



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

NANOFIBRAS DE CELULOSE DE SISAL COMO REFORÇO
PARA NANOCOMPÓSITO A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA

JAMILLE SANTOS SANTANA

Salvador

2015

JAMILLE SANTOS SANTANA

**NANOFIBRAS DE CELULOSE DE SISAL COMO REFORÇO PARA
NANOCOMPÓSITO A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Renato Souza Cruz.

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Geany Peruch Camilloto

Salvador

2015

Sistema de Bibliotecas da UFBA

S232 Santana, Jamille Santos.

Nanofibras de celulose de sisal como reforço para nanocompósito a base de fécula de mandioca / Jamille Santos Santana - 2015.

82f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Renato Souza Cruz.

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Geany Peruch Camilloto



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

TERMO DE APROVAÇÃO

JAMILLE SANTOS SANTANA

NANOFIBRAS DE CELULOSE DE SISAL COMO REFORÇO PARA
NANOCOMPÓSITO A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (nível Mestrado Acadêmico) da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciência de Alimentos.

Aprovada em 10 de fevereiro de 2015.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Renato Souza Cruz
Universidade Estadual de Feira de Santana
Orientador

Dr. Márcio Inomata Campos
Universidade Estadual de Feira de Santana

Dr^a. Nádía Mamede José
Universidade Federal da Bahia

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida, por me conceder saúde e por todos os livramentos durante essas idas e vindas Feira – Salvador, que não foram poucas.

À Universidade Federal da Bahia - UFBA, por meio da Faculdade de Farmácia, Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, pela oportunidade.

Ao professor Renato, meu orientador, pela confiança, incentivo e amizade. Por me tranquilizar nos momentos de insegurança, pela disponibilidade em esclarecer as minhas dúvidas e resolver todas as questões burocráticas que viabilizaram a execução desse trabalho.

À professora Geany, minha co-orientadora a quem tomo como exemplo de profissional e tenho grande admiração por ter sido sempre tão solícita, pela generosidade com a qual conduziu a co-orientação, por sempre se mostrar disposta a transferir seu vasto conhecimento.

Ao Fundo de Amparo à Pesquisa do estado da Bahia – FAPESB, pela concessão de bolsa de estudo.

Aos funcionários da Universidade Estadual de Feira de Santana, em especial ao professor Pablo Piras, com o qual construí uma amizade que ultrapassa o âmbito acadêmico, agradeço pela generosidade em me ajudar nos momentos de dificuldade, por me ceder estadia em Salvador, no primeiro ano de mestrado, sem a qual este trabalho não seria possível.

À minha mãe Eliete, pelo amor, pelas orações e por todos os sacrifícios que fez para que eu permanecesse estudando. Sou grata pela dedicação em tornar meus dias mais agradáveis.

Ao meu pai Itamar (*in memoriam*), que apesar de não estar presente, foi para mim um exemplo de ser humano, agradeço por me ensinar valores fundamentais como respeito, honestidade e superação, bases que foram essenciais para minha formação, e por sempre acreditar na minha capacidade.

Às minhas avós pelas orações e pelo carinho, serei eternamente grata pelo amor que recebo.

À toda equipe do laboratório de embalagens da Universidade Estadual de Feira de Santana - UEFS, onde desenvolvi boa parte do projeto, em especial a Jamille, por me ajudar durante a obtenção das nanofibras.

À equipe do laboratório de embalagens da Universidade Federal de Viçosa - UFV onde foram realizadas as caracterizações dos nanocompósitos, em especial a Cícero pela gentileza em me conduzir durante as análises.

Ao núcleo de microscopia e microanálise da UFV - NMM, onde foram realizadas as análise de MEV.

Ao núcleo de microscopia eletrônica de FIOCRUZ – Salvador, em especial a Cláudio por me ajudar durante a análise de MET.

Aos meus amigos da Pós-graduação de materiais da UEFS que sem dúvida tornaram meus dias muito mais divertidos, em especial a Heni Mirna e Ana Paula.

Às amigas de graduação: Isabela e Karina e Geiza pela amizade, pela acolhida em Salvador durante os últimos dias desse trabalho e pelo companheirismo, a Laís pelas palavras de incentivo e por sempre acreditar em mim. Agradeço também pelos momentos de descontração que foram essenciais para aliviar as frustrações durante essa jornada.

À amiga Mariana, pela troca de informações, por compartilhar artigos científicos que foram fundamentais para elaboração desse trabalho e por me ajudar a pensar em soluções para os problemas que aconteceram.

Aos meus amigos: Evelin, Lamaytana e Pacote, por terem dividido comigo todas as angústias, frustrações, alegrias e conquistas, agradeço pela amizade e por sempre me escutarem.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

A indústria tem se mostrado bastante promissora no desenvolvimento de embalagens plásticas duráveis, no entanto esses materiais sintéticos, que na maioria das vezes derivam de fontes fósseis acabaram se tornando motivo de grande preocupação entre os ambientalistas, pois são materiais que possuem alta resistência a degradação e quando descartados se acumulam no meio ambiente onde permanecem durante anos causando uma série de transtornos. A partir desse problema surgiu a necessidade de buscar alternativas mais sustentáveis e nesse contexto o amido é apontado como um polímero de características bastante interessantes para a substituição dos plásticos derivados do petróleo, no entanto este material ainda apresenta algumas limitações de processabilidade. Neste trabalho foi avaliada a viabilidade de nanofibras de celulose como agente de reforço em compósitos de fécula de mandioca. As nanofibras foram extraídas por hidrólise ácida e caracterizadas quanto ao tamanho de partícula e grau de dispersão. Foi observada a existência de duas populações com tamanhos distintos, uma em que o tamanho variou de 42,82 a 190,10 nm, com média de 98,99 nm (42,9% da contagem) e outra que variou de 220,2 a 955,4 nm, com média de 455,5 nm (57,1% da contagem). O potencial zeta da solução de nanofibras foi de $-23,6 \pm 2,1$ mV, sendo considerada como uma solução instável. As nanofibras foram incorporadas a fécula de mandioca em diferentes concentrações para obtenção dos nanocompósitos pela técnica de *casting*. Os nanocompósitos foram caracterizados quanto a morfologia, espessura, transparência, grau de intumescimento em água, permeabilidade ao vapor d'água, propriedades mecânicas e propriedades térmicas. Nas fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura foi observada a presença de aglomerados de nanofibras nos nanocompósitos adicionados de 5% do material de reforço. A adição de nanopartículas não teve efeito significativo sobre a espessura, que apresentou média de $56,637 \pm 2,939$ μm e sobre a transparência dos nanocompósitos que apresentou média de $2,97 \pm 1,07$ mm^{-1} . O grau de intumescimento diminuiu significativamente até uma concentração de 4,2% de nanofibras de celulose. A permeabilidade ao vapor d'água também diminuiu significativamente até a concentração de 3,44 % de nanofibras de celulose. As propriedades mecânicas também apresentaram diferenças significativas. A resistência máxima a tração aumentou até que concentração das nanopartículas de reforço fosse de 3,25 %, para concentrações maiores foi observada uma diminuição da resistência máxima, atribuída a formação de aglomerados de nanofibras. O alongamento

diminuiu linearmente com a adição das nanofibras de celulose, foi verificado que o incremento de 1% das nanopartículas de reforço ocasionou uma diminuição de 0,5% no alongamento dos nanocompósitos. O módulo de Young apresentou valor máximo de 2165,59 MPa, quando a concentração de nanofibras de celulose foi de 4,3% . Quanto as propriedades térmicas foi verificado que a adição das nanofibras diminuiu a temperatura inicial de degradação térmica, no entanto a temperatura e a entalpia de fusão foram maiores para os nanocompósitos adicionados de nanofibras. Constatou-se que é viável a utilização de fibras de sisal para extração de nanofibras de celulose, no entanto, o tempo de hidrólise comprometeu a estabilidade das nanocargas de reforço, o que teve como consequência a aglomeração das mesmas. Os testes mecânicos sugerem que a aglomeração das nanofibras se deu também nos nanocompósitos, no entanto, isso só poderia ser afirmado através da microscopia eletrônica de transmissão. As nanofibras foram capazes de melhorar algumas propriedades dos nanocompósitos, quando adicionadas até um determinado limite de concentração.

Palavras - chave: Nanocelulose, amido, propriedades mecânicas, embalagem biodegradável.

