterações significativas de suas propriedades e, assim, garante uma ampla faixa de aplicação. Sem a ação deste plastificante o filme tem uma estrutura rígida e quebradiça, o que se torna inviável a sua produção.¹¹ Desde 1959, é reconhecido como substância atóxica, permitido como aditivo em alimentos, e também considerado como substância “GRAS” (*Generally Regraded as Safe*) pelo *Food and Drug Administration* dos Estados Unidos.¹² No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução de n. 386, 5 de agosto 1999.¹³

Da literatura, destacamos três trabalhos recentes¹⁴⁻¹⁶ que dizem respeito ao uso do glicerol na formulação de filmes e sua influência nas propriedades de barreira, com o aumento dos valores de transporte de vapor d'água dos filmes de acetato de celulose, já que essa propriedade é um dos requisitos essenciais, por exemplo, para a utilização do material como embalagem para alimentos.

A pesquisa na literatura demonstrou que não foi encontrado nenhum trabalho que utilizou o acetato de celulose obtido a partir de fonte renovável e nem tampouco o uso do material triacetilado como matéria prima para a produção de filmes com a incorporação de glicerol. Assim, o presente trabalho teve como objetivos o aproveitamento da palha de milho para a produção de filmes de triacetato de celulose com a adição de glicerol nas porcentagens de 10%, 20% e 30% e o estudo das propriedades de transporte de vapor de água através dos filmes.

PARTE EXPERIMENTAL

Extração da celulose da palha de milho

Para a extração da celulose da palha de milho foi utilizada a metodologia desenvolvida por Meireles,¹⁷ em que a palha de milho (50 g) foi moída e colocada em refluxo, à temperatura de 70 °C, com

*e-mail: erlon.ribeiro@ifgoiano.edu.br

uma mistura de etanol/ácido nítrico (80/20 v/v). Essa mistura foi substituída de hora em hora e o material filtrado e lavado com água destilada até a retirada do excesso de reagentes. Esse procedimento foi repetido por um período de 3 horas. Posteriormente, o material foi imerso em uma solução de NaOH (1,0 mol L⁻¹) por 24 horas, lavado com água destilada e neutralizado com uma solução 10% (v/v) de ácido acético. Foi feita a lavagem do material até que ele atingisse pH neutro. Após a deslignificação, o material foi seco à temperatura ambiente.

Acetilação da celulose da palha de milho

O triacetato de celulose foi produzido por reação homogênea de acordo com a metodologia descrita por Cerqueira *et al.*,¹⁸ cujo procedimento é detalhado a seguir:

Uma mistura composta por 1 g de palha purificada e 25 mL de ácido acético foi agitada durante 30 minutos. Então, uma solução composta por 0,08 mL H₂SO₄ e 9 mL de ácido acético foi adicionada ao sistema, o qual foi agitado durante 25 minutos a temperatura ambiente. A mistura foi filtrada e 32 mL de anidrido acético foram adicionados ao filtrado. Essa solução foi recolocada no recipiente contendo bagaço e agitada durante 30 minutos. Após esse período, a mistura ficou em repouso por 14 horas a 28 °C. A mistura foi filtrada para remoção das partículas não dissolvidas. Água foi adicionada ao filtrado para interromper a reação e precipitar o triacetato de celulose (TAC), o qual foi lavado com água destilada para remoção do ácido acético. O material foi neutralizado com uma solução de 10% (m/v) de carbonato de sódio e então seco à temperatura ambiente.

Grau de substituição (GS)

Para calcular o grau de substituição foi utilizado o procedimento descrito por Rodrigues Filho *et al.*¹⁹ através de uma reação de saponificação. Para tanto, adicionaram-se 10,0 mL de NaOH (0,25 mol L⁻¹) e 10,0 mL de etanol a 0,100 g de acetato de celulose e deixou-se a mistura em repouso para que ocorresse a reação de saponificação. Após 24 horas, adicionaram-se 20,0 mL de ácido clorídrico (0,25 mol L⁻¹) e deixou-se em repouso por mais 30 minutos. Em seguida a solução foi titulada com NaOH, previamente padronizado com biftalato de potássio utilizando fenolftaleína como indicador. O grau de acetilação (%GA) foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$\%GA = \frac{[(vbi + vbt)\mu b - (va \mu a)] M 100}{mac} \quad (1)$$

em que: %GA é a porcentagem de grupos acetila; vbi é o volume de hidróxido de sódio adicionado no início do processo; vbt é o volume de hidróxido de sódio obtido na titulação; μb é a molaridade do hidróxido de sódio; va é o volume de ácido clorídrico adicionado; μa é a molaridade do ácido clorídrico; M é a massa molar dos grupos acetila; mac é a massa de acetato utilizada.

A partir do resultado obtido pela Equação 1 o GS pode ser calculado com o auxílio da Equação 2, de acordo com Cerqueira *et al.*²⁰

$$GS = \frac{162 \%GA}{M 100 - 42 \%GA} \quad (2)$$

onde: 162 é a massa molar de uma unidade glicosídica; 100 a porcentagem total do acetato; 42 é a massa molar do grupo acetila, descontando a massa molar de um átomo de hidrogênio.

