



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO - CTC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA
DE ALIMENTOS - EQA

Deivid Metzker da Silva

Elucidação e caracterização de extrato polimérico de *Crotalaria spectabilis*:
possíveis aplicações bio-sustentáveis em espumas poliuretanas e potencial
retardância de chamas

Deivid Metzker da Silva

Elucidação e caracterização de extrato polimérico de *Crotalaria spectabilis*:
possíveis aplicações bio-sustentáveis em espumas poliuretanas e potencial
retardância de chamas

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal
de Santa Catarina para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química.
Orientador: Prof. Ricardo Antonio Francisco
Machado, Dr.

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silva, Deivid Metzker da
Elucidação e caracterização de extrato polimérico de
Crotalaria spectabilis: : possíveis aplicações
biossustentáveis em espumas poliuretanas e potencial
retardância de chamas / Deivid Metzker da Silva ;
orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado, 2019.
127 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Crotalaria spectabilis. 3.
Retardante de chama. 4. Espuma de poliuretano. 5.
Sustentabilidade. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco.
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Deivid Metzker da Silva

Elucidação e caracterização de extrato polimérico de *Crotalaria spectabilis*:
possíveis aplicações biossustentáveis em espumas poliuretanas e potencial
retardância de chamas

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Dr. Guilherme Julião Zocolo.
Embrapa Agroindústria Tropical

Prof^a. Ana Paula Immich Boemo, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a. Cíntia Soares, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Prof^a. Cíntia Soares, Dra.
Coordenadora do Programa

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.
Orientador

Florianópolis, 31 de outubro de 2019.

Este trabalho é dedicado a Deus que me guiou até aqui e me concedeu sabedoria para concluí-lo. Aos meus amados pais Diacuí e Estácio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela sabedoria e inteligência concedida para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Diacuí e Estácio, pelo suporte de uma vida inteira, e por me guiar e ensinar em caminhos de valores e princípios, fundamentais para construção do meu caráter e honestidade.

A minha irmã Dayana pelo companheirismo de uma vida pelo carinho e dedicação.

Ao Gustavo pelo suporte, amizade e companheirismo em todas as horas na reta final deste trabalho. Agradeço também pelos conhecimentos adquiridos na área de metabolômica e agronomia.

Aos colegas e amigos da Embrapa Rejane, José e Dona Neiva, que estiveram em momentos bons e ruins nessa caminhada.

Ao Professor Dr. Ricardo, por me dar a oportunidade de cumprir mais esta etapa da vida e chegar ao final do doutorado. Agradeço pela disponibilidade da orientação e aprendizados.

Aos amigos da UFSC Guilherme, Emily, Priscila e do laboratório LCP, Maíra, Manu, André, Aline, Patricia, Luis e tantos outros que auxiliaram na construção do saber.

Agradeço a pesquisadora Dr^a. Clara da Embrapa Soja, por todo o suporte e acolhimento no último ano de defesa. Obrigado pelo auxílio em correções de trabalhos e pela abertura do espaço no laboratório de Ecologia Química.

Aos técnicos e funcionários da Embrapa Soja pelo ótimo recebimento e aprendizado.

Aos técnicos do LCME, em especial ao Dr. Américo, pela disponibilidade em realizar as análises necessitadas.

Ao prof. Rogério Gariani da UFSCar, pela realização de análises de RMN sólido.

Aos professores da Engenharia Química pelo aprendizado e conhecimentos adquiridos.

A professora Cíntia pelo auxílio na função de coordenadora de Pós-graduação.

A todos aqui citados ou não, meu muito obrigado!

RESUMO

Em tempos de acelerado desenvolvimento tecnológico e científico, o homem por sua necessidade, passou a desenvolver produtos que apresentam características físico-químicas superiores, como resistência à degradação, baixa densidade, fácil processamento, e que hoje em nossos dias são consumidos diariamente por toda a população. Os polímeros se enquadram nesse perfil, como produtos de sucesso em engenharia. Mas a falta de programas e estudos de impacto ambiental, acarretaram em milhões de toneladas de lixo e resíduos produzidos a partir da fabricação e destinação dos produtos. Além disso, o uso excessivo de fontes não renováveis e altamente poluentes, agravam ainda mais esse cenário. Dentro desse contexto, o uso de produtos de origem vegetal com perfil sustentável vem atraindo o interesse e estimulando a pesquisa de novos materiais verdes ou *bio-based*. Este trabalho teve por objetivo a caracterização e elucidação do extrato aquoso polimérico de *Crotalaria spectabilis* de parte aérea e possível aplicação na síntese de espumas de poliuretano (PU) e determinação da ação retardante de chamas do extrato puro e reativo em espumas bio-baseadas. A metodologia aplicada seguiu três passos: otimização e caracterização do extrato de *C. spectabilis*, síntese e caracterização de polímero biobaseado e caracterização dos materiais com retardância a chamas. O material vegetal apresentou altos teores de macro e micronutrientes que apresentaram papel importante nas características físicas e comportamentais do extrato polimérico para suas aplicações. O material foi caracterizado como um compósito polimérico, apresentando como componente majoritário uma pectina do tipo RGI. A inserção do extrato de *C. spectabilis* na síntese de PU foi satisfatória e apresentou potencial de aplicação levando a um material com maior densidade aparente e com alta porosidade, o que pode ser interessante em aplicações tecnológicas. Pelas propriedades retardantes de chama, o material foi classificado, segundo a norma UL-94, como V-0, assim como a espuma bio-baseada. Estes produtos apresentaram características intumescentes, com formação de uma rede carbonizada na superfície do material, além da proteção otimizada devido a presença de nanopartículas em toda a amostra. O trabalho apresenta potencial para aplicação industrial e vai de acordo com os princípios de sustentabilidade.

Palavras-chave: *C. spectabilis*, extrato polimérico, retardante de chamas, espumas PU, biosustentabilidade.

ABSTRACT

In times of rapid technological and scientific development, the man, due to his need, began to develop products that have superior physicochemical characteristics such as degradation resistance, low density, easy processing, and which today are consumed daily by the entire population. Polymers fit this profile as successful engineering products. But, the lack of programs and studies of environmental impact, resulted in millions of tons of garbage and waste produced from the manufacture and disposal of the products. In addition, the excessive use of non-renewable and highly polluting sources further aggravates this scenario. Within this context, the use of products of plant origin with sustainable profile has attracted interest and stimulated the research of new green or bio-based materials. The objective of this work was the characterization and elucidation of *Crotalaria spectabilis* polymeric aqueous extract from aerial part, and possible application in the synthesis of polyurethane (PU) foams and determination of flame retardant action of pure and reactive extract in bio-based foams. The applied methodology followed three steps: optimization and characterization of *C. spectabilis* extract, synthesis and characterization of bio-based polymer and characterization of flame retardant materials. Plant material presented high levels of macro and micronutrients that played an important role in the physical and behavioral characteristics of the polymeric extract for its applications. The material was characterized as a polymeric composite, presenting as major component a pectin type RGI. The application in PU synthesis was satisfactory and presented application potential leading to a material with higher apparent density and high porosity, which may be interesting in technological applications. Due to its flame retardant properties, the material has been classified according to UL-94 as V-0, as well as bio-based foam. These products presented intumescent characteristics, with the formation of a carbonized network on the surface of the material, besides the optimized protection due to the presence of nanoparticles in the whole sample. The work has potential for industrial application and is in accordance with the principles of sustainability.

Keywords: *C. spectabilis*, polymeric extract, flame retardant, PU foams, biosustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - <i>C. spectabilis</i> em estágio vegetativo.	23
Figura 2 - Representação da parede extracelular do tipo I.	29
Figura 3 - Estrutura Básica de Pectinas.	32
Figura 4 - Estruturas de HG: a) estrutura básica de uma HG e b) estrutura tipo caixa de ovo.	35
Figura 5 - Estrutura padrão da pectina tipo RGI.	36
Figura 6 - Estrutura de pectina do tipo RGII.	37
Figura 7 - Reação de formação do poliuretano.	38
Figura 8 - Estrutura dos poliuretanos: segmentos rígidos e flexíveis.	39
Figura 9 - Reações intermediárias com isocianatos em PUs.	40
Figura 10 - Estágios de desenvolvimento da combustão.	44
Figura 11 - Fluxograma em etapas dos processos em <i>C. spectabilis</i>	50
Figura 12 - Mudanças de <i>C. spectabilis</i> transplantadas.	51
Figura 13 - Fase vegetativa da <i>C. spectabilis</i>	52
Figura 14 - Fluxo de trabalho de análise de dados <i>non-targeted</i> em metabolômica.	60
Figura 15 - Sistema para teste de queima vertical – UL 94.	64
Figura 16 - Rendimento do extrato com variação de: a) temperatura; b) volume; c) tempo (98 °C); d) tempo (25 °C).	69
Figura 17 - Degradação térmica e derivada do ext. de <i>C. spectabilis</i> . (-) TG e (--) DTG.	72
Figura 18 - Espectro de infravermelho do extrato de <i>C. spectabilis</i>	73
Figura 19 - Perfil cromatográfico do extrato de <i>C. spectabilis</i>	75
Figura 20 - Espectros de massa em modo: a) positivo e b) negativo com t_R de 0,56 min.	78
Figura 21 - Padrão de perda de massas no espectro ESI ⁻	78
Figura 22 - Expansão espectro de massa região m/z 230-100 em 0,56 min.	80
Figura 23 - Espectro de massas MALDI-TOF de 5-20 kDa.	81
Figura 24 - Espectro de C ¹³ do extrato de <i>C. spectabilis</i>	82
Figura 25 - Estrutura geral da pectina tipo RGI do extrato de <i>C. spectabilis</i>	84

Figura 26 - Análise de MEV material a) liofilizado e b) precipitado.....	85
Figura 27 - Espectrograma da análise de EDS.	86
Figura 28 - Gráfico comparativo de TG e DTG para A1, A2, PU e extrato. ...	89
Figura 29 - Espectro de infravermelho - Extrato, PU, A1, A2.	91
Figura 30 - Imagens de micrografia MEV das amostras PU, A1 e A2 com aumentos de 30, 75, 300 e 1000 vezes.	93
Figura 31 - Teste de chama UL-94: a) PU padrão; b) extrato C.s. e c) espuma bio-baseada.....	95
Figura 32 - Espectro Infravermelho de: a) extrato pré e pós pirólise; b) espuma bio-baseada pré e pós pirólise.....	97
Figura 33 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do extrato vegetal pirolisado.....	98

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Polissacarídeos encontrados na natureza em vegetais.	28
Quadro 2 - Mucilagens encontradas em folhas de vegetais.	31
Quadro 3 - Classificação UL 94.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Valores macro e micro nutricionais de <i>C. spectabilis</i>	24
Tabela 2 - Composição proximal para o material extraído.	70
Tabela 3 - Lista de metabólitos obtidos putativamente de extrato de <i>C. spectabilis</i>	76
Tabela 4 - Valores de deslocamento químico de ^{13}C	82
Tabela 5 - Dados elementares de C, N, macro e micronutrientes.	88
Tabela 6 - Valores de comprimento de onda obtidos	91
Tabela 7 - Valores para os testes de chama UL-94 Vertical.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ONU Organização das Nações Unidas

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

NPs Nanopartículas

C.s Crotalaria spectabilis

PU Poliuretano

Da Daltons

PTFE Politetrafluoroetileno

UPLC-QToF-MS^E Ultra-Performance Liquid Chromatography Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	20
1.1.1	Objetivo Geral	20
1.1.2	Objetivos Específicos	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	CROTALARIA.....	21
2.1.1	Crotalaria spectabilis Roth	23
2.2	POLÍMEROS NATURAIS	25
2.2.1	Polissacarídeos	27
2.2.1.1	<i>Mucilagens</i>	29
2.2.1.2	<i>Pectinas</i>	32
2.2.1.2.1	Classificação das pectinas	33
2.3	POLIURETANO.....	37
2.3.1	Poliuretanos biobaseados	42
2.4	RETARDANTES DE CHAMA.....	43
2.4.1	Antichamas biossustentáveis	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	CULTIVO E OBTENÇÃO DE BIOMASSA DE C. SPECTABILIS.....	51
3.2	OBTENÇÃO DE COMPÓSITO NATURAL DE C. SPECTABILIS.....	52
3.2.1	Materiais	52
3.2.2	Extração das folhas de C. spectabilis	53
3.2.2.1	<i>Secagem</i>	53
3.2.2.2	<i>Moagem</i>	53
3.2.2.3	<i>Preparo da solução</i>	53
3.2.2.4	<i>Filtração da solução</i>	53
3.2.2.5	<i>Concentração do extrato solúvel de C. spectabilis</i>	54

3.2.2.6	<i>Liofilização e obtenção de compósito de C. spectabilis</i>	54
3.3	TESTES PARA OTIMIZAÇÃO DO RENDIMENTO DO EXTRATO	54
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DE <i>C. SPECTABILIS</i>	55
3.4.1	 Materiais	55
3.4.2	 Quantificação de material solúvel em folhas de <i>C. spectabilis</i> e teor de umidade	55
3.4.3	 Determinação de macro e micronutrientes, C e N do extrato aquoso ...	56
3.4.4	 Determinação do teor de proteínas (%)	56
3.4.5	 Teor de cinzas e compostos orgânicos voláteis (COV)	57
3.4.6	 Análise termogravimétrica (TGA) e derivada (DTG)	57
3.4.7	 Determinação de grupos funcionais por espectroscopia no infravermelho (FTIR)	58
3.4.8	 Determinação estrutural do extrato por ressonância magnética nuclear de ¹³C no estado sólido	59
3.4.9	 Determinação composicional do extrato de <i>C. spectabilis</i> por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS)	59
3.4.9.1	<i>Preparação das amostras do extrato de C. spectabilis</i>	60
3.4.9.2	<i>Análise cromatográfica por UPLC-QTOF-MS^E</i>	60
3.4.9.3	<i>Anotação metabólica dos compostos do extrato de C. spectabilis</i>	61
3.4.9.4	<i>Determinação componente Majoritário por LC-MS e MALDI-TOF</i>	62
3.4.10	 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
3.5	SÍNTESE DE PU BIO-BASEADA	62
3.5.1	 Materiais	63
3.5.2	 Caracterização físico-química dos poliuretanos	63
3.6	APLICAÇÃO COMO RETARDANTE DE CHAMA -TESTE DE CHAMAS UL	
94	64	
3.6.1	 Determinação dos possíveis mecanismos de retardância de chamas e composição do material	66

3.6.2	Análise de BET.....	66
3.6.3	Microscopia eletrônica de transmissão.....	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
4.1	RENDIMENTO DO EXTRATO DE <i>C. SPECTABILIS</i>	68
4.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO EXTRATO DE <i>C. SPECTABILIS</i>	70
4.2.1	Análise de degradação e estabilidade do extrato polimérico (TG e DTG)	71
4.2.2	Determinação dos grupos funcionais do extrato de <i>C. spectabilis</i>	73
4.2.3	Determinação metabólica dos constituintes majoritários do extrato de <i>C. spectabilis</i> por LC-MS com abordagem metabolômica.....	74
4.2.3.1	<i>Análise de fragmentação do espectro de massas</i>	<i>78</i>
4.2.4	Determinação da massa molecular por MALDI-TOF	80
4.2.5	Ressonância magnética nuclear ¹³C no estado sólido	81
4.2.6	Análise de superfície MEV	85
4.3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PU BIO-BASEADAS	87
4.3.1	Análise elementar das amostras de PUs bio-baseadas	87
4.3.2	Análise termogravimétrica TG e DTG	88
4.3.3	Análise de infravermelho de PUs bio-baseadas	90
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	92
4.4	APLICAÇÃO DOS MATERIAIS COMO RETARDANTES DE CHAMA - TESTE (UL94).....	94
5	CONCLUSÕES	100
	REFERÊNCIAS	103
	ANEXO A – Extratos Liofilizados com Variação da Temperatura (30 min; 20:1).	125
	ANEXO B – Extratos Liofilizados com Variação do Tempo (72 h; 20:1)	125
	ANEXO C – Extratos Liofilizados com Variação do Tempo (25°C; 20:1).	126
	ANEXO D – Extratos Aquosos Obtidos com Variação do Tempo (98°C; 30:1).	126

ANEXO E – Extratos Aquosos Obtidos com Variação da Temperatura (30 min; 30:1). 126

ANEXO F – Polímero Sintetizado Bio-baseados Teste Chama 127

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século XX, os materiais poliméricos vêm sendo grandemente utilizados pelo homem para as mais diversas aplicações, tornando-se praticamente indispensáveis em nosso cotidiano. Da mais simples tampa de garrafa até os mais arrojados smartphones, os polímeros estão em todos os lugares. Suas propriedades inerciais, estabilidade, elasticidade, transparência, baixa corrosividade, baixa densidade, além do custo inferior e alta aplicabilidade para os mais diversos tipos de produtos, fez com que essa classe substituísse materiais como metais, vidro, couro, entre outros, com excelência (ROSA et al., 2002; LEAL FILHO et al., 2019).

Mesmo apresentando uma série de benefícios para seu uso, encontram-se atualmente alguns problemas graves em decorrência do mau uso, fabricação e disposição desenfreados. A grande maioria dos plásticos são obtidos por meio de fontes não-renováveis fósseis como o petróleo. Estima-se que em até 60 anos, baseando-se no consumo atual, o petróleo venha a ser extinguido (RAMESH, PALANIKUMAR e REDDY, 2017).

Inicialmente, os plásticos foram desenvolvidos para apresentar uma alta durabilidade e estabilidade, o que decorreu em grandes volumes de lixo espalhados pelo mundo todo. Segundo a ONU, o ser humano produz mundialmente em média 300 milhões de toneladas de lixo plástico anualmente, com apenas 9% sendo reciclado e 14% sendo coletados para reciclagem. No Brasil o consumo per capita anual é de 35 kg/hab, aproximadamente 7,3 milhões de toneladas consumidas no país (BARNES, 2019). Uma outra barreira encontrada para reciclagem desses produtos é devido a composição de aditivos químicos de difícil tratamento, o que por muitas vezes acaba inviabilizando o processo de recuperação e reutilização (SANTOS; AGNELLI; MANRICH, 2004).

Frente a esses grandes problemas de cunho ambiental e econômico, é que se tem buscado encontrar alternativas sustentáveis e economicamente viáveis para amenizar os impactos ambientais e impulsionar a produção e utilização de matéria-

prima alternativa, como as renováveis de origem vegetal (FORTEA-VERDEJO et al., 2017).

Tendo em vista essa necessidade de uma mudança nos hábitos de consumo e consciência ambiental, procura-se, a cada dia, novas formas de obtenção desses materiais. As grandes empresas e sociedade em geral já se deram conta da importância de se buscar alternativas mais sustentáveis como forma de mitigar os impactos ambientais e mudanças climáticas (BECKHAM et al., 2016).

Assim, a busca pelo conhecimento, investimentos em pesquisa dessas tecnologias verdes e implementações no processo produtivo atual, vem ganhando espaço no meio científico e empresarial, tornando possível o desenvolvimento de novos materiais poliméricos a partir de recursos renováveis. Como exemplo, pode-se citar a produção de poliésteres, como o poli(tereftalato de butileno)-co-poli(adipato de butileno), que é parcialmente renovável, o poli (ácido láctico), entre outros (BELGACEM e GANDINI, 2008; BASF 2019).

A utilização de biomassa para produção energética já é bem conhecida e praticada em todo o mundo, mas sua utilização na produção de produtos químicos ainda não está bem consolidada por ser uma tecnologia recente e que demanda algumas mudanças nos processos de produção e modificação nas estruturas de cultivo dessas biomassas. Mesmo assim, a alta disponibilidade e característica renovável a torna potencialmente importante para modificação das estruturas de produção de materiais de origem fóssil para uma economia baseada em processos mais limpos e ecologicamente mais favoráveis (SOARES, 2016).

O Brasil é um dos mais importantes países em produção agrícola mundial, ficando em 3º lugar na exportação de commodities, sendo o PIB nacional constituído em grande parte pelo agronegócio. Números tão expressivos, com altíssimas áreas agricultáveis, aproximadamente 81 milhões de hectares de terras aráveis, torna o país fortemente apto para a introdução de processos utilizando biomassa (FAO, 2018). A soja, como exemplo, é a principal commodity brasileira, e já vem sendo utilizada como fonte renovável de energia, na produção de biodiesel e também como matéria-prima para a produção de diversos materiais poliméricos, como a borracha (CÉSAR et al., 2019; USB, 2017).

Normalmente as culturas em todo o mundo apresentam um período de entressafra, onde leguminosas geralmente são cultivadas, pois auxiliam na

recuperação nutricional do solo, na fixação de nitrogênio por meio de uma relação de associação simbiótica com bactérias do solo, denominadas *Rhizobium* e *Bradrhizobium*, que assimilam o nitrogênio do ar (RIBAS et al., 2002), e algumas delas ainda apresentam potencial para afastar agentes externos danosos às plantas.

Um gênero de planta muito utilizado em entressafras de soja é a *Crotalaria*, uma leguminosa da Família Fabaceae que auxilia na reestruturação do solo, na reposição nutricional, além de inibir a presença de nematoides auxiliando na manutenção de produtividade das safras seguintes (LORDELLO, 1973). Além da importante utilização na agricultura, espécies de *Crotalaria* são utilizadas também na indústria farmacêutica, cosmética, medicina tradicional, engenharias, etc. (SENGUPTA; DEBNATH, 2018; FARIDA HANUM e VANDER MAESEN, 1997; SABOON, 2015; UKIL, LASKAR e ROY, 2016).

Dentro deste contexto sócio-econômico-ambiental, foi realizado um estudo em parceria com a Embrapa Soja, localizada no município de Londrina PR, para utilização de extrato aquoso, com características poliméricas, da parte aérea de *Crotalaria spectabilis* para possíveis aplicações tecnológicas. O objetivo principal deste trabalho foi caracterizar a composição do extrato, elucidar a estrutura polimérica majoritariamente constituinte e aplicar como componente principal na síntese de espumas de poliuretano (PU) e determinar o potencial antichamas do material extraído.

Como consequência dos resultados que serão apresentados, espera-se ainda auxiliar futuramente para agregação de valor da espécie, aumentando o interesse pela cultura por parte de agricultores, promover ações sustentáveis pelo uso de matérias-primas renováveis no desenvolvimento de novos polímeros e diminuição da toxicidade, facilitando a biodegradação e reutilização dos materiais desenvolvidos.

Este trabalho foi dividido em: introdução, objetivos, exposição do tema (revisão na literatura), métodos e materiais utilizados para o desenvolvimento prático da pesquisa, apresentação e discussão dos resultados dos dados obtidos, conclusões e propostas para trabalhos futuros.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Elucidar e caracterizar extrato aquoso polimérico de parte aérea de *C. spectabilis* com possíveis aplicações tecnológicas como componente reativo em espuma de PU e seu potencial antichamas.

1.1.2 Objetivos Específicos

Desenvolver e otimizar método de extração da fração aquosa de folhas de *C. spectabilis* para aumentar o rendimento do extrato seco;

Determinar a composição fitoquímica da fração aquosa das folhas da *C. spectabilis* utilizando uma abordagem metabolômica utilizando UPLC-QToF-MS^E;

Definir a composição química do extrato de *C. spectabilis*;

Elucidar a estrutura do material polimérico predominante por meio de ressonância magnética nuclear e espectrometria de massa;

Investigar a viabilidade de produção de espuma de poliuretano por meio da fração aquosa como componente principal;

Avaliar o potencial retardante de chamas do material polimérico obtido com relação ao PU tradicional e PU modificada com extrato verde.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A seguir serão apresentados dados da literatura que auxiliaram no embasamento desse trabalho. Essa seção também serve para dar suporte ao leitor e facilitar o entendimento do assunto a ser apresentado.

2.1 CROTALARIA

O gênero *Crotalaria* (Fabales; Fabaceae) é composto por aproximadamente 690 espécies, advindas em grande parte de países como África e Índia (GARCIA et al. 2013). Dentre elas, 74 espécies foram relatadas no continente Americano e destas, 35 foram encontradas na América do Sul, principalmente no Brasil (MAUAD et al., 2019). Geralmente são utilizadas como plantas de cobertura em sistemas de rotação de cultura com o objetivo principal de enriquecer nutricionalmente o solo, apresentando característica marcante por realizar uma elevada ciclagem de nutrientes com destaque para nitrogênio e cálcio (AMBROSANO et al., 2013; SORATTO et al., 2012). Esse enriquecimento do solo se deve ao fato de uma relação de associação simbiótica entre essas espécies com bactérias fixadoras de nitrogênio, tornando disponível uma quantidade expressiva de nutrientes após o manejo (PERIN et al., 2010). Além disso, as espécies desse gênero produzem uma alta concentração de biomassa vegetal (OLIVEIRA et al., 2018; SORATTO et al. 2012; MENEZES et al. 2009; PERIN et al. 2010). Além de mitigar os efeitos do uso excessivo do solo por commodities, a *Crotalaria* é excelente no controle de nematoides, pois apresentam compostos com efeitos nematicidas e nematostáticos (WANG, SIPES e SCHMITT, 2002; GERMANI e PLENCHETTE, 2004).

Existem inúmeras pesquisas sobre este grupo de plantas que tem sido estudado incansavelmente ao longo dos anos. É relatado na literatura numerosos usos da *Crotalaria* nas mais diversas áreas de conhecimento, além da agricultura, tais como: medicina popular para tratar problemas e infecções articulares (FARIDA HANUM e VANDER MAESEN, 1997), medicina (SABOON et al. 2015; KUMARI et al., 2010; ARAGÃO et al., 2017; KAY, 2017; PRASAD et al., 2013) e farmacologia (AHMED, AL-HOWIRINY e MOSSA, 2006; DEEPHA et al., 2014) devido a presença

de compostos com alta toxicidade e atividade biológica, cosméticos (UKIL, LASKAR e ROY, 2016) por suas atividades antioxidantes e engenharia (SENGUPTA e DEBNATH, 2018; DUTTA, SARKAR e MUKHERJEE, 2014), no uso de partes da *Crotalaria* como fibras e possível produção de biodiesel. Essa vasta aplicação pode ser explicada pela variedade de espécies e moléculas do metabolismo secundário que possuem atividade biológica, ou mesmo pelos metabólitos primários que acabam conferindo características físicas de interesse para esse gênero de planta, conforme citado acima.

Pesquisas relatadas apontam que a grande maioria dos estudos fitoquímicos em *Crotalaria* são realizados utilizando as sementes devido à alta concentração de alcaloides pirrolizidínicos e aminoácidos não proteicos. Geralmente, estas moléculas são descritas na literatura por suas funções na defesa da planta contra o ataque de vírus, bactérias e micróbios e auxiliam na fixação de nitrogênio, característica marcante de espécies da Família Fabaceae. Outro grupo de compostos que restringe os estudos realizados para o gênero é dos flavonoides, que protegem a planta contra o dano oxidativo (KO et al., 2004; YOO et al., 2004; TANG et al., 2017; HU, CHOU e ZHANG, 2017). Outros compostos do metabolismo secundário, como di-, sesqui- e tri-terpenos, glicosídeos cianogênicos, aminas, lectinas, flavonoides, isoflavonoides, cumarinas, fenilpropanoides, antraquinonas e inibidores de protease, também foram encontrados em Fabaceae (WINK, 2003; FLORES et al., 2009; HARTMANN e WITT, 1995).

Poucos trabalhos usando folhas de *Crotalaria* são relatados. Luft e Tiburski. (2018) mostraram atividade antioxidante e antimicrobiana de extratos etanólicos obtidos de folhas de *C. juncea*. Ukil, Laskar e Roy (2016) apresentaram um estudo sobre a atividade antibacteriana do óleo de folhas de *C. pallida*. Os respectivos ácidos graxos também foram identificados. Outros estudos também mostram atividades antimicrobiana, antifúngica, anticancerígena, antioxidante e antinociceptiva para outros tipos, *C. burhia* e *C. longirostrata* (CRUZ-RODRIGUEZ et al., 2017; KIRTIKAR e BASU, 2003; RASTOGI e DHAWAN, 1990; SABOON et al., 2015). Além disso, foram capazes de identificar os metabólitos encontrados em soluções aquosas de folhas da *C. buria*. O extrato consistiu de compostos identificados como alcaloides, taninos, aminoácidos, esteroides, triterpenoides, mucilagem e goma (KUMAR GG, GALI V e DWIVEDI SC, 2011).

2.1.1 *Crotalaria spectabilis* Roth

A *C. spectabilis* é uma das espécies do gênero das *Crotalarias* que apresenta um ciclo anual, sendo cultivada e adaptada ao verão. Considerada como a leguminosa de maior eficiência no combate a grande maioria dos nematoides, destacando-se os vermes de cisto, gralhas e lesões radiculares em culturas diversas (SILVA et al., 2018; HAMAWAKI et al., 2019; ANENE e DECLERCK, 2016; MORAES et al., 2006, LOPES et al., 2019). É uma planta que possui crescimento arbustivo e ereto de porte médio, com alta produção de massa verde (Figura 1).

Figura 1 - *C. spectabilis* em estágio vegetativo.



Fonte: Do autor (2018).

Apresenta crescimento inicial lento e em condições ambientais normais leva de 90-100 dias até o seu florescimento, podendo chegar a uma altura de até 1,5

m. Ainda na agricultura ela apresenta alta capacidade de fixação de nitrogênio atmosférico e pode ser cultivada em consórcio com outras culturas perenes sem prejudicá-las. A capacidade de produção em termos de massa verde pode chegar a 30.000 kg.ha⁻¹ e de massa seca acima de 6.000 kg.ha⁻¹, considerando uma média em massa de 18 g para cada 1000 sementes e a quantidade para o plantio de 12 kg.ha⁻¹ em linha e 15 kg.ha⁻¹ a lanço para época de plantio ideal entre outubro e novembro (ALVARENGA et al., 2001; MAUAD et al., 2019). Redin (2010) determinou a quantidade de matéria seca para parte aérea (folhas) de *C. spectabilis* e apresentou resultado de 2.340 kg.ha⁻¹ de rendimento, um percentual de aproximadamente 28% do total para planta. Tiecher (2016), apresentou uma composição de matéria seca de 7.210 kg.ha⁻¹ de parte aérea, um valor acima do apresentado por Redin (2010), mas com uma porcentagem de 30% em relação ao total da planta. Foi determinado também por Tiecher (2016), o acúmulo de nitrogênio, carbono e a relação C/N em folhas dessa espécie com os seguintes valores, respectivamente: 175 kg.ha⁻¹, 3.470 kg.ha⁻¹ e 20. A relação C/N é grandemente importante para agricultura, pois quanto maior o valor dessa relação, maior a disponibilidade de C ao solo e menor degradação, levando a um prolongamento da cobertura do solo e, conseqüentemente, a diminuição da erosão (TIECHER, 2016). Essa relação C/N também pode ser de grande interesse em termos de aplicação de polímeros naturais, pois pode afetar a resistência e o grau de biodegradabilidade de um material (TORO, 2015).

A composição de macro e micronutrientes totais em *C. spectabilis* também foi determinada por Silva et al. (2006) e pode ser visualizada na Tabela 1. Essa composição pode variar de acordo com as condições do solo e de cultivo.

Tabela 1– Valores macro e micro nutricionais de *C. spectabilis*.

Espécie	N	P	K	Ca	Mg	S	B	Cu	Fe	Mn	Zn	Na
	g.kg ⁻¹						mg.kg ⁻¹					
<i>C. spectabilis</i>	16,67	1,33	13,00	9,30	1,73	1,93	31,00	36,67	111,67	105,67	16,20	76,67

Fonte: Silva et al. (2006)

Segundo Mauad (2019), a concentração de nitrogênio nas folhas apresenta decréscimo a partir do início do período de floração o qual ocorre 98 dias após germinação. Constatou-se também que a concentração de Ca foi crescente desde a germinação da planta, e acumulou-se em maior quantidade nas folhas. Isso ocorre

devido à necessidade de prolongar a atividade fotossintética e retardamento da senescência.

Tinker e Lauter (1956) identificaram em folhas de *C. spectabilis* os seguintes grupos de metabólitos: alcaloides, taninos, esteroides insaturados e ácidos orgânicos. Além da composição física (biomassa) e composição química (metabólitos secundários), essa espécie apresenta também referências na literatura da ação e aplicações do seu metabolismo primário. Tookey et al. (1962) relataram novas fontes de mucilagens em sementes. Dentre elas a mucilagem de *C. spectabilis*, que apresentou 20,1 % de polissacarídeos em sua composição total. Da fração, 72% foram recuperados e determinados após hidrólise como galactomananas, com 74% sendo manose e 26% galactose. Oliveira (2014) realizou o isolamento e purificação parcial de lectina de *C. spectabilis* com massa molar de 30 kDa. O trabalho também demonstrou a atividade aglutinante dessa proteína frente a bactérias *Leptospira biflexa* e *L. interrogans*.

A partir de pesquisas utilizando folhas de *C. spectabilis* no controle de nematoides, observou-se a obtenção de material geleificante em solução aquosa com características poliméricas. Com base nas observações obtidas do extrato, despertou-se o interesse para a determinação da composição e possíveis aplicações em engenharia. Para isso, fez-se necessário um aprofundamento na constituição química de vegetais, principalmente do metabolismo primário, onde já são conhecidas as formações de polímeros naturais.

2.2 POLÍMEROS NATURAIS

Polímeros naturais ou biopolímeros são encontrados nas mais variadas formas na natureza, sendo derivados do reino vegetal, animal e protista. As principais classes desses materiais são: carboidratos, lipídios e proteínas e tem por característica geral principal as ligações glicosídicas, que podem não estar presentes em todas as constituições poliméricas (PHITSUWAN et al., 2015; BHATTACHARYYA e RAY, 2015; JUNG et al., 2015). No reino vegetal, os polímeros encontrados em maior abundância são a celulose e, logo após, a lignina, que estão

geralmente aderidos, formando a principal estrutura nas plantas (HUANG, 2019). Normalmente, os polímeros naturais são produzidos pelos seres vivos como parte essencial para sua formação ou sobrevivência. Como exemplo pode-se citar os ácidos nucleicos e proteínas, primordiais para os seres humanos, o amido, a seda, mel de abelhas, látex, entre outros (SHRIVASTAVA, 2018). A natureza é fonte de grande inspiração quando se trata de materiais poliméricos de alta eficiência, tanto em produção e gasto energético quanto em resistência (BASSAS-GALIA et al., 2017). A necessidade de produtos renováveis, busca de novas tecnologias e a grande disponibilidade de polímeros naturais, fez com que houvesse um ressurgimento do interesse nas pesquisas e atuação multidisciplinar no desenvolvimento de novos produtos (KHAN et al., 2015; PARK, PARK e IN, 2015; NA e LEE, 2015; GYARMATI e PUKÁNSZKY, 2019). As mais variadas áreas tais como: engenharia química, agricultura, biomedicina, farmacêutica, alimentos, revestimentos, etc., voltaram seus interesses devido as características químicas e biológicas desses polímeros (QIAO et al., 2015; SINGH et al., 2016; KIM et al., 2015; PU et al., 2016; KIM, et al., 2015). Atualmente, os biopolímeros são majoritariamente utilizados para produção de embalagens, com cerca de 60% da produção total advinda de polímeros naturais (NIAOUNAKIS, 2019). Ainda se tem previsto o alcance de 2,44 milhões de toneladas de produção de biopolímeros até 2022, número representativo, mas que ainda não ultrapassa 1% da produção total de plásticos no mundo (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2017).