ABSTRACT

The industry has shown very promising for the development of durable plastic containers, however these synthetic materials, which mostly derived from fossil sources turned out to be of great concern among environmentalists because they are materials having high resistance to degradation and accumulate when disposed in environment where they remain for years causing a lot of inconvenience. From this problem arose the need to seek more sustainable alternatives and in this context the starch is appointed as a polymer of very interesting features for the replacement of petroleum-based plastics, however this material still has some limitations processability. In this work the feasibility of cellulose nanofibers as a reinforcing agent in cassava starch composite was evaluated. The nanofibers were extracted by acid hydrolysis and characterized for particle size and degree of dispersion. It was observed the existence of two populations of different sizes, one size that ranged from 42.82 to 190.10 nm, 98.99 nm with a mean (42.9% point) and another that ranged from 220.2 to 955.4 nm, 455.5 nm with an average of (57.1% of the count). The zeta potential of the nanofiber solution was -23.6 ± 2.1 mV, being considered as an unstable solution. The nanofibers were embedded in cassava starch in different concentrations to obtain nanocomposites by the casting technique. The nanocomposites were characterized by morphology, thickness, transparency, degree of swelling in water, water vapor permeability, mechanical properties and thermal properties. In the photomicrographs obtained by scanning electron microscopy we observed the presence of nanofiber clusters in nanocomposites plus 5% of the reinforcing material. The addition of nanoparticles had no significant effect up to thickness, which had an average of 56.637 ± 2.939 μm and about the transparency of nanocomposites that had an average of 2.97 ± 1.07 mm^{-1} . The degree of swelling was significantly decreased to a concentration of 4.2% of cellulose nanofibers. The permeability to water vapor also significantly decreased concentrations of up to 3.44% cellulose nanofibers. The mechanical properties also significantly different. The maximum tensile strength increased until the concentration of the reinforcement nanoparticles were 3.25% for higher concentrations was observed a decrease of the maximum resistance, attributed to the formation of nanofiber agglomerates. Elongation decreased linearly with the addition of cellulose nanofibers, it was found that the increase of 1% of the reinforcement nanoparticles caused a decrease of 0.5% in elongation of the nanocomposites. The Young's modulus showed a maximum value of 2165.59 MPa when the concentration of cellulose nanofiber was 4.3%. As the thermal properties has been found that the addition of the nanofibers decreased the initial temperature of thermal degradation, however the temperature and enthalpy of fusion was higher for the nanocomposite nanofibers added. It has been found that it is possible to use sisal fibers to the cellulose nanofiber extraction, however, the hydrolysis time undertaken stability of the reinforcing nanofillers, which resulted in the agglomeration thereof. The mechanical tests suggest that the agglomeration of nanofibers also gave us nanocomposites, however, this could only be asserted by transmission electron microscopy. Nanofibers were able to improve some properties of the nanocomposites, when added to a certain concentration limit.

Key - words: Nanocellulose, starch, mechanical properties, biodegradable packaging.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
3.1 EMBALAGENS PARA ALIMENTOS.....	18
3.2 POLÍMEROS SINTÉTICOS USADOS PARA EMBALAGENS: IMPACTOS AMBIENTAIS.....	19
3.3 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS.....	20
3.4 MATRIZ POLIMÉRICA BIODEGRADÁVEL: AMIDO.....	21
3.4.1 AMIDO COMO UM BIOPLÁSTICO.....	24
3.5 MANDIOCA.....	25
3.5.1 AMIDO DE MANDIOCA.....	26
3.5.2 AMIDO DE MANDIOCA UTILIZADO PARA EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL - DIFICULDADES DE APLICAÇÃO, JUSTIFICATIVA DE REFORÇO.....	26
3.6 NANOPARTÍCULAS DE REFORÇO.....	28
3.7 NANOCELULOSE DE FIBRA DE SISAL.....	29
3.7.1 OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS.....	32
3.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 MATERIAIS.....	39
4.2 EXTRAÇÃO DA CELULOSE DAS FIBRAS DE SISAL.....	39
4.3 EXTRAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE.....	39
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET.....	40
4.5 POTENCIAL ZETA E TAMANHO DE PARTÍCULA.....	40
4.6 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	40
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV.....	41
4.8 ESPESSURA.....	41
4.9 TRANSPARÊNCIA.....	41
4.10 GRAU DE INTUMESCIMENTO EM ÁGUA.....	42
4.11 PERMEABILIDADE AO VALOR D'ÁGUA.....	42

4.12 PROPRIEDADES MECÂNICAS	43
4.13 ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA - TGA	43
4.14 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC	44
4.15 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1 OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE DE SISAL	45
5.2 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA E POTENCIAL ZETA ..	48
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET.....	51
5.4 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS – MEV	52
5.5 ESPESSURA	54
5.6 TRANSPARÊNCIA	55
5.7 GRAU DE INTUMESCIMENTO EM ÁGUA	56
5.8 PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA – PVA	57
5.9 PROPRIEDADES MECÂNICAS	59
5.9.1 RESISTÊNCIA MÁXIMA A TRAÇÃO	59
5.9.2 ALONGAMENTO	62
5.9.3 MODULO DE YOUNG	64
5.9.4 FORÇA DE PUNCTURA.....	65
5.10 ANÁLISES TÉRMICAS	66
5.10.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA	66
5.10.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC.....	69
6. CONCLUSÃO.....	71
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da amilose: (a) unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α 1-4, e (b) estrutura helicoidal da macromolécula de amilose.	22
Figura 2: Estrutura da amilopectina, cadeia linear e ramificações.	23
Figura 3: Fotomicrografia de grânulos de amido de mandioca.	24
Figura 4: Estrutura da cadeia de Celulose	29
Figura 5: Imagem de microscópio eletrônico de transmissão de whiskers, obtidos a partir de hidrólise ácida de celulose microcristalina.	30
Figura 6: Fibras de Sisal	30
Figura 7: Plantação de Sisal.....	30
Figura 8: Esquema ilustrativo do método de hidrólise ácida: (a) regiões amorfas e cristalinas das fibras, (b) mecanismo de reação da hidrólise ácida, (c) nanofibras altamente cristalinas.	32
Figura 9: Curva de DSC.	37
Figura 10: Ensaio de tração	38
Figura 11: Fibras de sisal após quatro lavagens com solução alcalina NaOH 2% (m/v).	45
Figura 12: Polpa de celulose obtida após branqueamento com solução tampão (ácido acético e clorito de sódio).	45
Figura 13: Hidrólise da celulose extraída de sisal.	47
Figura 14: Nanofibras de celulose em suspensão aquosa.....	47
Figura 15: Distribuição do tamanho de partículas de nanofibras.	49
Figura 16: Substituição das hidroxilas pelos grupamentos sulfatos na superfície da nanocelulose.	50
Figura 17: Nanofibras de celulose: (A) escala de 50 nm, (B) escala de 200 nm.....	51
Figura 18: Fotomicrografias dos nanocompósitos: (A) superfície, (B) seção transversal.	52
Figura 19: Variação do grau de intumescimento dos nanocompósitos em função da concentração de nanofibras de celulose.....	56
Figura 20: Variação da permeabilidade ao vapor d'água dos nanocompósitos em função da concentração de nanofibras de celulose.....	58
Figura 21: Variação da resistência máxima a tração dos nanocompósitos em função da concentração de nanofibras de celulose.....	60
Figura 22: Variação do alongamento dos nanocompósitos em função da concentração de nanofibras de celulose.	63
Figura 23: Variação do módulo de Young para os nanocompósitos em função da concentração de nanofibras de celulose.....	64
Figura 24: Variação da força de punctura para os nanocompósitos em função da concentração de nanofibras de celulose.....	66
Figura 25: Curvas de TGA para as diferentes formulações dos nanocompósitos.	67
Figura 26: Curvas de DTG para as diferentes formulações dos nanocompósitos.	67
Figura 27: Curvas de DSC para as diferentes formulações dos nanocompósitos.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição centesimal da raiz da mandioca.....	25
Tabela 2: Comparativo entre a fibra de sisal nativa e fibra de sisal branqueada.....	31
Tabela 3: Condições de hidrólise utilizadas para produção de nanocelulose para diferentes fontes vegetais.....	33
Tabela 4: Parâmetros térmicos obtidos através das curvas de TGA.....	68
Tabela 5: Parâmetros térmicos obtidos através das curvas de DSC.....	69

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos de origem fóssil, embora sejam muito úteis, tornaram-se um problema ambiental de significativa relevância. O avanço da tecnologia na área petroquímica, especificamente para os polímeros, tem trazido muitos benefícios para a humanidade. No entanto, é cada vez mais claro que o ecossistema é consideravelmente perturbado e danificado como resultado do acúmulo de plásticos não-biodegradáveis (YONGSHANG et al., 2006).

Para este problema surge como uma alternativa a possibilidade de desenvolvimento de outros tipos de produtos que tenham as características reológicas semelhantes aos polímeros sintéticos já existentes, mas que ao mesmo tempo, ofereçam menos resistência à degradação, podendo ser removidos biologicamente à medida que não tenham mais utilidade.

A substituição dos polímeros convencionais por alternativas biodegradáveis representa um desafio significativo já que as propriedades mecânicas, térmicas e estruturais do material original devem ser reproduzidas. Nesse contexto, amido é apontado como um potencial substituto para os plásticos derivados do petróleo. Seu uso oferece menos danos ao meio ambiente, uma vez que é totalmente degradado por microrganismos e enzimas capazes de hidrolisar os carboidratos em unidades de glicose, que são facilmente metabolizadas para dióxido de carbono e água.