Produção dos filmes de triacetato de celulose (TAC)

Os filmes de TAC foram produzidos por “casting”, segundo a metodologia descrita por Meireles *et al.*¹⁷ Dissolveu-se o TAC utilizando diclorometano como solvente, em agitação constante por 22 horas. Para o filme puro (sem adição de plastificante), foram solubilizados 1 g de TAC em 15 mL de diclorometano. Para os filmes com a adição do plastificante, foram avaliadas as proporções de 10, 20 e 30% m/m calculados a partir da massa do TAC, mantendo os 15 mL do solvente. Após 22 horas de agitação, as soluções foram espalhadas em placas de vidro e a evaporação do solvente foi feita a temperatura ambiente. Após a obtenção dos filmes, estes foram armazenados para análises posteriores.

Análises Termogravimétricas

As Análises Termogravimétricas foram realizadas em um Analisador Térmico, modelo Discovery TGA55, da TA Instruments. Em cada ensaio, cerca de 6 mg dos filmes foram aquecidos em porta amostra de platina de 25 até 600 °C, na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio em fluxo de 60 cm³ min⁻¹. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – LEMUP.

Taxa de transmissão de vapor de água (TTVA) e Permeação ao vapor de água (PVA)

Para fazer o ensaio de TTVA utilizou-se a metodologia do copo de Payne ASTM – E96/E96M-16,²¹ Komatsu *et al.*²² e Carvalho,²³ em duplicatas para as amostras de filmes de TAC com diferentes concentrações de glicerol, em temperatura controlada de 24±1 °C e umidade de 61±10%, em que a área de permeação dos copos era de 7,543 cm², à exceção do copo com o filme com 10% de glicerol cuja área foi 7,605 cm².

Em cada um dos copos de Payne adicionaram-se 10 mL de água e os filmes, cortados em forma de disco, foram colocados no interior dos copos com o auxílio de uma pinça, na seguinte ordem: foi colocado o anel de borracha sob o filme previamente adicionado, um anel de metal e por fim o outro anel de borracha, e tampando-os. Todo o conjunto contendo água, os copos e os filmes foram pesados e colocados em um dessecador contendo pentóxido de fósforo (P₂O₅), agente dessecante que proporciona um ambiente com umidade relativa controlada. A perda de massa do sistema foi acompanhada a cada hora, sendo feitas 12 medidas. Após as primeiras 12 horas, as medidas foram feitas com intervalo de 6 em 6 horas, por um período de 10 dias. As pesagens foram realizadas em uma temperatura média de 24 °C. Para a determinação da TTVA primeiramente calculou-se o coeficiente angular da curva ($\Delta m/\Delta t$) no gráfico que expressa a variação de massa (g) em função do tempo (h). A TTVA foi determinada de acordo com a Equação 3, utilizando a área de permeação (A).²⁴

$$TTVA = \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{1}{A} \quad (3)$$

em que: $\Delta m/\Delta t$ - é o coeficiente angular da reta; A = área de permeação expressa em m²; TTVA - é expresso em g s⁻¹ cm⁻².

A Permeabilidade ao Vapor D'Água (PVA) foi determinada de acordo com a Equação 4.

$$PVA = (TTVA L) / \Delta p \quad (4)$$

em que: PVA – Permeabilidade; L – Espessura dos filmes; Δp – Pressão do Vapor d'Água à temperatura ambiente = 24 mmHg.

As médias obtidas nos ensaios de TTVA e PVA foram comparadas pelo teste Tukey a 5% de significância.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

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

Difração de Raio-X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro *Bruker D8 Discover*. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com ânodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para $K\alpha_1$ operando em 40 kV e 40 mA, configuração *BraggBrentano* θ - 2θ , detector unidimensional *Lynxeye*[®], intervalo de 2θ de 4° a 50° , com passo de $0,01^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida. As análises foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da Universidade Federal de Goiás.

Os difratogramas foram separados em um halo representando a contribuição da região amorfa e picos representando as regiões cristalinas do polímero. As deconvoluções foram realizadas através do ajuste não linear utilizando a função Pseudo-Voigt. Nos resultados de TTVA e PVA utilizou-se o teste Tukey em nível de 5% de significância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aparência dos filmes

Visualmente percebeu-se que os filmes nos quais foi adicionado o glicerol tornaram-se opacos, enquanto que o filme sem o plastificante ficou com aspecto transparente. A opacidade é desejada para produtos em que a luz seja fator de deterioração, pois em filme opaco não ocorre transmissão de luz.²⁵

Grau de substituição (GS)

Os resultados obtidos de % GA e GS são de $42,8 \pm 0,9$ e $2,77 \pm 0,09$, respectivamente. Tais resultados caracterizam o material como sendo um triacetato de celulose.²⁶

Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 1 apresenta os difratogramas de Raios-X para as diferentes amostras.