Os carboidratos, principalmente polissacarídeos, originados de recursos naturais, apresentam uma performance elevada quando comparados a outros polímeros no que diz respeito a biocompatibilidade e biodegradabilidade. Por suas propriedades, os polímeros hidrofílicos naturais são alternativas para a produção de medicamentos, cosméticos, alimentos e demais aplicações em engenharia (HALAKE et al., 2016).

A seguir, serão explanadas de forma mais aprofundada, as estruturas, características e demais conhecimentos sobre os polissacarídeos.

2.2.1 Polissacarídeos

Polissacarídeos são grandes estruturas poliméricas que apresentam alto peso molecular. São resultantes de reações de condensação entre monossacarídeos do tipo aldose e cetose, unindo-se por meio de ligações glicosídicas e, assim, formando cadeias oligoméricas, numa sequência menor que 10 entre monômeros, ou poliméricas, maior que 10 (RODWELL et al., 2017). Tais polímeros podem apresentar cadeias ramificadas ou lineares e são classificados como: homopolissacarídeos ou homopoliglicanos (amido, celulose), ou heteropolissacarídeos ou heteropoliglicanos (gomas, mucilagens, pectinas) dependendo da constituição da cadeia, sendo ela composta de monômeros iguais ou variados (SIMÕES et al., 2010; VOET, VOET e PRATT, 2014). Além disso, essas estruturas são compostas por carboidratos monoméricos simples que apresentam em sua estrutura apenas uma unidade cetônica ou polihidroxialdeídica. Os monômeros sacarídeos são constituídos pelos átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio e todos são solúveis em água, apresentam fórmula estrutural geral $[CH_2O]_n$, com $n \geq 3$ e são formados por carbonos ligados a grupos hidroxílicos, com exceção de um carbono que se apresenta ligado a um oxigênio, originando uma ligação carbonílica (LEHNINGER, 1975; SILVA FILHO, 2017). Para formarem grandes cadeias, cada molécula de açúcar se liga a outra por meio da hidroxila hemiacetálica em C1 com qualquer hidroxila do outro monômero, com formação de uma molécula de água que é então eliminada (SIMÕES et al., 2010).

Esses carboidratos são observados em toda a natureza e são componentes essenciais de todos os seres vivos. Utilizados como grande fonte e reserva de energia, também desempenham papel importante na composição estrutural dos biossistemas. Podem ser encontrados em fungos e bactérias, na forma de dextranos e goma xantana; em algas, em estruturas como alginas, carragenanos, ágar-ágar; em animais, em estruturas do tipo glicosaminoglicanos, mucopolissacarídeos e em vegetais superiores representados pela celulose, amido, mucilagens, pectinas e gomas, representando múltiplas funções nestes sistemas (BRUNETON, 1993; PERETÓ et al., 2007; SIMÕES et al., 2010).

Dentre essas inúmeras macromoléculas e suas origens, os polissacarídeos de origem vegetal se destacaram por apresentar uma vasta aplicação biológica e pela biodiversidade vegetal disponível, além de aplicações industriais. Polissacarídeos com atividades anti-inflamatória, antitumoral, hipoglicêmica, antiviral, anticomplemento, entre outros, foram relatados na literatura. (BOISSON-VIDAL et al., 1995; SRIVASTAVA e KULSHRESHTHA, 1989; PRAJAPATI et al., 2013). No Quadro 1 podem ser visualizados alguns tipos de polissacarídeos, a origem e aplicações.

Quadro 1 - Polissacarídeos encontrados na natureza em vegetais.

Nome	Fonte	Composição	Aplicação	Referência
Amido	Milho, batata, mandioca, trigo, arroz	Glucose	Aditivos em papéis, tratamento de câncer de mama e diabetes	Shannon e Garwood, 1984; Spiller, 1994; Valdeirão e Janson, 1996
Arábica	<i>Acacia senegal</i>	Galactose, arabinose, ácido glucurônico, ramnose	Agentes de textura, estabilizadores, <i>drug delivery</i>	Joseleau e Ullman, 1990; Panda, 2001.
Celulose	Parede celular de plantas e fungos	Glucose	Reguladores intestinais e prevenção de câncer de cólon	Tharanathan, 2002.
Gathi	<i>Anogeissus latifolia</i>	Arabinose, galactose, xilose, manose	Emulsificante, adjuvante de drogas anti-tumorais	Panda, 2001.
Guar	<i>Cyamopsis tetragonolobus</i>	Galactose, manose	Floculante, espessante, <i>drug delivery</i>	Dwari e Mishra, 2019; George, Shah e Shrivastav, 2019.
Hemiceluloses	Parede celular de plantas e fungos	Variada (depende da fonte)	Espessantes, estabilizadores, umectantes	Von Poser, 2004
Karayca	<i>Sterculia tomentosa</i> , <i>Sterculia urens</i> , <i>Cochlospermum gossypium</i>	Ácido galaturônico, ramnose, galactose, ácido glucurônico	Espessantes, estabilizadores, aditivos em papel, laxantes	Balmaceda, Rha e Huan, 1973; Panda, 2001.
Pectinas Geleificantes	Frutos cítricos	Ácido galaturônico, ramnose, galactose, arabinose, manose	Reguladores intestinais, hipercolesterolemia, <i>drug delivery</i>	Kritchevsky & Story, 1979; James et al., 1978; Robertson et al., 1979; Tharanathan 2002
Polissacarídeos de Reserva	Sementes de leguminosas	Variada (depende da fonte)	Espessantes, estabilizadores, geleificantes, hidratante em pele, restaurador capilar, imunoestimulante, anti-viral, antibacteriana, laxativo, proteção contra radiação solar	Mandal & Das, 1980; Pauly, Freis e Pauly, 1999 Ni et al., 2004
Tragacante	<i>Astracantha gummifera</i>	Ácido tragacanto, ácido galaturônico, galactose, xilose, arabinose	Estabilizadores, espessantes, lubrificantes	Furtado, 1997; Panda, 2001

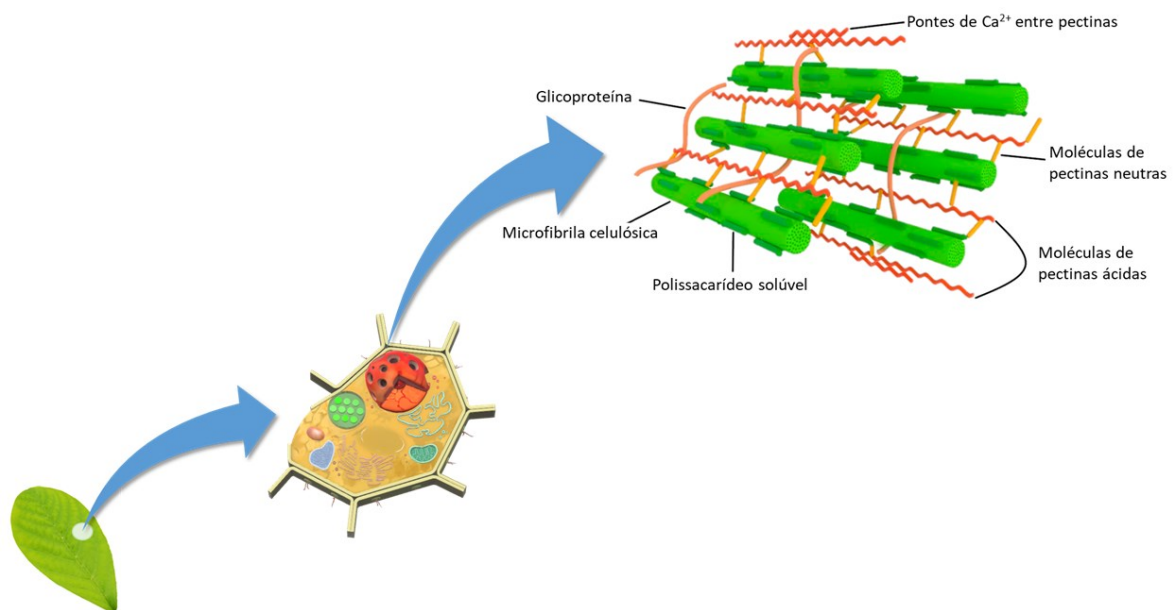
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Os polissacarídeos vegetais também são classificados quanto a sua solubilidade em água. Os polissacarídeos insolúveis são representados pela celulose e hemicelulose. Já os solúveis ou hidrocolóides podem ser definidos pelas gomas, mucilagens e pectinas, ressaltando que hidrocolóides são todos os

compostos sacarídeos que quando misturados em água formam uma solução viscosa (SIMÕES et al., 2010).

As paredes celulares são majoritariamente compostas por carboidratos. Essa estrutura apresenta alto grau de complexidade, sendo composta por microfibrilas de celulose entrelaçadas em pectina e hemicelulose (WHISTLER, 1970). Na Figura 2 pode ser observada uma adaptação da estrutura padrão de tipo I para eudicotiledôneas, determinada por Carpita e Gibeaut (1993).

Figura 2 - Representação da parede extracelular do tipo I.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Em eudicotiledôneas, a composição química pode variar entre 25-40% de celulose, 15-40% de substâncias pécnicas, 15-25% hemicelulose e de 5-10% de traços de compostos fenólicos e proteínas (AVIGAD e DEY, 1997).

2.2.1.1 Mucilagens

As mucilagens são compostos sacarídeos presentes em toda a porção da planta. São amplamente utilizados na indústria em geral, principalmente nos segmentos farmacêuticos e alimentícios devido a suas características de biocompatibilidade, degradabilidade, atoxicidade, bom custo-benefício, sendo ainda

de fácil obtenção e dentro dos princípios de biosustentabilidade (SILVA FILHO, 2017; DEOGADE, DESHMUKH e SAKARKAR, 2012; TANTIWATCHAROTHAI e PRACHAYAWARAKORN, 2019; MUJTABA et al., 2019; MIRBAHOUSH; CHAIBAKHSH; MORADI-SHOEILI, 2019; PRASAD et al., 2019; MEDINA-TORRES et al., 2019). O termo "mucilagem" também é usado para designar substâncias que são solúveis e incham muito perceptivelmente em água e que, por adição de álcool, precipitam de forma amorfa ou granular (PRAJAPATI et al., 2013). De origem metabólica, esses compostos servem como fonte de armazenamento de energia e hidratação, mas ainda não se tem evidências claras quanto a suas funções específicas na planta. São encontrados em grande quantidade nas sementes por serem responsáveis pela hidratação na germinação ao reter a água, envolvendo a semente em uma espécie de gel (SIMÕES et al., 2010). Encontram-se também na epiderme foliar, fazendo parte da célula ou da parede, alternando-se muitas vezes em camadas com a celulose (GREGORY e BAAS, 1989). A constituição das mucilagens pode variar, sendo composta por cadeias de homopolímeros ou pela mistura de sacarídeos. As proporções dos componentes de mucilagens variam de acordo com a espécie, podendo ser encontrados porções de galactose, ramnose, arabinose, xilose, além de ácidos urônicos (FACCIO, 2015; SILVA FILHO, 2017). A quantidade desses ácidos urônicos é relativamente baixa, o que sugere que as mucilagens não são associadas as pectinas, sendo provenientes de resíduos dos ácidos livres ligados a cadeias mucilaginosas (FERNANDES, 2016). Uma observação deve ser feita quanto a diferença entre gomas e mucilagens. Os dois grupos são hidrocolóides vegetais, translúcidos e amorfos, que formam soluções viscosas ou géis em contato com a água. As gomas são compostos exsudados de plantas e são produzidos pelos seres vivos em situações de ataque, lesões ou seca (produto patológico) e ocorrem geralmente nos caules e raízes das plantas. Já as mucilagens são compostos do metabolismo primário das plantas (FERNANDES, 2016). Uma das desvantagens em se usar polímeros de origem vegetal é a variação entre safras, que dependem de fatores sazonais e do ambiente (KHULLAR, KHAR e AGARWAL, 1998), mas ainda são preferidos pela maior disponibilidade em termos de produção do que em animais (PRAJAPATI et al., 2013). O aumento no consumo de mucilagens e a crescente demanda desses materiais estimula cada vez mais grupos de pesquisas e indústria na investigação de novas fontes viáveis

economicamente e que apresentem características e funcionalidades específicas, podendo assim, direcionar a aplicação de processos e produtos (CONCEIÇÃO, 2013). Existem alguns tipos de mucilagens encontrados em folhas relatados na literatura que podem ser visualizados no Quadro 2.

Quadro 2 - Mucilagens encontradas em folhas de vegetais.

Fonte	Composição	Aplicações	Referência
<i>Pereskia bleo</i>	Mistura de carboidratos	Aditivos em alimentos	Hong e Nor Hayati, 2013.
<i>Hibiscus Rosa-Sinensis</i> Linn.	L-ramnose, D-galactose, D-ácido galacturônico e D-ácido glucurônico	Alimentos e farmacêutico	Vignesh e Nair, 2018.
<i>A. manihot</i>	Glucose e ácido urônico	Excipientes farmacêuticos	Ang e Raman, 2019.
<i>A. spinosus</i>	Glucose e ácido urônico	Excipientes farmacêuticos	Ang e Raman, 2019.
<i>T. triangulare</i>	Glucose e ácido urônico	Excipientes farmacêuticos	Ang e Raman, 2019.
<i>Basella alba</i>	Galactose, arabinose e ácido galacturônico	Alimentos	Hung e Lai, 2019.
<i>Hoheria populnea</i>	Ramnose, ácido galacturônico e ácido glucurônico	Alimentos e medicamentos orais	Sims et al., 2018.
<i>Pereskia aculeata</i>	Galactose e Arabinose	Estabilizante, emulsificante	Martin et al., 2017.
<i>Alcea rosea</i>	Acido glucurônico, galactose, ramnose, ácido glucurônico, alcaloides, flavonoides e proteínas	Agente redutor formação de NPs	Khoshnamvand et al., 2019

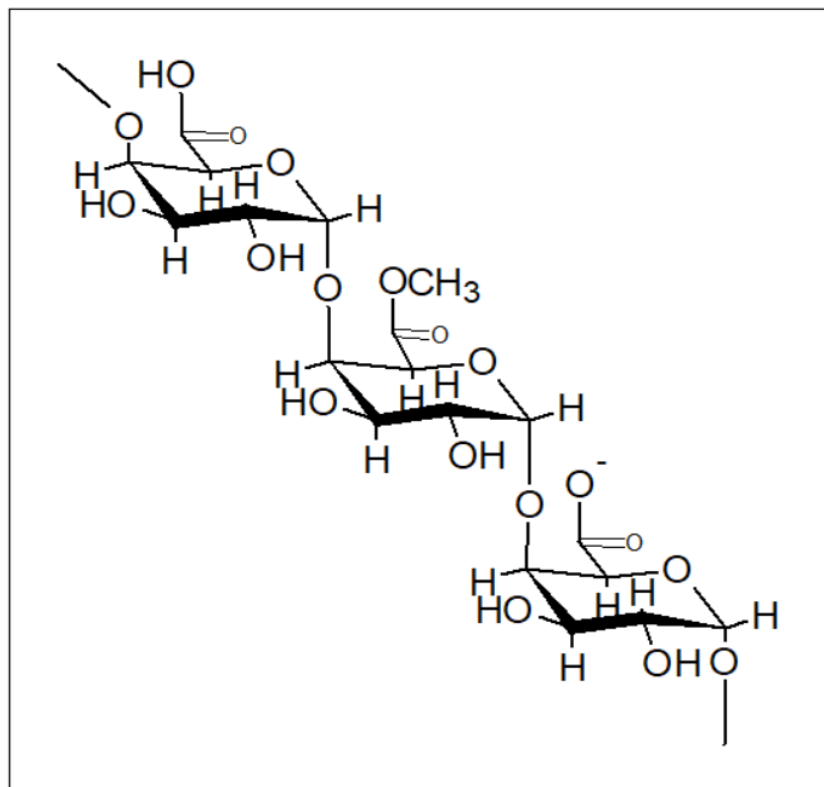
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Além das mucilagens, as pectinas também fazem parte da composição de polissacarídeos hidrocolóides e que apresentam grande importância para a indústria, sendo de grande interesse o aprofundamento nos conhecimentos deste grupo de polímeros.

2.2.1.2 Pectinas

As pectinas são polissacarídeos macromoleculares do tipo glicosídico e grandemente utilizados na indústria de alimentos, extraídas principalmente das paredes celulares de frutas cítricas. Encontram-se na composição da lamela média, localizadas nas paredes primárias das células vegetais superiores com função de participar na estruturação (HERNÁNDEZ et al., 2017; SILVA FILHO, 2017). São constituídos quimicamente em sua grande maioria por extensas cadeias de ácido D-galacturônico (GalA), com a presença de 150-500 monômeros, que são unidos por meio de ligações do tipo α -1,4 glicosídicas. Podem ser parcialmente esterificados com grupo metoxílicos ou neutralizadas com íons bivalentes do tipo Ca^{2+} , Mg^{2+} , como observado pelo modelo na Figura 3 (KLIEMANN, 2006; BARRERA et al., 2002; GUMMADI e PANDA, 2003).

Figura 3 - Estrutura Básica de Pectinas.



Fonte: Do autor (2019)

Ainda em sua cadeia principal podem ser intercalados outros ácidos urônicos e açúcares neutros, como galactose, ramnose, arabinose, xilose. Tais

açúcares são dispostos ao longo das cadeias desse complexo coloidal, formando estruturas residuais terminais ramificadas (SILVA FILHO, 2017; KLIEMANN, 2006; CANTERI et al, 2012). Essas estruturas não apresentam massas moleculares bem definidas, podendo variar, sendo que todas apresentam grau de polimerização na ordem de kDa (SAKAI et al., 1993). De acordo com a *American Chemical Society*, as substâncias pécticas são classificadas em: ácido pectínico, ácido péctico, pectina e protopectina, sendo este último insolúvel em água (UENOJO e PASTORE, 2007). Em termos gerais, a palavra “pectina” pode ser relacionado aos ácidos pectínicos que apresentam solubilidade em água, com variação no grau de grupos metil éster e de neutralização, sendo capazes de formar gel com ácidos e açúcares sob condições favoráveis (SAKAI et al., 1993). Outro fator relevante para o aumento da viscosidade em pectinas é o volume hidrodinâmico das partículas, em que a estrutura das cadeias e conformação são diretamente relacionadas com a formação de gel em um solvente. Pectinas que apresentam cadeias lineares interagem mais efetivamente com a água, levando a um aumento da viscosidade intrínseca, ao contrário das estruturas ramificadas, que apresentam uma interação intramolecular, tornando esse aglomerado mais densificado e diminuindo, assim, a interação com o solvente (CANTERI et al., 2012).

2.2.1.2.1 Classificação das pectinas

As pectinas também podem ser classificadas de acordo com o grau de metoxilação e estrutura química. O grau de geleificação está intimamente relacionado com a presença de grupos metoxilos ligados aos ácidos pectínicos.

Pectinas com alto teor de metoxilação (ATM) apresentam um grau de metoxilação relacionadas a quantidade de grupos ácidos livres dos ácidos galacturônico. Pectinas com um grau acima de 50% de metoxilação, já são consideradas ATM, e são denominadas somente como “pectinas” (SAKAI et al., 2013). Para formação do gel, esses compostos devem ser aquecidos a altas temperaturas e, em seguida, resfriados. Quanto maior a presença desses grupos ligados ao polímero maior a força do gel formado. Isso ocorre devido a diminuição

da solubilidade, favorecendo o aumento da viscosidade (BELITZ e GROSCH, 1997). O complexo coloidal não precipita pois existem interações por ligações de hidrogênio dos grupos hidroxilos com a água, favorecendo a formação de uma rede amorfa na solução mantendo a estabilidade da solução. Apresentam ainda uma tendência de gelificar na presença de ácidos e açúcares. Além disso, a geleificação acontece em meio ácido (3,2 a 3,8) em pectinas com teores acima de 70% e não necessitam de resfriamento mais intenso para isso. Essas macromoléculas são chamadas de pectinas rápidas. Já as pectinas lentas, estão na faixa de 50 a 70% de metoxilação e formam gel em pH mais ácido (2,8 a 3,2), necessitando de temperaturas mais baixas para tal (PADIVAL, RANGANNA e MANJREKAR, 1979; SILVA FILHO, 2017).

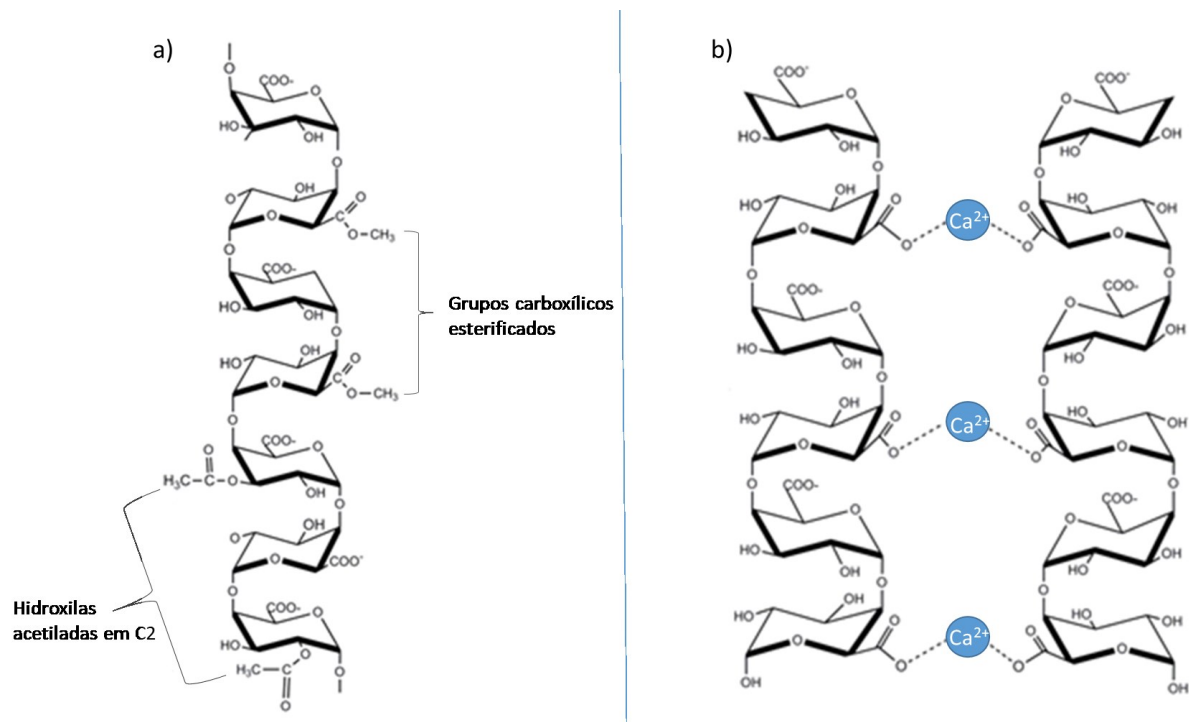
Pectinas com baixo teor de metoxilação (BTM) são aquelas que apresentam um grau de esterificação abaixo de 50%. Essas macromoléculas geralmente tem uma grande parte de sua estrutura com os grupamentos carboxílicos livres (SILVA FILHO, 2017). Assim, esses grupos carregados negativamente se ligam a íons geralmente bivalentes, como o Ca^{2+} , formando uma rede interligada por pontes de cálcio (BARRERA et al., 2002; FENNEMA, 2000). O gel então é formado devido, em grande parte, pela diminuição da repulsão entre os grupos carregados e a aproximação dessas cadeias (COELHO, 2008; FIB, 2014). Mesmo assim, o gel se mantém estável devido as interações da água no interior dessas redes poliméricas, com grupamentos carboxílicos, hidroxílicos e o cálcio.

De acordo com as estruturas das pectinas, elas podem ser classificadas, principalmente, como homogalacturonanas (HG), rhamnogalacturonanas I (RGI) e rhamnogalacturonanas II (RGII). Existem ainda as xilogalacturonanas (XGA) que são encontradas mais dificilmente e são consideradas modificações, apresentando uma limitada distribuição e as apiogalacturonanas (AGA) que podem ser encontradas em plantas aquáticas, como as das famílias *Lemnaceae* e *Zosteraceae* (WILLATS et al, 2004; CAFFALL e MOHNEN, 2009).

As homogalacturonanas são representadas por cadeias homogêneas de “pectina”, conectadas por meio de ligações do tipo 1,4- α -D-GalA. Essas cadeias podem ser 75% metiladas, chamadas de pectinas, ácido pectínico quando apresentam porcentagens abaixo de 75 para grupamentos metilados à carboxila, e ácido galacturônico ou ácido péctico quando não apresentam metilação junto ao grupamento ácido (PEDROLLI et al., 2008; WILLATS, KNOX e MIKKELSEN, 2006).

As cadeias de HG podem apresentar modificações por ésteres metílicos ligados aos C-6 ou ésteres acetilados ligados a C-2 ou C-3 do ácido galacturônico, em um padrão de distribuição altamente complexo (RIDLEY, O'NEILL e MOHNEN, 2001). Na Figura 4 está representada a estrutura básica de HGs e formação caixa de ovo entre interações iônicas de Ca^{2+} com as cadeias de homogalacturonanas (OCHOA-VILLARREAL et al., 2012).

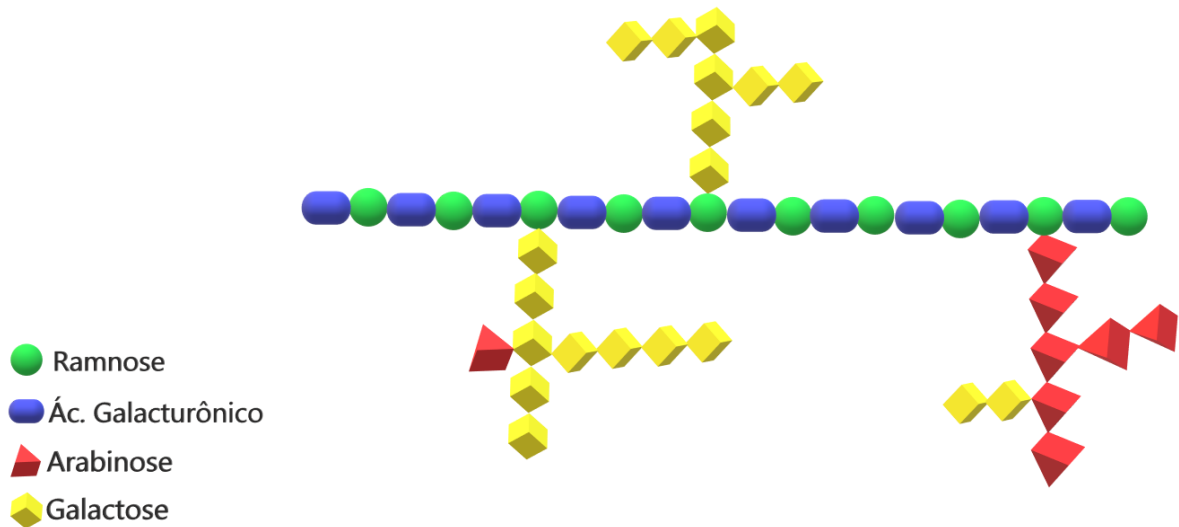
Figura 4 - Estruturas de HG: a) estrutura básica de uma HG e b) estrutura tipo caixa de ovo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

As estruturas de RGI, Figura 5, são altamente variadas, formando cadeias heteropoliméricas, alternando ligações entre α -L-(1 \rightarrow 2)-ramnose e α -D-(1 \rightarrow 4)-ácido galacturônico (NIKOLOVSKI, 2009). Essas cadeias principais podem ser altamente ramificadas, iniciando sempre nos resíduos de ramnose, em C-4. Cada ramificação pode conter porções de β -(1,4)-D-galactanas, α -(1 \rightarrow 5)-L-arabinanas e também podem apresentar arabinogalactanas do tipo I e II. As posições C-2 e C-3 podem estar acetiladas na α -L-ramnose (OBRO et al., 2004). Por via de regra, as ramificações aparecem sempre como resíduos de um mesmo açúcar.

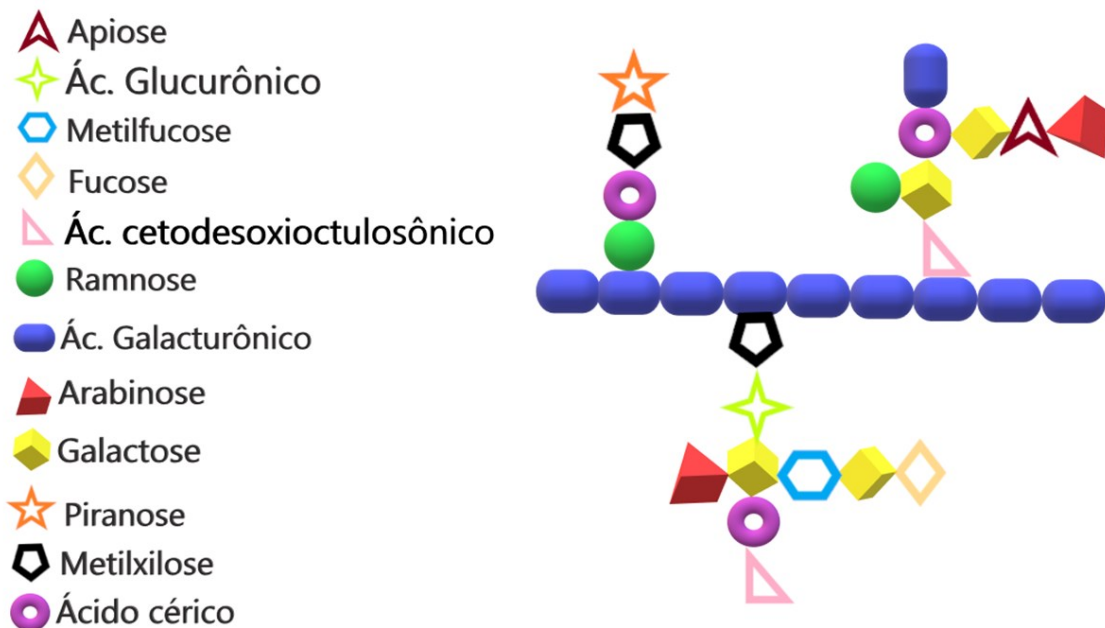
Figura 5 - Estrutura padrão da pectina tipo RGI.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

RGII são constituídas por estruturas altamente ramificadas e apresentam cadeias ligeiramente pequenas de aproximadamente 60 monômeros. Apresentam uma sequência de 7-9 repetições de ácidos galacturônicos ligados a quatro cadeias laterais com sequências alternadas de açúcares neutros. Essas cadeias laterais são compostas por 12 monossacarídeos neutros diferentes, arabinose, ramnose e formas raras, como fucose, metilfucose, galactose, apiose, piranose, metilxilose, ácido glucurônico, ácido 2-ceto-3-desoxioctulosônico e ácido cérico (NIKOLOVSKI, 2009; PEDROLLI et al., 2008). As imagens das estruturas de RGI e RGII podem ser melhor visualizadas na Figura 6.

Figura 6 - Estrutura de pectina do tipo RGII.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

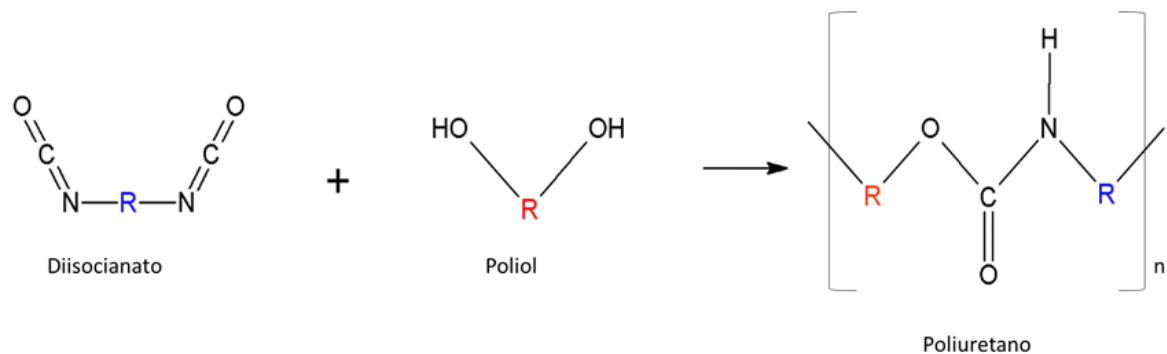
Assim como a natureza é capaz de sintetizar complexas estruturas poliméricas com variadas funções, o homem ao observá-la também o faz, desenvolvendo materiais que proporcionam facilidades para o desenvolvimento de suas atividades. Dentro desse contexto, serão abordados a seguir os polímeros de poliuretano, uma classe de polímeros sintético altamente inserido em nosso cotidiano, fazendo parte da constituição de diversos produtos. Por apresentar uma variada aplicação e diferenciação estrutural, acaba se tornando um polímero superior a outras classes.

2.3 POLIURETANO

Poliuretanos (PU) são polímeros amplamente utilizados pela indústria moderna devido a diversidade de aplicação e características que podem ser obtidas de acordo com os diferentes reagentes utilizados. São conhecidos por serem a única classe desses compostos que pode ser termorrígidos, termoplásticos e elastoméricos, dependendo somente da sua morfologia e composição química

(CARRIÇO, 2017). Desde 1937, após uma síntese comum de poliadição entre um isocianato e poliol, Otto Bayer popularizou o que seria a classe de polímeros sintéticos mais importante, a dos poliuretanos. Os PUs, de uma forma geral, são formados pela reação entre uma molécula de isocianato (di ou polifuncionais) com uma hidroxila advinda de moléculas de álcoois polihidroxilados (polióis), resultando, então, em moléculas com ligações uretânicas (éster do ácido carbâmico), (Figura 7) (REGHUNADHAN e THOMAS, 2017).

Figura 7 - Reação de formação do poliuretano.