O amido nativo existe em uma estrutura granular, que pode ser transformada em fase contínua, ou seja, amido termoplástico (TPS) (MA et al., 2004). No entanto, amido plastificado ainda apresenta problemas, tais como alta absorção de água, fragilidade (na ausência de plastificante) e as propriedades mecânicas são altamente afetadas pela umidade relativa (KUMAR et al., 2008). Assim, surge como uma alternativa para este inconveniente a adição de nanofibras de celulose, como material de reforço (CHEN et al., 2012). As nanofibras podem ser obtidas por uma grande variedade de recursos naturais, geralmente por hidrólise ácida, (HERRERA et al., 2012).

Os nanocompósitos de amido reforçados por nanofibras de celulose são sistemas complexos, devido à presença de quatro componentes (amido, celulose, principal plastificante e água) e interações competitivas são prováveis de ocorrer entre estes componentes (TEIXEIRA et al., 2010). Dentre as vantagens da utilização desse tipo de material destaca-se seu caráter biodegradável, matéria prima barata e extraída de recursos renováveis.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo utilizar nanofibras de celulose de sisal como reforço em filmes de fécula de mandioca, a fim de obter nanocompósitos com propriedades apropriadas para aplicação como embalagens de alimentos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter e caracterizar um nanocompósito a base de fécula de mandioca, reforçado com nanofibras de celulose de sisal para utilização como material para embalagem.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Produzir nanofibras de celulose a partir das fibras de sisal.

Elaborar nanocompósitos biodegradáveis a partir de fécula de mandioca reforçados com nanofibras de celulose pela técnica de *casting*.

Determinar o diâmetro hidrodinâmico e estimar a dispersão das nanofibras de celulose por meio da técnica de espalhamento de luz.

Analisar a morfologia das nanofibras de celulose e dos nanocompósitos por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e da microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente.

Investigar a influência da adição de nanofibras de celulose nas propriedades mecânicas, na permeabilidade ao vapor d'água e no intumescimento dos nanocompósitos.

Analisar os eventos térmicos dos nanocompósitos através de análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

A embalagem desempenha um papel fundamental na indústria alimentícia graças às suas múltiplas funções. Além de conter o produto, a embalagem é muito importante na sua conservação, mantendo qualidade e segurança, atuando como barreira contra fatores responsáveis pela deterioração química, física e microbiológica (JORGE, 2013).

A definição clássica de embalagem é proteger os produtos que elas contêm conservando-os contra contaminações químicas e biológicas, facilitando o manuseio, armazenagem e o transporte (VERMEIREN et al., 1999). A partir principalmente da metade do século XX, as embalagens adquiriram a função de promover o produto e estimular sua venda.

No entanto, é sabido que as funções da embalagem não se restringem as já citadas. Jorge (2013) descreve ainda, que várias são as definições que podem ser apresentadas para a embalagem, entre elas: sistema coordenado de preparação de produtos para transporte, distribuição, armazenamento e uso final; meio de assegurar o envio de produtos ao consumidor final, em condições ótimas e a baixo custo; função técnico-econômica de diminuir o custo de distribuição e aumentar as vendas; arte, ciência e tecnologia de preparar produtos para transporte e venda.

Embalagens combinadas com a evolução da ciência de alimentos, processamento e técnicas de preservação, são aplicadas para garantir a segurança do consumidor e integridade do produto. A fim de ajudar a minimizar o desperdício de alimentos em toda a cadeia de abastecimento e minimizar custos, a embalagem é muito necessária. O desperdício de alimentos ocorre em muitos países menos desenvolvidos – entre 30% e 50% dos alimentos produzidos são desperdiçados devido a insuficientes meios de preservação, proteção, armazenamento e transporte. Em países desenvolvidos, onde o moderno processamento, embalagem e distribuição de sistemas são comuns, o desperdício de alimentos antes de atingir o consumidor é apenas de 2 a 3% (MCDOWELL et al., 2003).

Segundo a Associação Brasileira de Embalagens – ABRE (2013), o valor bruto da produção física de embalagens atingiu R\$ 47,2 bilhões em 2012, numa alta de um pouco mais de 3% sobre os R\$ 45,9 bilhões gerados em 2011. Os plásticos representam a maior participação no valor bruto da produção correspondente a 39,05% do total, seguido pelo setor de embalagens celulósicas com 36,51% (somados os setores de

papelão ondulado com 20,21%, cartolina e papel cartão com 10,31% e papel com 5,99%), metálicas com 16,70% e vidro com 5,07%. Ainda segundo a ABRE, no primeiro semestre de 2013 as exportações diretas do setor de embalagem tiveram um faturamento de US\$ 220,5 milhões. Este valor representa uma retração de 11,73% em relação ao primeiro semestre de 2012.

O grande desafio da indústria de alimentos é garantir a conservação dos seus produtos, para isso algumas técnicas são imprescindíveis, dentre elas o acondicionamento e embalagem. Nesse sentido é cada vez maior o interesse da indústria pelo desenvolvimento de materiais que sejam economicamente atraentes, mas que concomitantemente resguardem o caráter ecológico, tanto durante a sua produção, quando no seu descarte.

3.2 POLÍMEROS SINTÉTICOS USADOS PARA EMBALAGENS: IMPACTOS AMBIENTAIS

Os polímeros são componentes prioritários na maioria dos materiais utilizados no dia-dia. Daley et al. (2005) tomam como exemplo os plásticos utilizados pela indústria para produção de embalagens, que são em grande parte derivados de polímeros sintéticos. Dentre os materiais orgânicos, com exceção dos combustíveis, o plástico é o mais fabricado no mundo, de modo que um terço de todo o trabalho químico da indústria mundial envolve a transformação de polímeros.

Os plásticos sintéticos possuem como principais características o baixo custo, fácil processamento, alta aplicabilidade e durabilidade, sendo este último o fator de maior desvantagem para a sua utilização. Por ser um material sem afinidade com a água (hidrofóbico), o plástico não permite a ação microbiana, demorando centenas de anos para se decompor (LEITE et al., 1999).

Os plásticos derivados de petróleo representam cerca de um quinto do volume do lixo urbano (DA RÓZ et al., 2001). Esses materiais não são biodegradáveis, criando problemas ambientais e produzindo enorme quantidade de detritos. Quando incinerados ou queimados, emitem várias substâncias tóxicas, que podem ter efeito carcinogênico, como as dioxinas (ROCHA, 2000).

Ainda segundo Rocha (2000), a reciclagem de plásticos em grande escala apresenta diversos obstáculos tais como: a grande diversidade de plásticos em alguns

objetos, criando uma dificuldade na separação dos mesmos; não se consegue reciclar alguns plásticos para o seu uso original, pois suas propriedades são alteradas.

A dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas disponíveis tem incentivado pesquisas nacionais e internacionais no sentido de incrementar e/ou desenvolver materiais biodegradáveis com características que permitam a sua utilização em embalagens (MALI et al., 2010).

A ciência dos polímeros é impulsionada pelo desejo de produzir novos materiais para novas aplicações. O sucesso de materiais como polietileno, polipropileno e poliestireno é tal, que estes materiais são fabricados em uma escala enorme e são, de fato, onipresentes. Há ainda um interesse econômico para compreender estes materiais e melhorar suas propriedades para satisfazer necessidades industriais (DAVIS, 2004); no entanto, cada vez mais estes polímeros estão sendo relacionados a questões ambientais de relevância mundial.

Desse modo, como resultado de uma consciência crescente de interconexão global, fatores ambientais, princípios de ecologia industrial e sustentabilidade estão sendo integrados ao desenvolvimento de uma nova geração de materiais, produtos e processos. O esgotamento dos recursos petrolíferos, juntamente com os novos regulamentos ambientais estão agindo em sinergia para dar o impulso ao surgimento de novos materiais e produtos que sejam compatíveis com o ambiente e independente de combustíveis fósseis. Materiais compostos, especialmente de polímeros biodegradáveis, se encaixam bem neste novo paradigma (MOHANTY, 2005).

3.3 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

A obtenção de embalagens biodegradáveis a partir de recursos renováveis com propriedades termoplásticas, como amido e celulose, pode diminuir o impacto ambiental causado pelo intenso uso de embalagens originadas de derivados de petróleo, como as embalagens de polietileno, polipropileno, poliestireno, entre outras (TIEFENBACHER, 1993; LAWTON et al., 1999; GLENN et al., 2001; SHOGREN et al., 2002; LAROTONDA et al., 2004). Estas embalagens são consideradas biodegradáveis porque se degeneram facilmente em compostos mais simples que podem ser metabolizados por microrganismos como as bactérias, leveduras e fungos (GOULD et al., 1990).

Pratos, copos, bandejas e recipientes, em geral, feitos a partir de materiais biodegradáveis são alternativas aos materiais à base de petróleo. Os materiais biodegradáveis podem possuir excelentes propriedades mecânicas, porém são mais caros quando comparados com outros materiais, não biodegradáveis (IBAÑES, 1998).