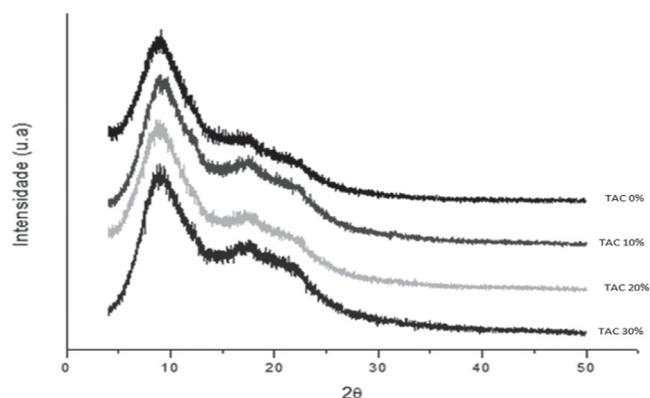


Figura 1. DRX de filmes de triacetato de celulose com 0%; 10%; 20% e 30% de glicerol

Pode-se notar que todas as amostras apresentam basicamente o mesmo padrão de difração correspondendo a materiais com baixa cristalinidade. Destacando-se como principais sinais o Halo *Low Van der Waals*, que corresponde a um paralelismo das cadeias do triacetato de celulose, com máximo localizado em aproximadamente $2\theta = 8^\circ$, o Halo de Van der Waals, halo amorfo, com máximo localizado em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$ e o pico cristalino localizado em aproximadamente $2\theta = 17^\circ$. Para interpretar melhor os resultados foram feitas deconvoluções utilizando-se funções PseudoVoigt. A Figura 2 mostra uma deconvolução típica para o filme de triacetato de celulose com 20% de glicerol.

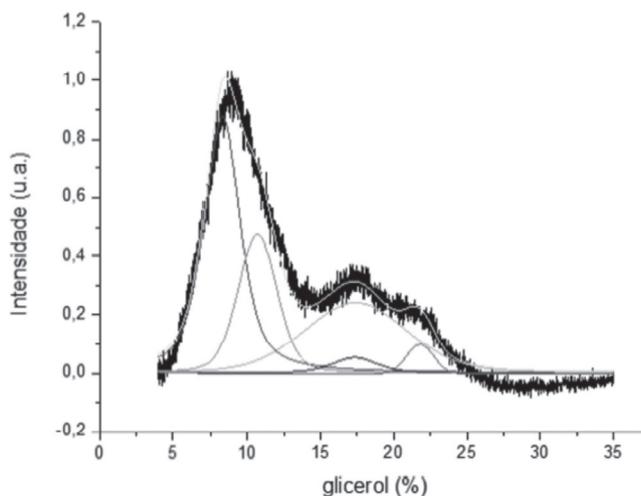


Figura 2. Deconvolução típica para o filme de triacetato de celulose com 20% de glicerol

A Figura 3 apresenta a mudança da largura à meia altura (LH1/2) para o pico localizado em $2\theta = 17^\circ$ no DRX em função da porcentagem de glicerol, após a deconvolução.

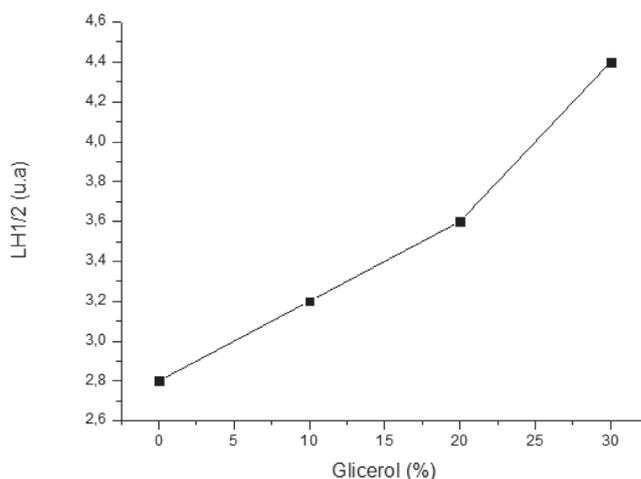


Figura 3. Largura à meia altura para o pico em $2\theta = 17^\circ$

O comportamento observado na Figura 3 pode estar relacionado a uma redução da cristalinidade ou à diminuição no tamanho dos cristalitos ou à uma redução da perfeição dos cristalitos.¹⁸ De acordo com Puleo e Paul,²⁷ quando os grupos hidroxilas da celulose são trocados por grupos volumosos como o acetato ocorre uma diminuição no número de ligações de hidrogênio intermoleculares o que provoca a abertura da estrutura da cadeia polimérica. É nesses espaços vazios que as moléculas de glicerol irão se alojar interagindo preferencialmente com as poucas hidroxilas livres da matriz. A

entrada do glicerol nesses espaços vazios possivelmente alarga ainda mais os mesmos conferindo um padrão mais amorfo para o polímero.

Por outro lado o glicerol não interage com os grupos acetatos, já que o arranjo desses grupos é o responsável pelo surgimento do Halo *Low Van der Waals*, localizado em $2\theta = 8^\circ$, e esse arranjo basicamente não sofre alterações significativas, com o aumento da concentração de glicerol, de acordo com a sua localização e o seu formato nos difratogramas de Raios-X, como mostrou a Figura 1.