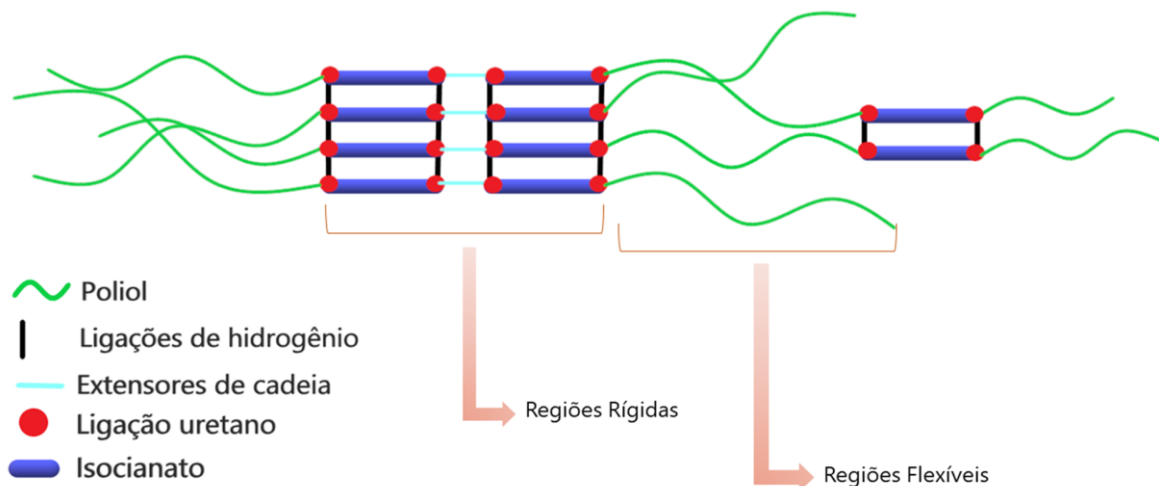
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Geralmente, reações de formação de poliuretanos ocorrem por meio de adições a dupla ligação (C=N) dos isocianatos. Isso ocorre devido à baixa densidade eletrônica no carbono que o torna levemente positivo, facilitando um ataque nucleofílico. Mas para que isso ocorra, o nucleófilo deve conter um hidrogênio ativo (ácido) para que a ligação seja estabilizada. Enquanto a nova ligação entre nucleófilo e carbono ocorre, o nitrogênio que está carregado negativamente ataca o hidrogênio do grupo nucleofílico, estabilizando, assim, a reação. Então, para que uma reação ocorra com maior velocidade e eficiência, o grupamento NCO deve estar ligado à moléculas retiradoras ou receptoras de elétrons. Quando se compara as moléculas toluenodiiisocianato (TDI) e metildiisocianato (MDI), pode-se então prever que TDI apresenta maior reatividade que MDI devido a composição aromática da estrutura que facilita a estabilização da densidade eletrônica (HARE, 1994; VERONESE, 2009). As estruturas de poliuretano podem ser sólidas, densificadas como elastômeros, adesivos, revestimentos ou podem ser do tipo celular, como nas espumas rígidas, semi-rígidas e flexíveis, ocorrendo também em elastômeros

microcelulares (CARRIÇO et al, 2017; ENGELS et al., 2013). Poliuretanos também são os únicos polímeros que não apresentam monômeros em sua cadeia. O material é classificado pela presença das ligações uretânicas e que apresentam maior reatividade. Por ser um polímero que apresenta em sua estrutura grupos funcionais altamente reativos, pode-se reagir-lo com praticamente todos os outros polímeros, formando redes estruturais mais complexas (ROGULSKA, KULTYS e PODKOS, 2007; REGHUNADHAN e THOMAS, 2017). Dentre os poliuretanos mais comumente utilizados, estão as espumas de poliuretano. As espumas podem ser flexíveis, semi-rígidas e rígidas de alta ou baixa densidade. Essas características são intrínsecas às estruturas moleculares dos isocianatos e polióis utilizados.

As cadeias de PU são constituídas por segmentos rígidos e flexíveis alternados (Figura 8). Para um maior controle dessas características, os parâmetros como tipo de isocianato, funcionalidade, massa molar do poliol, estrutura química e razão NCO/OH devem ser monitorados e alterados de acordo com o produto final desejado.

Figura 8 - Estrutura dos poliuretanos: segmentos rígidos e flexíveis.



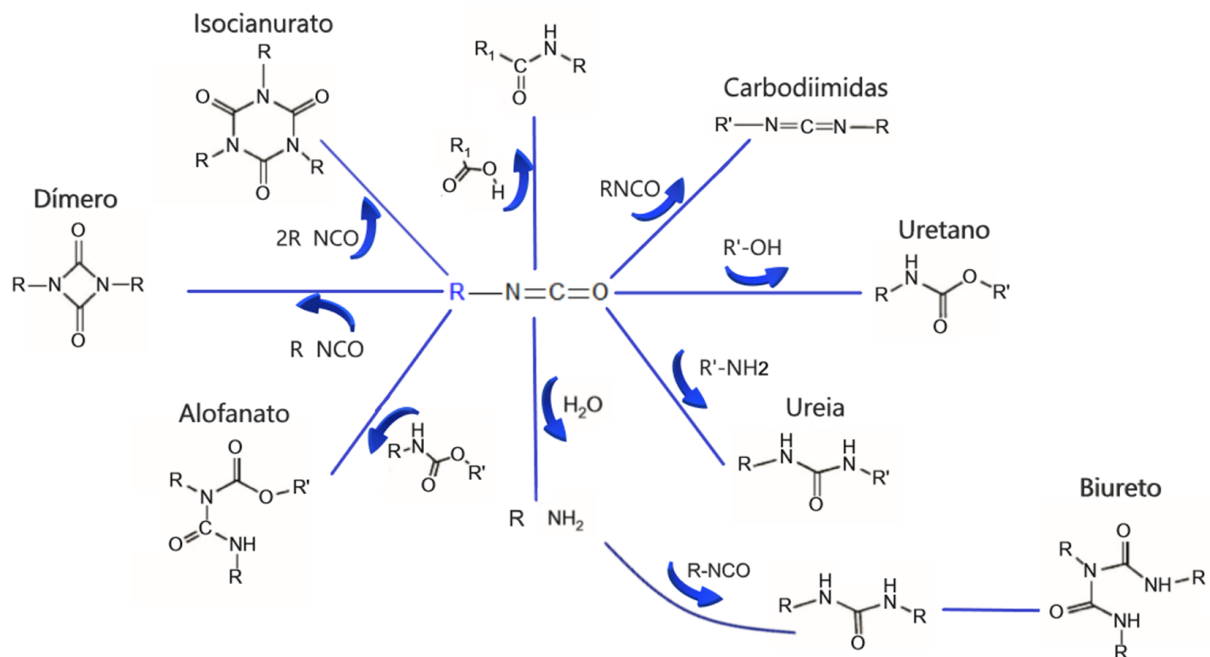
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

O teor de polióis e isocianatos está intrinsecamente relacionado com as propriedades desse material. Regiões constituídas por isocianatos apresentam rigidez, conferindo ao material propriedades físicas como resistência mecânica, dureza e resistência a quebra. Já os segmentos flexíveis, constituídos pelos polióis,

conferem ao material final propriedades de alongamento e elasticidade. Ressaltando que quanto maior as cadeias de políeis maior será a flexibilidade do mesmo, o que vale para a quantidade de grupamentos hidroxila. Quantidades maiores de OH levam a um maior grau de reticulação, tornando o material mais rígido, assim como grupos funcionais dispostos na região central da molécula. Prefere-se sempre políeis com grupos hidroxila terminais. Lembrando também que hidroxilas primárias, R-C-OH, são mais reativas que as secundárias, R₁R₂-C-OH (DODGE, 2003; VERONESE, 2009).

Assim como já descrito anteriormente, poliuretanos não apresentam regiões monoméricas e sim tipos de ligações características, principalmente ligações uretanas. De acordo com os reagentes de partida e suas características, reações secundárias ocorrem e podem acabar resultando em características muitas vezes indesejadas ou até mesmo necessárias e requeridas para melhores resultados, dependendo sempre do teor desses sub-produtos no material. Conforme Reghunadhan e Thomas (2017), reações de isocianato com políeis, aminas, água, ácidos, uretanos, uréias e reações de dimerização e trimerização também podem ocorrer, formando uréia, ácido úrico, biureto, alofanato, entre outros (Figura 9).

Figura 9 - Reações intermediárias com isocianatos em PUs.



Fonte: Adaptado de Reghunadhan e Thomas (2017)

Reações com álcoois levam a formação de grupos uretanos por meio de uma reação exotérmica que libera cerca de 24 kcal/mol. Esta reação é a principal e caracteriza essa classe de compostos.

Reações com água são extremamente necessárias para o processo de crescimento e expansão em espumas de PU. No processo de mistura, cavidades nucleadas de ar são formadas e ficam suspensas dentro da mistura reativa. Em reação, isocianato e água se ligam e formam ureia e CO₂. Dióxido de carbono então é liberado e se agrupa com as cavidades de ar, resultando então na expansão da espuma. Tal reação pode liberar 47 kcal/mol. A reação é catalisada pela presença de amins terciárias, que reagem com isocianato formando ácido carbâmico. Por ser instável, o ácido então se decompõe formando CO₂ e amina. Então uma molécula de isocianato reage com a amina, formando assim a ureia (VILAR, 2004; HERNANDÉZ, 2007).

Reações com uretanos e uréia são muito utilizadas para formação de maior reticulação no material polimérico final. Uretanos reagem com NCO para formar alofanato, e ureia reage com isocianato formando biureto. Esses dois tipos de ligação são considerados com baixa reatividade, ocorrendo lentamente sem auxílio de catalisadores. Para formação dessas estruturas, excesso de isocianato é adicionado. Para reticulação final, os produtos das reações são deixados por dias em temperatura ambiente ou colocados em temperaturas mais elevadas por algumas horas (HERNÁNDEZ, 2007; VERONESE, 2009).

Reações com ácidos orgânicos podem levar a formação de amidas, reação (1:1, isocianato/ácido) e formação de acil ureia (2:1). Todas as reações promovem liberação de CO₂ e CO, respectivamente (KRICHELDORF, NUYKEN e SWIFT, 2004).

A multiplicidade de reações, complexidade e diversidade de aplicações faz com que tal classe de polímeros se torne tão interessante por parte de pesquisadores e a indústria. O Brasil está em oitavo lugar no ranking pela produção de PUs, com faturamento de 112 milhões de dólares, vindo em primeiro e segundo lugar, China e EUA, respectivamente (ABIQUIM, 2016).

Apesar dos promissores números em faturamento, a geração de resíduos na síntese desses materiais e na disposição final após devida utilização vêm sendo um problema mundialmente recorrente. Aplicações de medidas sustentáveis, como reutilização dos resíduos de PU, utilização de reagentes não fósseis no lugar dos isocianatos e poliois derivados do petróleo e processos mais limpos e verdes, são medidas que estão ganhando mais espaço devido à preocupação com o meio ambiente (POLYURETHANES, 2019).

2.3.1 Poliuretanos biobaseados

Poliuretanos biobaseados são aqueles que apresentam em sua composição parcial ou total, matéria-prima de origem renovável. Muitos estudos vêm sendo feitos com utilização e aplicação de óleos vegetais, celulose, amido, lignina, etc. Geralmente álcoois polifuncionais derivados de petróleo (poliois poliéteres e polióis poliésteres) são substituídos por matérias-primas que já contenham grupamentos alcoólicos ou são submetidos a processos de hidroxilação (LUO et al., 2018; KROL, 2007; GHADAVE et al., 2019). Em comparação com poliuretanos convencionais, os polímeros naturais mostraram vantagens em termos de biodegradabilidade, biocompatibilidade, atoxicidade, alta reatividade, baixo custo, superando, assim, as expectativas quanto ao seu uso em detrimento dos compostos fósseis (WONG et al., 2019).

Schio et al. (2019) sintetizaram um compósito de espuma de poliuretano/quitosana com intuito de remover o corante alimentar vermelho 17. Em substituição ao polioliol convencional, utilizou-se ácido ricinoleico derivado de óleo de mamona com adição de quitosana. A espuma apresentou características melhoradas de resistência mecânica e alto potencial para remoção de corantes aniônicos de meios aquosos. Li et al. (2018) também sintetizaram uma espuma de poliuretano a partir de polioliol derivado de palha de trigo. A extração do óleo foi realizada na presença de um mix de água/etanol em meio alcalino. A adição de biomaterial na reação foi eficiente para até 50% da porcentagem de polioliol adicionada. O material apresentou boa condução térmica e apresentou estabilidade térmica comparável ao material com 100% de polipropilenoglicol 400. Wong et al. (2019) desenvolveram um filme poliuretânico com características de auto-cura ou

self-healing (termo em inglês convencional). O material foi desenvolvido com polioli derivado de óleo de palmiste e incorporados com hidroxicoumarinas, estas que sob radiação de baixa frequência podem formar ligações por meio de cicloadições por reações de Diels-Alder. Assim, estes materiais podem se auto-recuperar de fraturas causadas por degradação, entre outros. Ranote et al., (2019) utilizaram uma nova fonte de polioli, goma de *M. oleífera* na presença de metildiisocianato (MDI), surfactante e catalisador para fabricação de espumas de poliuretano com objetivo de adsorção de corante têxtil verde malaquita (4-[-fenil-metil]-N, N-dimetil-anilina) e ação bactericida.

Os estudos sobre fontes renováveis poliméricas estão em constante crescimento. Novos materiais, como os apresentados até o momento, demonstraram alta eficiência e aplicabilidade, com custos reduzidos e processos limpos e verdes. As qualidades inerentes quanto a aplicação e uso de espumas de PU a levaram ao patamar de produção na América Latina de 87% da produção total de PUs (VILAR, 2004). Por mais que os dados sejam animadores, levando em conta a mudança na composição desses materiais para uma produção mais sustentável, ainda assim existem insuficiências a serem reduzidas, como é o caso da inflamabilidade das espumas.

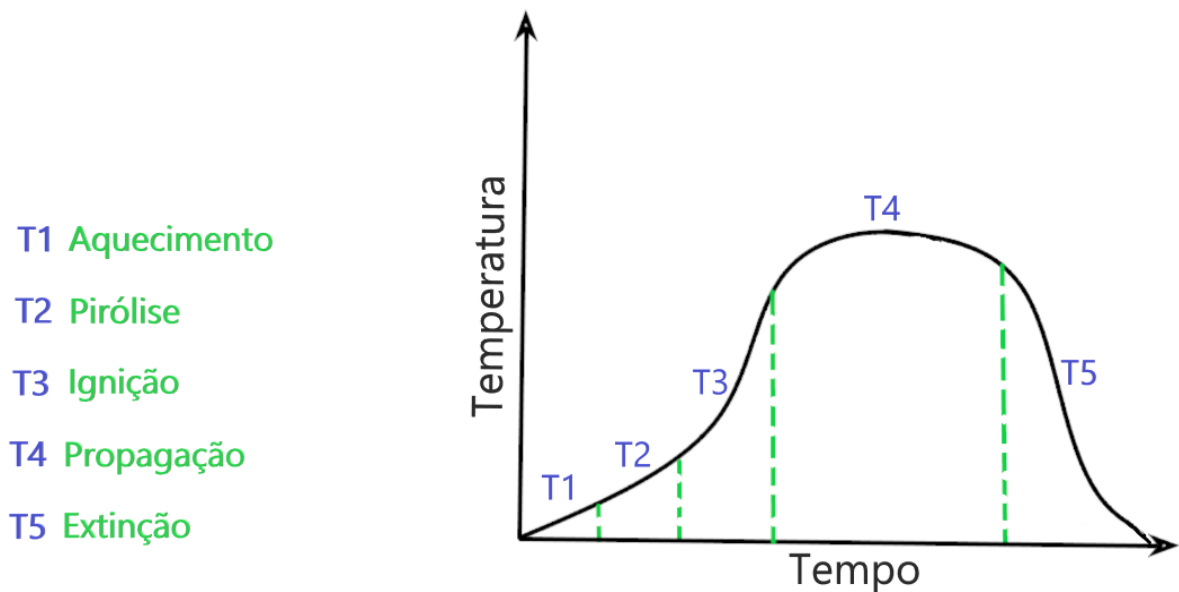
2.4 RETARDANTES DE CHAMA

Os retardantes de chamas (RCs) ou anti-chamas são compostos que apresentam a capacidade de aumentar o tempo de início do processo de combustão, ou a tornam mais lenta. Existem ainda outros materiais que impedem o início do processo de combustão, não ocorrendo formação de chama (ZHANG et al., 2020).

O fogo para ser iniciado precisa de 3 elementos básicos: O₂, calor e combustível. Nesse sentido que os retardantes de chama atuam, suprimindo um desses 3 componentes de formação de chama. Muitas podem ser as atuações, como formação e liberação de água no processo de combustão, diminuindo o calor e diluindo os gases liberados, a formação de uma rede carbonizada superficial no

substrato, evitando assim as reações de propagação de fogo, ou ainda a formação de compostos incombustíveis durante o processo de pirólise, utilizando qualquer um dos elementos de formação de chama na reação (ZHANG et al, 2020; NUNES, 2010). Rabello (2000) descreveu graficamente a trajetória de combustão em seus estágios (Figura 10).

Figura 10 - Estágios de desenvolvimento da combustão.



Fonte: Adaptado de Rabello (2000)

A combustão passa por 5 estágios, iniciando pelo aquecimento do substrato por meio da fonte de ignição, o processo de pirólise do material, onde ocorrem as reações de liberação de radicais, gases e, conseqüentemente, reação do oxigênio com os produtos radicalares gasosos para formação de CO_2 e reação de oxidação no substrato reativo. A partir disso, ocorre uma reação em cadeia de propagação até a supressão do fogo, que ocorre pela ausência de substrato que já foi consumido (RABELLO, 2000). Os RCs atuam nos estágios 1 e 2, minimizando as condições necessárias para a combustão.

As características básicas para um composto ser denominado antichamas seguem regras básicas de segurança e requisitos legais. Além das questões legais para incorporação polimérica, o possível composto deve atender a questões econômicas, apresentando baixo custo, viabilizando seu uso industrial. Um fator importante para o bom desempenho de um retardante de chama é seu mecanismo

de decomposição, que depende basicamente da interação polímero-RC e de sua natureza química (RAMOS, 2015; LE BRAS, 2005; NUNES, 2010). O material deve apresentar tais comportamentos e características (RAMOS, 2015; RABELO, 2000):

- efeito duradouro em pequenas quantidades adicionadas;
- facilidade na incorporação;
- não apresentar efeito oxidativo nos equipamentos de processamento;
- não apresentar migração;
- não afetar na estabilidade do polímero;
- ser atóxico e gerar pouca fumaça.

Atualmente, existem mais de 180 produtos químicos com classificação de retardância de chama. Estes podem ser divididos em 4 grandes grupos: os inorgânicos (hidróxido de alumínio, antimônio e estanho), organofosforados, nitrogenados e os orgânicos halogenados (bromados e clorados). A ordem de produção mundial de compostos RCs é: hidróxido de alumínio>bromados>fosforados>clorados>óxidos de antimônio>outros. $\text{Al}(\text{OH})_3$, aparece em primeiro, com praticamente 41% da produção total (PIERONI, LEONEL e FILLMANN, 2016; CARL HANSER VERLAG, 2018; FREEDONIA, 2013).

Os retardantes de chama apresentam outras classificações além da sua composição química. De acordo com o tipo de reatividade, podem classificar-se em: reativos, que são incorporados a cadeia polimérica, aditivos, não reagem com o polímero e monômeros que são aqueles que participam como reagentes na composição do polímero e intrinsecamente apresentam as propriedades de retardância (PIERONI, LEONEL e FILLMANN, 2016; MARTINS, 2013). Além disso, são divididos pela forma como suprimem as chamas, sendo por ação física ou química (MACHADO, 2017; NUNES, 2010).

Os mecanismos de ação física podem ser variados de acordo com a natureza do retardante. O resfriamento do substrato por processos endotérmicos ativados pelos aditivos geralmente acontece com a geração de moléculas de água, como é o caso dos hidróxidos, como alumínio trihidratado e de magnésio. A formação de camadas protetivas na forma sólida ou gasosa é outra forma de proteção física. Estas barreiras protegem o substrato da reação, formando uma

barreira física, impedindo a interação com o oxigênio e evitando a propagação da chama. Em seguida, a superfície do substrato é condensada e resfriada, formando nucleações de microbolhas gasosas advindas da pirólise, evitando a entrada de oxigênio. Desta forma, o processo de combustão é totalmente impedido. Exemplo de moléculas que se comportam por meio desse tipo de mecanismo são os halogenados fosforados. Pode-se ainda citar o processo de reação de aditivos que no processo de decomposição liberam gases inertes, diminuindo a concentração de oxigênio na fase gasosa. Assim, o processo de combustão não poderá ocorrer. Hidróxido de alumínio e bentonita podem atuar dessa forma nos sistemas poliméricos (MACHADO, 2017; NUNES, 2010; PIERONI, LEONEL e FILLMANN, 2016; MARTINS, 2013).

Já os mecanismos anticomburentes de ação química ocorrem com maior relevância nas fases sólidas e gasosas. Na fase gasosa, ocorre a reação química de radicais liberados pela combustão com o retardante de chama, interrompendo, assim, o processo exotérmico. Os mecanismos de extinção na fase gasosa ocorrem sempre com reações dos radicais formados na pirólise. Assim, as concentrações dos gases inflamáveis são minimizadas e, conseqüentemente, interrompem o processo de queima (GACHTER, 1993; PUBRASIL, 2007; MACHADO, 2017; NUNES, 2010). As reações de proteção em fase sólida podem ocorrer: pelo processo de colapso do polímero, sendo acelerado pela ação do retardante; pela formação de camada de carbono sobre a superfície do material. Tal processo pode ser precedido de uma intumescência do material, onde ele apresenta aumento de volume pela expansão do material por meio de liberação de gases, reticulações, entre outros. A formação da camada de carbono ocorre pela desidratação do retardante, formando ligações duplas no polímero. Assim, ocorrem reações de ciclização ou *cross-linking*. Outros processos químicos reativos podem ocorrer na fase sólida de acordo com o composto utilizado (CARL HANSER VERLAG, 2018; KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014; RABELLO, 2000; BRYDSON, 2000).

Dentro do contexto de viabilidade e aplicação de retardantes de acordo com sua eficiência em materiais poliméricos, pode-se inferir que os compostos halogenados são os mais utilizados, com destaque para as bifenilas bromadas e cloradas devido ao seu baixo custo e ótima adequação aos mais diversos sistemas em polímeros. O grande problema é a liberação de compostos com toxicidade e

corrosividade elevadas quando degradados. Esses compostos são responsáveis pela formação de dioxinas e furanos, entre outras substâncias que provocam graves problemas aos seres vivos e ambiente. Esses compostos são altamente biocumulativos e podem ser liberados com facilidade, sendo encontrados resíduos até mesmo em locais onde não se utilizam tais produtos (PERCY et al., 2020; LA TORRE et al., 2020; PIERONI, LEONEL e FILLMANN, 2016; MACHADO, 2017). Além dos poli halogenados, o hidróxido de alumínio também é muito utilizado, mas apresenta limitações pela necessidade da adição em quantidades maiores para obter eficiência e também pela interferência nas propriedades finais dos polímeros (VILAR, 2004).

A busca por retardantes de chama, denominados *eco-friendlies*, se tornou necessária. Com isso, materiais derivados de fontes renováveis e menos agressivos ao ambiente estão em desenvolvimento.

2.4.1 Antichamas biossustentáveis

Nas últimas duas décadas, a busca por retardantes de chama não halogenados intensificou-se, motivando pesquisadores do mundo todo a desenvolver produtos ambientalmente amigáveis, com baixa toxicidade e periculosidade. Esses compostos verdes muitas vezes são favorecidos por apresentarem uma junção de propriedades anticomburentes, advindas de sua composição (ZHANG et al., 2019). Com isso, a ideia de aplicar produtos naturais na síntese de polímeros, vem sendo aceita, pois além de apresentar baixa toxicidade e geração de resíduos, ainda pode ser economicamente viável, agradando aos grandes responsáveis pela movimentação desse mercado (PAPASPYRIDES, 2014).

Zhang et al. (2019) desenvolveram um retardante de chama baseado em ácido fítico de origem natural. Com a presença de altos teores de fósforo, esse material apresentou resultados excelentes na composição de tecidos de algodão utilizados na proteção contra interferência eletromagnética (EMI). Tal material apresentou ação retardante por meio da propriedade de intumescência do composto.

Chen et al. (2019) adicionaram óxido de zinco e nanopartículas de zinco em ácido polilático (PLA), um retardante de chama natural. Determinou-se que a presença de zinco aumentou o efeito sinérgico e apresentou resultados melhorados em comparação com PLA puro.

Li et al. (2019) avaliaram a resposta de retardadores de chama de polifosfato de amônia (APP) com adição de gluconato de cálcio. Os resultados obtidos mostraram uma melhora significativa na propriedade antichamas, assim como diminuição da produção de fumaça.

Yang et al. (2018) desenvolveram um bioretardante de chama a base de fitato de cálcio e magnésio em PLA aditivado com nanotubos de carbono (NTCs) o qual foi sintetizado a partir da reação de ácido fítico de origem vegetal e cloreto de cálcio e magnésio. Os resultados mostraram uma efetiva formação de superfície de carbonos em camadas superficiais, fortalecendo a barreira de carbono e suprimindo a ação do calor e oxigênio.

A breve revisão de compostos biosustentáveis para aplicação como retardantes de chamas, mostrou-se eficaz e promissora, motivando o estudo e aplicação de novas técnicas de supressão dos mecanismos de combustão e impulsionando o desenvolvimento de novos produtos e processos ambientalmente amigáveis.

Frente aos resultados aqui apresentados na breve revisão bibliográfica, pode-se reafirmar a necessidade de materiais alternativos e sustentáveis para o desenvolvimento de plásticos e que apresentem características especiais à retardância de chama. Este trabalho desenvolveu-se com intuito de justamente inserir uma possibilidade de matéria prima de fonte renovável e sustentável, para produção de polímeros e que já apresentam a características desejada de RC. Além disso, o uso de extrato vegetal pode auxiliar na redução do volume de resíduos tóxicos gerados na síntese desses materiais. Outro fator determinante é o uso de material vegetal polimérico obtido de culturas comerciais. Assim, agrega-se valor a planta, que ao final de seu ciclo, pode ser parcialmente removida pelo produtor rural e vendida a indústria para aplicação no desenvolvimento de novos materiais.

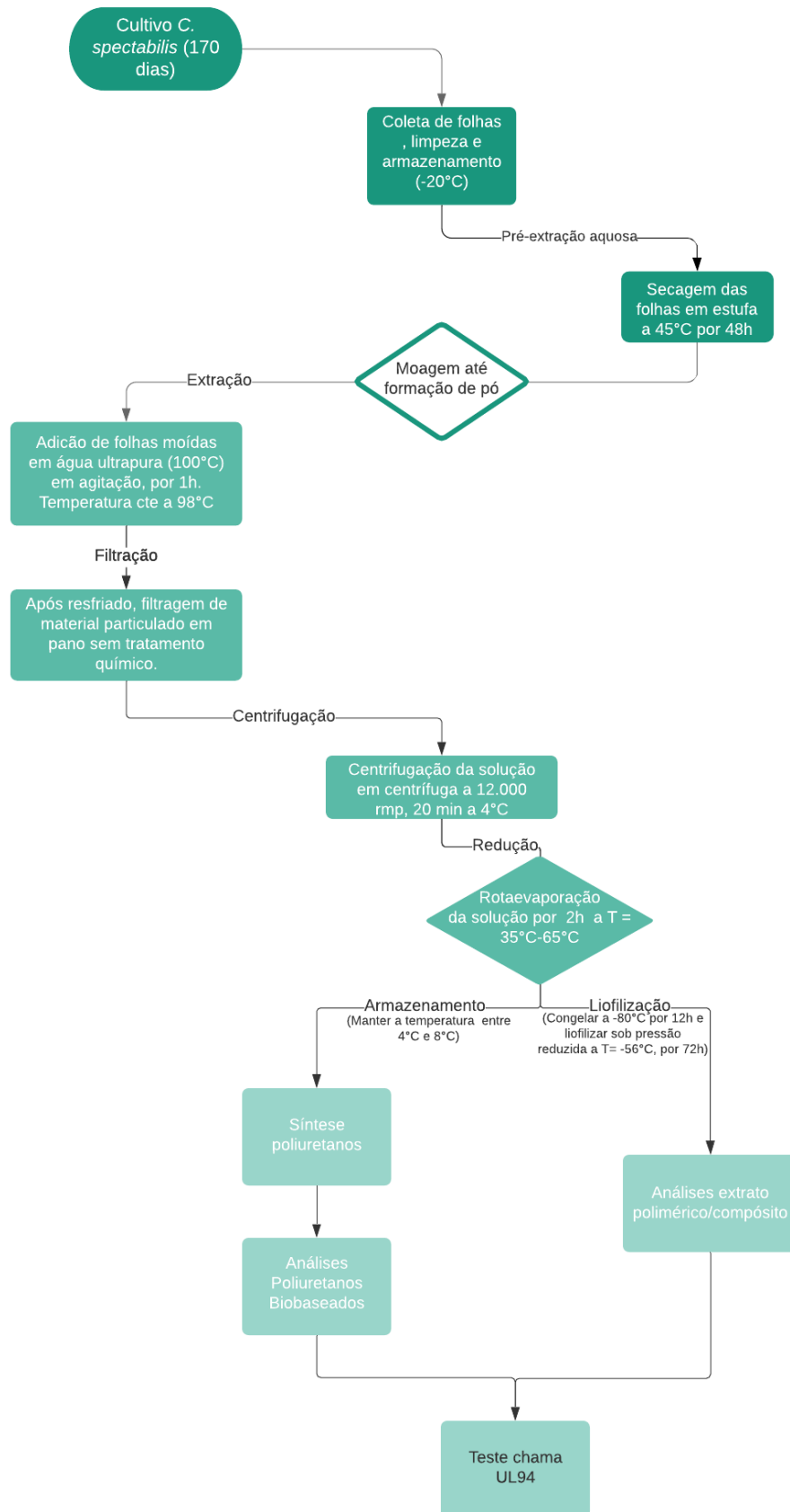
Na sequência, serão descritos e abordados todos os materiais e métodos utilizados neste trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentados os materiais utilizados para desenvolvimento deste trabalho, assim como todas as metodologias e análises realizadas. O capítulo foi dividido em ordem cronológica de acordo com as etapas desenvolvidas. Testes preliminares de *C. spectabilis*, como determinação do rendimento do extrato e perfil cromatográfico e espectrométrico, foram avaliados e não foram encontradas variações relevantes para justificar o monitoramento e ensaios para os dois grupos cultivados (em campo e casa de vegetação). Além disso, duas outras espécies de *Crotalaria*, *C. juncea* e *C. ochroleuca*, também foram cultivadas e analisadas para possível identificação dos compostos de interesse que foram expressadas pela espécie *C. spectabilis*. Neste trabalho somente processos utilizando biomassa de casa de vegetação foram descritos.

A seguir apresenta-se um fluxograma das etapas dos processos desenvolvidos neste trabalho (Figura 11).

Figura 11 - Fluxograma em etapas dos processos em *C. spectabilis*.



Fonte: Do autor (2019)

3.1 CULTIVO E OBTENÇÃO DE BIOMASSA DE *C. SPECTABILIS*

O trabalho foi conduzido em casa de vegetação e campo na fazenda experimental da Embrapa Soja localizada na cidade de Londrina-PR (23° 11' 44" S e 51° 10' 35" O, 598 m de altitude) nos anos de 2018/2019. O solo utilizado em casa de vegetação foi retirado do campo nos arredores da empresa, passando por tratamento térmico em autoclave na temperatura de ~120 °C, 1 atm de pressão por 30 min. As sementes de *C. spectabilis* foram fornecidas pela própria Embrapa de produções anteriores. As temperaturas dentro da casa de vegetação variaram entre 20 °C e 30 °C com umidade relativa de 70%.

Para esse experimento foram utilizados 300 vasos de 5 L cada, dispostos em mesas com capacidade para 64 vasos. Antes do plantio, o solo foi umedecido para favorecer a germinação. Em cada vaso foram semeadas 12 sementes em 6 covas de até 2,5 cm de profundidade. Após germinação, entre 30 e 45 dias, realizou-se a transferência de algumas mudas para outros vasos, evitando assim, interferência do crescimento das mesmas devido à falta de espaço. (Figura 12).

Figura 12 - Mudas de *C. spectabilis* transplantadas.



Fonte: Do autor (2018)

A irrigação foi realizada 2 vezes ao dia, sendo uma no período da manhã e outra ao final da tarde. Após 14 semanas do plantio, ainda na fase vegetativa da planta (Figura 13), parte das folhas foram retiradas e levadas para o laboratório para preparo dos extratos.

Figura 13 - Fase vegetativa da *C. spectabilis*.



Fonte: Do autor (2018)

Após retirada das folhas, estas foram devidamente limpas em água corrente para retirada de solo, quando necessário, e guardadas sob refrigeração a temperatura de -20 °C até o uso.

3.2 OBTENÇÃO DE COMPÓSITO NATURAL DE *C. SPECTABILIS*

Nesta seção serão apresentados os materiais e metodologias utilizadas para obtenção do extrato aquoso de *C. spectabilis*.

3.2.1 Materiais

As folhas de *C. spectabilis* foram obtidas por meio do cultivo desta espécie em casa de vegetação na fazenda experimental da Embrapa Soja. Para obtenção da solução foi utilizado água ultrapura tipo I, MiliQ®, com resistividade de 18 MΩ.cm.

3.2.2 Extração das folhas de *C. spectabilis*

3.2.2.1 Secagem

As folhas de *C. spectabilis* foram retiradas do congelador e dispostas em camadas únicas sobre bandejas plásticas revestidas por papel toalha. Em seguida, foram colocadas em estufa de secagem (SL-100, Solab), a temperatura de 45 °C por 48 h (Adaptado de RODRIGUES et al., 2011).

3.2.2.2 Moagem

Após secagem, o material foi colocado em um liquidificador industrial de alta rotação de aço inox (FAK, 800 W) e moído até obtenção de pó.

3.2.2.3 Preparo da solução

Em um béquer de capacidade para 3 L, foi adicionado 2 L de água ultrapura e aquecidos em chapa de aquecimento com agitação magnética (TE-085I, TECNAL) até ebulição (100 °C). Nessa etapa, foram adicionados 100 g de folhas moídas que resultou em uma proporção 20:1 (água:folha) (m/m). A mistura permaneceu em agitação por 1 h a 98 °C, temperatura de ebulição da mistura. Passado o tempo determinado, retirou-se a mistura da chapa e levada para processo de filtração.

3.2.2.4 Filtração da solução

Ainda quente, a solução foi filtrada para retirada do material particulado. Para filtragem, foi utilizado pano de algodão sem tratamento. Em seguida, a solução foi disposta em tubos tipo falcon de 50 mL e preenchidos até volume de 40 mL, a fim de evitar vazamentos. Os tubos foram então colocados em centrífuga (Legend X1R, Sorvall), sob rotação de 12.000 rpm por 20 min à 4 °C. O sobrenadante foi reservado em béquer. O resíduo insolúvel das folhas de *C. spectabilis* foi então descartado.

3.2.2.5 Concentração do extrato solúvel de *C. spectabilis*

A solução foi reduzida em rotaevaporador modelo R-124 e marca BÜCHI, com rotação de 150 rpm e temperatura do banho em rampa de 35 °C - 65 °C por 2 h. O tempo de redução varia de acordo com a quantidade de solução colocada para redução. Por ser um produto altamente viscoso e higroscópico, a evaporação do solvente se torna mais lenta. O material foi reduzido a 1/4 do volume inicial. Após redução, a solução apresentou textura próxima a de gel e foi então dividida em duas partes onde uma delas foi armazenada em refrigerador em temperatura de aproximadamente 6 °C para uso posterior na síntese de espumas de poliuretano. A outra parte foi separada e colocada em potes plásticos de 250 mL. O volume adicionado aos potes foi de 2/3 da capacidade total. Em seguida, foram colocados em ultra freezer da marca INDREL a temperatura de -77,6 °C por 24 h.

3.2.2.6 Liofilização e obtenção de compósito de *C. spectabilis*.

As amostras congeladas em ultra freezer foram rapidamente retiradas e colocadas no liofilizador modelo L101 e marca LIOTOP, a temperatura de -56 °C e pressão 50 µmHg, por 72 h (TAVARES et al., 2011). Após, os materiais foram colocados em dessecador por 30 min, com pressão reduzida, para alcançarem a temperatura de equilíbrio com o ambiente, sem que ocorresse umidificação do compósito e a estrutura fosse desfeita. Na sequência os materiais foram colocados em potes plásticos com tampa e vedados para evitar absorção de umidade do ar.