A ASTM (American Society of Testing and Materials) define biodegradável como o material capaz de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa, na qual o mecanismo predominante é a ação enzimática de micro-organismo, que pode ser medida por testes padronizados (ASTM D5488-94, 2002).

Tecnologias modernas fornecem ferramentas poderosas para elucidar microestruturas em diferentes níveis, e para compreender as relações entre estruturas e propriedades. No entanto, a biodegradabilidade inerente de polímeros naturais significa também que é importante controlar o ambiente e as condições de utilização dos polímeros, para evitar a degradação prematura. Para exemplo, a solubilidade em água de muitos polímeros naturais aumenta a velocidade de degradação de modo que esta sensibilidade a umidade limita a sua aplicação. Outra limitação de muitos polímeros naturais é sua baixa temperatura de amolecimento. O desenvolvimento de polímeros sintéticos usando monômeros de recursos naturais fornece uma nova direção para desenvolver polímeros biodegradáveis de recursos renováveis (YU et al., 2006).

3.4 MATRIZ POLIMÉRICA BIODEGRADÁVEL: AMIDO

Os polímeros biodegradáveis estão disponíveis em uma ampla faixa de recursos naturais renováveis, e podem ser utilizados para diversas aplicações tecnológicas, dentre elas a produção de embalagens. Henrique et al. (2008) destaca o amido como um dos biopolímeros mais utilizados para compor materiais biodegradáveis pelo seu custo e disponibilidade. Os tipos de amido utilizados para este fim podem ser os naturais, obtidos de diversas fontes vegetais, ou os modificados.

Os filmes biodegradáveis são geralmente produzidos com materiais biológicos, como polissacarídeos, proteínas, lipídios e derivados. A obtenção dos mesmos, assim como a de coberturas biodegradáveis, está baseada na dispersão ou solubilização dos biopolímeros em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos) e acréscimo de aditivos (plastificantes ou agentes de liga) obtendo-se uma solução ou dispersão filmogênica.

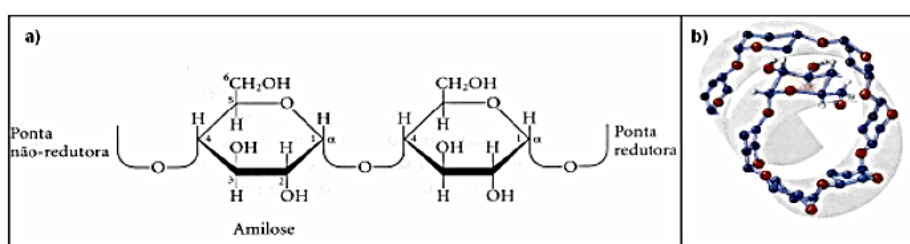
Após o preparo, estas coberturas devem passar por uma operação de secagem para a formação dos filmes ou coberturas tipo *casting* (GONTARD et al. 1992).

A utilização de amido como matéria-prima para a preparação de filmes tem sido estudada intensamente nas últimas décadas, com indicações claras sobre o potencial e as limitações impostas pelo uso de polímeros naturais (VICENTINI et al., 2002; MALI et al., 2005b; MÜLLER et al., 2008).

De acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 1978), denomina-se amido, a fração amilácea encontrada em grãos aéreos como grãos e frutas, e fécula a fração amilácea encontrada em órgãos subterrâneos como raízes e tubérculos. Segundo Veiga et al. (1994) não ocorre diferenciação na composição química, mas sim na origem do produto e nas propriedades funcionais e tecnológicas.

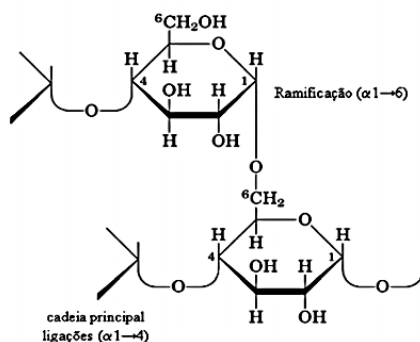
Estruturalmente o amido é composto por dois diferentes polissacarídeos de α -D-glicose: amilose (Figura 1) e amilopectina (Figura 2). A amilose representa a porção linear da cadeia, enquanto que a amilopectina, altamente ramificada, é quem determina a cristalinidade do amido (BERTOLINI, 2010). Variações nas proporções entre estes componentes e em suas estruturas e propriedades podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes, que podem afetar as suas aplicações industriais (MALI et al., 2010).

Figura 1: Estrutura da amilose: (a) unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α 1-4, e (b) estrutura helicoidal da macromolécula de amilose.



Fonte: (a) MARIANI (2005); (b) NELSON et al. (2006)

Figura 2: Estrutura da amilopectina, cadeia linear e ramificações.



Fonte: SOUZA (2012)

A amilose é uma macromolécula formada por unidades de glicose na forma cíclica α -D-glicopiranosídica do tipo “cadeira”, unidas por ligações α (1-4). As cadeias de amilose apresentam tamanho médio de 10^3 unidades de glicose e consistem de cadeias lineares com massa molar entre $10^1 - 10^2 \text{ Kg.mol}^{-1}$ (CORRADINI et al., 2005).

Um atributo bem conhecido da amilose é sua habilidade de formar um gel depois do grânulo de amido ter sido cozido, isto é, gelatinizado. Este comportamento é evidente em certos amidos que contêm maiores teores de amilose: amido de milho, trigo, arroz e particularmente amido de milho com alto teor de amilose, isolado de plantas híbridas de milho. A formação do gel decorre principalmente da reassociação (denominado de retrogradação) dos polímeros de amido solubilizados depois de gelatinizados, e pode acontecer bem rapidamente com polímeros de cadeia linear (MUNHOZ et al., 2004).

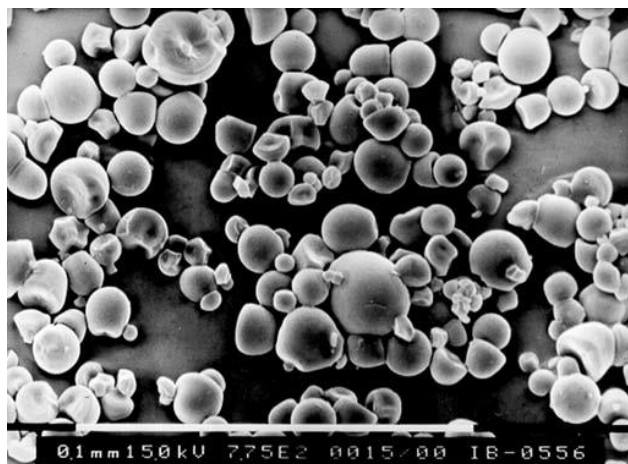
A amilopectina é uma macromolécula ramificada sendo formada por um esqueleto linear de α -D-glicopiranoses unidas por ligação α (1-4) e ramificações da ordem de 5 a 6% do seu peso molecular (CORRADINI et al., 2005).

As ramificações são cadeias curtas de α -D-glicopiranoses unidas ao esqueleto linear por ligações α (1-6) (BILLIADERIS, 1991; NELSON et al., 2006). A cadeia de amilopectina possui massa molar entre $10^4 - 10^6 \text{ Kg.mol}^{-1}$, sendo considerada uma molécula biológica volumosa (CORRADINI et al., 2005).

3.4.1 AMIDO COMO UM BIOPLÁSTICO

O amido encontra-se amplamente disponível em uma grande variedade de fontes vegetais sob a forma de grânulos (Figura 3). O grânulo de amido tem sido submetido a estudos sobre sua estrutura desde a invenção da microscopia. A microscopia aparece como uma ferramenta importante na elucidação de diversas questões sobre caracterização de grânulos de amido. A escolha da técnica e do microscópio para uma visualização de alta resolução da estrutura dos grânulos de amido é dependente do tipo de informação requerida, ou seja, superfície, ou estrutura interna. Informações sobre a superfície dos grânulos podem ser conseguidas tanto com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou microscopia de força atômica (MFA). Informações sobre estrutura interna requerem o uso da microscopia eletrônica de transmissão (MET) (LEONEL, 2007).

Figura 3: Fotomicrografia de grânulos de amido de mandioca.



Fonte: LEONEL (2007).

As principais fontes comerciais de amido são o milho, a batata, o arroz, o trigo e a mandioca (ELLIS et al., 1998), dentre essas o amido de mandioca vem sendo bastante estudado por pesquisadores brasileiros para a produção de embalagens biodegradáveis (MACHADO et al., 2011, SILVA et al., 2012; MORAES et al., 2013), mesmo porque a produção de mandioca no Brasil ganha destaque, sobretudo pela grande disponibilidade de áreas para plantio.