A Figura 3 mostra ainda que existe uma mudança morfológica a partir do teor de 20% de glicerol. Tais alterações morfológicas serão discutidas na seção de MEV.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4 apresenta os resultados de MEV das amostras utilizadas 0% glicerol (a, b, c); 10% glicerol (d, e, f); 20% glicerol (g, h, i) e 30% glicerol (j, k, l). De um modo geral, as morfologias dos filmes são semelhantes àquelas obtidas por Melo *et al.*¹⁶ e por Moreira Gonçalves *et al.*,^{14,15} ainda que tais autores citados não utilizaram o triacetato de celulose. No entanto, nota-se no nosso caso a presença de poros já nos filmes produzidos sem a adição de glicerol.

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

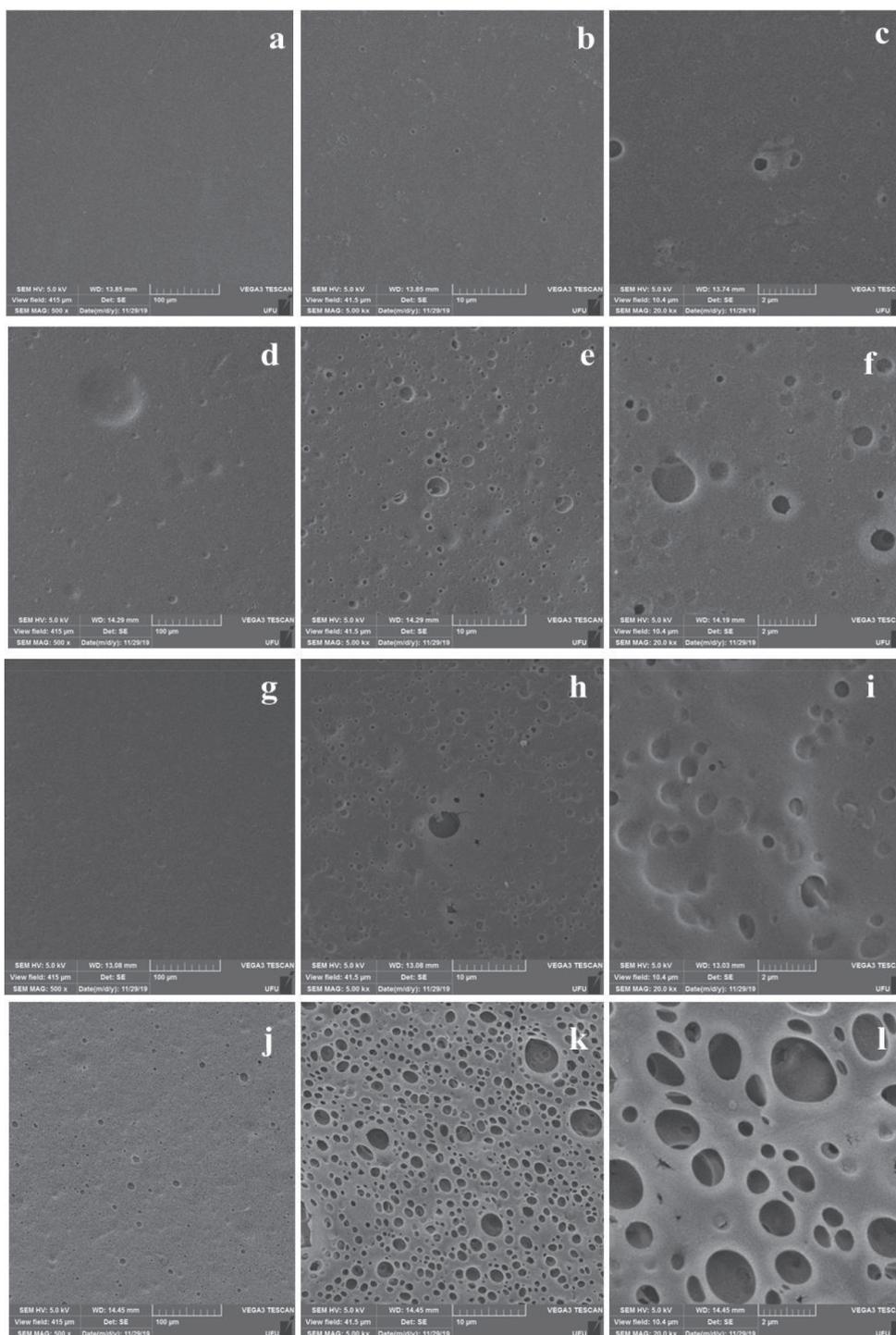


Figura 4. Imagens por MEV da superfície (500 x), superfície (5,00 kx), superfície (20kx) respectivamente das membranas TAC 0%, (a, b, c); TAC 10% (d, e, f); TAC 20% (g, h, i); TAC 30% (j, k, l)

filmes com 10% de glicerol apresentam-se fundamentalmente homogêneos com a presença de nódulos que podem ser de glicerol (d – 10% glicerol – 500 x). Com o aumento da magnitude (e – 10% glicerol – 5,00 Kx; e f – 10% glicerol – 20 Kx) além dos nódulos observam-se um aumento na quantidade de poros. Os filmes com 20% de glicerol apresentam aglomerados de nódulos (agregados) e alguns poros. Tais agregados podem ser os responsáveis pela mudança morfológica apresentada na Figura 3. A existência dessa mudança morfológica é reforçada pelo fato de que os filmes com 30% de glicerol apresentam-se fundamentalmente com uma superfície porosa com uma distribuição não uniforme de tamanhos, conforme mostrou a Figura 4.