3.3 TESTES PARA OTIMIZAÇÃO DO RENDIMENTO DO EXTRATO

Para obtenção dos dados otimizados de rendimento, massa de extrato por massa seca de folhas ($\text{g.g}_{\text{ms}}^{-1}$) e do extrato aquoso de *C. spectabilis*, levou-se em consideração as variáveis tempo, temperatura e volume. Os testes foram realizados de acordo com metodologias adaptadas de Dick et al. (2015), Fernandes (2016) e Muñoz et al. (2012) utilizando os seguintes dados para cada variável: tempo (t) (30, 60, 150 e 300 min) com temperatura (T) 98 °C e volume (v) 500 mL; Temperatura (25, 45, 60, 98°C) com t (30 min) e v (500 mL); Volume (100, 200, 300, 400 e 500 mL) com T = 98 °C e t = 30 min e variação de tempo (30, 60, 150 e 300 min) com T

(25 °C) e v (500 mL). Estes dados foram obtidos para determinação do rendimento. Para cálculo de otimização do rendimento foram utilizados 10 g de amostra para cada extração.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DE *C. SPECTABILIS*

O extrato aquoso obtido foi analisado por meio de diversas técnicas que foram detalhadas na sequência, a fim de obter dados quanto a sua composição, estrutura e características físico-químicas.

3.4.1 Materiais

Os materiais utilizados nesta etapa do processo de caracterização estão descritos na sequência. Alguns solventes e reagentes podem aparecer em outras seções, mas serão descritos apenas uma vez.

Acetonitrila CHROMASOLV™ (LC-MS, ≥99.9%) e ácido fórmico Fluka™ (LC-MS Ultra, ~98%) foram comprados da Honeywell (Charlotte, USA). Todos os reagentes utilizados para análises de cromatografia e espectrometria são de grau LC-MS. Filtros PVDF para seringas (0,22 µm e 0,45 µm) foram comprados da Millipore. Leucina-encefalina foi comprada da Waters (Milford, USA). Ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, ácido sulfúrico, sulfato de cobre, hidróxido de sódio, ácido bórico e etanol grau PA foram comprados da Merck. Brometo de potássio (KBr), com grau de pureza de 99%, foi comprado da Sigma Aldrich. Vermelho de metila e verde de bromocresol grau PA foram comprados da Synth.

3.4.2 Quantificação de material solúvel em folhas de *C. spectabilis* e teor de umidade

Para quantificação do material solúvel das folhas de *C. spectabilis* e teor de umidade (AOAC, 2000) foi utilizado o método gravimétrico, onde 10 amostras de 2,5 g cada, foram adicionadas em placas Petri e colocadas para secagem em estufa a temperatura de 60 °C e deixadas *overnight*. Após, foram pesadas até obtenção de

massa constante. Nesse processo, as amostras foram retiradas da estufa e colocadas em dessecador até alcançarem temperatura ambiente antes da pesagem. As amostras foram pesadas em balança analítica modelo AY220 e marca MARTE.

3.4.3 Determinação de macro e micronutrientes, C e N do extrato aquoso

A análise de nutrientes foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Solos da Embrapa Soja. Para análise, o espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente, ICP-OES, modelo Optima™ 8300 Dual View, marca PerkinElmer foi utilizado. Foram também utilizados 0,15 g do extrato aquoso seco, aferindo-se o volume para 30 mL (diluição de 120 vezes) utilizando-se 6 mL de solução aquosa de ácido nítrico (HNO_3 : 1:1; v/v) e 1 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 130 volumes. Para digestão em micro-ondas modelo Mars Xpress e marca CEM, foram utilizados os seguintes parâmetros: rampa de aquecimento por 10 min; temperatura constante (170 °C, 15 min) e potência de 1600 W. Na sequência, resfriamento por 20 min até temperatura ambiente. Foram realizadas 5 repetições em triplicata para cada amostra. Para determinação de carbono orgânico total (TOC) e N utilizou-se o método de combustão a seco, em autoanalisador CHN-600 modelo EA-1110, marca Carlo Erba, a temperatura de 900 °C.

3.4.4 Determinação do teor de proteínas (%)

Para determinação do teor de proteínas no extrato aquoso vegetal foi utilizado como parâmetro o método de Kjeldahl (AOCS, 2009), realizado pelo Laboratório de Análises Físico-Químicas de Melhoramento Genético na Embrapa Soja. Esse método é baseado na quantificação de N, sendo convertido em termos de quantidade de proteína por meio de um fator de conversão (6,25). A amostra foi digerida em meio ácido com o aquecimento de 0,1 g de amostra (extrato seco) e 5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em presença de 2 g de catalisador (sulfato de cobre). Nesta etapa, ocorre a oxidação do carbono e hidrogênio. Após, o nitrogênio proteico é então reduzido e ocorre a conversão em sulfato de amônio. Na sequência à etapa da digestão, adicionou-se em tubo digestor 20 mL de água destilada e 3 gotas de indicador fenolftaleína. Nessa etapa do processo foi iniciada a destilação da amostra, sendo adicionada uma solução de NaOH 40% para formação e liberação

de amônia. O gás é recolhido em erlenmayer contendo 20 mL de solução, onde 10 mL é formado por ácido bórico a 2%, solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1% e solução alcoólica de verde de bromocresol a 0,1%, e os outros 10 mL de água destilada, onde foi formado borato de amônia, o qual foi recolhido até volume de 50 mL. O borato de amônia foi então titulado com solução de ácido clorídrico (HCl 0,1 M) e padronizado para determinação do teor de nitrogênio. O teor de proteína foi então calculado utilizando a equação 1 (FACCIO, 2015):

$$P(\%) = \frac{(V_a - V_b) \times f \times 0,1 \times 0,014 \times 100}{P} \quad (1)$$

onde V_a (volume de HCl utilizado na amostra em mL), V_b (volume de HCl utilizado no branco em mL), f (fator de correção de nitrogênio em proteína, 6,25), P (massa da amostra).

3.4.5 Teor de cinzas e compostos orgânicos voláteis (COV)

A determinação de teor de cinzas foi realizada em forno do tipo mufla marca Quimis, por aquecimento em temperatura de 800 °C adaptado de Faccio (2015). 1 g da amostra foi pesado em uma cápsula de porcelana e colocado em forno mufla até alcançar temperatura de 800 °C e assim deixadas por 1 h. Após, a amostra foi resfriada em dessecador e pesada. Para a determinação da porcentagem de cinzas totais foi utilizada a Equação (2) e a determinação de COV pela Equação (3):

$$C(\%) = \frac{100 \times N}{P}, \quad (2)$$

Para a equação, P é massa da amostra (g) e N é massa de cinzas (g).

$$COV(\%) = 100 - C(\%) \quad (3)$$

3.4.6 Análise termogravimétrica (TGA) e derivada (DTG)

O método de termogravimetria foi utilizado para determinar a estabilidade térmica do material sintetizado. Além disso, determinou-se as temperaturas onde

ocorrem as modificações estruturais, cristalinidade, regiões de liberação de gases e ainda, por comparação na literatura, obteve-se indícios de reação química ou física por meio do padrão das curvas termogravimétricas (COATS e REDFERN, 1963). As análises foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC utilizando um equipamento STA de análises térmicas marca STA 449 F3 Júpiter, modelo Netzsch nas seguintes condições analíticas: a temperatura de aquecimento foi 30°C a 800 °C ou 1500 °C, com uma taxa de 10 °C/min sob fluxo de N₂ de 20 mL/min. Foram utilizados cadinhos de alumina (Al₂O₃) e o peso das amostras variou entre 10 e 15 mg de cada amostra. O software utilizado para tratamento dos dados foi o OriginPro 8 SR0 v8.0724 (B724).

3.4.7 Determinação de grupos funcionais por espectroscopia no infra-vermelho (FTIR)

Para determinação de grupos funcionais utilizou-se a técnica de FTIR. Esse tipo de análise além de ser fundamental para identificação de grupos funcionais, serve como parâmetro para acompanhamento de modificações estruturais em processos de síntese, entre outros. Cada molécula ou material apresenta um único tipo de espectro, apresentando uma região chamada *fingerprint*. A partir das deformações das ligações pela incidência energética, o espectro de infra-vermelho é então obtido (PAVIA et al., 2010). Para análise das amostras apresentadas neste trabalho, utilizou-se o equipamento de modelo IR Prestige 21 da marca Shimadzu, com comprimento de onda na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, sendo as amostras preparadas utilizando pastilhas de KBr. Antes do preparo das pastilhas o KBr foi seco em estufa de secagem a 70 °C por 1 h. As amostras foram tratadas utilizando software Origin®. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

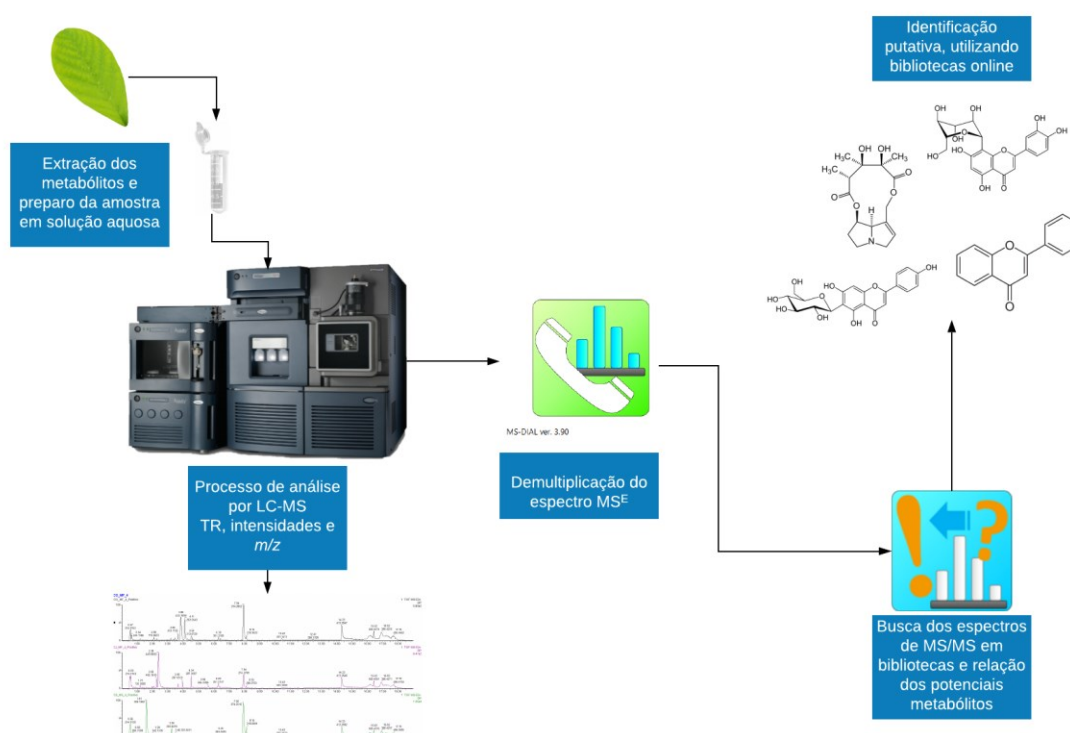
3.4.8 Determinação estrutural do extrato por ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido

Para obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear, as amostras são submetidas a um campo magnético exterior intenso para alinhamento de seus spins nucleares. Com a incidência energética com frequência controlada nesses núcleos ocorre a absorção e liberação dessa radiofrequência e, assim, geram-se sinais que serão convertidos (transformada de Fourier) nos espectros de análise (PAVIA, 2010; SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2005; SILVESTRI e KOENIG, 1993; STEJSKAL e MEMORY, 1994). A análise foi realizada no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da UFSCar. Neste trabalho foi realizada a análise do núcleo de carbono (^{13}C) no estado sólido utilizando um espectrômetro 9,4 Tesla (400 MHz para ^1H) AVANCE III, modelo FT-80 da marca Varian, equipado com sonda de 4 mm CP/MAS (Cross Polarization Magic Angle Spinning), com operação em 100 MHz para ^{13}C , em temperatura ambiente. Os espectros obtidos foram analisados e interpretados por meio de seus deslocamentos químicos (δ) e comparação com espectros da literatura. Os dados foram tratados utilizando o software ACD/SpecManager v10.08, ACDLabs®.

3.4.9 Determinação composicional do extrato de *C. spectabilis* por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS)

Neste trabalho, as técnicas cromatográficas e espectrométricas foram utilizadas para determinação da composição de micro moléculas utilizando uma abordagem de metabolômica e também para complementação da elucidação estrutural do componente majoritário do extrato, o Fluxo de trabalho pode ser melhor visualizado na Figura 14.

Figura 14 - Fluxo de trabalho de análise de dados *non-targeted* em metabolômica.



Fonte: Do autor (2019)

3.4.9.1 Preparação das amostras do extrato de *C. spectabilis*

Para obtenção do extrato bruto, uma alíquota de 10 mL foi retirada da amostra centrifugada e reduzida e adicionado em frasco previamente pesado para secagem da amostra. Para secagem sob fluxo de nitrogênio foi utilizado um secador do tipo *dry-block* modelo MA 4006, com potência de 400 W da marca Marconi. O extrato seco foi então pesado e ressolubilizado em 95:5 (H₂O:ACN; v/v) a uma concentração de 5 mg/ml. Finalmente, a solução foi filtrada usando filtros de PTFE de 0,22 μ m e colocada uma alíquota de 1 mL em *vials* para análise.

3.4.9.2 Análise cromatográfica por UPLC-QTOF-MS^E

As análises foram realizadas em um equipamento Acquity UPLC™ acoplado a um espectrômetro de massa quadrupolo e tempo-de-voo Xevo® (QTOF, Waters). As análises cromatográficas foram realizadas em uma coluna ACQUITY UPLC HSS C18 SB (100 mm de comprimento, 2,1 mm de diâmetro; 1,8 μ m de tamanho de poro;

Waters Corporation) a 40 °C. A fase móvel consistiu na mistura de água e ácido fórmico a 0,1% (A) e acetonitrila com 0,1% de ácido fórmico (B), eluição com gradiente de 2–95% B (0–15 min), 100% B (15,1–17 min) e equilíbrio com 2% de B (17,1 a 19,1 min) a uma taxa de fluxo de 400,0 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e um volume de injeção de 5,0 μL . A ionização foi realizada por eletropulverização, ZSprayTM, nos modos positivo e negativo e a voltagem do cone foi de 35 V. N_2 foi usado como gás de dessolvatação, com temperatura da fonte em 150 °C, temperatura de dessolvatação de 350 °C, fluxo de gás de dessolvatação a uma taxa de 500 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, cone de extração de 1,5 V e tensão capilar de 2,6 kV. Os dados do MS^E foram obtidos no modo centróide com uma faixa de massa de 100 a 1100 Da. Para a função de varredura de baixa energia, utilizou-se uma energia de colisão de 6 V. Na função de varredura de alta energia, uma rampa de energia de colisão de 10 a 30 V foi aplicada. A leucina encefalina foi usada como *lock mass*. O instrumento foi controlado pelo software MassLynx 4.1 (Waters Corporation). As amostras foram injetadas em triplicata e o padrão de controle foi utilizado para observar qualquer variação analítica.

3.4.9.3 Anotação metabólica dos compostos do extrato de *C. spectabilis*

Para identificação dos metabólitos, os dados foram importados para o software MS-DIAL 3.82 (TSUGAWA et al., 2019) para desmultiplexação dos espectros MS^E e exportados diretamente para o MS-FINDER 3.22. A anotação de pico foi baseada na fórmula molecular e na fragmentação MS/MS com regras heurísticas ativadas (SUMNER et al, 2007). Após a obtenção dos espectros de MS/MS, foi realizada a identificação putativa dos compostos, comparando os dados com as informações dos bancos KNApSAcK Core System, banco de dados de metabólitos humanos (HMDB), enciclopédia de Kyoto de genes, banco de dados de genomas (KEGG) e ChemSpider. Seguindo os parâmetros da iniciativa nível 2.1 de padrões metabólicos (MSI) (SUMNER et al, 2007), é apresentada uma identificação putativa, incluindo fórmula molecular, ontologia e fragmentos de MS^E .

3.4.9.4 Determinação componente Majoritário por LC-MS e MALDI-TOF

A metodologia utilizada para identificação do componente majoritário para análise da fragmentação em UPLC-QTOF-MS^E já foi descrita acima. Para análise de massa molecular realizada em MALDI-TOF, as amostras foram preparadas em placas de aço MTP 384 (Bruker Daltonics), por meio do método *dried droplet*, com matriz ácido 2,5-dihidroxibenzóico (DHB). As aquisições dos espectros de massas foram feitas em um espectrofotômetro Ultraflex TOF/TOF (Bruker Daltonics), com um laser de 1000 Hz, polaridade de voltagem em modo positivo, numa faixa de massa de 5.000 a 20.000 Da. Os dados foram processados no software FlexControl 3.4 (Bruker Daltonics). As análises foram realizadas na Central de Espectrometria de Massas de Micromoléculas Orgânicas (CEMMO) na Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto.

3.4.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Essa técnica é utilizada para determinação da morfologia do material, formação de fases e tamanho de poros. Para obtenção das imagens foi utilizado microscópio eletrônico de varredura marca JEOL modelo JSM-6390LV com filamento de tungstênio. Para análise, as amostras necessitaram de recobrimento de ouro (*sputtering*) para obtenção das imagens. As ampliações utilizadas foram de 30-4000 vezes, com tensão de aceleração de 10 kV. Para complementação, foram realizadas análises superficiais e pontuais para verificação da homogeneidade da amostra, utilizando espectrometria por dispersão de energia (EDS) acoplado ao MEV.

3.5 SÍNTESE DE PU BIO-BASEADA

As sínteses das espumas de poliuretano apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando como base as proporções iniciais indicadas pelos fabricantes do polioli e isocianato (1:1). As matérias-primas foram cedidas pela empresa Mannes de Erechim (RS). O isocianato é uma mistura entre 2,4 e 2,6-diisocianato tolueno (TDI), majoritariamente constituído por 2,4-TDI com 80% da composição. O polioli

utilizado foi do tipo Polioli poliéter. Como a formulação dos reagentes é segredo industrial, para avaliação e entendimento das sínteses foram realizadas análises de FTIR para melhor compreensão do material. O objetivo dessa etapa foi de desenvolver potenciais espumas bio-baseadas com a substituição total ou parcial de um dos componentes, no caso polioli, por extrato aquoso de *C. spectabilis* reduzido. As proporções (m/m) utilizadas foram: PU padrão (1:1; isocianato:polioli), A1 (1:1:1; crotalaria:polioli:iso), A2 (2:1:1), A3 (3:1:1), A4 (2:2:1), A5 (3:1,5:1). A reação de polimerização em massa foi utilizada na síntese das espumas poliuretanas. Os reagentes foram adicionados ao mesmo tempo no recipiente e agitados manualmente por 60 s até formação aparente das células e expansão inicial da espuma. Todas as sínteses foram realizadas a temperatura ambiente. As espumas foram desenformadas após 24h da preparação, obtendo-se uma espuma totalmente seca e totalmente reticulada.

3.5.1 Materiais

Os reagentes e solventes utilizados nesta etapa de síntese e caracterização de espumas de poliuretanos estão descritos abaixo, com exceção dos já descritos anteriormente.

Utilizou-se como reagentes na formação de espumas o Diisocianato Tolueno (TDI) 2,4:2,6 (80:20), fabricado pela Empresa Flexível Poliuretanos Mannes e Polioli poliéter, também da empresa Mannes, com 54 mg KOH/g.

A seleção das amostras de PU detalhadas no presente trabalho foi realizada a partir da melhor formação de unidades celulares visualizadas por meio das imagens macroscópicas e de microscopia eletrônica de varredura obtidas. Foram definidas as amostras A1 e A2 como as que apresentaram melhor formação de espuma poliuretano.

3.5.2 Caracterização físico-química dos poliuretanos

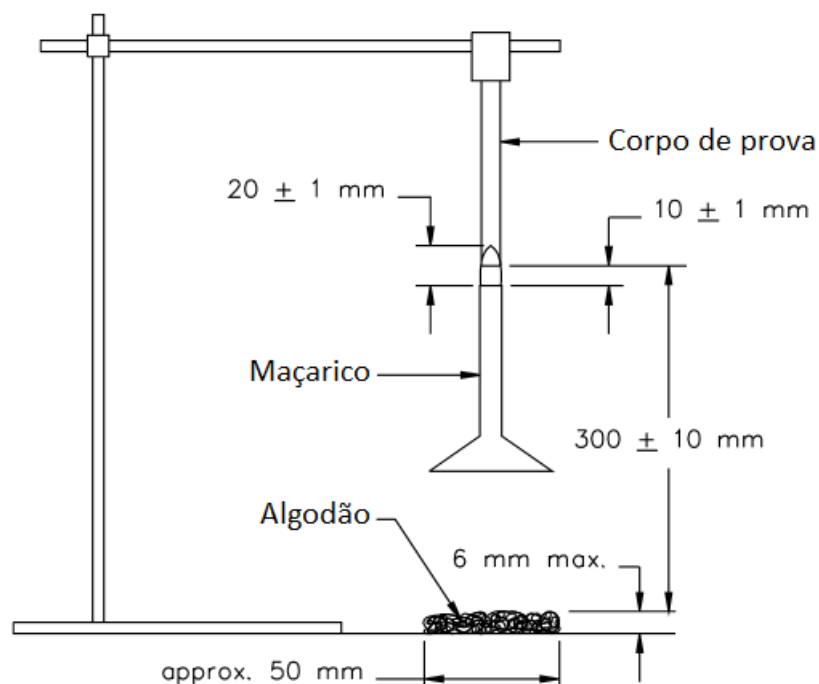
As metodologias utilizadas para caracterização físico-química das espumas poliuretanas podem ser visualizadas no item 3.4. Foram realizadas análises de

TG/DTG para determinação de estabilidade térmica, análise elementar para composição de C e N nas amostras, correlacionando com a biodegradabilidade do material e de metais advindos do extrato de *C. spectabilis*. A síntese foi acompanhada por FTIR para determinação do grau de reação e identificação de reações e ligações formadas nas espumas bio-baseadas. As imagens de MEV foram utilizadas para determinação da formação de células, homogeneidade nos poros, formação de células abertas ou fechadas e outras características apresentadas devido a inserção de um bioreagente.

3.6 APLICAÇÃO COMO RETARDANTE DE CHAMA -TESTE DE CHAMAS UL 94

Nesta etapa, os materiais sintetizados e extrato foram submetidos a teste de chamas UL 94 para determinação do potencial de retardância a chama. Foram submetidos ao teste: padrão de espuma poliuretana, extrato liofilizado de *C. spectabilis* e poliuretano biobaseado (Isocianato:poliol:crotalaria; 1:1:2). O teste foi realizado no Laboratório de Ecologia Química da Embrapa Soja (PR) e seguiu as normas da ANSI/UL 94–2001 para teste vertical (Figura 15).

Figura 15 - Sistema para teste de queima vertical – UL 94.



Fonte: ANS (2001)

O teste consiste basicamente em submeter as amostras a chama por um período de tempo e assim avaliar quanto a tendência de manter a chama e dissipar o fogo. Neste trabalho, o teste foi realizado com amostras previamente medidas e cortadas para que apresentassem as dimensões de 150 mm de comprimento, onde 6 mm do total foram utilizados para fixar na garra, mantendo-a na posição vertical. Na outra extremidade a chama ficou em contato com o material na altura de 10 mm após início do ensaio. O experimento foi iniciado com a chama sendo colocada em contato com o corpo de prova por 10 s na extremidade livre. Após, a chama foi removida e contou-se o tempo para a chama ser extinguida. No caso onde a chama se apagou, ela foi novamente colocada em contato com o material por mais 10 s. Nos casos onde a chama se auto sustentou acima do limite máximo, ela não foi classificada segundo a UL 94 como V0, V1 ou V2 (Quadro 4). Nos casos em que a chama não se sustentou, o material foi caracterizado utilizando as classificações descritas no quadro abaixo.

Quadro 3 - Classificação UL 94.

Avaliação de Flamabilidade UL 94 V			
Critérios do Teste	V-0	V-1	V-2
Tempo de Queima de cada corpo de prova (s) (após 1° e 2° exposição a chama)	≤10	≤30	≤30
Tempo de combustão total (s) Somatório de (t1+t2)	≤50	≤250	≤250
Valores individuais de t3	≤30	≤60	≤60
Queima com chama ou incandescência até a garra	Não	Não	Sim
Queima do algodão por gotejamento ou fagulhas emitidas	Não	Não	Não

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Após realizados os testes os materiais foram classificados de acordo com o estabelecido pela norma ANSI/UL 94–2001.

Para melhor compreensão dos mecanismos de contenção da chama foram realizadas outras análises para determinar o tipo de retardância apresentada pelas amostras.

3.6.1 Determinação dos possíveis mecanismos de retardância de chamas e composição do material

Para melhor compreensão das características do material e os mecanismos de proteção contra chamas, foi necessário a análise do material pirolisado. Testes como os de MEV e TGA que já foram descritos quanto a sua funcionalidade, foram utilizados para melhor compreensão da morfologia do material após queima, assim como as características de degradação do material e liberação de compostos que auxiliam na extinção de chama. Outras técnicas como BET e TEM foram descritas para auxiliar na elucidação dos caminhos que levam a característica de proteção contra o fogo.

3.6.2 Análise de BET

Por meio dessa técnica, foi possível determinar a porosidade do material, assim como a área superficial específica da amostra pirolisada. Por meio dos dados obtidos foi possível correlacionar com os resultados do teste de chamas. As amostras foram analisadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC utilizando um equipamento da marca Quantachrome, modelo Autosorb-1. A retirada de gases da amostra foi realizada a vácuo a uma temperatura constante de 180 °C a 2h. A amostra foi submetida a um fluxo de N₂ para realização da análise. O tempo de análise foi de 144 min.

3.6.3 Microscopia eletrônica de transmissão

Para investigar a morfologia, identificar as fases e a interação dos metais após pirolise, foi utilizado um equipamento de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. O modelo do equipamento utilizado foi JEM-1011 TEM (JEOEL Corporation, Japão) operando com uma voltagem de aceleração de 100 kV. As amostras foram

suportadas em grids de cobre recobertos com carbono. Para isso, os materiais foram finamente moídos e dispersos em acetona. Após, a mistura foi gotejada sobre os grids e deixadas para secar.

A partir das metodologias aplicadas foi então possível a interpretação e discussão dos dados obtidos. No próximo capítulo foram detalhados os resultados obtidos assim como a discussão dos mesmos.

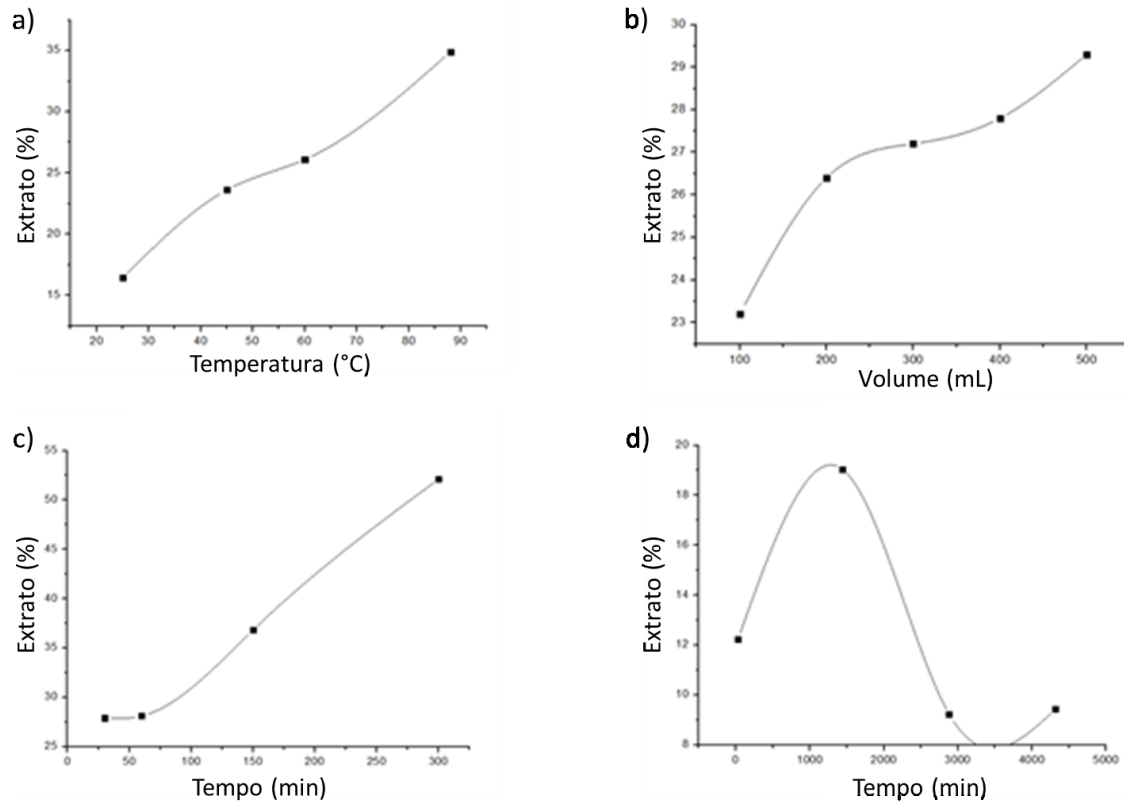
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os dados e resultados para o trabalho proposto, assim como as discussões relevantes ao tema. O texto seguiu ordem cronológica, conforme apresentado na metodologia para melhor compreensão do leitor. Outros resultados e testes foram realizados, mas para não prejudicar a fluidez do texto em sua leitura, decidiu-se não inserir neste documento tentativas, erros e outros testes considerados não relevantes dentro do contexto apresentado. Os resultados foram abordados a partir da extração do material. Plantio, cultivo e coleta da espécie não foram detalhados nesta etapa, mas apresentaram grande importância para o desenvolvimento desta pesquisa. As discussões foram baseadas na literatura de hidrocolóides como mucilagens, pectinas e gomas, pois este composto se faz presente majoritariamente na composição do extrato e determina as características principais do material polimérico.

4.1 RENDIMENTO DO EXTRATO DE *C. SPECTABILIS*

A extração de material solúvel das folhas de *C. spectabilis* foi desenvolvida de acordo com o descrito na metodologia apresentada. Os parâmetros escolhidos para as extrações foi de 20:1 (água:crotalaria) com $T= 98\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t= 60\text{ min}$ e $V= 2\text{ L}$ para 100 g de folhas de *C. spectabilis*. Estes valores foram definidos levando em conta questões ambientais e de sustentabilidade, como consumo de energia, água e tempo de processo. O rendimento obtido para os parâmetros definidos foi de ~28%, sendo que o rendimento otimizado foi de ~50% ($T= 98\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t= 300\text{ min}$; Volume proporcional 50:1 ($\text{H}_2\text{O}:\text{C.spectabilis}$). A solução apresentou pH 6,7. Os gráficos podem ser observados na figura 16.

Figura 16 - Rendimento do extrato com variação de: a) temperatura; b) volume; c) tempo (98 °C); d) tempo (25 °C).



Fonte: Do autor (2018)

Mesmo apresentando uma diferença de 22% no rendimento da reação, decidiu-se manter a reação com tempo e volume de água menor. A proporção mássica obtida de extrato solúvel relacionada com a massa seca das folhas corrobora com os valores descritos por Tookey et al. (1962) que obteve 20,1% de mucilagem em semente de *C. spectabilis*, Avigad e Dey (1997), que apresentaram uma variação de 15-40% na produção de pectina em dicotiledôneas. O extrato obtido apresentou alta viscosidade quando aquecido e foi aumentando de acordo com o resfriamento. Após secagem parcial da água, o material apresentou característica de gel. O poder de gelificação da amostra pode ser explicado devido às interações dos íons bivalentes com os grupamentos carboxílicos de ácidos galacturônico em polímeros de origem pectínica, conforme descrito por Silva Filho (2017) e Fennema (2000). Esse aumento de viscosidade não ocorreu para as

extrações em temperatura ambiente, o que foi corroborado com os resultados de rendimento baixo nessa temperatura e com a literatura. O aumento da viscosidade evidencia a liberação de compostos mucilaginosos e sua interação com a água. Para que possa ocorrer tal interação, necessita-se da presença de grupos carboxílicos livres na forma iônica. A formação desses grupos carregados foi obtida por meio do aquecimento, favorecendo a hidrólise, a perda de grupos metílicos ligados as carboxilas e, conseqüentemente, o aumento da solubilidade dessas cadeias na água. Assim, ocorreu interação por ligações de hidrogênio entre a água e o grupo ácido livre, provocando a expansão das cadeias e, por conseguinte, o aumento da viscosidade, o que corrobora com o descrito por Coelho (2008) ao analisar pectinas e suas aplicações em alimentos. Quanto maior a temperatura, maior o grau de extração dos compostos das folhas dessa espécie. Essas constatações podem ser visualmente observadas nos anexos A-F por meio das imagens das soluções e extratos liofilizados com variação de tempo, temperatura e volume.

Como descrito anteriormente a composição de compostos solúveis em base seca de folhas de *espectabilis* obtido foi de ~50% (m/m).

Após obtenção dos rendimentos, o extrato foi caracterizado e sua estrutura geral foi determinada.

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO EXTRATO DE *C. SPECTABILIS*

De acordo com a Tabela 2, podem ser visualizados os resultados parciais da composição química para o extrato.

Tabela 2 - Composição proximal para o material extraído.