3.5 MANDIOCA

De fácil adaptação, a mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros, situando-se entre os nove primeiros produtos agrícolas do país, em termos de área cultivada. A planta da mandioca é arbustiva com muitos galhos e possui de 6 a 8 raízes. A composição das raízes varia de acordo com a espécie (EMBRAPA, 2004). A mandioca “in natura” tem aproximadamente 70% de água e em torno de 30% de amido. A Tabela 1 mostra a composição da mandioca.

Tabela 1: Composição centesimal da raiz da mandioca.

Umidade (%)	71,50
Matéria seca	
Proteínas (%)	2,60
Lipídeos (%)	1,60
Amido (%)	94,10
Cinzas (%)	2,40
Fibras (%)	0,43

Fonte: CEREDA, 1994.

Originária da América do Sul, a mandioca é um dos principais alimentos energéticos para cerca de 500 milhões de pessoas, sobretudo nos países em desenvolvimento, onde é cultivada em pequenas áreas com baixo nível tecnológico. Mais de 80 países produzem mandioca, sendo o Brasil um dos maiores produtores do mundo (CEREDA, 1994; EMBRAPA, 2004), ocupando o terceiro lugar, atrás de Nigéria e Tailândia. Já no continente é o maior produtor, seguido pelo Paraguai e Colômbia. A produção nacional de mandioca somou, em 2010, 26,6 milhões de toneladas de raízes, numa área de 1,9 milhões de hectares. Apesar de ser cultivada em todo o país, a produção concentra-se em três estados, onde estão 50% da produção brasileira: Pará, Bahia e Paraná (IBGE, 2010).

A mandioca não é somente utilizada no consumo humano, mas também na produção de rações como farinhas e rasps. O seu uso na indústria também vem crescendo cada vez mais, principalmente, devido ao amido, que pode ser utilizado nas indústrias alimentícias como glicose, maltose, substitutos de gordura, dextrinas, como também nas indústrias têxtil, farmacêutica, papel e celulose, calçados, tintas, petrolífera

e para a produção de álcool como combustível, e também para adição em bebidas e perfumarias (SAMPAIO et al., 1994).

3.5.1 AMIDO DE MANDIOCA

O amido de mandioca é um pó fino, branco, inodoro e insípido, sendo obtido através das raízes de mandioca devidamente lavadas, descascadas, trituradas, desintegradas, purificadas, peneiradas, centrifugadas, concentradas, desidratadas e secadas. Quanto mais clara a cor, melhor é a qualidade do amido. A cor indica se a mandioca utilizada é “velha” ou não, como também a sanidade do processamento (ABAM, 2005). O amido de mandioca apresenta características físico-químicas de grande interesse industrial, mas como sua aplicação ocorre principalmente em países tropicais, surge à necessidade do desenvolvimento de amidos que apresentem novas propriedades funcionais (APLEVICZ et al., 2007).

Lu e colaboradores (2009) ressaltam que por ser um polímero biodegradável, o amido de mandioca é apontado como um substituto potencial para os materiais plásticos derivados do petróleo. Sua utilização oferece menores danos ao meio ambiente já que é totalmente degradado por micro-organismos e enzimas capazes de hidrolisar o carboidrato em unidades de glicose, que são facilmente metabolizadas em gás carbônico e água.

No entanto, amido nativo apresenta algumas desvantagens, tal como má processabilidade. Na forma nativa, os grânulos de amido são insolúveis em água fria e na maioria das utilizações envolvem um tratamento de aquecimento na presença de excesso de água (SCHLEMMER et al., 2010a).

3.5.2 AMIDO DE MANDIOCA UTILIZADO PARA EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL - DIFICULDADES DE APLICAÇÃO, JUSTIFICATIVA DE REFORÇO

Apesar dos benefícios ambientais da utilização dos biopolímeros, é grande a dificuldade em obtê-los com características reológicas semelhantes às características dos polímeros sintéticos, que não são biodegradáveis, utilizados para produção de embalagens. Bertolini (2010) resalta que a aplicação do amido como um bioplástico exige a transformação dos grânulos semicristalinos em uma matriz homogênea e

essencialmente amorfa, a fim de melhorar a capacidade de processamento em comparação com amido granular. A perturbação da ordem molecular dentro dos grânulos pode ser realizada pela entrada de energia térmica e/ou mecânica associada a adição de plastificantes como água, glicerol ou sorbitol tendo como produto o amido termoplástico - TPS.

O processo mais amplamente utilizado para a produção laboratorial dos filmes à base de amido é a técnica de *casting* (VICENTINI et al., 2002; MALI et al., 2005a; MÜLLER et al., 2008). O processo consiste em verter uma suspensão em pequenas placas, controlando a espessura média dos filmes que serão resultantes da evaporação do solvente; variações locais são geralmente inevitáveis (GODBILLOT et al., 2006; MÜLLER et al., 2009). Mesmo que o método de *casting* seja utilizado na maioria das pesquisas relacionadas com a elaboração de filmes a base de amidos e proteínas, duas desvantagens importantes merecem ser destacadas: (i) a dificuldade em produzir filmes em grande escala (ii) longo tempo de secagem (MORAES et al., 2013a).

Os grânulos de amido possuem birrefringência quando observados em microscópio óptico de luz polarizada, o que indica certo grau de organização molecular. (SOUZA et al., 2000). Durante o aquecimento as moléculas de amido começam a vibrar mais intensamente, quebram-se as pontes de hidrogênio intermoleculares permitindo assim que a água penetre nas micelas (zonas cristalinas). O aquecimento contínuo na presença de uma quantidade abundante de água resulta na perda total das zonas cristalinas, a birrefringência desaparece e o amido se torna transparente, a temperatura na qual o amido perde a birrefringência é denominada de temperatura de gelatinização (ARENAS, 2012).

Os plastificantes para o amido são geralmente hidrofílicos, ou devem ter grupos polares para permitir a compatibilidade. Água é de longe o melhor plastificante para o amido e é necessária para a gelatinização, mas, facilmente, migra do polímero ou evapora devido a uma pressão de vapor relativamente alta (ROOS, 1995).

O glicerol é uma das alternativas mais populares e bem pesquisadas como plastificante para filmes de amido. É uma pequena molécula polar capaz de entrar por canais da solução aquosa de amido, possui uma alta temperatura de ebulição e pressão de vapor (FORSSELL et al., 1997).

Plastificantes como o glicerol são capazes de garantir boa qualidade no plástico biodegradável a ser produzido. Quando adicionados a solução filmogênica modifica a organização molecular da rede aumentando o volume livre da molécula. Essa ação do

plastificante normalmente causa modificações no plástico biodegradável como o aumento da flexibilidade, extensibilidade, distensibilidade, seguido por diminuição na resistência mecânica, temperatura de transição vítrea e barreira a gases e a vapor de água. Com o amido, devido a higroscopicidade do glicerol e sua ação na quebra da rede amilácea, aumentam as interações amido-plastificante, o que diminui a densidade das interações e conseqüentemente a coesão da molécula, além do aumento de volume livre (GROSSMAN et al., 2007).

Os amidos termoplásticos (TPS) estão ganhando destaque tanto pela sua utilização comercial, quanto pelo potencial tecnológico que representa. Existem muitos desafios ainda a serem vencidos para torná-lo comercialmente viável (NOLAN, 2002). No entanto mesmo plastificados ainda deixam a desejar no tocante as propriedades mecânicas quando utilizados para produção de filmes. Compósitos contendo nanofibras de celulose podem apresentar uma melhora significativa nas propriedades mecânicas, além de estabilidades dimensionais (HUBBE, 2008).

3.6 NANOPARTÍCULAS DE REFORÇO

Nanotecnologia é a área do conhecimento que se baseia na concepção, caracterização e aplicação de estruturas em uma escala de 1 a 100 nm com o objetivo de entender e criar dispositivos e sistemas com novas propriedades derivadas de sua nanoestrutura (ROCO, 2003).

As principais vantagens que as nanotecnologias oferecem em relação às outras tecnologias existentes surgem das novas ou melhores funcionalidades dos materiais e substâncias (coletivamente denominados nanomateriais) em escala nanométrica (FAO/WHO, 2010). Devido ao seu tamanho, as nanopartículas têm uma área superficial proporcionalmente maior e, conseqüentemente, mais átomos em sua superfície do que suas contrapartes em microescala. Na faixa da nanoescala, os materiais podem apresentar diferentes propriedades eletrônicas, afetando suas propriedades ópticas, catalíticas e outras propriedades reativas (KAHN, 2006; BOCCUNI et al., 2008).

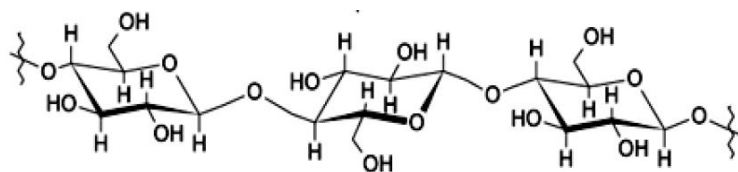
O interesse em melhorar as propriedades mecânicas e estruturais de biopolímeros tem crescido muito nas últimas décadas. Os materiais de reforço devem ser inertes e podem estar em diversas formas, dependendo da aplicação desejada (SOUZA, 2011). Dentre os diversos tipos de materiais de reforço pode-se citar

nanopartículas esféricas de sílica, nanotubos de carbono, nanofibras (whiskers) de celulose, argilas e silicatos (AZEREDO, 2009).