Análises Termogravimétricas

A Figura 5 mostra as curvas de TGA (A) e DTG (B) para os filmes de TAC com ou sem adição de glicerol.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de Temperatura Inicial Extrapolada ao Evento Térmico (T_{onset}) e a Temperatura Final Extrapolada do Evento Térmico (T_{endset}).

A partir dos resultados obtidos na Figura 5 e apresentados na Tabela 1, nota-se que a adição do glicerol não conferiu mudanças significativas nas T_{onset} e T_{endset} do evento principal associado à decomposição das cadeias celulósicas do TAC, ou seja, não afetou a estabilidade térmica do polímero. Essa hipótese é reafirmada pelos valores de $T_{\text{máx}}$ (temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa) que também se mantém com valores próximos para todos os filmes produzidos.

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

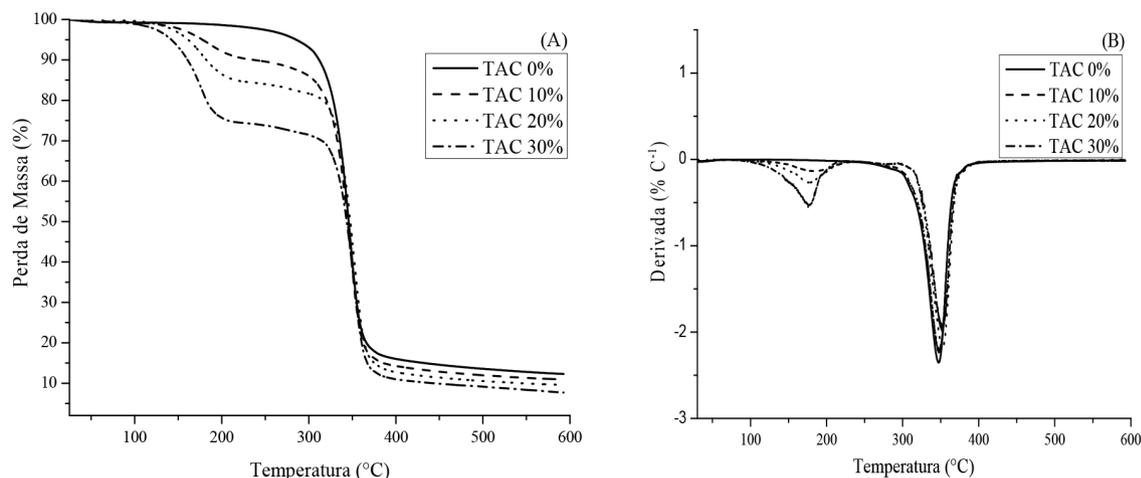


Figura 5. Curvas TGA (A) e DTG (B) para os filmes de TAC com e sem adição de glicerol. Taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de N₂ a 60 cm³ min⁻¹

Tabela 1. Temperatura Tonset e Tendset (°C), suas respectivas percentagens de perdas de massa (PM%) e temperaturas de degradação na taxa máxima de perda de massa (Tmáx °C) associadas aos principais eventos térmicos apresentados nas curvas TGA/DTG para os filmes de TAC com e sem adição de glicerol

Amostras	T_{onset} (°C)	PM-I* (%)	T_{endset} (°C)	PM-II** (%)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	m_{residual} (%)
TAC 0%	325,92	86,95	359,4	0,00	347,24	12,29
TAC 10%	327,87	79,07	360,0	9,51	347,05	10,90
TAC 20%	334,05	70,52	364,1	15,45	351,82	9,60
TAC 30%	333,80	64,22	364,4	24,99	351,46	7,68

* PM-I relaciona-se ao evento de decomposição térmica principal; * PM-II relaciona-se ao primeiro evento de perda de massa.

Taxa de transporte de vapor d'água (TTVA) e permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

Na Tabela 2 estão apresentados os dados de TTVA e PVA para os filmes de triacetato de celulose com e sem glicerol.

Na Figura 6 estão representados os valores de TTVAE (Taxa de Transporte de Vapor d'Água Específica) em função do teor de glicerol.

É possível observar na Figura 6 que os valores de PVA e os das TTVE (TTVA normalizadas pelas espessuras) diminuem com o aumento da concentração de glicerol ocorrendo um ponto de mínimo na concentração de 20% de glicerol.