Componentes	Composição (%)
Cinzas	12,67
Teor de proteínas	5,25
Compostos orgânicos voláteis	87,33
C	34,51
N	0,92
P	0,39
K	4,09
Ca	3,80

Mg	0,53
S	0,10
Zn	$1,37 \times 10^{-3}$
Mn	$7,0 \times 10^{-3}$
Fe	$2,1 \times 10^{-3}$
Cu	$7,5 \times 10^{-4}$
B	$5,86 \times 10^{-3}$

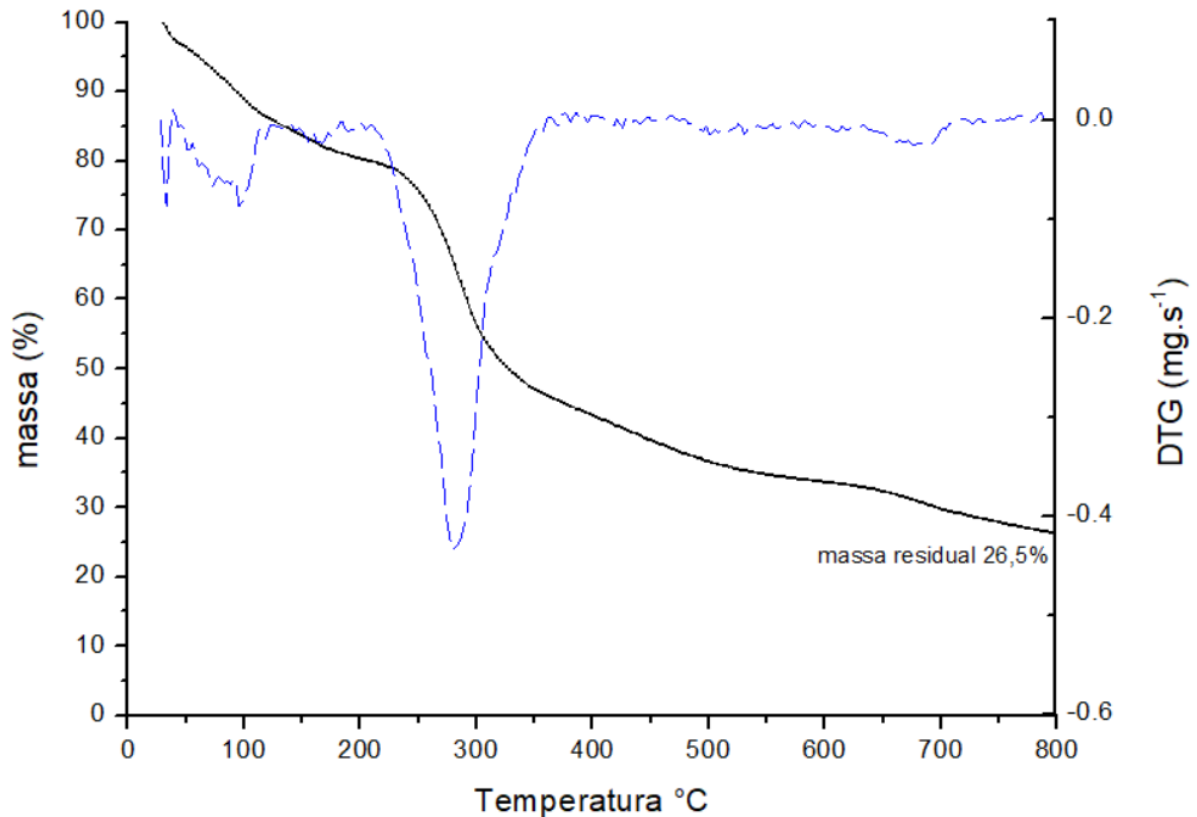
Fonte: Do autor (2019)

A partir dos dados composicionais elementares pode-se perceber que o material vegetal apresenta uma grande quantidade de metais que funcionam como macro e micronutrientes na sua constituição. 9,87% da constituição do extrato advêm da presença de macro e micronutrientes incluindo nitrogênio. Praticamente 1/3 da composição se deve a presença de carbono com 34,51%. O percentual composicional restante, 55,62% pode ser atribuído ao somatório dos elementos oxigênio e hidrogênio. Tais informações corroboram proporcionalmente com o descrito por Klock et al. (2005) que definiu a constituição elementar para madeira de árvores, com percentual de 49-50% C, 6% H, 44-45% O e 0,1-1% N. Valores estes muito próximos aos encontrados na composição do extrato de *C. spectabilis*. A composição um pouco mais baixa de C e conseqüentemente mais elevada de O e H pode ser interpretada devido à diferença da origem dos carboidratos. Na madeira encontra-se majoritariamente a celulose, enquanto que no extrato polimérico a presença de grupos carboxílicos, como funções de ácidos, pode levar ao aumento dessa relação. Outro dado importante de se ressaltar é a presença elevada de Ca, corroborando com a hipótese de ser um grupo mucilaginoso que interage com íons cálcio, elevando a viscosidade da solução.

4.2.1 Análise de degradação e estabilidade do extrato polimérico (TG e DTG)

Para determinar o comportamento do material frente ao aquecimento e pirólise, a técnica de análise termogravimétrica em meio inerte com fluxo de N₂ foi utilizada. O gráfico obtido para o extrato pode ser visualizado na Figura 17.

Figura 17 - Degradação térmica e derivada do ext. de *C. spectabilis*. (-) TG e (--) DTG.



Fonte: Do autor (2019)

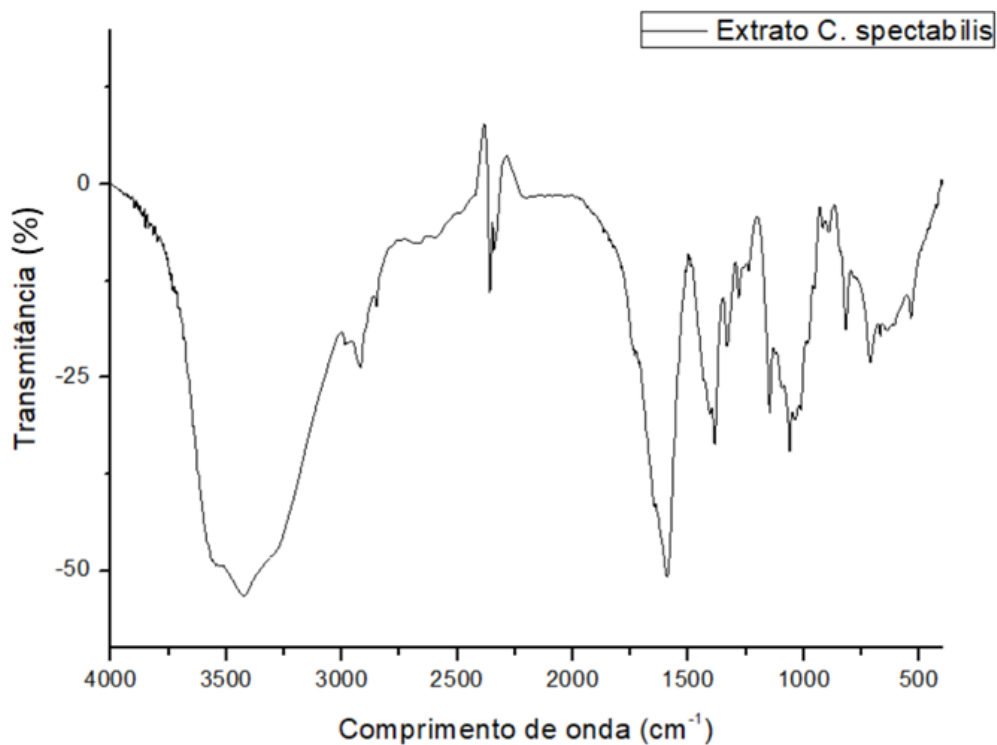
A partir do gráfico de perda de massa em função da temperatura, foi obtido o comportamento de estabilidade térmica da amostra. A primeira perda de massa foi de 14% com temperatura média de 96,55 °C e com perda inicial em 38,64 °C até 124,38 °C. A segunda e principal perda ocorreu com redução da massa em 40,4% em temperatura média de 280,57 °C, numa faixa de temperatura iniciando em 209,91 °C e finalizando em 368,80 °C. O material também apresentou massa residual de 26,5%. A primeira perda de massa pode ser atribuída pela liberação de moléculas de água adsorvidas ao material polimérico e pela perda de água estrutural que são características em biopolímeros, conforme descrito por Vendruscolo et al. (2009), Kittur et al. (2002) e Singh e Bothara (2014). A segunda e principal perda de massa se deve a oxidação e quebra das ligações polissacarídicas, liberando produtos de decomposição característicos, como CH₄, CO₂, entre outros (SINGH E BOTHARA, 2014; ZOHURIAAN e SHOKROLAHI, 2004). A presença de um pico bem definido e característico para a decomposição do material polimérico mostra que o mesmo apresenta uma constituição majoritariamente homogênea, com

ligações similares nas moléculas e monômeros constituintes. Outro dado importante é a temperatura de aplicação e trabalho desse material que pode chegar a 200 °C sem degradação da sua estrutura. A porcentagem de massa residual obtida, 26,5%, comparada com a análise de cinzas em mufla com ambiente oxidativo (ar), 12,67% mostra uma diferença de 13,83% que pode ser atribuído a presença de ambiente oxidativo (ar) que pode favorecer a degradação, levando a liberação de mais compostos voláteis, o que não ocorre em um ambiente não-oxidativo (inerte).

4.2.2 Determinação dos grupos funcionais do extrato de *C. spectabilis*

Para determinação dos grupos funcionais do material extraído foi analisado o espectro de infravermelho que pode ser visualizado na Figura 18.

Figura 18 - Espectro de infravermelho do extrato de *C. spectabilis*.

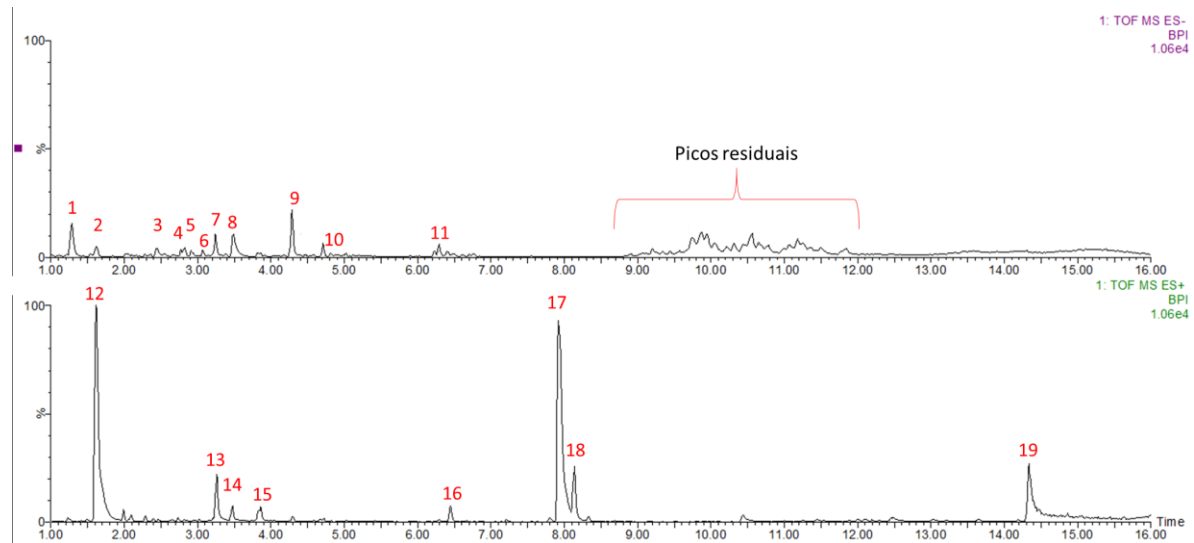


Fonte: do autor (2019)

De acordo com o gráfico, uma banda na região entre 3700 e 3000 cm^{-1} é atribuída a presença de grupos hidroxila e suas vibrações de estiramento nas ligações O-H (HERNÁNDEZ et al., 2017). A característica de banda alargada é proveniente de ligações de hidrogênio e dimerizações entre interação de moléculas de água ou ácidos carboxílicos. Pode-se afirmar que esse sinal é proveniente da água adsorvida no material liofilizado, como visto na análise de TG e também pela presença de moléculas com grupamentos carboxílicos. Ainda pode-se ter a presença de ligações N-H de proteínas e O-H de álcoois, mas não se pode afirmar devido ao sinal alargado. Sinais nos comprimentos de onda de 1745, 1650 e 1597 cm^{-1} são atribuídos, respectivamente, a vibrações de estiramento de grupos carboxílicos, C=O, de ésteres metilados, ácidos carboxílicos protonados e grupamentos ionizados por metais (formação de sais). Resultados similares foram encontrados por outros autores (HERNÁNDEZ et al., 2017; FACCIO, 2015; SOUZA et al., 2009). A banda de 1389 cm^{-1} é característica de deformações simétricas de ligações C-H e C-OH de açúcares (WANG e SOMASUNDARAN, 2006). As bandas 1330 e 1050 cm^{-1} podem ser relacionadas a deformações do tipo C-O-C e o estiramento de anéis piranosídicos pertencentes a alguns açúcares, como ácidos galacturônico, ramnoses, galactoses, arabinoses, etc. Entre 900 e 890 cm^{-1} existem bandas características que indicam as configurações α e β de açúcares (CAI, GU e TANG, 2008; FACCIO, 2015).

4.2.3 Determinação metabólica dos constituintes majoritários do extrato de *C. spectabilis* por LC-MS com abordagem metabolômica

A partir do perfil cromatográfico de íons totais (TIC) (Figura 19) foram determinadas as massas constituintes e identificadas por meio de abordagem metabolômica *untargeted*. As amostras foram obtidas para o modo positivo e negativo.

Figura 19 - Perfil cromatográfico do extrato de *C. spectabilis*.

Fonte: Do autor (2019)

Os compostos numerados na Figura 19 foram determinados a partir das relações m/z e tempo de retenção (t_R) obtidas a partir dos espectros de massas no modo de ionização por electrospray positivo (ESI+) e modo negativo (ESI-). Após determinação dos íons moleculares, os arquivos de fragmentação (MS/MS) foram exportados para o programa MS-Dial e putativamente identificados com auxílio dos principais bancos de dados existentes juntamente com a literatura especializada. Os metabólitos secundários podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3 - Lista de metabólitos obtidos putativamente de extrato de *C. spectabilis*.

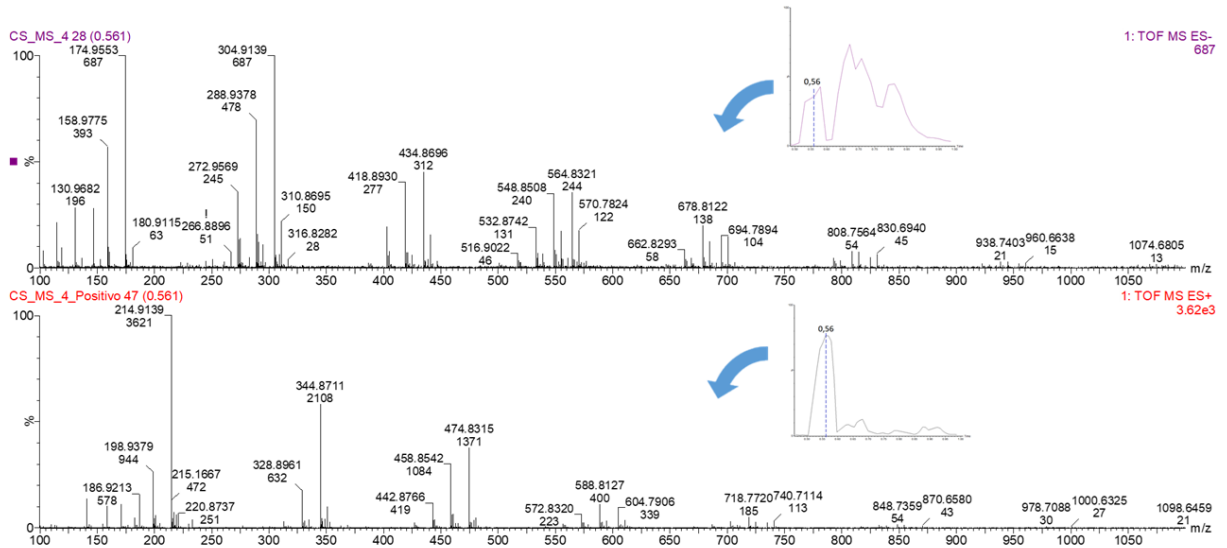
No.	TR (min)	Ionização	Experimental m/z	Teórico m/z	Erro (ppm)	Fórmula	Identificação	Ontologia	Fragmentação MS ^E
1	1,28	[M-H] ⁻	187,0603	187,0606	-1,60	C ₈ H ₁₂ O ₅	Ácido Monocrotálico	Ácido dicarboxílico e derivados	187,06; 143,07; 125,06
2	1,62	[M-H] ⁻	315,0716	315,0716	0	C ₁₃ H ₁₆ O ₉	Ácido gentísico 5-O-glucosídeo	Glicosídeos Fenólicos	315,07; 152,01; 108,02
3	2,45	[M-H] ⁻	239,0550	239,0556	-2,51	C ₁₁ H ₁₂ O ₆	Ácido Eucômico	Ácido Fenilpropanóico	239,05; 163,04; 119,05
4	2,77	[M-H] ⁻	401,1437	401,1448	-2,74	C ₁₈ H ₂₆ O ₁₀	Icarisídeo F2	Composto O-glicosilado	401,14; 269,11; 161,04
5	2,84	[M-H] ⁻	381,1763	381,1761	0,52	C ₁₆ H ₃₀ O ₁₀	1,2,10-Trihidroxidihidro-trans-linalil oxido 7-O-β-D-glucopiranosídeo	Composto O-glicosilado	381,17; 249,14; 101,02
6	3,08	[M-H] ⁻	381,1762	381,1761	0,26	C ₁₆ H ₃₀ O ₁₀	β-D-Glcp3,6Me2-(1→4)-α-L-Rhap2,3-Me2	Composto O-glicosilado	381,18; 249,14; 101,02
7	3,25	[M-H] ⁻	771,197	771,1984	-1,8	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₁	Kaempferol 3-soforotriosídeo	Flavonoide-3-O-glucosídeo	609,15; 225,11
8	3,5	[M-H] ⁻	223,0605	223,0606	-0,4	C ₁₁ H ₁₂ O ₅	Ácido 2-benzil-2-hidroxiutanodióico	Ácido fenilpropanóico	163,04; 133,06; 91,05
9	4,3	[M-H] ⁻	503,2461	503,2434	5,4	C ₂₄ H ₄₀ O ₁₁	(3S,7E,9R)-4,7-Megastigmadieno-3,9-diol 9-[apiosil-(1→6)-glucosídeo]	Glicosídeos de ácidos graxos	371,2
10	4,81	[M-H] ⁻	421,2086	421,2074	2,85	C ₁₉ H ₃₄ O ₁₀	1-Octen-3-il primeverosídeo	Glicosídeos de ácidos graxos de dissacarídeos	421,20; 343,22; 289,16
11	6,3	[M-H] ⁻	327,2161	327,2171	-3,1	C ₁₈ H ₃₂ O ₅	Ácido Malíngico	Ácido Lineólico e derivados	171,10; 85,02
12	1,63	[M+H] ⁺	326,1611	326,1604	2,1	C ₁₆ H ₂₃ NO ₆	Monocrotalina	Pirrolizinas	326,1; 194,1; 120,1
13	3,27	[M+H] ⁺	303,0513	303,0505	2,6	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	Morina	Flavonoide	303,0; 274,0; 257,0; 229,0
14	3,48	[M+H] ⁺	465,1033	465,1033	0	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	Quercetina-7-O-glucosídeo	Flavonoide-7-O-glucosídeo	465,11; 303,05; 163,04
15	3,86	[M+H] ⁺	465,1033	465,1033	0	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	Quercetina-3-O-galactosídeo	Flavonoide-3-O-glucosídeo	465,09; 303,05; 147,04
16	6,44	[M+H] ⁺	246,2435	246,2433	0,82	C ₁₄ H ₃₁ NO ₂	Tetradecasfinganina(1+)	1,2-aminoalcool	246,24; 228,23
17	7,94	[M+H] ⁺	274,2749	274,2746	1,1	C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	Hexadecasfinganina	1,2-aminoalcool	230,2; 88,1
18	8,14	[M+H] ⁺	318,3012	318,3008	1,3	C ₁₈ H ₃₉ NO ₃	Fitosfingosina	1,3-aminoalcool	256,3; 88,1
19	14,34	[M+H] ⁺	413,2683	413,2692	-2,18	C ₂₆ H ₃₆ O ₄	Desconhecido	Terpenoide	413,27; 301,14; 149,02

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Os compostos identificados foram úteis na determinação das possíveis aplicações do extrato. De todos os compostos, a presença de alcaloides pirrolizidínicos, como a monocrotalina (12), impede a utilização desse material na aplicação direta nas indústrias farmacêuticas, cosméticos ou alimentícia. Tais compostos apresentam potencial atividade hepatotóxica, não sendo responsável diretamente pelo desenvolvimento de câncer, mas à deficiência funcional do fígado e desenvolvimento de cirroses hepáticas, além do mau funcionamento de outros órgãos, que podem desencadear o processo carcinogênico (HONÓRIO JÚNIOR et al, 2010; LUO et al, 2019; SILVA-LÓPEZ e PACHECO, 2010). Os demais compostos analisados não são avaliados como tóxicos ao ser humano e apresentados na literatura com atividades importantes nas áreas medicinais e de alimentos, como é o caso do grupo dos flavonoides, glicosídeos fenólicos, entre outros representados na Tabela 3 (LIN et al., 2015; TANG et al, 2017; HU, CHOU e ZHANG, 2017; GUO et al., 2018).

A elucidação destes compostos foi de grande importância, pois participam da constituição do extrato aquoso. Uma busca mais detalhada nos íons moleculares que saíram no começo da corrida cromatográfica foi realizada. Uma banda característica em 0,56 min encontrada nos modos positivo e negativo foi analisada por apresentar um padrão de massas com quebras e diferenças entre os picos de íons mássicos em repetição (Figura 20). Esse padrão espectrométrico das massas poderia ser atribuído a presença de material polimérico, não sendo encontrado mais nenhum outro indício nos dados obtidos. Os espectros de polímeros geralmente apresentam um padrão senoidal que foi apresentado por Payne e Grayson (2018) na análise de polímeros sintéticos por MALDI-TOF.

Figura 20 - Espectros de massa em modo: a) positivo e b) negativo com t_R de 0,56 min.

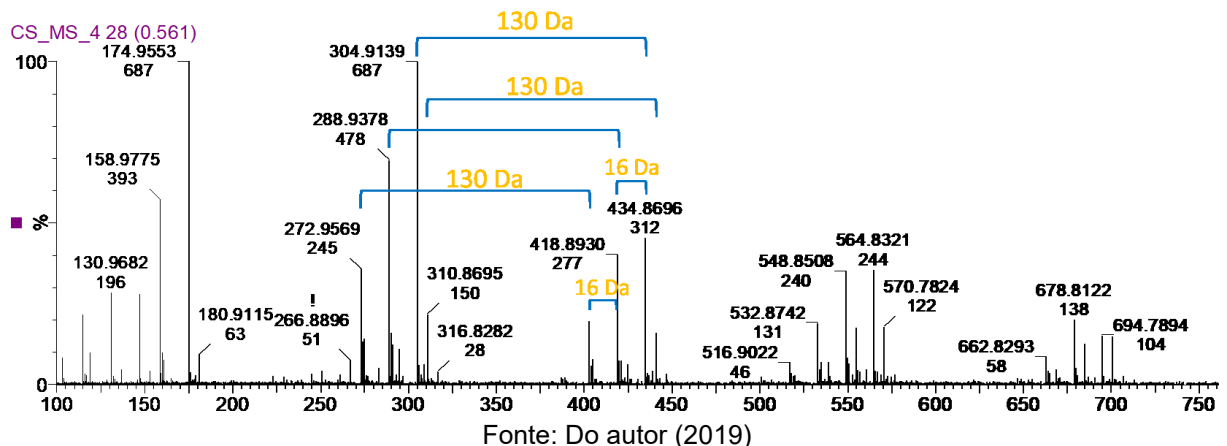


Fonte: Do autor (2019)

4.2.3.1 Análise de fragmentação do espectro de massas

O polímero de interesse apresentou características de perdas de massa idênticas nos respectivos espectros. Os valores de íons moleculares são diferentes quando os espectros são comparados, devido à forma de ionização e posterior fragmentação do polímero nos modos ESI^+ e ESI^- . Sendo assim, para facilitar o entendimento somente um dos espectros foi utilizado para padronização e identificação dos picos, no caso, ESI^- . Pode-se notar que existe um padrão de perda de massas em toda a sequência de picos (Figura 21).

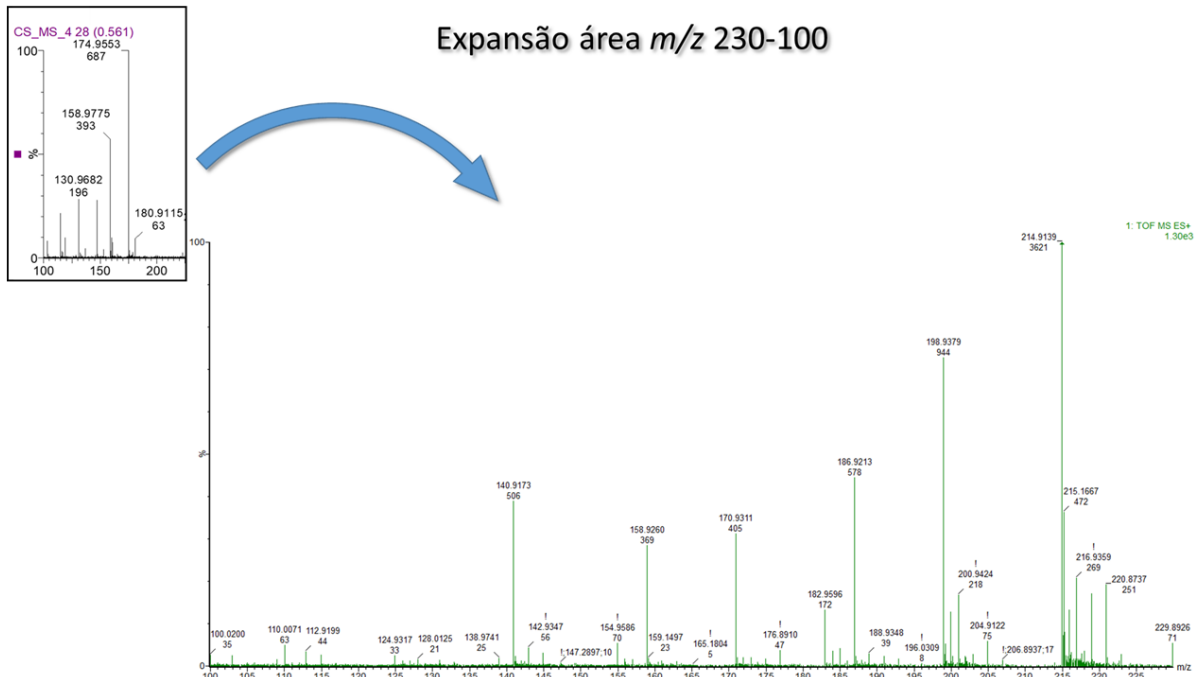
Figura 21 - Padrão de perda de massas no espectro ESI^- .



Fonte: Do autor (2019)

A partir dos dados de perda de massas neutras, foi possível iniciar a caracterização e possível elucidação da estrutura. Analisando o perfil espectral, obteve-se um padrão de picos agrupados (4 picos), sendo 3 majoritariamente dominantes, constituídos por íons mássicos menores. Tais grupos apareceram no espectro com perdas de massas que se repetiram formando um padrão, sendo que a perda de 130 Da pode ser visualizada ocorrendo entre grupos diferentes e a diferença de 16 Da entre picos de um mesmo grupo. Analisando a perda de 130 Da sugere-se que esta massa pode ser originada da quebra da ligação glicosídica $\alpha,\beta(1\rightarrow4)$ entre unidades de ácido D-galacturônico (D-*GalpA*) e L-ramnose (L-*Rhap*), relacionadas as quebras do tipo β -eliminação e resultando na formação de uma molécula neutra de ramnose insaturada nas posições 1,2 ou 4,5 (CANTERI et al., 2012; PEDROLLI, 2008). As diferenças entre os picos de 16 Da podem ser atribuídas a diferença de um oxigênio em cada pico. Essa diferença entre os picos juntamente com dados de infravermelho e análise macronutricional gerou indícios que corroboram com os dados obtidos de uma ligação glicosídica entre D-*GalpA* e L-*Rhap*. A presença de ramnose também pode ser sugerida utilizando os dados das fragmentações obtidas no espectro de massas. De acordo com Duan et al. (2010) os picos de massa fragmentados característicos para *Rhap* foram m/z : 128, 142, 100, 188, 116, 70, 202. Outro fator importante se dá pela presença dos picos m/z : 214,9, 198,9 e 182,9 que foi sugerido como as massas unitárias dos possíveis ácidos galacturônicos com variações na sua constituição como esterificação, acetilação, grupos carboxílicos livres ligados possivelmente a metais (Figura 22).

Figura 22 - Expansão espectro de massa região m/z 230-100 em 0,56 min.



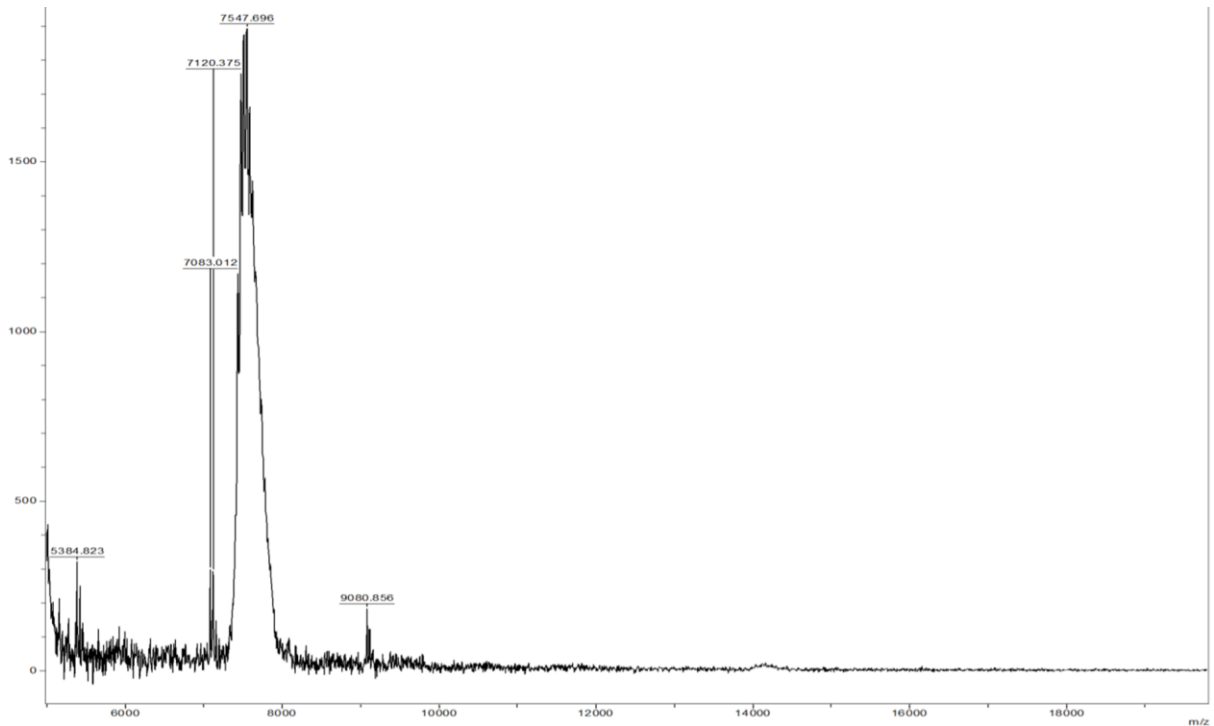
Fonte: Do autor (2019)

Para determinação do tamanho da molécula em questão foi utilizado a técnica de espectrometria de massa MALDI-TOF.

4.2.4 Determinação da massa molecular por MALDI-TOF

A massa molecular foi determinada por meio da técnica de MALDI-TOF que é específica para análise de compostos com alta massa molecular e que geralmente não solubilizam com facilidade. O espectro obtido pode ser avaliado na Figura 23.

Figura 23 - Espectro de massas MALDI-TOF de 5-20 kDa.

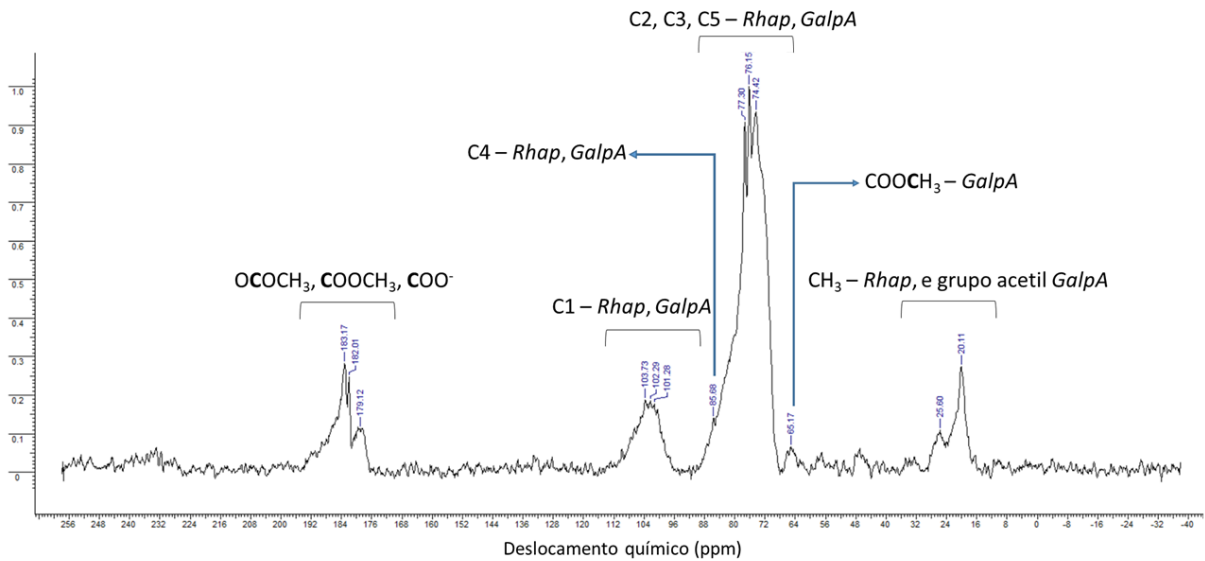


Fonte: Do autor (2019)

O resultado obtido por meio da análise apresentou um pico com massa de aproximadamente 7,5 kDa. Os resultados e médias atribuídas a pectinas apresenta uma variação muito alta que vai de 15-150 kDa, mas esses valores podem ser maiores ou menores (CARVALHO et al., 2012; MUDGIL, 2017). O valor de 7,5 kDa pode ser explicado pela quebra das macromoléculas por meio do processo de extração a temperaturas altas. Os demais picos do espectro são de moléculas atribuídas a glicoproteínas ou outros polissacarídeos solúveis.

4.2.5 Ressonância magnética nuclear ^{13}C no estado sólido

As hipóteses apresentadas com o auxílio da espectrometria de massas foram corroboradas com a técnica de elucidação de compostos mais importantes dentre as técnicas analíticas, RMN. O espectro do material polimérico ou biocompósito pode ser visualizado na Figura 24.

Figura 24 - Espectro de C^{13} do extrato de *C. spectabilis*.

Fonte: Do autor (2019)

Compostos polissacarídeos em geral apresentam um padrão característico de deslocamento químico (δ) nos espectros de carbono, como o da figura apresentada. O conjunto de picos formando bandas largas evidenciam a natureza amorfa do polímero natural. Variações podem ocorrer dependendo dos grupos adicionais ou que caracterizam as estruturas oligoméricas ou poliméricas. Na Tabela 4 estão descritos os valores de deslocamento representativo de cada carbono na estrutura.

Tabela 4 - Valores de deslocamento químico de ^{13}C .