3.7 NANOCELULOSE DE FIBRA DE SISAL

A celulose é um polímero natural, de natureza polissacarídica e de morfologia fibrilar (MANO, 1991). É biodegradável, abundante e disponível industrialmente, possuindo uma cadeia linear de unidades de β -D-glicose com ligações β -1-4 (Figura 4), (BOBBIO et al., 1985; MANO, 1991). Sua grande resistência é devido a fortes interações do tipo ponte de hidrogênio entre as cadeias macromoleculares, que formam estruturas rígidas nas paredes celulares das plantas chamadas microfibrilas (MANO, 1991).

Figura 4: Estrutura da cadeia de Celulose

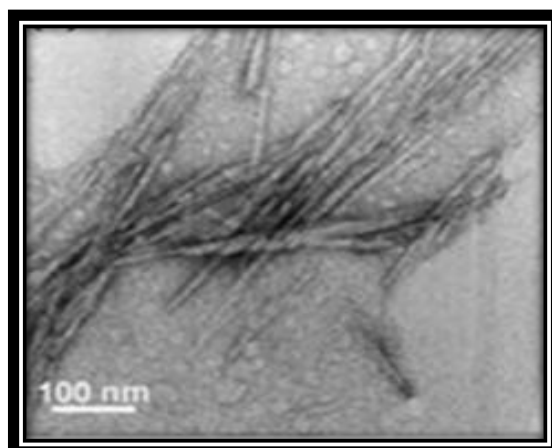


Fonte: Bobbio et al. (1985).

O uso de partículas de pequenas dimensões como reforço em compósitos tem despertado muito interesse. Os esforços são direcionados para obtenção de nanofibras a partir de recursos naturais (HELBERT et al., 1996). A celulose é o polímero mais abundante de origem vegetal que ocorre na terra, e surgiu como um forte candidato para fornecer tais nanofibras. A rigidez inerente e o elevado grau de cristalinidade tornam a celulose adequada para o uso como reforço em compósitos. Além disto, é um material oriundo de fonte renovável, de baixo custo e com densidade menor que muitos reforços em uso atualmente (BHATTACHARYA et al., 2008, SIQUEIRA et al., 2009).

Nanocristais de celulose (Figura 5), também reportados na literatura como whiskers, nanofibras, nanocelulose, cristalitos ou cristais de celulose, são os domínios cristalinos de fibras celulósicas e são assim chamados devido as suas características físicas de rigidez, espessura e de comprimento (MACHADO, 2011).

Figura 5: Imagem de microscópio eletrônico de transmissão de whiskers, obtidos a partir de hidrólise ácida de celulose microcristalina.



Fonte: KHALIL et al. (2012).

A parede celular das fibras vegetais, como o sisal, é composta principalmente por celulose, lignina e hemicelulose (FENGEL et al., 1989). A fibra de sisal (Figura 6) é obtida por meio das folhas da planta *Agave sisalana* (Figura 7), que cresce em regiões de clima tropical. Essa fibra se destaca em termos de qualidade e de aplicação comercial e, também, por possuir um dos maiores valores de módulo de elasticidade (MATTOSO et al., 1996).

Figura 6: Fibras de Sisal



Fonte: Próprio autor

Figura 7: Plantação de Sisal



Fonte: MARIANO (2013).

No Brasil, a fibra começou a ser plantada em 1903 no Estado da Bahia e, mais tarde, foi levada para outras regiões do nordeste. Hoje em dia o Brasil é o maior

produtor de fibras de sisal do mundo, correspondendo a uma grande parcela do mercado internacional (BARRETO et al., 2011). Na Bahia, as fibras são utilizadas para produção de cordas que são exportadas para cerca de 20 países, dentre eles Espanha, Estados Unidos e Emirados Árabes.

O conteúdo de celulose no sisal varia entre 49,6% e 61% em peso, dependendo da idade da planta (CHAND et al., 1993). O Comprimento de fibra de sisal é em torno de 1 e 1,5 m (LI et al., 2000). A Tabela 2 faz um comparativo analisando a composição centesimal entre a fibra do sisal antes e após o branqueamento onde se espera que o teor de celulose seja predominante:

Tabela 2: Comparativo entre a fibra de sisal nativa e fibra de sisal branqueada

Amostra	Umidade	Extrativos (% em base seca)	Celulose (% em base seca)	Lignina (% em base seca)
Fibra de Sisal Nativa	9,28	15,89	58,14	12,85
Fibra de Sisal branqueada	6,83	0,96	91,97	0,62

Fonte: SCHEIBE, 2012

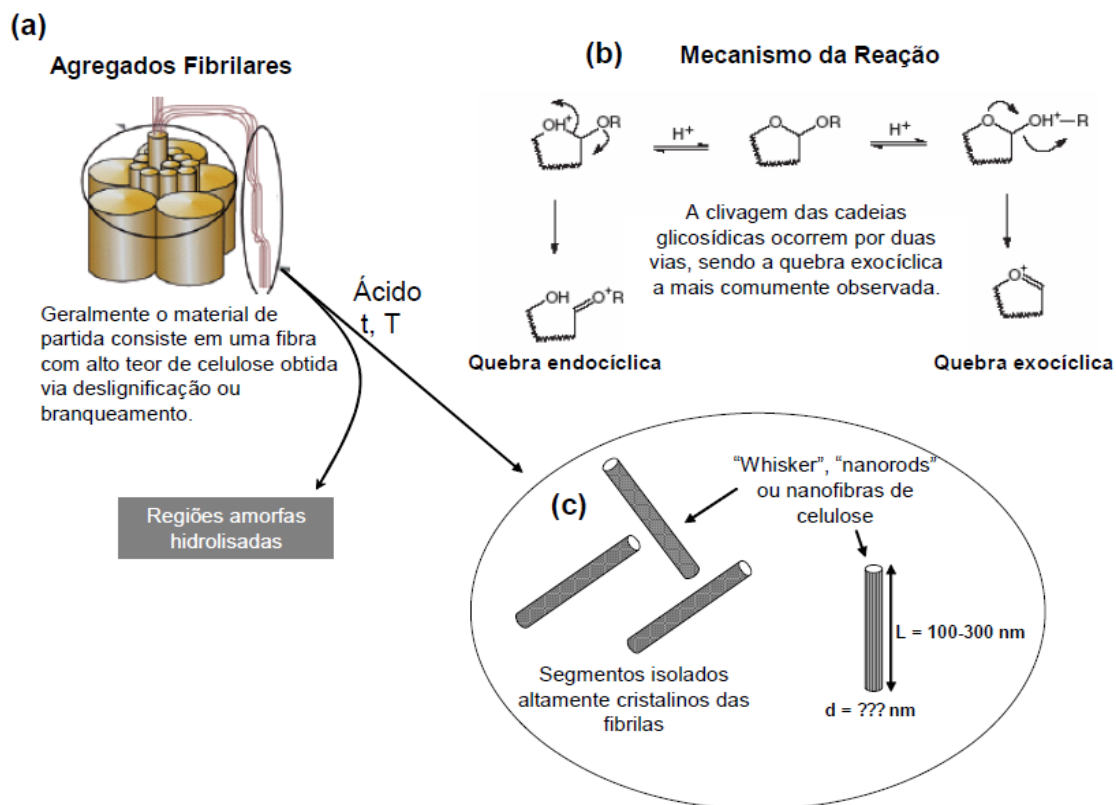
Os resultados encontrados para a fibra de sisal, com a análise laboratorial, corroboram aos relatados na literatura. As fibras de sisal geralmente são constituídas de celulose (55-78%), hemicelulose (10,0-14,2%), lignina (8,0-11,0%), pectina (0,8%), cera (0,3%) e componentes solúveis em água (PONGPRAYOON et al., 2008; BARRETO et al., 2011). Essas variações na composição química da fibra são o resultado das diferentes fontes, idade da planta, método de análise, entre outros (LI et al., 2000). Já a fibra de celulose, por ter passado por uma série de tratamentos apresentou em sua composição uma porcentagem significativa de celulose e pouca lignina.

3.7.1 OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS

Vários processos têm sido utilizados para extrair nanofibras altamente purificadas de materiais celulósicos. Todos os métodos levam a diferentes tipos de materiais nanofibrilar, dependendo da matéria-prima da que se deseja extrair a celulose e do seu tratamento prévio, e mais importante, dependendo do processo de desintegração em si (KHALIL et al., 2012).