A existência de um ponto de mínimo em curvas de transporte de vapor d'água em função da concentração de plastificante foi observada por Lachman *et al.*³¹ quando estudaram o efeito de vários plastificantes no transporte do vapor d'água através de membranas de ftalato de acetato de celulose. Resultados semelhantes foram encontrados por Kirkpatrick³² para uma série de plastificantes com o acetato de celulose. Os autores explicam que a queda na taxa de transporte ocorre porque se o plastificante é considerado parte integral do filme distribuído dentro dos interstícios do polímero e se a permeação do vapor d'água através do filme ocorre primariamente pela passagem através dos interstícios, então espera-se que a taxa de permeação decresça uma vez que esses espaços estão preenchidos com o plastificante.

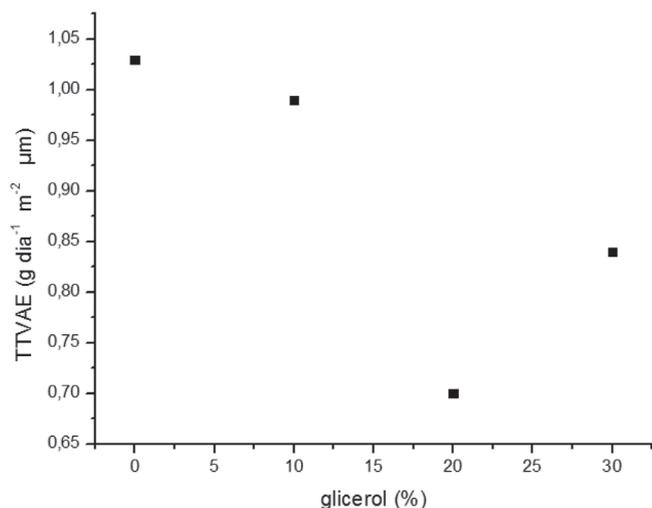
Tais resultados da literatura corroboram o comportamento observado na Figura 6. O fato da TTVAE voltar a crescer a partir da concentração de 20% de glicerol deve ser atribuído à estrutura mais porosa obtida com o teor de 30% de glicerol, como mostrado na Figura 4, confirmando também os resultados obtidos pela técnica de Raios-X, apresentados na Figura 3.

O valor da $TTVA_{\text{normalizado}}$ para o filme de 20% de glicerol obtido neste trabalho é basicamente o mesmo que aquele obtido por Sprockel *et al.*²⁸ para filme de triacetato de celulose puro ($2,66 \times 10^{-9}$ g s⁻¹ cm⁻² para CA435-75S) e apresenta resultado menor quando comparado

Tabela 2. TTVA, TTVAE e PVA de vapor de água através dos filmes

%Glic.	L_1 (μm)	L_2 (μm)	TTVA _{médio} ($\text{g s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	TTVAE ($\text{g dia}^{-1} \text{m}^{-2} \mu\text{m}$)	TTVA _{normalizado} ($\text{g s}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	PVA _{médio} ($\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)
0	75,8	78,3	$4,86 \pm 0,27a \times 10^{-7}$	$32360 \pm 1502c$	$3,74 \times 10^{-9}$	$1,19 \pm 0,54c \times 10^{-10}$
10	58,6	59,3	$6,11 \pm 0,47b \times 10^{-7}$	$31175 \pm 3266c$	$3,60 \times 10^{-9}$	$1,15 \pm 0,12c \times 10^{-10}$
20	50,2	53,6	$4,90 \pm 0,10a \times 10^{-7}$	$21963 \pm 1957a$	$2,54 \times 10^{-9}$	$8,09 \pm 0,72a \times 10^{-11}$
30	62,4	53,8	$5,51 \pm 0,23ab \times 10^{-7}$	$26383 \pm 6611b$	$3,20 \times 10^{-9}$	$1,02 \pm 0,14b \times 10^{-10}$
TAC ²⁸	23		$1,16 \times 10^{-6}$	--	$2,66 \times 10^{-9}$	--
TAC24 ¹⁹ (Jornal)	24		$1,42 \times 10^{-6}$	--	$3,40 \times 10^{-9}$	--
Osmonix ¹⁹	168		$1,19 \times 10^{-6}$	--	$2,00 \times 10^{-8}$	--
TAC 20 ²⁹	20		--	--	$3,60 \times 10^{-9}$	--
TAC 30 ²⁹	30		--	--	$4,65 \times 10^{-9}$	--
TAC 40 ²⁹	40		--	--	$4,84 \times 10^{-9}$	--
TAC 50 ²⁹	50		--	--	$4,46 \times 10^{-9}$	--
TAC(bag) ³⁰ 3% sim	10,16		--	--	--	$2,66 \times 10^{-11}$
TAC(bag) ³⁰ 6,5% sim	20,82		--	--	--	$4,45 \times 10^{-11}$
TAC(bag) ³⁰ 10% sim	36,75		--	--	--	$8,03 \times 10^{-11}$
TAC(bag) ³⁰ 3% assim	18,80		--	--	--	$5,62 \times 10^{-11}$
TAC(bag) ³⁰ 6,5% assim	26,16		--	--	--	$6,92 \times 10^{-11}$
TAC(bag) ³⁰ 10% assim	34,04		--	--	--	$7,37 \times 10^{-11}$

Médias nas colunas seguidas pelas mesmas letras, não fazem diferença uma das outras pelo teste Tukey em nível de 5% de significância. TTVAE = TTVA x L. TAC – triacetato de celulose. Bag – bagaço de cana de açúcar. Sim – simétrica (poucos poros). Assim – assimétrica (porosa). 3, 6,5 e 10% é a massa de TAC utilizada em relação ao volume de solvente.