Carbono (^{13}C)	Valores médios e variações de δ (ppm)
Me-ramnose	20,11
Me-acetil	25,60
Metil-éster do ácido galacturônico	65,17
C2, C3 e C5 da Ramnose e Ác. Galacturônico	68-80
C4 da Ramnose e Ác. Galacturônico	85,68
C1 da Ramnose e Ác. Galacturônico	96-110
C6 grupos acetil ou carboxílicos do GalpA	176-189

Fonte: Do autor (2019)

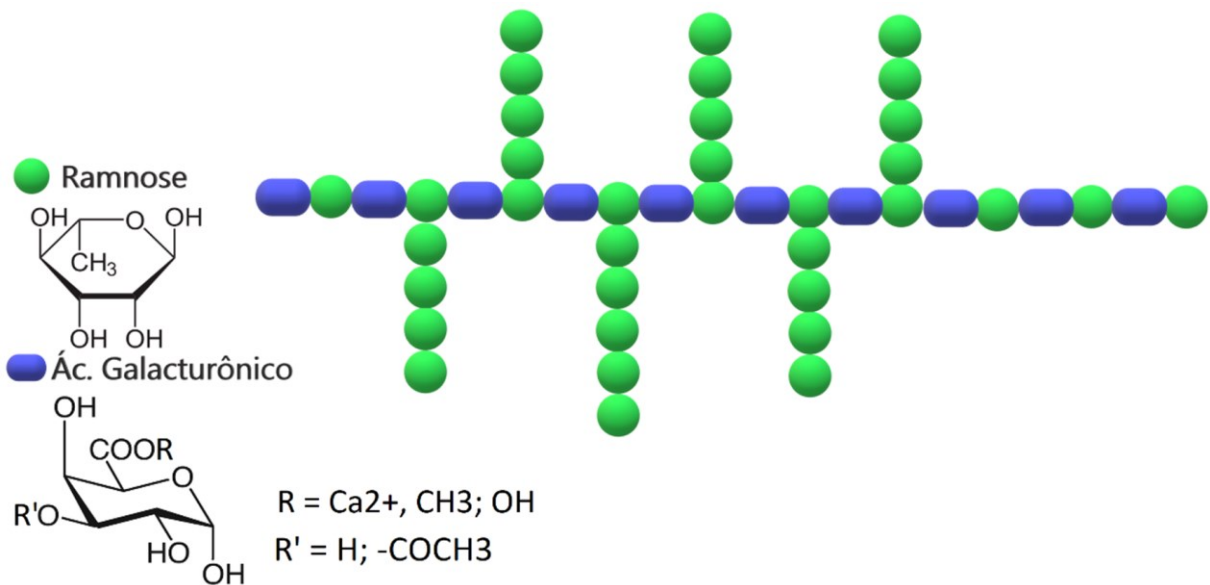
Para a elucidação complementar da estrutura polimérica, os dados obtidos foram comparados com a literatura e definidos de acordo com seu deslocamento. Como sugeriu-se, a estrutura majoritária do extrato apresentava características de um composto pectínico. Sabendo que esse grupo de compostos é extremamente complexo e difícil de se determinar, foram reunidos da literatura informações de estruturas polissacarídicas em geral, não ficando restritos aos resultados de trabalhos com pectinas. Assim, os dados foram sendo analisados e chegou-se aos resultados aqui apresentados.

O carbono metílico encontrado com δ de 20,11 ppm, foi atribuído ao carbono da estrutura de uma ramnose, apresentando valores na literatura variando entre 17 e 22 ppm (NEP e CONWAY, 2010; PHYO et al., 2017). Dados de deslocamento encontrados, sugeriram que o segundo sinal em 25,60 ppm fosse de metilas de grupos acetil, muito comuns como substituintes dessas estruturas, ligados ao oxigênio ligado ao carbono C2 de ácidos galacturônicos (SYNYTSYA, ČOPÍKOVÁ e BRUS, 2003; PHYO et al., 2017). O pico em 65,17 ppm foi atribuído ao carbono metílico do grupamento éster de ácidos galacturônicos. Os picos compreendidos entre 68-80 ppm são determinados como sendo dos carbonos do seio da molécula de um monossacarídeo. Os carbonos C2, C3 e C5 do *GalpA* apresentam deslocamentos químicos entre 68-73 ppm. Para os carbonos da ramnose, foram encontrados deslocamentos entre 68-80 ppm, sendo uma região própria desse tipo de carbono (PHYO et al., 2017; WANG, ZABOTINA e HONG, 2012). O carbono C4 ligado ao oxigênio da ligação O-glicosídica, apresenta um deslocamento com maior desblindagem que seus carbonos vizinhos. Para esse carbono foi atribuído o sinal de 85,68, que também é característico para esse tipo de estrutura. Para o carbono C1, outro carbono de ligação O-glicosídica o deslocamento aumenta devido a interação de dois carbonos ligados diretamente a ele, favorecendo uma maior desblindagem do que o visto para o carbono C4. O deslocamento médio para C1 foi de 102,29, apresentando picos numa faixa entre 96-110 ppm. Os deslocamentos mais distintos para C1 e C4 podem ser explicados pelo local na estrutura, onde participam das ligações glicosídicas e submetidos a maior flexibilidade e interação de acordo com a movimentação das cadeias

pectínicas (SYNYTSYA, ČOPÍKOVÁ e BRUS, 2003). Por fim, os sinais entre 176-189 foram atribuídos aos carbonos dos grupos ésteres, dos grupos carboxílicos iônicos (ligados a Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) e protonados, além do carbono $\text{O}\underline{\text{C}}\text{OCH}_3$ do grupo acetil. Os grupamentos ésteres apresentam deslocamento mais baixo, em torno de 176 ppm, seguido de grupos carboxílicos protonados (178-179 ppm), carbono de grupamentos iônicos (179-184 ppm) e carbono do grupo acetil em torno de 183 ppm. Estes últimos dados para deslocamentos de carbonos característicos de ácidos carboxílicos e ésteres, levaram a confirmação da presença de ácidos galacturônicos e grupos acetil (SYNYTSYA, ČOPÍKOVÁ e BRUS, 2003; NEP e CONWAY, 2010; WANG, ZABOTINA e HONG, 2012; LARSEN e ENGELSEN, 2015).

Reunindo todos os dados pode-se então atribuir uma estrutura para a pectina do tipo RGI com cadeias laterais de ramnose (Figura 25).

Figura 25 - Estrutura geral da pectina tipo RGI do extrato de *C. spectabilis*.



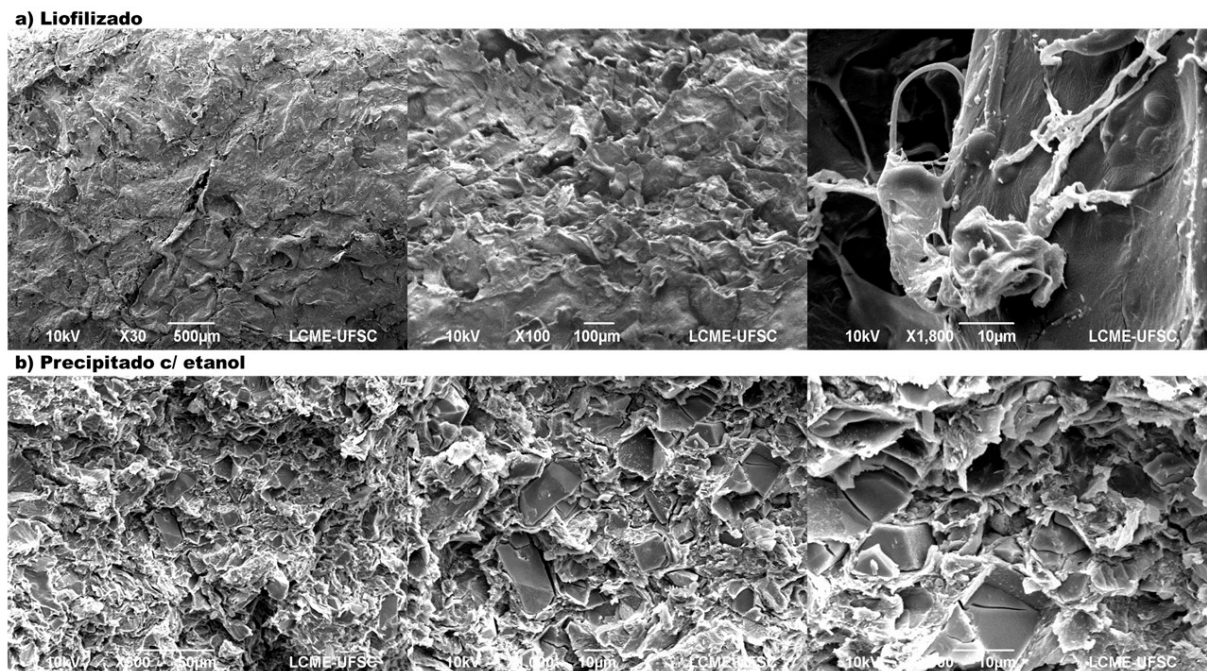
Fonte: Do autor (2019)

Após atribuição de estrutura geral e caracterização da composição química do extrato, foi realizada uma microscopia eletrônica de varredura (MEV) para obtenção de dados físicos do extrato.

4.2.6 Análise de superfície MEV

As análises de superfície foram realizadas com auxílio da microscopia eletrônica (MEV). As imagens foram obtidas dos extratos liofilizados e precipitados em etanol absoluto e secado em temperatura ambiente (Figura 26).

Figura 26 - Análise de MEV material a) liofilizado e b) precipitado.

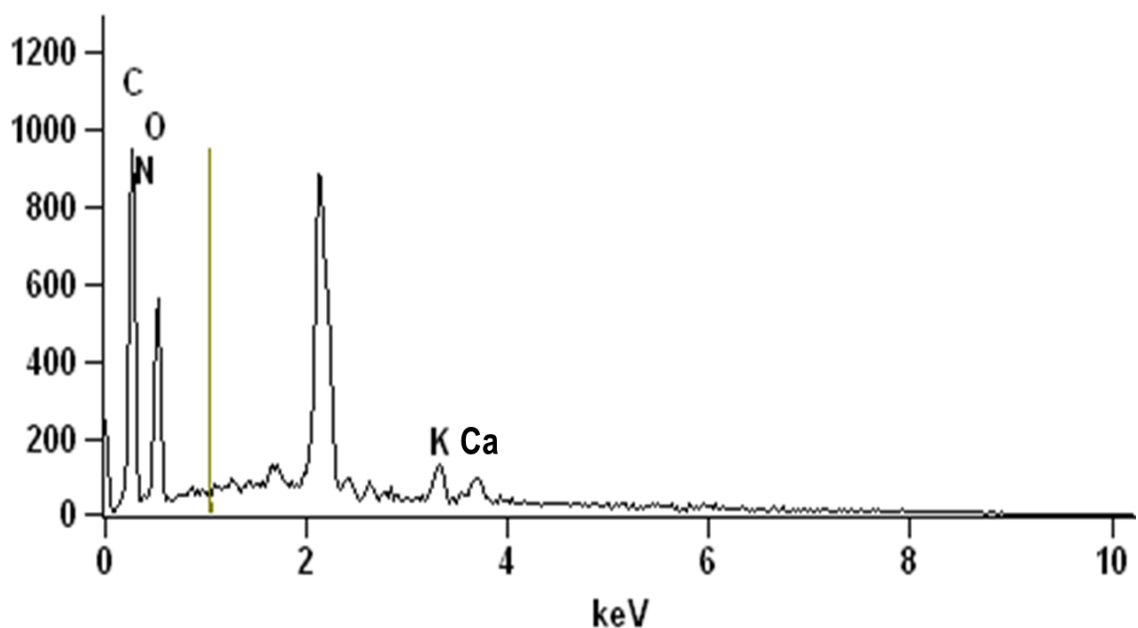


Fonte: Do autor (2019)

As imagens obtidas revelaram que ambos materiais obtidos por liofilização e precipitação não apresentaram porosidade. No material liofilizado pode-se perceber que por ser submetido a um congelamento e secagem lenta. O material obteve uma estruturação a níveis microscópicos, demonstrando uma interação entre todos os constituintes, formando, assim, um material mais homogêneo. No material precipitado, pela rápida separação da fase aquosa e desidratação do hidrocolóide e constituintes secundários, o material apresentou um adensamento maior e diferentes regiões: partículas sólidas envoltas em camadas lamelares de extrato polimérico. Essa característica de formar camadas muito finas pode ser visualizada macroscopicamente nos materiais liofilizados podendo ser atribuída a organização

entre camadas finas de material gelificado que foram obtidas pelo congelamento. O processo de resfriamento favorece a diminuição da entropia do sistema, acarretando em uma rede estruturada. De acordo com os dados obtidos, pode-se inferir sobre a formação de “películas” de água alternado com o extrato polissacarídico. Após liofilização, a água é retirada e os espaços se tornam preenchidos pelo ar dando a características similar a um “filtro” de automóveis. Para o material precipitado esse processo ocorre de forma aleatorizada, resultando na heterogeneidade do material. Análise de EDS foi realizada sobre a superfície do material e assim foi atribuído uma média percentual dos átomos constituintes majoritários (Figura 27).

Figura 27 - Espectrograma da análise de EDS.



Fonte: Do autor (2018)

Os compostos apareceram com uma variação muito pequena sendo basicamente constituídos para a região analisada com a seguinte ordem percentual: C>O>N>K>Ca. Valores não foram inseridos devido a variação obtida nas regiões alternadas, mas o padrão de abundância relativa foi observado para todas as amostras.

Muitas tentativas de aplicação do material foram realizadas, mesmo antes de se ter todas as informações apresentadas. Com base na literatura, duas

aplicações se apresentaram interessantes: composição na síntese de PUs e como possível material e aditivo retardante a chamas.

4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PU BIO-BASEADAS

Para síntese de PUs foram testadas inicialmente proporções a partir do recomendado pelo fabricante dos reagentes isocianato e polioliol que se tinha a disposição. Tendo como base uma proporção 1:1 (isocianato:polioliol), testaram-se algumas proporções. As que apresentaram visualmente uma melhor resposta na presença de maior quantidade de extrato aquoso, com formações adequadas das células das espumas, foram as formulações A1 (2:1:1) e A2 (3:1:1).

A ideia inicial foi a de substituir o reagente polioliol pelo extrato polimérico. De acordo com as informações iniciais e por se tratar de um extrato de origem vegetal aquoso, sabia-se que este apresentaria altos teores de hidroxilas ou grupos ácidos que poderiam favorecer a formação, principalmente das ligações poliuretânicas. O material por ser um hidrocolóide, absorve uma grande quantidade de água, o que no caso das espumas pode alterar a característica física final requerida. Nos testes feitos somente na presença de isocianato e extrato, o material apresentou uma baixa interação, não formando um sistema homogêneo. Decidiu-se, então, incorporar uma certa quantidade de polioliol para fazer o papel de surfactante. A água advinda do extrato serviu como agente de expansão. Os resultados e discussões para as amostras A1 e A2 são descritas na sequência.

4.3.1 Análise elementar das amostras de PUs bio-baseadas

Foram realizadas análises elementares e de macro e micronutrientes nas amostras A1, A2, extrato e PU padrão. Na Tabela 5 podem ser visualizados os valores percentuais de cada amostra.

Tabela 5 - Dados elementares de C, N, macro e micronutrientes.

Composição (%)												
Amostras								(x10 ⁻³)				
	C	N	P	K	Ca	Mg	S	Zn	Mn	Fe	Cu	B
Extrato	34,51	0,92	0,39	4,09	3,82	0,53	0,10	1,37	7,0	2,1	0,75	5,86
PU	65,52	7,06	0,034	0,13	0,01	0,0	0,001	0,06	0,1	2,6	0,04	0,06
A1	63,78	7,29	0,047	0,20	0,15	0,03	0,001	0,05	0,2	3,0	0,04	0,12
A2	64,33	7,12	0,056	0,29	0,26	0,06	0,003	0,05	0,8	2,1	0,04	0,30

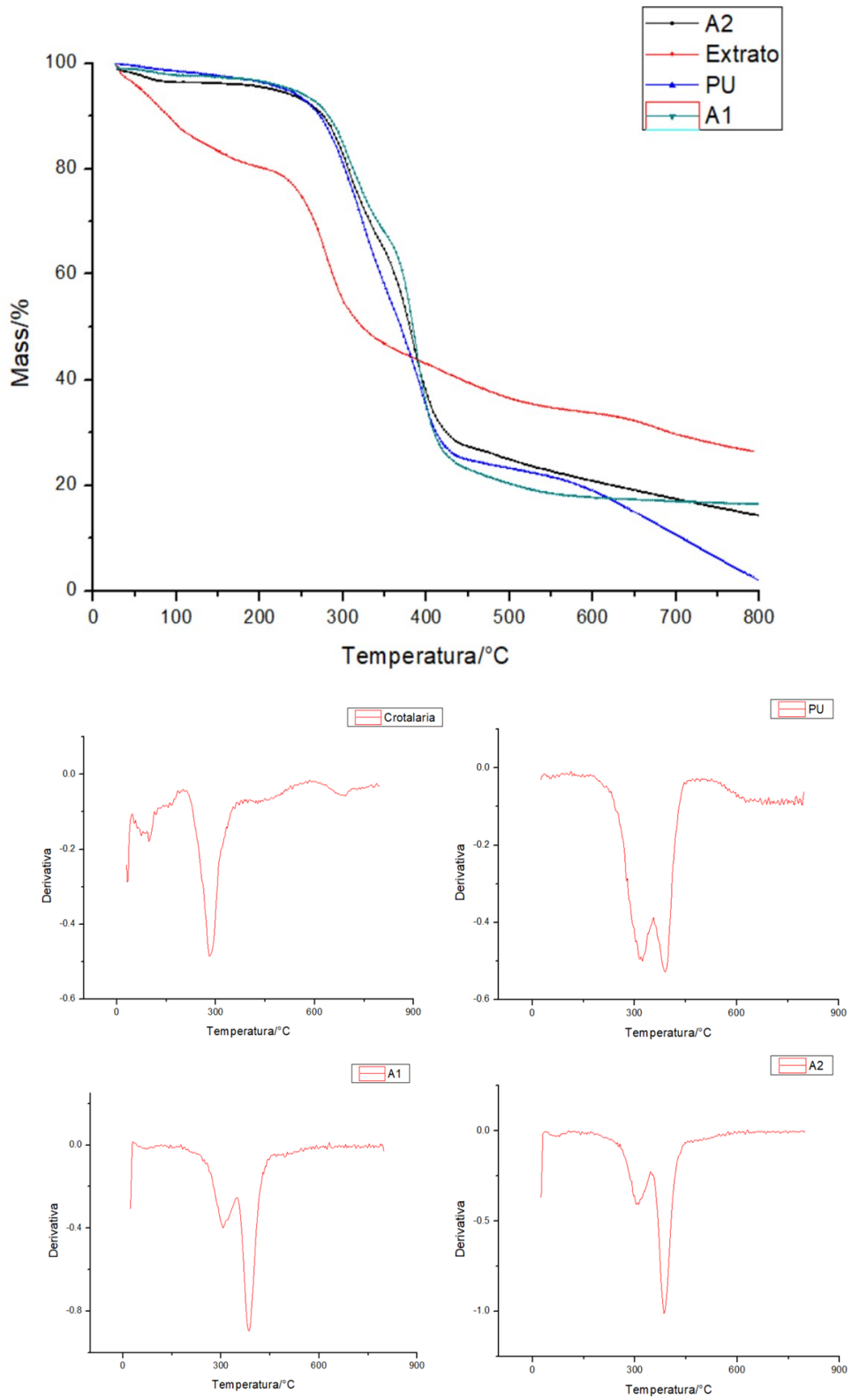
Fonte: Do autor (2019)

A carga de macro e micronutrientes total no Extrato de *C. spectabilis* foi de 8,95%, não sendo considerada a porcentagem de N nos cálculos. Para o PU padrão o valor obtido foi de 0,18% e para as amostras A1 e A2 de 0,43% e 0,67%, respectivamente. Um aumento de 2,39 vezes na carga da amostra A1 em comparação com o padrão e um aumento de 3,72 vezes para A2. Tal aumento nas cargas pode gerar resultados físicos de resistência e flexibilidade nas espumas de PU, sendo úteis na otimização de suas características ou não. Para amostra A1 a presença de extrato aquoso foi de 50% da massa total. Desse percentual, 5,7% foi composto de massa seca de *C. spectabilis*. Na amostra A2, o percentual de composição do extrato aquoso foi de 60%, sendo que 11,3% foi atribuído a composição de massa seca. A composição de carbono e nitrogênio de A1 e A2 quase não se alterou em comparação com o padrão. De acordo com Macedo et al. (2017), o aumento das cargas favorece o controle de densidade, rigidez e resistência a compressão. O uso do extrato de *Crotalaria* promoveu, além de modificações físicas nas espumas, a compatibilidade devido a ligações de hidrogênio dos grupos hidroxilas do material com as moléculas de isocianato, sendo assim mais facilmente incorporado nas mais variadas formulações (SILVA et al., 2010; FORNASIERI et al., 2011).

4.3.2 Análise termogravimétrica TG e DTG

As amostras A1 e A2 foram analisadas e comparadas com PU padrão e extrato por meio do método termogravimétrico. Os gráficos obtidos de TG e DTG do perfil de decomposição dos materiais podem ser visualizados na Figura 28.

Figura 28 - Gráfico comparativo de TG e DTG para A1, A2, PU e extrato.



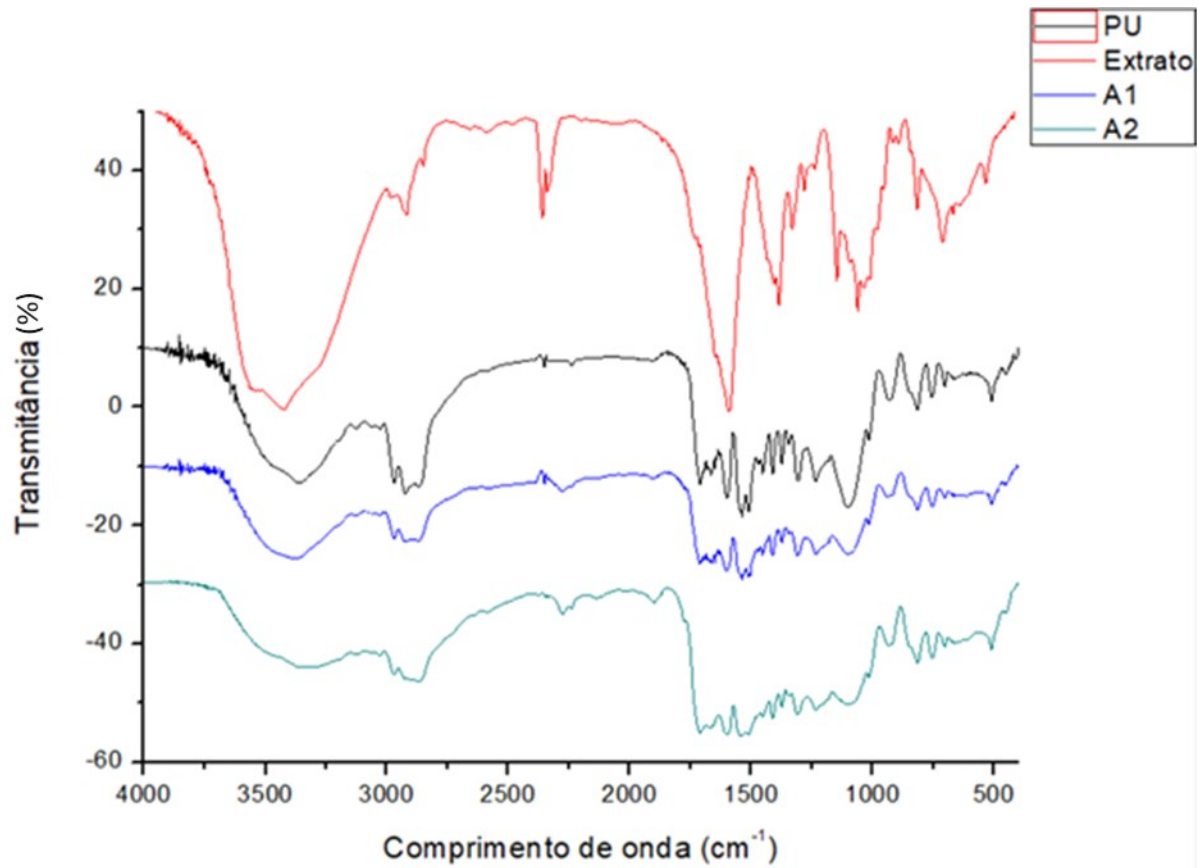
Fonte: Do autor (2019)

A partir das curvas de degradação TG, foram obtidos os comportamentos de degradação dos padrões e das espumas bio-baseadas. A massa residual do extrato aquoso foi de 26,5 % contra um valor de 1,88 % obtido para o PU padrão. As massas residuais obtidas para A1 e A2 foram de 16,37 % e 14,40 %, respectivamente. Amostras de PU normalmente apresentam perdas de massa de 2 a 4 estágios, conforme descrito por Silveira et al., (2007); ZHANG, HORI e TAKEMURA, (2019). A perda do primeiro estágio no PU padrão, representa basicamente a degradação dos segmentos rígidos com liberação de NH₃, CO₂, CO. No segundo estágio a degradação continua e os segmentos flexíveis também são degradados e a liberação de gases apresenta similaridade para o primeiro estágio (LI et al., 2018; HU e LI, 2014). No PU padrão os estágios de degradação aconteceram em 318 °C e 389 °C com proporções muito próximas de perda, podendo ser observado pela coalescência quase total dos dois picos da derivada termogravimétrica. Nas amostras A1 e A2, o primeiro estágio apresentou uma redução drástica de perda, sendo predominante o segundo estágio. Mesmo assim, as perdas seguiram um padrão muito próximo ao apresentado pela PU padrão. A diminuição na intensidade do primeiro estágio nas PUs pode ser atribuído pela presença de cargas que favorecem a proteção do material contra a degradação térmica. Reações entre o material orgânico e as cargas minerais favorecem a reordenação das cadeias durante a pirolise e a retenção de parte dos compostos orgânicos, aumentando, assim, a massa residual (SILVEIRA et al., 2007; MOTHÉ e ARAUJO, 2004). O padrão de degradação das amostras A1 e A2 apresentaram semelhança ao PU padrão e apresentaram uma retenção de massa residual superior, levando a produtos com características térmicas mais estáveis.

4.3.3 Análise de infravermelho de PUs bio-baseadas

Os espectros de infravermelho foram plotados e suas bandas foram determinadas a partir da Figura 29. Foram realizadas comparações com os padrões para identificação de similaridades e grupos funcionais.

Figura 29 - Espectro de infravermelho - Extrato, PU, A1, A2.



Fonte: Do autor (2019)

Os valores de comprimento de onda para as bandas características de ligações uretânicas e formação das estruturas foram organizadas e dispostas na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de comprimento de onda obtidos

Tipos de Ligação	λ (cm ⁻¹)	Relação estrutura
N-H; O-H	3690-3100	Uretanos; polissacarídeos e poliois
C-H; C-H ₂ ; C-H ₃	2973-2814	Toda estrutura
C≡N	2243	Isocianato não reagido
φ-C-H	2130-1901	Anel aromático isocianato
-C=O	1707	Ligação de hidrogênio entre pectina e uretano, carbonila uretânica
-C=C	1666	Anel aromático isocianato
-C=C	1601	Insaturações das cadeias

-C-O	1543	Ligações uretânicas, glicosídicas
-N-H	1501	Ligações uretânicas
C-C-H	1442	Ligações poliois, polissacarídeos
-C-H₂	1407	Toda estrutura
O-C=O-N-H	1378	Ligação uretânica
H-C-O-C	1313	Ligações glicosídicas e outros grupos constituintes
-C-N	1236	Ligação uretânica
-C-O-C	1101	Ligação uretânica
-C-H	819	Toda estrutura
-OCN	706	Ligação uretânica
-K, -Ca, -Mg	501	Ligações metálicas

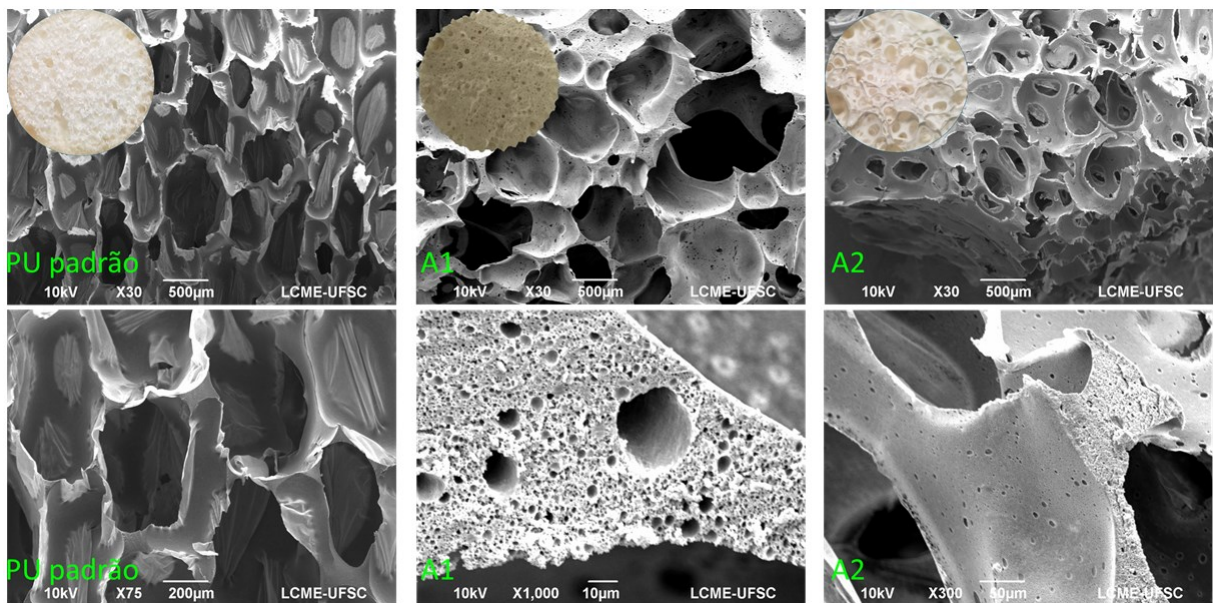
Fonte: Do autor (2019)

As amostras A1 e A2 apresentaram perfil similar ao PU padrão. As ligações N-H e O-H apareceram entre 3690-3100 cm^{-1} e são atribuídas as energias de estiramento das ligações uretânicas (NH), ligações dos grupos poliol e hidroxilas dos polissacarídeos (CARRIÇO, 2017). Ligações em 2243 e em 2130-1901 foram atribuídas as vibrações de estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ do isocianato não reagido em $-\text{C}=\text{C}$ de vibrações ressonantes em anéis aromáticos dos isocianato (RANOTE et al., 2019). As bandas em 1707, 1666 e em 1601 cm^{-1} correspondem a $-\text{C}=\text{O}$ de estiramento do grupo uretano, $-\text{C}=\text{C}$ de estiramento do anel aromático do isocianato metildiisocianato (MDI) e estiramento de ligações em estruturas não conjugadas (RANOTE et al., 2019; REGHUNADHAN e THOMAS, 2017). Em 1501 cm^{-1} , a ligação $-\text{N}-\text{H}$ do tipo dobramento (deformação angular) das ligações uretânicas e em 1236 cm^{-1} banda de estiramento da ligação $-\text{C}-\text{N}$ dos uretanos. Em 1101 cm^{-1} pode ser visualizada a vibração de estiramento do grupamento $-\text{C}-\text{O}-$. A banda em 501 cm^{-1} refere-se à vibração de dobramento de adutos metálicos (MOOSVI; MAJID; ARA, 2016; PAVIA et al., 2010).

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV obtidas foram comparadas ao padrão de PU e podem ser visualizadas na Figura 30.

Figura 30 - Imagens de micrografia MEV das amostras PU, A1 e A2 com aumentos de 30, 75, 300 e 1000 vezes.



Fonte: Do autor (2019)

As micrografias obtidas mostram que a espuma de PU padrão sintetizada apresentou uma certa homogeneidade no tamanho das células obtidas e na grande maioria estavam fechadas. O diâmetro dos poros variou de 100-600 μm , com média de aproximadamente 400 μm . Ainda sobre a espuma padrão, o material apresentou homogeneidade e ausência de poros nas paredes celulares. Nas amostras A1 e A2, a presença excessiva de água levou a formação de CO_2 em quantidades acima das ideais para formação de células homogêneas e bem definidas. A heterogeneidade no tamanho dos poros pode ser explicada devido a coalescência das cavidades produzidas em excesso (CARRIÇO, 2017; SILVEIRA et al., 2007). Outro fator determinante para má formação, rompimento e heterogeneidade das células formadas é a presença de cargas. A quantidade de células nas amostras A1 e A2 foi superior as formadas no PU padrão. As cargas afetam as paredes celulares devido a sua interação e efeito desestabilizador, que são explicadas por meio dos mecanismos de retração, afetando diretamente as arestas celulares (MACEDO et al., 2017; MELLO, PEZZIN e AMICO, 2009). As amostras sintetizadas com frações vegetais do extrato, resultaram em espumas com alta porosidade das paredes

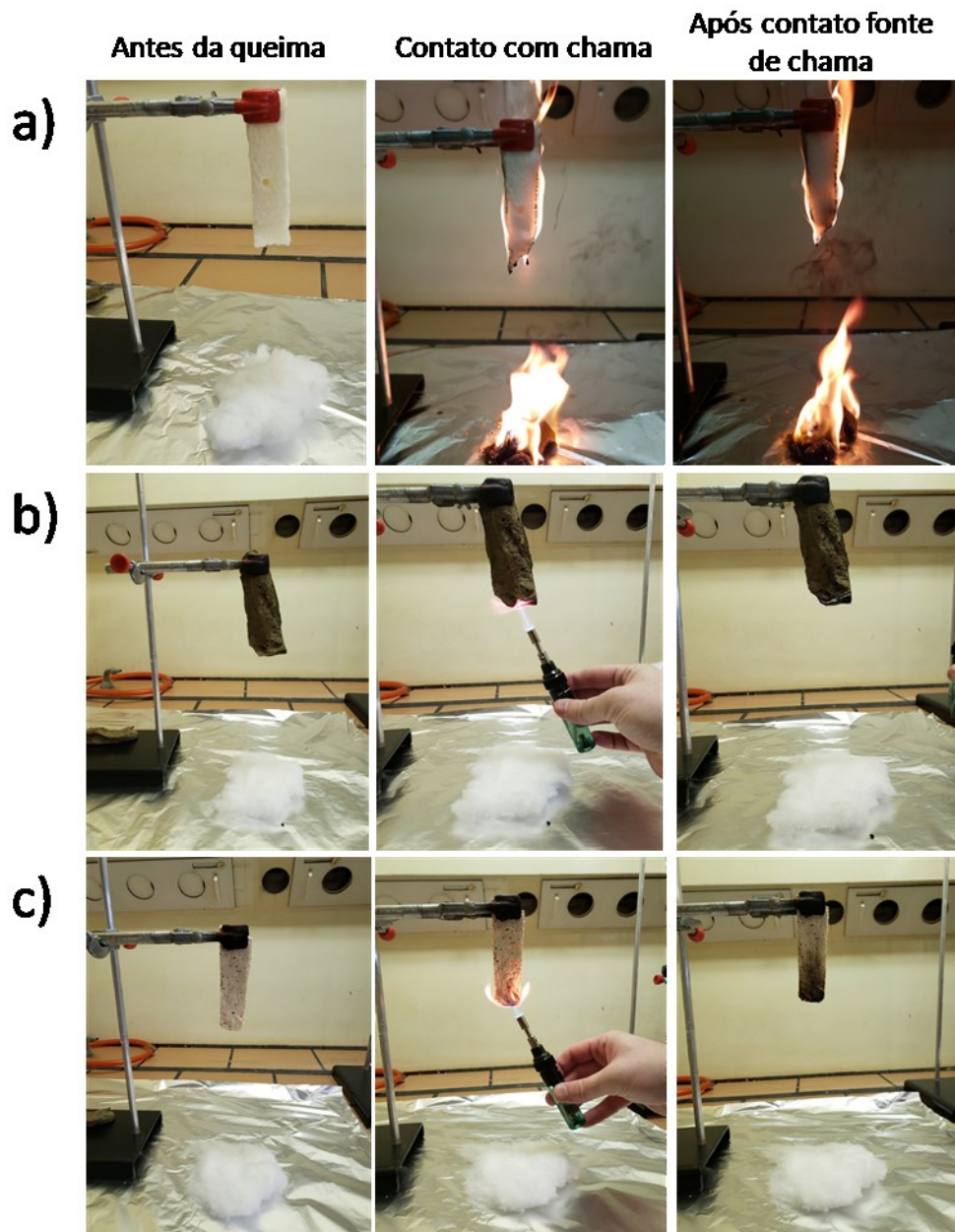
celulares, podendo ser visualizado nas ampliações de A1 e A2. Duas explicações podem ser atribuídas para tal efeito. As cargas presentes na mistura reacional levam a formação de sítios de nucleação. Esses sítios metálicos diminuem a energia de ativação para formação das células das espumas, aumentando o número produzido em um menor tempo. Como a concentração de gás ainda é reduzida nesse momento, as células acabam retraindo e a pressão interna aumentando, promovendo o rompimento e coalescência delas (MACEDO et al., 2017; SILVA et al., 2013). O outro fato para formação de porosidade em escala nanométrica pode ser atribuído às características de alta viscosidade e formação de gel do extrato vegetal. Como esse material tem a capacidade de adsorver fortemente a água formando núcleos retentores, as reações de formação de CO₂ com água são retardadas, favorecendo uma reação mais lenta com liberação controlada. Lembrando que a interação da água, com o extrato é em nível molecular por meio de ligações de hidrogênio e as cadeias poliméricas são extremamente complexas e ramificadas, favorecendo a formação dos poros em toda a extensão da espuma. As espumas bio-baseadas apresentaram menor expansão e, conseqüentemente, maior densidade aparente em relação a PU padrão. Essa característica pode ser explicada pela alta viscosidade e formação de gel da amostra, além das concentrações mais altas de cargas. Num primeiro momento, as espumas apresentaram um discreto crescimento rápido com formação de núcleos celulares, mas logo a expansão foi inibida pelos mecanismos e características já citadas acima. Mesmo assim, as espumas formadas apresentaram características muito próximas do padrão e de outros trabalhos apresentados na literatura como os de Yuan e Shi, (2009); Macedo et al., (2017) e Gu et al., (2013).