O processo mais utilizado para isolamento e obtenção da nanocelulose a partir de matérias primas celulósicas consiste de várias etapas, tendo início no pré-tratamento da matéria prima por processos de branqueamento: o processo se inicia com uma sequência de deslignificação com soda (solução de NaOH), seguida de uma cloração (SCHEIBE, 2012). Por fim as fibras branqueadas são submetidas à hidrólise (Figura 8) podendo chegar à filtração da suspensão de nanocelulose obtida (MACHADO, 2011).

Figura 8: Esquema ilustrativo do método de hidrólise ácida: (a) regiões amorfas e cristalinas das fibras, (b) mecanismo de reação da hidrólise ácida, (c) nanofibras altamente cristalinas.



Fonte: MOREIRA (2010)

Para a hidrólise pode-se utilizar ácido clorídrico ($\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$), ácido sulfúrico (H_2SO_4 60% (v/v)) ou mistura dos dois ácidos (TEIXEIRA et al., 2010). Dentre as possibilidades o ácido sulfúrico é o mais reportado pela literatura, o sistema contendo as fibras previamente tratadas e o ácido é mantido sob aquecimento e agitação mecânica. Imediatamente após a hidrólise ácida, a suspensão é diluída com água deionizada para interromper a reação. A suspensão deverá ser centrifugada. O precipitado resultante deve ser lavado, e dialisado contra água até que se obtenha um pH neutro constante (CRANSTON et al., 2006).

A Tabela 3 mostra as condições de hidrólise para a obtenção de nanocelulose a partir de diversas fontes vegetais:

Tabela 3: Condições de hidrólise utilizadas para produção de nanocelulose para diferentes fontes vegetais.

Fonte vegetal	Ácido empregado/ Concentração (%)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Relação celulose/ ácido (g/ml)	Rendimento (%)	Autor (es)
Casca de coco verde	H_2SO_4 / 64%	120	45	1:10	45	ROSA et al. (2010)
Capim Dourado	H_2SO_4 / 65%	60	50	1:5	-	SIQUEIRA et al.(2010)
Sisal	H_2SO_4 / 65%	40	50	1:5	-	SIQUEIRA et al. (2009)
Fibra de bananeira	H_2SO_4 / 60%	75	45	1:20	-	PEREIRA, (2010)
Polpa de eucalipto	H_2SO_4 / 64%	20	50	1:16	-	SILVA et al. (2012)
Fibra de coco verde	H_2SO_4 / 64%	10-15	50	1:12	66	MACHADO, (2011)
Bagaco de mandioca	H_2SO_4 / 64%	20	60	1:20	30	PASQUINI et al. (2010)

Os cristais de nanocelulose são altamente polares e apresentam caráter hidrofílico devido à presença de grupos hidroxilas na estrutura da celulose (POSTEK et al., 2008). Por apresentar estas características, a incorporação de nanocelulose com boa dispersão em matrizes poliméricas polares como polímeros naturais hidrofílicos é favorecida. O uso de nanocelulose como reforço em sistemas poliméricos biodegradáveis é um campo relativamente novo na nanobiotecnologia e tem atraído a atenção de pesquisadores nas últimas décadas. O interesse ambiental, social e industrial na aplicação dessas nanocargas em polímeros de origem natural e biodegradável tem aumentado em função das preocupações com o meio ambiente (MACHADO, 2011).

3.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

Diferentemente de outras substâncias, a caracterização de polímeros depende fundamentalmente da determinação de seus parâmetros estruturais e morfológicos. Isso porque polímeros produzidos a partir dos mesmos monômeros podem apresentar características estruturais totalmente diferentes e, mais importante que isso, propriedades também distintas (SPERLING, 2006). Sendo assim, é preciso determinar precisamente os parâmetros estruturais dos produtos obtidos por qualquer técnica de síntese, para que se possa, por exemplo, correlacionar tais parâmetros com suas propriedades micro ou macroscópicas (FLORENZANO, 2008).

As propriedades e a microestrutura dos filmes formulados a partir de matrizes amiláceas dependem do tipo de material utilizado para a sua produção (CUQ et al., 1995). Quando produzidos em escala laboratorial, pela técnica de *casting* se formam depois da solubilização do amido em um solvente, que normalmente é a água, com formação de uma solução filmogênica, que, em seguida, é aplicada sobre um suporte e é seca para evaporação do solvente (VEIGA et al., 2007).

As caracterizações dos nanocristais de celulose são importantes, pois permitem avaliar algumas propriedades relevantes, como propriedades dimensionais, térmicas e estruturais. Essas características irão influenciar diretamente o comportamento do compósito que será contido pelos nanocristais.

Várias propriedades podem ser medidas pelas técnicas de espalhamento de luz, entre elas: massa molar média ponderada pela massa (M_w); raio de giração; (R_g , distância radial na qual a totalidade da massa da partícula pode estar localizada, de modo que seu momento de inércia seja o mesmo que o da distribuição real da massa da

mesma); raio hidrodinâmico (R_h , raio de uma esfera rígida hipotética que se difunde com a mesma velocidade que a partícula em estudo); coeficiente de difusão; coeficientes virais estático e dinâmico (B_{est} e B_{din} , respectivamente sendo ambos medidas de interações, atrativas ou repulsivas, entre as partículas e dessas com o solvente) (CANEVAROLO JR., 2003).

Qualquer sistema é capaz de espalhar luz, porém o interesse maior está no estudo de sistemas puros ou de moléculas dispersas ou em suspensão. Através do espalhamento de luz observa-se principalmente moléculas pequenas, polímeros e agregados moleculares em soluções, dispersões de colóides, suspensões e géis (CHU, 1991). Quando a luz incide sobre uma partícula, ela pode ser desviada, absorvida ou transmitida. Para as partículas que são grandes em comparação com o comprimento de onda da luz emitida, ocorre a reflexão, refração ou difração. Para as partículas menores ou de mesmo tamanho do comprimento de onda incidente, ocorre o espalhamento de luz (JONES, 1999).

A estrutura e microestrutura estão intimamente ligadas com a composição e processo de formação dos materiais, sendo estas as principais determinantes das propriedades dos mesmos. A metodologia mais empregada na caracterização de materiais é a microscopia eletrônica de varredura (MEV), devido às várias características desta técnica, que permite o estudo de estruturas superficiais ou internas. As imagens têm alta profundidade de foco, que significa a obtenção de diferentes relevos da superfície. São imagens tridimensionais e, portanto, mais fácil de interpretar que as imagens de projeção da microscopia de transmissão; produz imagens de alta resolução e métodos simples de preparação das amostras e obtenção de imagens (CANEVAROLO JR., 2003).

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento que opera sob alto vácuo, onde um feixe de elétrons (com energia até 40KV), focalizado por lentes magnéticas e defletido por bobinas de varredura, incide sobre a amostra, varrendo sua superfície e dando origem a elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, etc. Todos estes sinais são gerados a partir de cada ponto varrido do material e podem ser usados para caracterizá-los. As amostras preparadas para microscopia eletrônica de varredura são montadas sobre suportes metálicos com cola de prata ou fita de carbono. Geralmente recebem uma cobertura de material condutor para evitar o acúmulo de cargas negativas e aumentar a emissão de elétrons secundários. Este recobrimento deve

ser fino o suficiente para não mascarar a topografia da superfície da amostra (SILVA, 2009).

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) permite caracterizar de forma local e de forma simultânea, a morfologia, cristalografia e composição química dos materiais. As medidas podem ser realizadas com resolução espacial e em energia de alguns angströms e elétron-volts, respectivamente, geralmente sob condições de alto vácuo (REIMER, 1989; WILLIAMS et al., 1996).

A maioria dos sinais gerados pela interação do feixe de alta energia com os átomos constituintes da amostra pode ser detectada e analisada com microsondas acopladas à coluna do microscópio. Esses sinais fornecem informações microestruturais importantes sobre a amostra e podem ser utilizados como ferramenta analítica no estudo da morfologia, composição e microestruturas de materiais. Essas informações podem ser associadas com propriedades macroscópicas de interesse tecnológico como propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (CANEVAROLO JR., 2003).

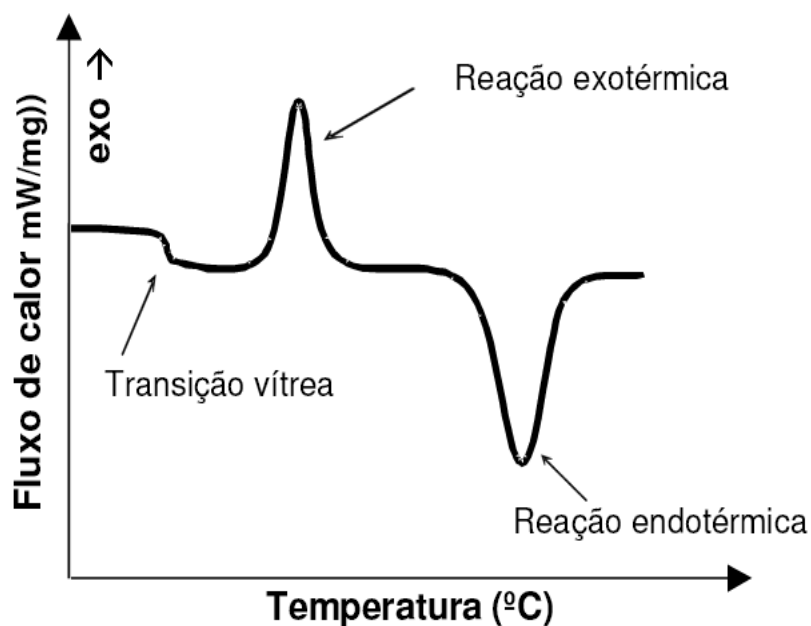
As análises térmicas são constituídas por métodos que medem variação das propriedades físico-químicas das substâncias, incluindo as mudanças de peso ou de energia em função da temperatura, sendo que as técnicas mais utilizadas são: termogravimetria, análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (SANTOS, 2008).