**Figura 6.** TTVAE em função da porcentagem de glicerol

aos valores de outros filmes de triacetato de celulose produzidos a partir do bagaço de cana de açúcar,²⁹ a partir da celulose recuperada de jornais e até do que de uma membrana comercial empregada em nanofiltração (SG da Osmonix[®])¹⁹ indicando uma maior resistência à transferência de vapor de água. Mesmo os outros filmes produzidos neste trabalho também apresentaram valores menores ou bem próximos dos filmes produzidos por Rodrigues Filho *et al.*²⁹ Nesse sentido, é importante ressaltar que o uso do plastificante melhora as propriedades de manuseio dos filmes e para certas proporções não leva a uma diminuição da propriedade de barreira quando comparada a filmes de TAC sem plastificante.

Quando comparado os valores de PVA de filmes de triacetato de celulose produzidos a partir do bagaço de cana de açúcar,³⁰ o filme TAC 20% apresentou valor próximo ao de um filme simétrico (ausente

ou praticamente sem poros) produzido em proporções mássicas semelhantes de polímero ao deste trabalho, ressaltando que a adição de 20% de glicerol pode resultar em melhora de maneabilidade dos filmes sem prejuízo à sua capacidade de PVA.

Apesar do fato de que na literatura recente^{14,15} alguns trabalhos terem sido produzidos investigando-se a TTVA utilizando-se acetato de celulose e glicerol, não foi possível fazer a comparação entre os dados da Tabela 1 com os resultados da literatura, uma vez que os autores utilizaram monoacetato e não o triacetato de celulose.

Tedeschi *et al.*³³ realizaram um estudo de modificação de filmes de acetato de celulose (diacetato de celulose) com ácido oleico para avaliar o efeito desta modificação nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes produzidos. Embora os filmes produzidos neste trabalho sejam com o diacetato de celulose (DAC), o efeito da funcionalização com o ácido oleico diminuiu a taxa transmissão de vapor de água em 76% em comparação com os filmes puros, sendo obtido um valor de $1,5 \times 10^{-5}$ (m dia Pa)⁻¹.

Assim, no presente trabalho, os filmes de 0% e 10% de glicerol têm valores de PVA praticamente iguais àqueles obtidos por Tedeschi *et al.*,³³ enquanto os filmes com 20% de glicerol apresentaram propriedades de barreira maiores com PVA $8,09 \times 10^{-11}$ (g m s Pa)⁻¹. Segundo Barbosa *et al.*,³⁴ um material muito permeável ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados, por exemplo. Esses resultados mostram que o acetato produzido da celulose da palha de milho é um material promissor na produção de filmes de TAC/Glicerol com melhora nas propriedades de barreira dos filmes em comparação aos filmes puros.

CONCLUSÕES

É viável o aproveitamento da palha de milho para a produção de filmes de triacetato de celulose com glicerol. Os filmes de triacetato de celulose produzidos com 20% de glicerol apresentam propriedades

de barreira elevada quando comparados aos filmes com concentrações 0, 10 e 30%. Conclui-se, então, que a concentração correta para elaboração do filme de triacetato celulose adicionado de glicerol irá depender das necessidades para cada produto a ser embalado e da sua destinação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Química e ao ICENP da UFU pela realização dos experimentos e a CAPES (001) pelo PPGQUI-UFU.

Os autores agradecem ao Laboratório Multiusuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (FINEP/2013 INFR13 01.13.0371.00) por fornecer o equipamento e suporte técnico para os experimentos envolvendo as Análises Termogravimétricas.

Ribeiro agradece ao IF Goiano pelo apoio através do afastamento para realização do doutorado e uso de seus laboratórios.