4.4 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS COMO RETARDANTES DE CHAMA - TESTE

(UL94)

O biomaterial extraído de *C. spectabilis* puro foi submetido ao teste de retardância a chamas e comparado com uma espuma de PU padrão, assim como um polímero bio-baseado de formulação 3:2,8:1 (extrato:iso:poliol). As imagens do teste (Figura 31) e os resultados (Tabela 7) são apresentados a seguir.

Figura 31 - Teste de chama UL-94: a) PU padrão; b) extrato C.s. e c) espuma bio-baseada.



Fonte: Do autor (2019)

As amostras submetidas ao teste de chama UL-94 apresentaram resultados satisfatórios em relação ao PU padrão.

Tabela 7 - Valores para os testes de chama UL-94 Vertical.

Avaliação de Flamabilidade UL-94 V						
Amostras	Critérios do Teste					
	t de queima (após 1° e 2° exposição a chama)	t de combustão total (s) Somatório de (t1+t2)	Valores individuais de t3	Chama ou incandescência até a garra	Queima do algodão por gotejamento ou fagulhas emitidas	Classificação
PU	-	-	-	sim	sim	Não classificado
Extrato	0	0	0	não	não	V-0
Espuma bio-baseada	0	0	0	não	não	V-0

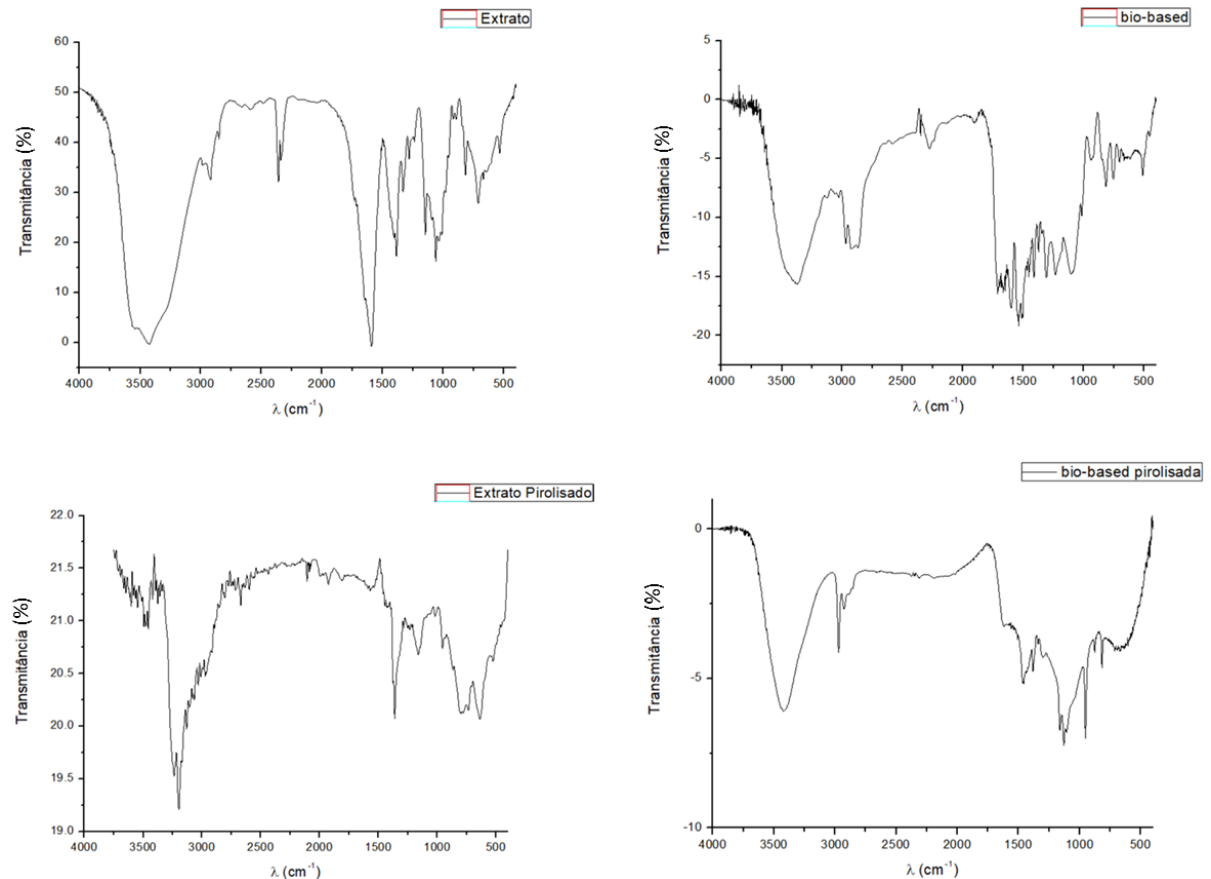
Fonte: Do autor (2019)

A amostra de PU padrão foi consumida totalmente com gotejamento no algodão após 28 s na primeira exposição a chama. O padrão não pode ser classificado para o teste vertical não apresentando retardância a chama. Já o extrato e a espuma bio-baseada apresentaram um excelente resultado, sendo classificados como V-0, não apresentando manutenção de chama em nenhuma das etapas do teste.

De acordo com os resultados apresentados de TG, o extrato de *C. spectabilis* apresentou retenção residual após pirólise de 26,5%. Parte dessa massa atribuída a presença das cargas metálicas e de ametais podem servir como parte da proteção na propagação da combustão. Os metais cálcio e magnésio, além de compostos como o fósforo, podem atuar na catálise de formação de moléculas de água. Como o extrato vegetal apresenta constituição elevada de hidroxilas, o produto do início da pirólise é a formação de água, resfriando a superfície e inibindo a propagação da chama (MACHADO, 2017; NUNES, 2010; PIERONI, LEONEL e FILLMANN, 2016; MARTINS, 2013). Outro fenômeno visualizado foi a de intumescência, ou seja, expansão do material no processo de queima. Ao liberar moléculas de água, os materiais são levados a formar ligações entre eles, como formação de ligações duplas C=C, C=N, formando redes altamente reticuladas, formando uma superfície carbônica protetiva (CARL HANSER VERLAG, 2018; KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014; RABELLO, 2000; BRYDSON, 2000). De acordo com o espectro de FTIR (Figura 32), as bandas de formação de algumas ligações ou

manutenção de outras, demonstram que o material realmente foi protegido e manteve uma grande quantidade de matéria orgânica após pirólise (800°C).

Figura 32 - Espectro Infravermelho de: a) extrato pré e pós pirólise; b) espuma bio-baseada pré e pós pirólise.



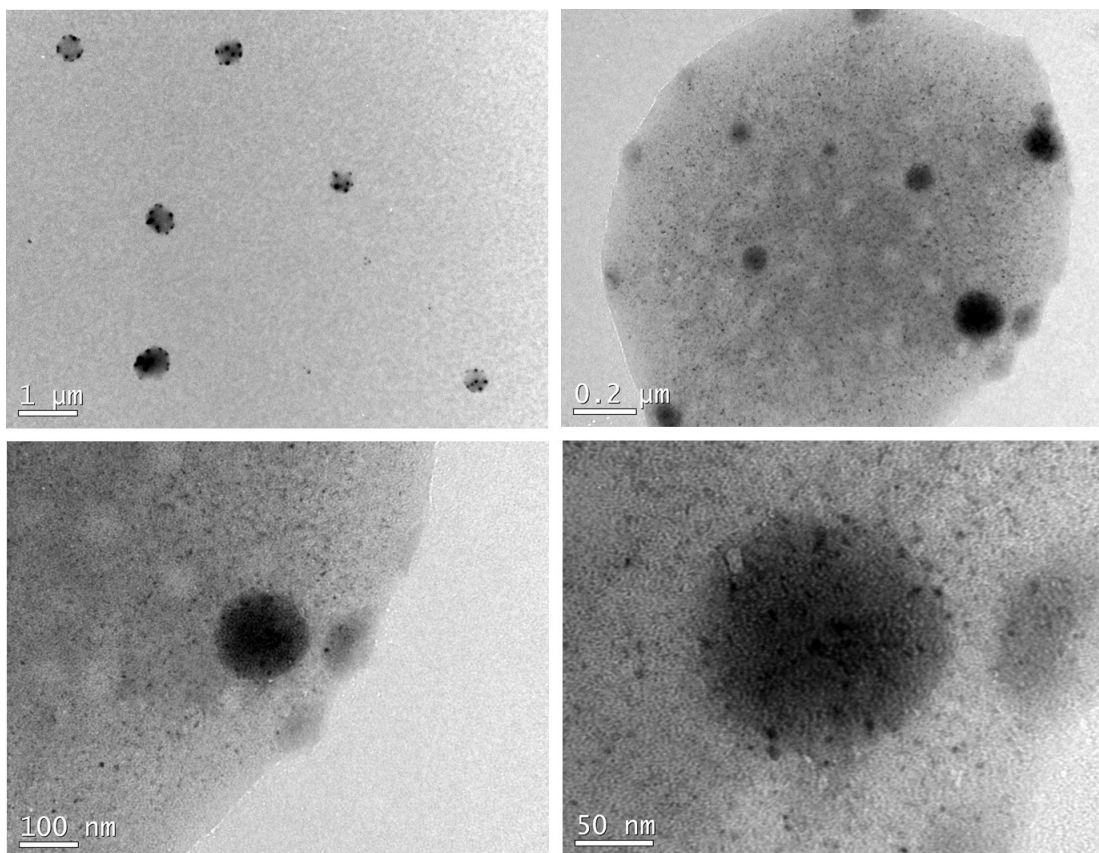
Fonte: Do autor (2019)

De acordo com os espectros de infravermelho, o extrato vegetal e o polímero bio-baseado após pirólise ainda apresentaram grupos funcionais característicos do material não pirolisado. Esse primeiro indício confirma a formação de uma proteção em torno do material submetido à chama. As bandas predominantes, ainda presentes ou formadas no extrato pirolisado, foram entre 3350 e 2900 cm^{-1} (estiramento H-O-C e C-N-H), 2700 cm^{-1} (CH_2 e CH), entre 2000 e 1800 cm^{-1} bandas características de ressonância de grupos conjugados, como anéis aromáticos. Em 1366 e 1166 cm^{-1} (ligações -C-O e C-O-C). A banda em 1600 cm^{-1} , essa banda pode ser atribuída a ligações do tipo -C=C de estruturas conjugadas.

Para o polímero bio-baseado, as bandas mais marcantes ainda presentes foram: 3400 cm^{-1} (estiramento -N-H e O-H livre), 2900 e 2930 cm^{-1} , ligações de grupos alifáticos e alquenos (CH_2 e CH), 1472 e 1378 cm^{-1} , são atribuídos a ligações H-C-C e uretânicas (O-C=O-N-H), 1164 1129 e 945 cm^{-1} , representam as ligações C-N, C-O-C e C-H das ligações uretânicas e ligações formadas na pirólise (RANOTE et al., 2019; REGHUNADHAN e THOMAS, 2017).

Análises de BET foram realizadas para determinação da área superficial e tamanho de poros do extrato vegetal. O material apresentou baixa área superficial com valor de $25,33\text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poros de $2,64 \times 10^{-2}\text{ cc/g}$ e diâmetro de $41,75\text{ \AA}$. Interpretando tais dados pode-se atribuir também ao material uma camada protetora não porosa formada após pirólise, não permitindo, assim, a passagem de oxigênio, suprimindo um dos combustíveis para o processo de combustão. Por fim foi analisado o material por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As imagens da formação do material após pirólise podem ser visualizadas abaixo (Figura 33).

Figura 33 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do extrato vegetal pirolisado.



Fonte: Do autor (2019)

De acordo com as micrografias de TEM, o extrato pirolisado apresentou regiões de carbono amorfo com aglomerados nanométricos das cargas metálicas advindas do extrato. As nanopartículas maiores, determinadas pelas regiões arredondadas mais escuras, apresentaram tamanho variando entre 80 e 150 nm. Já para as nanopartículas espalhadas pelo material todo apresentaram tamanhos abaixo de 10 nm. Essa característica é extremamente interessante para retardantes a chamas. Aumentando a área superficial das cargas, a atuação delas na proteção do polímero como formadora de uma barreira metálica se torna mais eficiente (CHEN et al., 2019).

5 CONCLUSÕES

A elucidação e caracterização do extrato aquoso de *C. spectabilis* foi realizada com sucesso. A aplicação em espumas de PU demonstrou ser possível e viável quimicamente, com algumas modificações e ajustes nos parâmetros de síntese. O material polimérico apresentou ótimo resultado como retardante de chamas e como material aditivo-reativo em composições de espumas PU, diminuindo as características comburentes dessa classe de polímeros.

- O método de extração da fração solúvel das folhas de *C. spectabilis*, demonstrou ser eficiente, com rendimentos de até 50%. Os parâmetros utilizados neste trabalho foram pensados de acordo com as questões ambientais, diminuindo o consumo de água e energia. Assim, foram utilizados 2 L de água, por 1h a temperatura de 98 °C para cada 100 g, numa proporção 1:20 (m/m). Assim, obteve-se aproximadamente 28% de rendimento.

- A identificação dos metabólitos majoritários no extrato foram putativamente realizadas utilizando uma abordagem metabolômica, obtendo-se 19 compostos. A maioria destes metabólitos ainda não havia sido relatado na literatura. A presença de monocrotalina limita a utilização desse extrato em aplicações para alimentos e medicina, sendo necessário um processo de purificação com intuito de eliminar a sua presença.

- O extrato apresentou composição química característica para vegetais com uma carga mais elevada de macro e micronutrientes. Foram determinados os valores de C, N, K, Mg, Ca, P, S, Zn, Mn, Fe, Cu e B, totalizando uma massa percentual de 44,36%. Os outros 55,64% podem ser atribuídos a O e H. O teor de cinzas foi de 12,67%, proteínas totais 5,25% e compostos orgânicos voláteis 87,33%. A composição elevada de cargas demonstrou ser interessante para as aplicações de retardância de chamas, mas não sendo muito desejado em concentrações elevadas em espumas de PU.

- O componente majoritário do extrato foi identificado por RMN e espectrometria de massas, sendo um polissacarídeo do grupo das pectinas do tipo RGI com ligações alternadas α,β -(1 \rightarrow 4) entre unidades de *D-GalpA* e *L-Rhap*. Foram detectadas a presença de cadeias laterais ramnosídeas homogêneas. Outros picos com menor intensidade foram detectados e para elucidação da estrutura completa necessita-se de dados mais detalhados, como RMN 2D e técnicas de cromatografia gasosa específicas para polímeros a base de açúcares. Mesmo assim, a estrutura geral pode ser elucidada e caracterizada.

- A aplicação do extrato aquoso de *C. spectabilis* em composições de espumas de poliuretano foi obtida com êxito. As melhores proporções foram 2:1:1 e 3:1:1 (extrato:iso:poliol). A síntese das espumas bio-baseadas pode ser otimizada,

utilizando-se o extrato vegetal na forma liofilizada em pó, com teores de cargas menores ou ainda fazer a extração e isolamento da pectina e utilizá-la na presença de surfactantes e agente de expansão.

- O material polimérico e a amostra de espuma PU bio-baseada apresentaram ótima performance no teste de retardância a chamas, com classificação V-0 em comparação ao PU comercial que não pode ser classificado como material retardante. O extrato polimérico de *C. spectabilis* apresentou características intumescentes, formação de superfície carbonizada, formação de água e formação de nanopartículas metálicas, que auxiliam na formação da camada protetora. Esse extrato é potencialmente promissor para aplicações comerciais futuras.

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Purificação do material pectínico e determinação da presença de alcaloides pirrolizidínicos, como a monocrotalina, abrindo espaço para aplicação na área de alimentos e na indústria farmacêutica;
- análise cromatográfica e espectrométrica mais adequadas a carboidratos para identificação completa da estrutura e padronização do polímero obtido;
- otimização da síntese de espumas de PU hidrolisando o material polimérico, controlando a porcentagem de cargas e removendo a água em excesso do meio reacional;
- aplicação do extrato para composições de PU rígidas não expansivas, em substituição a madeira ou para aplicações adesivas;
- melhoramento da resistência mecânica do material e aplicação na construção civil como revestimento antichamas;
- aplicação do extrato na formulação de supressores de pó para mineração.

REFERÊNCIAS

- ABIQUIM. **O Desempenho da Indústria Química Brasileira em 2016**. 20p. 2016. Acesse em: <https://www.abiquim.org.br/includes/pdf/indQuimica/livreto-de-dados-2016-paginas.pdf>
- AHMED, Bahar; AL-HOWIRINY, Tawfeq A.; MOSSA, Jaber S.. Crotaic and emarginelic acids: Two triterpenes from *Crotalaria emarginella* and anti-inflammatory and anti-hepatotoxic activity of crotaic acid. **Phytochemistry**, [s.l.], v. 67, n. 10, p.956-964, maio 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.phytochem.2006.02.019>.
- ALVARENGA, R. C.; CABEZAS, W. A. L.; CRUZ, J. C.; SANTANA, D. P. Soil cover plants for no-tillage system. **Informe Agropecuário** 22 (208):25–36. 2001.
- AMBROSANO, E. J.; FOLTRAN, D. E.; CAMARGO, M. S.; ROSSI, F.; SCHAMMASS, E. A.; SILVA, E. C.; AMBROSANO, G. M. B.; DIAS, F. L. F. Mass and nutrient accumulation by green manures and sugarcane plant yield grown in succession, in two locations of Sao Paulo, Brazil. **Revista Brasileira de Agroecologia** 8 (1):199–209, 2013.
- ANS - AMERICAN NATIONAL STANDARD. **UL 94: Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances**. Northbrook, IL, 1-34 p. 2001.
- AOAC, ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. Official methods of the Association of the Agricultural Chemists. 17. ed. Washington, DC, 2000. v.2, 1175.
- AOCS, AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 6. ed., Urbana, AOCS, 2009. Method Ac 4-91.
- ANENE A.; DECLERCK, S. Combination of *Crotalaria spectabilis* with *Rhizophagus irregularis* MUCL41833 decreases the impact of *Radopholus similis* in banana. **Applied Soil Ecology**, 106:11-17, 2016.
- ANG, A. M. G.; RAMAN, I. C. Characterization of Mucilages from *Abelmoschus Manihot* Linn., *Amaranthus Spinousus* Linn. and *Talinum Triangulare* (Jacq.) Willd. Leaves for Pharmaceutical Excipient Application. **Asian Journal Of Biological And Life Sciences**, [s.l.], v. 8, n. 1, p.16-24, 21 maio 2019. EManuscript Services. <http://dx.doi.org/10.5530/ajbls.2019.8.3>.
- ARAGÃO, Diego Passos et al. The anti-inflammatory and antinociceptive activity of albumins from *Crotalaria retusa* seeds. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, [s.l.], v. 93, p.536-542, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biopha.2017.06.078>.

AVIGAD, G.; DEY, P. M. Carbohydrate metabolism: storage carbohydrates. In: DEY, P. M.; HARBORNE, J. B. *Plant Biochemistry*. Bristol: **Academic Press**, 1997. p. 143.

BALMACEDA, E., RHA, C., HUAN, G.F. Rheological properties of hydrocolloids. *J. Food Sci.* 38 (1973) 1169-1179.

BARNES, Stuart J.. Out of sight, out of mind: Plastic waste exports, psychological distance and consumer plastic purchasing. *Global Environmental Change*, [s.l.], v. 58, p.1-9, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2019.101943>.

BARRERA, A. M.; RAMÍREZ, J. A.; GONZÁLEZ-CABRIALES, J. J.; VÁZQUEZ, M. Effect of pectins on the gelling properties of surimi from silver carp. *Food Hydrocolloids*, v. 26, p. 441–447, 2002.

BASF PlasticsPortal - Biodegradable polymers - ecoflex®. Available at: http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/portal/show/content/products/biodegradable_plastics/ecoflex. Consultado em: 12/08/2019.

BASSAS-GALIA, M. et al. Natural polymers. **Bioresorbable Polymers For Biomedical Applications**, [s.l.], p.31-64, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-100262-9.00002-1>.

BECKHAM, G. T., et al. Opportunities and challenges in biological lignin valorization. *Current Opinion In Biotechnology*, [s.l.], v. 42, p.40-53, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2016.02.030>.

BELGACEM MN, GANDINI A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources.*, Eds Elsevier, Amsterdam, 2008.

BELITZ, H.-D.; GROSCH, W. *Química de los Alimentos*. [S. l.]: Acribia, 1997.

BHATTACHARYYA, R.; RAY, S. K. Adsorption of industrial dyes by semi-IPN hydrogels of Acrylic copolymers and sodium alginate. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, [s.l.], v. 22, p.92-102, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.029>.

BOISSON-VIDAL, C.; HAROUN, F; ELLOUALI, M.; BLONDIN, C; FISCHER, A. M.; AGOSTINI, A.; JOZEFONVICZ J. Biological activities of polysaccharides from marine algae. *Drugs of the Future*, v.20, p.1237-1249, 1995.

BRYDSON, J. **Plastics Materials**. - Oxford : Butterworth Heireman, 2000. 7. ed : pp. 104 - 109. 2000.

BRUNETON, J. *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales*. 2e edition, **Tec et Doc.**, Lavoisier, Paris, 1993. 915 p.

CAFFALL KH, MOHNEN D. (2009) The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. **Carbohyd Res.** 344:1879-1900.

CAI, W.; GU, X.; TANG, J. Extraction, purification, and characterization of the polysaccharides from *Opuntia milpa alta*. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, p. 403–410, 2008.

CANTERI, Maria H. G. et al . Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, São Carlos , v. 22, n. 2, p. 149-157, 2012 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000200009&lng=en&nrm=iso>. access on 15 Sept. 2019. Epub Apr 10, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-1428201200500024>.

CARL HANSER VERLAG (Alemanha) (Ed.). **Secondary Raw Materials of the Future: Recycling Halogen-Free Flame-Retardants Plastics**. Example: Polyamide. 2018. Disponível em: <https://www.flameretardants-online.com/images/itempics/4/5/4/item_18454_pdf_1.pdf>. Acesso em: 18 set. 2019.

CARPITA, N. C.; GIBEAUT, D. M. Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth. **The Plant Journal**, 3, 130, 1993.

CARRIÇO, C. S. **Obtenção De Espumas De Poliuretano A Partir De Coprodutos Da Cadeia Dos Biocombustíveis E Resíduos Agroindustriais**. 2017. 147 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

CARVALHO, Elck Almeida et al. Extração e caracterização de pectinametilsterase (PME) de resíduos agroindustriais de abacaxi pérola. **Semina: Ciências Agrárias**, [s.l.], v. 33, n. 6, p.2257-2266, 5 dez. 2012. Universidade Estadual de Londrina. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0359.2012v33n6p2257>.

CÉSAR, A. S., et al. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 133, p.1147-1157, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.108>.

CHEN, Yajun et al. The influence of nano ZnO coated by phosphazene/triazine bi-group molecular on the flame retardant property and mechanical property of intumescent flame retardant poly (lactic acid) composites. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 679, p.1-8, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2019.178336>.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Thermogravimetric Analysis. **Analyst**, v. 88, p. 906–924, 1963.

COELHO, M. T. Trabalho Acadêmico, **Pectina: características e aplicações em alimentos**. 2008.

CONCEIÇÃO, M. C. **Otimização do Processo de Extração e Caracterização da Mucilagem de Ora-Pro-Nóbis (*Pereskia aculeata* Miller)**. 2013. 124 f. Tese de Doutorado - Curso de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos, Lavras. 2013.

CRUZ-RODRIGUEZ, R. I., et al. Antifungal activity of *Crotalaria longirostrata* Hook. & Arn. extracts against phytopathogen fungi from maize. **Gayana Bot.**, Concepción, v. 74, n. 1, p. 167-175, jun. 2017. Disponível em <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-66432017000100167&lng=es&nrm=iso>. acessado em 04 jul. 2019. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-66432017005000102>.

DEEPHA, V. et al. Experimental and theoretical investigations on the antioxidant activity of isoorientin from *Crotalaria globosa*. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 121, p.737-745, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.12.025>.

DEOGADE, U.M. & DESHMUKH, V.N. & SAKARKAR, D.M. (2012). Natural Gums and Mucilage's in NDDS: Applications and Recent approaches. *International Journal of PharmTech Research*. 4. 799-814.

DICK, M.; COSTA, T.M.H.; GOMAA, A.; SUBIRADE, M.; , RIOS, A.O.; FLÔRES S.H. Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 130, p. 198–205, 2015.

DODGE, J. Polyurethanes and Polyureas. **Synthetic Methods In Step-growth Polymers**, [s.l.], p.197-263, 28 jul. 2003. John Wiley & Sons, Inc.. <http://dx.doi.org/10.1002/0471220523.ch4>.

DUAN, Jinyou et al. Chemical structure and immunoinhibitory activity of a pectic polysaccharide containing glucuronic acid from the leaves of *Diospyros kaki*. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 46, n. 5, p.465-470, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.03.014>.

DUTTA, R.; SARKAR, U.; MUKHERJEE, A. Extraction of oil from *Crotalaria Juncea* seeds in a modified Soxhlet apparatus: Physical and chemical characterization of a prospective bio-fuel. **Fuel**, [s.l.], v. 116, p.794-802, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.056>.

DWARI, R.k.; MISHRA, B.k.. Evaluation of flocculation characteristics of kaolinite dispersion system using guar gum: A green flocculant. **International Journal Of Mining Science And Technology**, [s.l.], v. 29, n. 5, p.745-755, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmst.2019.06.001>.

ENGELS, H. W. et al. Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 36, p. 9422–9441, 2013.

EUROPEAN BIOPLASTICS (REPORT), Global production capacities of bioplastics 2017-2022. Bioplastics market data 2017. https://docs.european-bioplastics.org/publications/market_data/2017/Report_Bioplastics_Market_Data_2017.pdf

FACCIO, A. **Caracterização E Uso Da Mucilagem Do Jaracatiá [Carica Quercifolia (A. St.-Hil.) Hieron] Na Adsorção De Papaína**. 2015. 132 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

FAO, Food And Agriculture Organization Of The United Nations. **FAOSTAT - Statistics Division**. 2018. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#country/21>>. Acesso em: 15 jul. 2019.

FARIDA HANUM, L.J.G. VANDER MAESEN (Eds.), Plant Resources of South-East Asia No.11; **Auxiliary Plants**, Backhuys Publisher, Leiden, The Netherlands (1997), pp. 103-105.

FENNEMA, W. R. *Introducción a la Química de los Alimentos*. [S. l.]: Acribia, 2000. Único.

FERNANDES, S. S. **Produção E Aplicação De Mucilagem De Chia (Salvia Hispanica L.) Em Produtos Alimentícios**. 2016. 137 f. Dissertação de Mestrado – Curso de Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.

FIB. Pectinas - propriedades e aplicações. Food Ingredients Brasil, UBM, n. 28, p. 46–53, 2014.

FLORES, A. S.; TOZZI, A. M. G. A.; TRIGO, J. R. Pyrrolizidine alkaloid profiles in *Crotalaria* species from Brazil: Chemotaxonomic significance. **Biochemical Systematics And Ecology**, [s.l.], v. 37, n. 4, p.459-469, out. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bse.2009.06.001>.

FORNASIERI, M., ALVES, J. W., MUNIZ, E. C., RUVOLO-FILHO, A., OTAGURO, H., RUBIRA, A. F., & CARVALHO, G. M. (2011). Synthesis and characterization of polyurethane composites of wood waste and polyols from chemically recycled pet. Composites. Part A, Applied Science and Manufacturing, 42(2), 189-195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.11.004>.

FORTEA-VERDEJO, M., et al. Plant fibre-reinforced polymers: where do we stand in terms of tensile properties? **International Materials Reviews**, [s.l.], v. 62, n. 8, p.441-464, 20 jan. 2017.

FOSTER, J.I. et al. Biomass and nitrogen content of fifteen annual warm-season legumes grown in a semi-arid environment. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 106, p.38-42, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.08.016>.

FREEDONIA; Addit. Polym. 2013, 10.

FURTADO, S.M.T. Estabilizantes empregados em leites fermentados e bebidas lácteas. **Leite & Derivados** 34 (1997) 62-71.

GACHTER R. H. **Muller Plastics additives handbook : stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics** [Livro]. - Munich ; Viena ; New york ; Barcelona ; Hanser ; Cincinnati. : Hanser/Gardner Publications., 1993. - 4 ed, p. 709 - 772.

GADHAVE, R. V. et al. Synthesis and characterization of lignin-polyurethane based wood adhesive. **International Journal Of Adhesion And Adhesives**, [s.l.], v. 95, p.1-7, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102427>.

GARCIA, J. M.; KAWAKITA, K.; SOUZA, M. C.; MIOTTO, S. T. S. The genus *Crotalaria* L. (leguminosae, Faboideae, Crotalarieae) in the upper Paraná River floodplain, Brazil. **Revista Brasileira de Biociências** 11 (2): 209–26, 2013.

GEORGE, A.; SHAH, P. A.; SHRIVASTAV, P. S. Guar gum: Versatile natural polymer for drug delivery applications. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 112, p.722-735, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.042>.

GERMANI, G; PLENCHETTE, C. Potential of *Crotalaria* species as green manurecrops for the management of pathogenic nematodes and beneficial mycorrhizal fungi. **Plant Soil**, 266 (2004), pp. 333-342.

GREGORY, M.; BAAS, P. (1989) A SURVEY OF MUCILAGE CELLS IN VEGETATIVE ORGANS OF THE DICOTYLEDONS, **Israel Journal of Botany**, 38:2-3, 125-174

GU, R., SAIN, M. M., & KONAR, S. K. (2013). A feasibility study of polyurethane composite foam with added hardwood pulp. *Industrial Crops and Products*, 42, 273-279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.006>.

GUMMADI, S.N., PANDA, T. (2003), Purification and biochemical properties of microbial pectinases – a review, **Process Biochem.**, 38, 987-996.

GUO, D., HU, X., ZHANG, H., LU, C., CUI, G., LUO, X. Orientin and neuropathic pain in rats with spinal nerve ligation. **International Immunopharmacology**, [s.l.], v. 58, p.72-79, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intimp.2018.03.013>.

GYARMATI, Benjamin; PUKANSZKY, Bela. Natural polymers, bio-inspired and smart macromolecular materials. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 119, p.393-399, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.08.003>.

HALAKE, Kantappa et al. Recently developed applications for natural hydrophilic polymers. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 40, p.16-22, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.011>.

HAMAWAKI, O. T., et al. Evaluation of soybean breeding lineages to new sources of root-knot nematode resistance. **Ciência e Agrotecnologia**, [s.l.], v. 43, p.1-8, 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1413-7054201943009519>.

HARE, C, H. **Polyurethanes**, In: Proctetive Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition; Technology Publishing Company: Pensilvania, 1994.

HARTMANN, T.; WITTE, L. Chemistry, biology and chemoecology of the pyrrolizidine alkaloids. In: Pelletier, S.W. (Ed.), *AlkaloidsdChemical and Bio-logical Perspectives*, vol. 9. Pergamon Press, Oxford, pp. 155–233. 1995.

HERNÁNDEZ, C. C., QUINTERO, M. E. M., HERNÁNDEZ, D. R., ZAFRA, L. M. C. Hidrolisis Ácida Del Bagazo De Aloe Vera (Sabila) Para La Obtención De Pectina. **Centro Azucar**, v. 44, p. 18-26, 2017. Editorial Feijoo.

HERNÁNDEZ, J. A. **Lignina organosolv de Eucalyptus dunnii maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira**. 2007. 93 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Florestal, Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

HONG, N., NOR HAYATI, I. (2013). EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF MUCILAGE FROM LEAVES OF Pereskia bleo (ROSE CACTUS). **Jurnal Teknologi dan Industri Pangan**. <http://dx.doi.org/23.210-216.10.6066/jtip.2012.23.2.210>.

HONÓRIO JÚNIOR, J. E. R., SOARES, P. M., MELO, C. L., ARRUDA FILHO, A. C. V., SENA FILHO J. G., BARBOSA FILHO, J. M., SOUSA, F. C. F., FONTELES M. M. F., LEAL, L. K. A., QUEIROZ, M. G. R., VASCONCELOS S. M. M. Atividade farmacológica da monocrotalina isolada de plantas do gênero Crotalaria. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, [s.l.], v. 20, n. 3, p.453-458, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1590/s0102-695x2010000300025>.

HU, S.; LI, Y. Two-step sequential liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol for the production of polyols and polyurethane foams. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 161, p.410-415, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.072>.

HU, X-r; CHOU, G-x; ZHANG, C-g. Flavonoids, alkaloids from the seeds of Crotalaria pallida and their cytotoxicity and anti-inflammatory activities. **Phytochemistry**, [s.l.],

v. 143, p.64-71, nov. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.phytochem.2017.07.010>.

HUANG, J (Ed.). **Lignin Chemistry and Applications**. Amsterdã: Elsevier B. V., 2019. 276 p.

HUNG, Po-yuan; LAI, Lih-shiuh. Structural characterization and rheological properties of the water extracted mucilage of *Basella alba* and the starch/aqueous mucilage blends. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 93, p.413-421, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.02.037>.