REFERÊNCIAS

1. <https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/>, acessada em outubro de 2020.
2. <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>, acessada em outubro de 2020.
3. Ribeiro, E. A. M. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2013.
4. Ribeiro, E. A. M.; Rodrigues Filho, G.; Vieira, J. G.; Sousa, R. M. F.; Assunção, R. M. N.; Meireles, C. S.; Duarte, J.; Zeni, M.; *Quím. Nova* **2017**, *37*, 385.
5. Li, F.; Fei, P.; Cheng, B.; Meng, J.; Liao, L.; *Carbohydr. Polym.* **2019**, *216*, 312.
6. Lu, H. T.; Liu, L.; Kanehashi, S.; Scholes, C. A.; Kentish, S. E.; *J. Membr. Sci.* **2018**, *555*, 326.
7. Fonseca, W. T.; Santos, R. F.; Alves, J. N.; Ribeiro, S. D.; Takeuchi, R. M.; Santos, A. L.; Assuncao, R. M. N.; Filho, G. R.; Munoz, R. A. A.; *Electroanalysis* **2015**, *27*, 1847.
8. Epure, V.; Griffon, M.; Pollet, E.; Avérous, L.; *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 947.
9. Tan, H. W.; Aziz, A. R. A.; Aroua, M. K.; *Renew. Sustain. Energ. Rev.* **2013**, *27*, 118.
10. Sudermana, N.; Isab, M. I. N.; Sarbona, N. M.; *Food Biosci.* **2018**, *24*, 111.
11. Antunes, L. M.; Gonçalves, S. S.; Silveira, M. F. A.; Souza, A. R. M.; Carvalho, D. M.; *Revista Desafios* 2019, *6*, 1.
12. Morrison, L. R. In *Encyclopedia of Chemical Technology*; Kroschwitz, J. I., ed.; Wiley: New York, 1994, p. 921.
13. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil). Resolução nº 386, de 5 de agosto de 1999. Regulamento Técnico sobre Aditivos Utilizados Segundo as Boas Práticas de Fabricação e suas Funções. Diário Oficial da União 09 de agosto de 1999.
14. Gonçalves, S. M.; Santos, D. C.; Motta, J. F. G.; Santos, R. R.; Chavez, D. W. H.; de Melo, N. R.; *Carbohydr. Polym.* **2019**, *209*, 190.
15. Gonçalves, S. M.; Motta, J. F. G.; Santos, R. R.; Chávez, D. W. H.; de Melo, N. R.; *Curr. Res. Nutr. Food Sci.* **2020**, *3*, 1.
16. Melo, P. G.; Fornazier, B. M.; Afonso, F. J.; Vicente, B. S. M.; Ruggiero, R. Int. J. Mol. Sci. **2018**, *19*, 1143.
17. Meireles, C. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil 2011.
18. Cerqueira, D. A.; Rodrigues Filho, G.; Meireles, C. S.; *Carbohydr. Polym.* **2007**, *69*, 579.
19. Rodrigues Filho, G. Monteiro, D. S.; Meireles, C. S.; Assunção, R. M. N.; Cerqueira, D. A.; Barud, H. S.; Ribeiro, S. J. L.; Ribeiro, S. J. L.; Messadeq, Y.; *Carbohydr. Polym.* **2008**, *73*, 74.
20. Cerqueira, D. A.; Rodrigues Filho, G.; Carvalho, R. A.; Valente, A. J. M.; *Polímeros* **2010**, *20*, 85.
21. ASTM; *Standard test methods for water vapor transmission of materials*, E96/E96M, in Annual book of American Standard Testing Methods, Philadelphia, 2016.
22. Komatsu, D.; Otaguro, H.; Ruvoilo, A. C.; *Polim. Cienc. Tecnol.* **2014**, *24*, 37.
23. Carvalho, L. M. S. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2017.
24. Monteiro, M. K. S.; Oliveira, V. R. L.; Santos, F. K. G.; Barros Neto, E. L.; Leite, R. H. L.; Aroucha, E. M. M.; Silva, R. R.; Silva, K. N. O.; *Food Res. Int.* **2018**, *105*, 637.
25. Zavareze E. R.; Halal S. L. M.; Telles C. A.; Prentice C. H.; *Braz. J. Food Technol.* **2012**, *15*, 53.
26. Silva, F. B.; Morais-Júnior, W. G.; Silva, C. V.; Vieira, A. T.; Batista, A. C. F.; Faria, A. M.; Assunção, R. M. N.; *Molecules* **2017**, *22*, 1930.
27. Puleo, A. C.; Paul, D. R.; *J. Membr. Sci.* **1989**, *47*, 301.
28. Sprockel, O. L.; Prapaitrakul, W.; Shivanandi, P.; *J. Pharm. Pharmacol.* **1990**, *42*, 152.
29. Rodrigues Filho, G.; Cruz, S. F.; Pasquini, D.; Cerqueira, D. A.; Prado, V. S.; Assunção, M. N.; *J. Membr. Sci.* **2000**, *177*, 225.
30. Ribeiro, S. D.; Rodrigues Filho, G.; Meneguim, A. B.; Prezotti, F. G.; Boni, F. I.; Cury, B. S. F.; Gremião, M. P. D.; *Carbohydr. Polym.* **2016**, *152*, 764.
31. Lachman, L.; Drubulis, A.; *J. Pharm. Sci.* **1964**, *6*, 639.
32. Kirkpatrick, A.; *J. App. Phys.* **1940**, *11*, 255.
33. Tedeschi, G.; Guzman-Puyoul, S.; Paul, U. C.; Barthel, M. J.; Goldoni, L.; Caputo, G.; Athanassiou, A.; Heredia-Guerrero, J. A.; *Chem. Eng. J.* **2018**, *348*, 840.
34. Barbosa H. R.; Ascheri, D. P. R.; Ascheri, J. L. R.; Carvalho, C. W. P.; *Revista Agrotecnologia* **2011**, *2*, 73.