INCHEM, **Flame retardants**. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>, Acessada em Setembro 2019.

JAMES, W.P.T., BRANCH, W.J., SOUTHGATE, D.A.T. Calcium binding by dietary fiber. **Lancet** 1 (1978) 638-639.

JOSELEAU, J.P., ULLMANN, G. Biochemical evidence for the site of formation of gum arabic in *Acacia senegal*. **Phytochemistry**. 29 (1990) 3401-3405.

JUNG, U., et al. Optimization of medium composition for enhanced cellulase production by mutant *Penicillium brasilianum* KUEB15 using statistical method. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 25, p.145-150, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.026>.

KAY, J. M. *Crotalaria* (Monocrotaline) Pulmonary Hypertension. **Chest**, [s.l.], v. 152, n. 6, p.1117-1119, dez. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chest.2017.06.013>.

KHAN, S. B., et al. Assessment of antibacterial cellulose nanocomposites for water permeability and salt rejection. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 24, p.266-275, abr. 2015. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.040>.

KHOSHNAMVAND, Mehdi et al. Use of *Alcea rosea* leaf extract for biomimetic synthesis of gold nanoparticles with innate free radical scavenging and catalytic activities. **Journal Of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1179, p.749-755, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.079>.

KHULLAR, Praveen; KHAR, Roop K.; AGARWAL, Suraj P.. Evaluation of Guar Gum in the Preparation of Sustained-Release Matrix Tablets. **Drug Development And Industrial Pharmacy**, [s.l.], v. 24, n. 11, p.1095-1099, jan. 1998. Informa UK Limited.
<http://dx.doi.org/10.3109/03639049809089955>.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C.d.. Polymers on Fire. **Polymer Green Flame Retardants**, [s.l.], p.1-43, 2014. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-53808-6.00001-9>.

KIM, Ji Young et al. Antioxidant properties of ascorbic acid in bulk oils at different relative humidity. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 176, p.302-307, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.12.079>.

KIRTIKAR KR, BASU BD. **Indian medicinal plants**, v. 2. Allahabad: Lalit Mohan Basu; 2003.

KITTUR, F.S.; HARISH PRASHANTH, K.V.; UDAYA SANKAR, K.; THARANATHAN, R.N. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. **Carbohydr. Polym.**, v.49, p.185-193, 2002.

KLIEMANN, E. **Extração E Caracterização Da Pectina Da Casca Do Maracujá Amarelo (Passiflora edulis flavicarpa)**. Dissertação de Mestrado – Ciência dos Alimentos, Centro de Ciências Agrárias, Florianópolis, 2006.

KLOCK, Umberto et al. **QUÍMICA DA MADEIRA**. 3. ed. Curitiba: Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, 2005. 86 p.

KO, H-h., et al. Anti-inflammatory flavonoids and pterocarpanoid from *Crotalaria pallida* and *C. assamica*. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, [s.l.], v. 14, n. 4, p.1011-1014, fev. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2003.11.074>.

KRICHELDORF H.R., NUYKEN O., SWIFT G. (eds.) **Handbook of Polymer Synthesis**, 2ed., CRC, 2004. ISBN 0824754735; (945s).pdf

KRITCHEVSKY, D., STORY, J.A. Binding of bile salts in vitro by nonnutritive fiber. **J. Nutr.** 104 (1979) 458-462.

KROL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. **Progress In Materials Science**, [s.l.], v. 52, n. 6, p.915-1015, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.11.001>.

KUMAR GG, GALI V, DWIVEDI SC. **Phytochemical investigation of *Crotalaria burhia* Hamilt.** Int J Res Pharm Biomed Sci 2011; 2(4): 1721-4.

KUMARI, M., et al. Wound healing activity of aqueous extract of *Crotalaria verrucosa* in Wistar albino rats. **Asian Pacific Journal Of Tropical Medicine**, [s.l.], v. 3, n. 10, p.783-787, out. 2010. Medknow. [http://dx.doi.org/10.1016/s1995-7645\(10\)60187-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1995-7645(10)60187-3).

LA TORRE, Adrián de et al. Organophosphate compounds, polybrominated diphenyl ethers and novel brominated flame retardants in European indoor house dust: Use, evidence for replacements and assessment of human exposure. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 382, p.1-8, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121009>.

LARSEN, Flemming H.; ENGELSEN, Søren B.. Insight into the Functionality of Microbial Exopolysaccharides by NMR Spectroscopy and Molecular Modeling. **Frontiers In Microbiology**, [s.l.], v. 6, p.1-6, 8 dez. 2015. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2015.01374>.

LE BRAS, M., et al. Fire retardancy of polymers - New applications of mineral fillers [Livro]. - Cambridge, UK : Athenaeum Press Ltd, 2005.

LEAL FILHO, W., et al. Plastic debris on Pacific Islands: Ecological and health implications. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 670, p.181-187, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.181>.

LEHNINGER, A. L. Componentes Moleculares das Células. [S. I.]: **Worth Publishers Inc.**, 1975. v. 1.

LI, H., et al. Highly efficient liquefaction of wheat straw for the production of biopolyols and bio-based polyurethane foams. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 109, p.426-433, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.08.060>.

LI, H., et al. Synthesis of bio-based polyurethane foams with liquefied wheat straw: Process optimization. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 111, p.134-140, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.02.011>.

LI, Xiao-long et al. Influence of eco-friendly calcium gluconate on the intumescent flame-retardant epoxy resin: Flame retardancy, smoke suppression and mechanical properties. **Composites Part B: Engineering**, [s.l.], v. 176, p.1-9, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107200>.

LIN, J.-T., et al. Induction of apoptotic death of human hepatocellular carcinoma (HepG2) cells by ethanolic extract from litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) flower. **Journal of Functional Foods**, v. 19, p. 100-109, 2015.

LOPES, E. A., et al. Eco-friendly Approaches to the Management of Plant-Parasitic Nematodes. **Plant Health Under Biotic Stress**, [s.l.], p.167-186, 2019. Springer Singapore. http://dx.doi.org/10.1007/978-981-13-6043-5_9.

LORDELLO, L. G. E. Nematóides das plantas cultivadas. 2. ed. São Paulo: Nobel, 1973. 197p.

LUFT, S.; TIBURSKI NETO, A., 2018. Atividade antimicrobiana e antioxidante do extrato metanólico e frações das partes aéreas de *crotalaria juncea*. *Seminário De Iniciação Científica, Seminário Integrado De Ensino, Pesquisa E Extensão E Mostra Universitária*. Recuperado de <https://portalperiodicos.unoesc.edu.br/siepe/article/view/18455>.

LUO, J., YANG, X., QIU, S., LI, X., XIANG, E., FANG, Y., WANG, Y., ZHANG, L., WANG, H., ZHENG, J., GUO, Y. Sex difference in monocrotaline-induced

developmental toxicity and fetal hepatotoxicity in rats. **Toxicology**, [s.l.], v. 418, p.32-40, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tox.2019.02.014>.

LUO, X., et al. Development of high-performance biodegradable rigid polyurethane foams using all bioresource-based polyols: Lignin and soy oil-derived polyols. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 115, p.786-791, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.126>.

MACEDO, V., et al. Obtenção de espumas flexíveis de poliuretano com celulose de *Pinus elliottii*. **Polímeros**, [s.l.], v. 27, n. , p.27-34, 16 jan. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2212>.

MACHADO, A. O. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PLACAS AGLOMERADAS DE RESÍDUOS DE POLIURETANO SKIN, COM DIFERENTES RETARDANTES DE CHAMA**. 2017. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017.

MANDAL, G., DAS, A. Structure of the D-galactan isolated from *Aloe barbadensis* Miller. **Carbohydr. Res.** 86 (1980) 247-257.

MARTIN, Andressa Amado et al. Chemical structure and physical-chemical properties of mucilage from the leaves of *Pereskia aculeata*. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 70, p.20-28, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.03.020>.

MARTINS, Priscila Alves. **Uso de Aditivos não tóxicos como Retardantes de Chama em ABS**. 2013. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

MAUAD, M. et al. Dry matter production and nutrient accumulation in *Crotalaria spectabilis* shoots. **Journal Of Plant Nutrition**, [s.l.], v. 42, n. 6, p.615-625, 6 fev. 2019. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01904167.2019.1567779>.

MEDINA-TORRES, L. et al. Microencapsulation of gallic acid by spray drying with aloe vera mucilage (*aloe barbadensis miller*) as wall material. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 138, p.1-7, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.06.024>.

MELLO, D., PEZZIN, S. H., AMICO, S. C. (2009). The effect of post-consumer PET particles on the performance of flexible polyurethane foams. *Polymer Testing*, 28(7), 702-708. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.05.014>.

MENEZES, L. A. S.; LEANDRO, W. M.; OLIVEIRA JUNIOR, J. P.; FERREIRA, A. C. B.; SANTANA, J. G.; AND BARROS, R. G. Yield of plant mass of different species,

single and mixed, with potential to coverage of the soil. **Bioscience Journal** 25 (1):7–12, 2009.

MIRBAHOUSH, Seyyed Mehdi; CHAIBAKHSH, Naz; MORADI-SHOEILI, Zeinab. Highly efficient removal of surfactant from industrial effluents using flaxseed mucilage in coagulation/photo-Fenton oxidation process. **Chemosphere**, [s.l.], v. 231, p.51-59, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.118>.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. Nova York; Wiley, 1984.

MOOSVI, Syed Kazim; MAJID, Kowsar; ARA, Tabassum. Studying the electrical, thermal, and photocatalytic activity of nanocomposite of polypyrrole with the photoadduct of K₃[Fe(CN)₆] and diethylenetriamine. **Materials Research**, [s.l.], v. 19, n. 5, p.983-990, 25 jul. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2015-0786>.

MORAES, S.R.G., CAMPOS, V.P., POZZA, E.A., FONTANETTI, A., CARVALHO, G.J. & MAXIMINIANO, C. Influência de leguminosas no controle de fitonematóides em cultivo orgânico de alface americana e repolho. **Fitopatologia Brasileira**. 31:188-191. 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-41582006000200011>

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. de. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 4, p.274-278, dez. 2004.

MUDGIL, Deepak. The Interaction Between Insoluble and Soluble Fiber. **Dietary Fiber For The Prevention Of Cardiovascular Disease**, [s.l.], p.35-59, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-805130-6.00003-3>.

MUJTABA, Muhammad et al. Novel, multifunctional mucilage composite films incorporated with cellulose nanofibers. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 89, p.20-28, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.10.021>.

MUÑOZ, L.A.; COBOS, A.; DIAZ, O.; AGUILERA, J.M. Chia seeds: Microstructure, mucilage extraction and hydration. *Journal of Food Engineering*, v. 108, p. 216–224, 2012.

NA, Byeong-il; LEE, Jae-won. Kinetic study on the dilute acid catalyzed hydrolysis of waste mushroom medium. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 25, p.176-179, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.030>.

NEP, Elijah I.; CONWAY, Barbara R.. Characterization of Grewia Gum, a Potential Pharmaceutical Excipient. **J. Excipients And Food Chem**, Birmingham, v. 1, n. 1, p.30-40, maio 2010.

NI, Y., TURNER, D. YATES, K.M., TIZARD, I. Isolation and characterization of structural components of Aloe vera L. leaf pulp. **Internat. Immunopharm.** 4 (2004) 1745-1755.

NIAOUNAKIS, Michael. Recycling of biopolymers – The patent perspective. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 114, p.464-475, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.02.027>.

NIKOLOVSKI, N. **Pectin: New Insights from an Old Polymer through Pectinase-Based Genetic Screens.** 2009. 153 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Matemática e Ciências Naturais, Universidade de Potsdam, Potsdam, 2009.

NUNES, S. **A INFLUÊNCIA DO USO DE RETARDANTES DE CHAMA HALOGENADOS E NÃO HALOGENADOS EM POLIOLEFINAS.** 2010. 112 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

OBRO, J., HARHOLT, J., SHELLER, H.V., ORFILA, C. (2004) Rhamnogalaturonan-I in Solanum tuberosum tubers contains complex arabinogalactan structures. **Phytochemistry** 65:1429-1438.

OCHOA-VILLARREAL, M. et al. Plant Cell Wall Polymers: Function, Structure and Biological Activity of Their Derivatives. **Polymerization**, [s.l.], p.64-86, 12 set. 2012. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/46094>.

OLIVEIRA, R. P. et al. A novel alkaloid isolated from *Crotalaria paulina* and identified by NMR and DFT calculations. **Journal Of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1152, p.337-343, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.065>.

OLIVEIRA, W. R. **LECTINAS DE *Crotalaria spectabilis* R.: ISOLAMENTO, PURIFICAÇÃO E ATIVIDADE AGLUTINANTE EM *Leptospira biflexa* (SAPRÓFITA) e *L. interrogans* (PATOGÊNICA).** 2014. 44 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biotecnologia, Instituto de Ciências da Saúde, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

PADIVAL, R. A.; RANGANNA, S.; MANJREKAR, S. P. Mechanism of gel formation by low methoxyl pectins. **Internacional Jornal of Food Science + Technology**, v. 14, n. 3, p. 277–287, 1979.

PANDA, H. The complete technology book on natural products. **Asia Pacific Business Press. Kamla Nagar**, Delhi, Índia. 2001. 792pp.

PARK, Y. H.; PARK, S. Y.; IN, I. Direct noncovalent conjugation of folic acid on reduced graphene oxide as anticancer drug carrier. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 30, p.190-196, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.05.021>.

PAULY, M., FREIS, O., PAULY, G. Galactomannan and xyloglucan: bioactive polysaccharides. *Cosmetics & Toiletries* 114 (1999) 65-78 Penna, A.L.B. Hidrocolóides: usos em alimentos. **Food Ingredients** 17 (2002) 58-64.

PAVIA, D. L. et al. Espectroscopia no Infravermelho. In: Introdução à Espectroscopia. Tradução d ed. Bellingham: Cengage Learning, 2010.

PAYNE, Molly E.; GRAYSON, Scott M.. Characterization of Synthetic Polymers via Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight (MALDI-TOF) Mass Spectrometry. **Journal Of Visualized Experiments**, [s.l.], n. 136, p.1-15, 10 jun. 2018. MyJove Corporation. <http://dx.doi.org/10.3791/57174>.

PEDROLI, D. B. **CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE PECTINASES EXTRACELULARES PURIFICADAS DE *Aspergillus giganteus***. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rio Claro, 2008.

PERCY, Zana et al. Concentrations and loadings of organophosphate and replacement brominated flame retardants in house dust from the home study during the PBDE phase-out. **Chemosphere**, [s.l.], v. 239, p.1-8, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124701>.

PERETÓ, J.; SENDRA, R.; PAMBLANCO, M.; BAÑÓ, C. **Fundamentos de Bioquímica**. España, València: PUV, 2007. Único.

PERIN A., SANTOS, R. H. S.; CABALLERO, S. S. U.; GUERRA, J. M.; GUSMÃO, L. A. P, K, Ca and Mg accumulation and release by sunnhemp and millet in monocrop and intercropping. **Revista Ceres** 57 (2):274–81, 2010.

PHITSUWAN, P., et al. Structural features and enzymatic digestibility of Napier grass fibre treated with aqueous ammonia. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 32, p.360-364, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.006>.

PHYO, Pyae et al. Effects of Pectin Molecular Weight Changes on the Structure, Dynamics, and Polysaccharide Interactions of Primary Cell Walls of *Arabidopsis thaliana*: Insights from Solid-State NMR. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 18, n. 9, p.2937-2950, 22 ago. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00888>.

PIERONI, M. C.; LEONEL, J.; FILLMANN, G. Retardantes de chama bromados: uma revisão. **Química Nova**, [s.l.], p.1-10, 29 set. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160176>.

POLYURETHANES (Ed.). **Polyurethanes and sustainability**. 2019. ISOPA – the European Diisocyanate and Polyol Producers Association.. Disponível em: <<http://www.polyurethanes.org/en/why-choose-it/sustainability-2>>. Acesso em: 18 set. 2019.

PRAJAPATI, Vipul D. et al. Pharmaceutical applications of various natural gums, mucilages and their modified forms. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 92, n. 2, p.1685-1699, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.021>.

PRASAD, A. R., et al. Bio-inspired green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Abelmoschus esculentus* mucilage and selective degradation of cationic dye pollutants. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [s.l.], v. 127, p.265-274, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpccs.2019.01.003>.

PRASAD, J., et al. Antidyslipidemic and antioxidant activity of an unusual amino acid (2-amino-5-hydroxyhexanoic acid) isolated from the seeds of *Crotalaria juncea*. **Phytomedicine**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.15-19, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.phymed.2013.08.004>.

PU, W-f., et al. Amphiphilically modified chitosan copolymer for enhanced oil recovery in harsh reservoir condition. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 37, p.216-223, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.034>.

PUBRASIL, Painel frigorífico com retardantes de chama [Artigo]. **Poliuretano – Tecnologia & Aplicações**. - São Paulo : Ed. do Administrador, julho de 2007

QIAO, W., et al. Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 21, p.1417-1422, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.016>.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros** [Livro]. - São Paulo - Brasil : Artliber, 2000. - pp. 117 - 142.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. Hemachandra. Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 79, p.558-584, nov. 2017. Elsevier BV.

RAMOS, M. S. A. **Estudo de retardantes de chama, isentos de halogéneos, em espumas de Poliuretano monocomponente**. 2015. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Portugal, 2015.

RANOTE, Sunita et al. Green synthesis of *Moringa oleifera* gum-based bifunctional polyurethane foam braced with ash for rapid and efficient dye removal. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 361, p.1586-1596, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.194>.

RASTOGI, R.P., DHAWAN, B.N.: Anticancer and antiviral activities in Indian medicinal plants: A review. *Drug Dev. Res.* 19:1-12, 1990.

REDIN, Marciel. **Composição Bioquímica E Decomposição Da Parte Aérea E Raízes De Culturas Comerciais E Plantas De Cobertura De Solo**. 2010. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Ciência do Solo, Solos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010. Disponível em: <<http://w3.ufsm.br/ppgcs/images/Dissertacoes/MARCIEL-REDIN.pdf>>. Acesso em: 05 set. 2019.

REGHUNADHAN, Arunima; THOMAS, Sabu. Polyurethanes. **Polyurethane Polymers**, [s.l.], p.1-16, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-804039-3.00001-4>.

RIBAS, R. G. T.; JUNQUEIRA, R. M.; OLIVEIRA, F. L.; GUERRA, J. G. M.; ALMEIDA, D. L.; RIBEIRO, R. L. D. 2002. Adubação verde na forma de consórcio no cultivo do quiabeiro sob manejo orgânico. **Comunicado Técnico** 54. 4 p.

RIDLEY, B.L., O'NEILL, M.A., E MOHNEN, D. (2001). Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. **Phytochemistry** 57:929-967.

ROBERTSON, J., BRYDON, W.G., TADESSE, K., WENHAM, P., WALLS, A., EASTWOOD, M.A. The effect of raw carrot on serum lipids and colon function. **Am. J. Clin. Nutr.** 32 (1979) 1889-1892.

RODRIGUES, T.S. et al . Métodos de secagem e rendimento dos extratos de folhas de *Plectranthus barbatus* (boldo-da-terra) e *P. ornatus* (boldo-miúdo). **Rev. bras. plantas med.**, Botucatu , v. 13, n. spe, p. 587-590, 2011 . <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-05722011000500014>.

RODWELL, V. W.; BENDER, D. A.; BOTHAM, K. M.; KENNELLY, P. J.; WEIL, P. A. **Bioquímica Ilustrada de Harper**. New York, New York: AMGH, 2017. Único.

ROGULSKA, M., KULTYS, A., PODKOS, W. 43 (2007) 1402-1414.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli-b-(Hidroxibutirato), Polib-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-e-(caprolactona) em Solo Compostado. **Revista Polímeros**, v.12 n.4, São Carlos, 2002.

SABOON et al. An insight into medicinal and ethnopharmacological potential of *Crotalaria burhia*. **Asian Pacific Journal Of Tropical Disease**, [s.l.], v. 5, n. 7, p.511-514, jul. 2015. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s2222-1808\(15\)60826-x](http://dx.doi.org/10.1016/s2222-1808(15)60826-x).

SAKAI, T.; SAKAMOTO, T.; HALLAERT, J.; VANDAMME, E. Pectin, pectinase and protopectinase: production, properties and applications. **Adv. Appl. Microbiol.**, v. 39, p. 213-294, 1993.

SANTOS, Amélia S. F.; AGNELLI, José Augusto M.; MANRICH, Sati. Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros**, [s.l.], v. 14, n. 5, p.307-

312, dez. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282004000500006>.

SCHIO, R. R., et al. Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 121, p.373-380, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.186>.

SENGUPTA, Surajit; DEBNATH, Sanjoy. Development of sunnhemp (*Crotalaria juncea*) fibre based unconventional fabric. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 116, p.109-115, jun. 2018. Elsevier BV.

SHANNON, J.C., GARWOOD, D.L. Starch: Chemistry and Technology. In: WHISTLER, R.L., BEMILLER, J.M., PASCHALL, E.D. 3 ed. Academic Press, Inc, New York. 1984.

SHRIVASTAVA, Anshuman. Introduction to Plastics Engineering. **Introduction To Plastics Engineering**, [s.l.], p.1-16, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-323-39500-7.00001-0>.

SILVA, M. C., TAKAHASHI, J. A., CHAUSSY, D., BELGACEM, M. N., & SILVA, G. G. (2010). Composites of rigid polyurethane foam and cellulose fiber residue. **Journal of Applied Polymer Science**, 117(6), 3665-3672. 14.

SILVA, R. A.; NUNES, N. A.; SANTOS, T. F. S.; IWANO, F. K. Efeito da rotação e sucessão de culturas no manejo de nematoides da soja em área arenosa. **Nematropica**, v. 48, n. 2, p. 198-206, 2018.

SILVA, S. A. B. E.; SILVA, M. S. L.; FERREIRA, G. B.; SÁ, M. S. M.; CUNHA, T.J.F. Produção e composição nutricional de espécies para cobertura do solo. Embrapa Semi-árido Agricultura. 2006. Disponível em: http://www.cpatsa.embrapa.br/public_eletronica/downloads/OPB938.pdf. Acesso em: 05 set. 2019.

SILVA, V. R., MOSIEWICKI, M. A., YOSHIDA, M. I., SILVA, M. C., STEFANI, P. M., & MARCOVICH, N. E. (2013). Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: synthesis and physical chemical characterization. **Polymer Testing**, 32(2), 438-445. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.01.002>.

SILVA FILHO, C. J. A. **ESTUDO DA MUCILAGEM DE ABELMOSCHUS ESCULENTUS (L.) MOENCH (QUIABO) E SUAS POTENCIALIDADES NA COMPOSIÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS**. 2017. 53 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

SILVA-LÓPEZ, R. E.; PACHECO, J. Estado da Arte / State of the Art. **Zeitschrift fur Naturforschung. C, Journal of biosciences**. v. 67. p.495-509. 2010.

SILVEIRA, C. B., et al. Decomposição Térmica De Espumas De Poliuretano Para Fabricação De Vitrocerâmica Celular De Li₂ O-ZrO₂ -SiO₂ -Al₂ O₃ (LZSA). **Química Nova**, Lages, v. 30, n. 5, p.1104-1107, jul. 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7. ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2005.

SILVESTRI, R.L., KOENIG, J.L. Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry to Solid Polymers. *Analytica Chimica Acta*, 1993. 283: p. 997- 1005.

SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L.A.; PETROVICK. P.R.(Orgs). **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6.ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS: Florianópolis: Editora da UFSC, 2010. 1104p.

SIMS, Ian M. et al. Structural and rheological studies of a polysaccharide mucilage from lacebark leaves (*Hoheria populnea* A. Cunn.). **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 111, p.839-847, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.142>.

SINGH, B.k. et al. Effect of short chain aliphatic carboxylic acids for sorption of uranyl on rutile Zeta potential and in situ ATR-FTIR studies. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 35, p.325-331, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.01.008>.

SINGH, S.; BOTHARA, S. B. Physico-chemical and structural characterization of mucilage isolated from seeds of *Diospyros melonoxylon* Roxb. **Brazilian Journal Of Pharmaceutical Sciences**, [s.l.], v. 50, n. 4, p.713-725, dez. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1984-82502014000400006>.

SOARES, M. J. C. **Novos polímeros sustentáveis para embalagens biodegradáveis**. 2016. 56 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2016. Disponível em: <<https://ria.ua.pt/bitstream/10773/21216/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o.pdf>>. Acesso em: 08 jun. 2019.

SORATTO, R. P.; CRUSCIOL, C. A. C.; COSTAI, C. H. M.; NETO, J. F.; CASTRO, G. S. A. Production, decomposition and nutrient cycling in residues of sunnhemp and pearl millet in monocropped and intercropped systems. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 47 (10):1462–70, 2012.

SOUZA, J. R. R., et al. ISOLAMENTO DE PECTINA DE ABÓBORA (CUCURBITA MOSCHATA, L.) POR HIDRÓLISE ÁCIDA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais**. Fortaleza: Cbpol, 2009. p. 1 - 6.
SPILLER, R.C. Pharmacology of dietary fiber. **Pharmac. Therapy** 62 (1994) 407-427.

SRIVASTAVA, R.; KULSHRESHTHA, D. K. Bioactive polysaccharides from plants. **Phytochemistry**, [s.l.], v. 28, n. 11, p.2877-2883, jan. 1989. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0031-9422\(89\)80245-6](http://dx.doi.org/10.1016/0031-9422(89)80245-6).

STEJSKAL, E.O. e MEMORY, J.D. High Resolution NMR in the Solid State. 1994, New York. 189.

SUMNER, L. W.; AMBERG, A.; BARRETT, D.; et al. Proposed minimum reporting standards for chemical analysis. **Metabolomics**, v. 3, n. 3, p. 211–221, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11306-007-0082-2>.

SYNYTSYA A., ČOPÍKOVÁ J., BRUS J. (2003): ¹³C CP/MAS NMR spectra of pectins: a peak-fitting analysis in the C-6 region. **Czech J. Food Sci.**, 21: 00–00. 2003.

TANG, X., et al. Simultaneous extraction and separation of flavonoids and alkaloids from *Crotalaria sessiliflora* L. by microwave-assisted cloud-point extraction. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 175, p.266-273, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.038>.

TANTIWATCHAROTHAJ, Siriporn; PRACHAYAWARAKORN, Jutarat. Characterization of an antibacterial wound dressing from basil seed (*Ocimum basilicum* L.) mucilage-ZnO nanocomposite. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 135, p.133-140, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.118>.

TAVARES, S. A., PEREIRA, J., GUERREIRO, M. C., PIMENTA, C. J., PEREIRA, L., MISSAGIA, S. V. Caracterização Físico-Química Da Mucilagem De Inhame Liofilizada. *Ciênc. agrotec., Lavras*, v. 35, n. 5, p. 973 -979, set./out., 2011.

THARANATHAN, R.N. Food-derived carbohydrate – structural complexity and function diversity. **Critic. Rev. Biotech.** 22 (2002) 65-84.

TIECHER, T. Manejo e conservação do solo e da água em pequenas propriedades rurais no sul do Brasil: práticas alternativas de manejo visando a conservação do solo e da água. Porto Alegre, RS: UFRGS, 2016. 186 p.

TINKER, R.B.; LAUTER, W.M. **Econ Bot.** (1956) 10: 254. <https://doi.org/10.1007/BF02899001>

TOOKEY, H. L. et al. Seed Polysaccharides, New Sources of Seed Mucilages. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [s.l.], v. 10, n. 2, p.131-133, mar. 1962. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf60120a014>.

TORO, A. S. **Avaliação Da Degradação De Resíduos Sólidos Orgânicos Por Meio Da Compostagem Com Presença De Embalagem Compostável**. 2015. 89 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/38423926.pdf>>. Acesso em: 05 set. 2019.

TSUGAWA, H.; NAKABAYASHI, R.; MORI, T.; et al. A cheminformatics approach to characterize metabolomes in stable-isotope-labeled organisms. **Nature Methods**, v. 16, n. 4, p. 295–298, 2019. Springer US. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41592-019-0358-2>.

UENOJO, Mariana; PASTORE, Glaucia Maria. Pectinases: aplicações industriais e perspectivas. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 2, p.388-394, abr. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000200028>.

UKIL, S.; LASKAR, S.; ROY, R. N. Physicochemical characterization and antibacterial activity of the leaf oil of *Crotalaria pallida* Aiton. **Journal Of Taibah University For Science**, [s.l.], v. 10, n. 4, p.490-496, out. 2016. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.07.001>.

USB, United Soybean Board. **SOYBEANS HIT THE ROAD IN NEW GOODYEAR TIRES**. 2017. Disponível em: <<https://www.unitedsoybean.org/article/soybeans-hit-the-road-in-new-goodyear-tires>>. Acesso em: 25 jul. 2019.

VALDEJÃO, R.G., JANSON, J.A. Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papelreira. **O Papel** (1996) 50-61.

VENDRUSCOLO, C.W.; FERRERO, C.; PINEDA, E.A.G.; SILVEIRA, J.L.M.; FREITAS, R.A.; JIMENEZCASTELLANOS, R.; BRESOLIN, T.M.B. Physicochemical and mechanical characterization of galactomannan from *Mimosa scabrella*: effect of drying method. **Carbohydr. Polym.**, v.76, p.86-93, 2009.

VERONESE, V. B. **Relação Estrutura Propriedade de Espumas Rígidas de Poliuretano à Base de Óleos Vegetais**. 2009. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VIGNESH, R.M., NAIR, B. R. Extraction and characterisation of mucilage from the leaves of *Hibiscus rosa-sinensis* Linn. (Malvaceae). **Int J Pharm Sci Res** 2018; 9(7): 2883-90. doi: 10.13040/IJPSR.0975-8232.9(7).2883-90.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3. Ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria. 2004.

VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W. Fundamentos de Bioquímica: a vida em nível molecular. [s.l.]: **Artmed**, 2014. Único.

VON POSER, G.L. Polissacarídeos. In: SIMÕES, C.M.O., SCHENKEL, E.P., GOSMANN, G., MELLO, J.C.P., MENTZ, L.A., PETROVICK, P.R. Farmacognosia, da planta ao medicamento. 5ed. Porto Alegre: Ed. UFRGS. (2004) 497-517.

WANG, J.; SOMASUNDARAN, P. Mechanisms of ethyl(hydroxyethyl) cellulose-solid interaction: Influence of hydrophobic modification. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 293, p. 322-332, 2006.

WANG, K. H., SIPES, B. S., & SCHMITT, D. P. (2002). Crotalaria as a cover crop for nematode management. **Nematropica**, 32, 35–57.

WANG, Tuo; ZABOTINA, Olga; HONG, Mei. Pectin–Cellulose Interactions in the Arabidopsis Primary Cell Wall from Two-Dimensional Magic-Angle-Spinning Solid-State Nuclear Magnetic Resonance. **Biochemistry**, [s.l.], v. 51, n. 49, p.9846-9856, 29 nov. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bi3015532>.

WHISTLER, R. L. The Carbohydrates: Chemistry and Biochemistry. **London: Academic Press**, p. 447-458, 1970.

WILLATS WGT, KNOX P, MIKKELSEN JD. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. *Trends Food Sci Technol* 2006; 17: 97-104.

WILLATS, W.G., MCCARTNEY, L., STEELE-KING, C.G., MARCUS, S.E., MORT, A., HUISMAN, M., VAN ALEBEEK, G.J., SCHOLS, H.A., VORAGEN, A.G., LE, G.A., BONNIN, E., THIBAUT, J.F., e KNOX, J.P. (2004) A xylogalacturonan epitope is specifically associated with plant cell detachment. **Planta** 218:673-681.

WINK, M. Evolution of secondary metabolites from an ecological and molecular phylogenetic perspective. **Phytochemistry**, [s.l.], v. 64, n. 1, p.3-19, set. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0031-9422\(03\)00300-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0031-9422(03)00300-5).

WONG, C. S., et al. Photo-activated self-healing bio-based polyurethanes. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 140, p.1-16, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111613>.

YANG, W., et al. Manufacturing, mechanical and flame retardant properties of poly(lactic acid) biocomposites based on calcium magnesium phytate and carbon nanotubes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 110, p.227-236, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.04.027>.

YOO, H. S., et al. Flavonoids of crotalaria sessiliflora. **Archives Of Pharmacal Research**, [s.l.], v. 27, n. 5, p.544-546, maio 2004. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02980129>.

YUAN, J., & SHI, S. (2009). Effect of the addition of wood flours on the properties of rigid polyurethane foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(5), 2902-2909. <http://dx.doi.org/10.1002/app.30322>.

ZHANG, J; HORI, N; TAKEMURA, A. Optimization of agricultural wastes liquefaction process and preparing bio-based polyurethane foams by the obtained polyols. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 138, p.1-9, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.06.018>.

ZHANG, J., et al. A bio-based hyperbranched flame retardant for epoxy resins. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 381, p.1-14, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.122719>.

ZHANG, Y., et al. Eco-friendly flame retardant and electromagnetic interference shielding cotton fabrics with multi-layered coatings. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 372, p.1077-1090, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.012>.

ZOHURIAAN, M.J.; SHOKROLAHI, V.F. Thermal studies on natural and modified gums. **Polym. Test.**, v.23, p.575-579, 2004.

ANEXO A – Extratos Liofilizados com Variação da Temperatura (30 min; 20:1).

Extrato C.s. 25°C
c/ Agitação do meio



Extrato C.s. 60°C
c/ Agitação do meio



Extrato C.s. 98°C
c/ Agitação do meio

ANEXO B – Extratos Liofilizados com Variação do Tempo (72 h; 20:1)

Extração com agitação



Extração sem agitação

ANEXO C – Extratos Liofilizados com Variação do Tempo (25°C; 20:1).

0,5 h



24 h



72 h

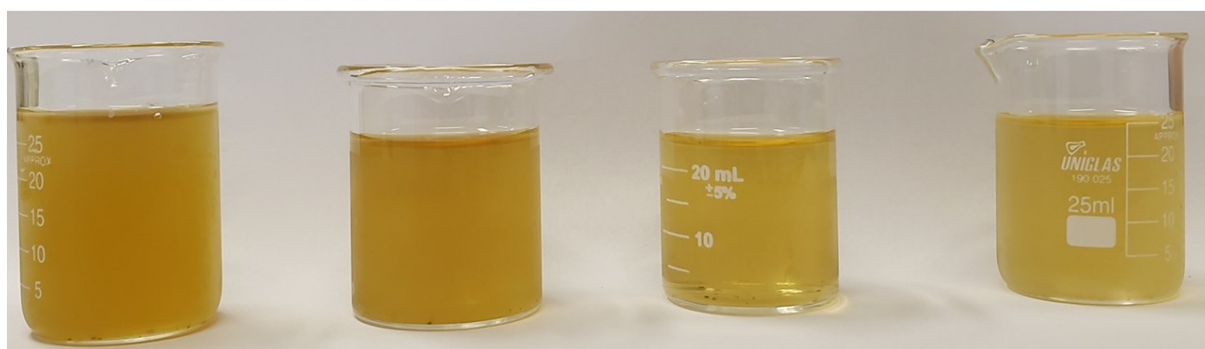
ANEXO D – Extratos Aquosos Obtidos com Variação do Tempo (98°C; 30:1).

30 min

60 min

150 min

300 min

ANEXO E – Extratos Aquosos Obtidos com Variação da Temperatura (30 min; 30:1).

98°C

60°C

45°C

25°C

ANEXO F – Polímero Sintetizado Bio-baseados Teste Chama