A termogravimetria determina as temperaturas de decomposição de substâncias orgânicas e inorgânicas. As análises térmicas têm sido muito utilizadas na caracterização de mistura de polímeros/fármacos, comumente para determinação de temperatura e a entalpia de fusão e de recristalização, assim como a temperatura de transição vítrea, que são fatores que ajudam a elucidar as interações ocorridas na formulação e permitem avaliar a cristalinidade do material (MENON et al., 2002; GUPTA et al., 2004; VAN DROOGE et al., 2006). Os resultados das análises são expressos como um gráfico de massa em função da temperatura ou do tempo, sendo que essa curva pode ser expressa, também, como a primeira derivada da massa (DTG). As regiões horizontais demonstram temperaturas que não ocorrem alterações de massa, enquanto nas partes curvas ocorre perda de peso (SANTOS, 2008).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra em relação a um material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura (Figura 9). A medida de temperatura é feita por meio de termopares fixados a base do suporte

da amostra e da referência. Alterações de temperatura da amostra são devidas a variações de entalpia endotérmicas ou exotérmicas, decorrentes de transições físicas ou de reações químicas. A área contida sob o pico é representativa da variação de entalpia (ΔH) sofrida pela amostra. As variações de entalpia são chamadas transições de primeira ordem (fusão, cristalização, vaporização, solidificação e adsorção). As transições térmicas ditas de segunda ordem são acompanhadas de variação da capacidade calorífica da amostra, juntamente com variações dimensionais e viscoelásticas (como, por exemplo, a transição vítrea, T_g), mas não apresentam variações de entalpia, não gerando picos nas curvas de DSC e sim alterações na linha de base. (MACHADO, 1999).

Figura 9: Curva de DSC.



Os filmes devem ser resistentes à ruptura quando submetidos a tração, rasgamento, impacto e abrasão, para que possam proteger o alimento e facilitar sua manipulação. Os filmes também devem ser flexíveis, para que possam se adaptar às possíveis deformações sem sofrer uma ruptura. As propriedades mecânicas dos biofilmes dependem da técnica de formação do filme e de sua estrutura coesiva. Coesão é o resultado da habilidade do polímero em formar fortes e numerosas ligações moleculares entre as cadeias, impedindo o rompimento (GONTARD et al., 1996).

O ensaio de determinação das propriedades de tração de um filme flexível (figura 10) envolve a separação, em uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação. A deformação é o alongamento relativo do corpo-de-prova em relação a seu comprimento original (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Figura 10: Ensaio de tração



Dentre as propriedades de tração mais estudadas estão a tensão de ruptura, o alongamento e o módulo de Young. A tensão de ruptura (MPa) é a resistência oferecida pelo material no ponto da ruptura. O alongamento (%) é a relação percentual entre o alongamento do corpo-de-prova no teste e seu comprimento inicial. O módulo de Young (MPa) é a relação entre a tensão de tração e a deformação na região elástica, em que a resposta do corpo-de-prova ao alongamento é crescente e linearmente proporcional à tração imposta. O módulo de Young é um indicador da rigidez do filme, sendo que, quanto maior o módulo, mais rígido é o filme (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados nesse trabalho foram: a fécula de mandioca, gentilmente doado pela empresa Bahiamido (Santo Antônio de Jesus, Bahia, Brasil), fibras de sisal gentilmente fornecidas pela APAEB (Associação para o desenvolvimento sustentável e solidariedade) da região sisaleira (Valente, Bahia, Brasil). Hidróxido de sódio, ácido acético, ácido sulfúrico e glicerol (Quimex) e clorito de sódio (Sigma Aldrich).

4.2 EXTRAÇÃO DA CELULOSE DAS FIBRAS DE SISAL

A celulose foi extraída de acordo com a metodologia adaptada de Silva et al. (2012). Inicialmente as fibras de sisal foram lavadas com água destilada e secas em estufa, depois foram maceradas com solução de NaOH a 2% (m/v), sob agitação mecânica durante 4 h a 80 °C, esse processo foi realizado 4 vezes. As fibras foram filtradas e lavadas com água destilada entre cada ciclo de maceração. Posteriormente foram branqueadas com solução contendo 100 mL de NaClO₂ aquoso 1,7% (m/v) e 100 mL de tampão de acetato (27 g de NaOH e 75 mL de ácido acético glacial, diluído para 1 L com água destilada), para cada 10 g de celulose. A mistura foi mantida a 80 °C por 6 h, o processo foi repetido duas vezes. As fibras foram novamente filtradas e lavadas com água destilada entre os tratamentos. Por fim a celulose extraída foi seca em estufa a 40 °C durante 48 horas e triturada até se obter um material particulado.

4.3 EXTRAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE

As nanofibras foram extraídas por hidrólise ácida utilizando uma solução de ácido sulfúrico 64% (v/v). A celulose foi dispersa no ácido na proporção de 15 mL.g⁻¹, em seguida a mistura foi mantida sob agitação mecânica a 45 °C por cerca de 10 min. Logo após a hidrólise, a suspensão foi diluída em igual parte de água gelada e lavada por centrifugação durante 20 min a uma força de 2709 g, temperatura de 10 °C. Esse procedimento foi repetido até que o sobrenadante se apresentasse turvo (em média 7 vezes). Em seguida, o sobrenadante foi recolhido e submetido à diálise durante 7 dias

até que apresentasse pH entre 6 - 7. Finalmente, a solução foi sonicada por 20 min a 140 Hz, a temperatura de 10 °C e armazenada sob refrigeração (SILVA et al., 2012).

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET

As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo EM 12130, segundo metodologia proposta por Silva et al. (2012). Uma gota de suspensão aquosa (0,3%) contendo as nanofibras foi depositada em uma grade de níquel (200 mesh). Após secar, a grade foi corada com uma solução de acetato de uranila 2% e seca à temperatura ambiente. A amostra foi observada em 80 kV.

4.5 POTENCIAL ZETA E TAMANHO DE PARTÍCULA

Para dimensionar o tamanho médio das nanofibras e o potencial zeta foi utilizada a técnica de espalhamento de luz Dinâmico (Dynamic Light Scattering – DSL), utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series, da marca Malvern Instruments. As análises foram realizadas com alíquotas de suspensão aquosa de nanofibras na concentração de 0,3%.

4.6 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Foi utilizada a técnica de evaporação do solvente (*casting*) para a produção dos nanocompósitos (MORAES, 2013a), para isso diluiu-se em água destilada: fécula de mandioca 6% (m/v), glicerol 8% (m/m_{fécula}) e as nanofibras nas seguintes concentrações: 0, 1, 3, 5% (m/m_{fécula}) denominadas respectivamente de F0, F1, F3 e F5. A solução foi aquecida até a temperatura de gelatinização do amido (70 °C) sob agitação manual, em seguida vertida em placa de vidro. As amostras foram secas em estufa a 32 °C por 24 h e acondicionadas em temperatura de refrigeração. As concentrações acima citadas foram determinadas a partir de testes prévios, nos quais foram investigadas as concentrações que levariam à melhores respostas quanto às propriedades mecânicas.

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

A morfologia dos nanocompósitos foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura digital marca Leo, modelo 1430VP, segundo metodologia adaptada de Liu et al., (2010). As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro como material condutor de elétrons. Foram obtidas as fotomicrografias dos filmes tanto para a área superficial (10 kV), quanto para a seção transversal (15 kV).

4.8 ESPESSURA

A espessura dos nanocompósitos foi medida com um micrômetro Mitutoyo digital ($\pm 0,001$ mm). Foram tomadas 10 medidas em diferentes regiões das amostras, considerando-se a espessura dos filmes como a média aritmética entre as medidas (MORAES et al., 2013a).

4.9 TRANSPARÊNCIA

A transparência dos nanocompósitos foi medida em espectrofotômetro UV/visível com comprimentos de onda selecionados: 200 a 800 nm, de acordo com o procedimento relatado por Shiku et al. (2003) e Fang et al. (2002). A transparência dos filmes foi calculada pela equação de Han et al. (1997):

$$\text{Valor de Transparência} = - \frac{\text{Log } T_{600}}{\text{Espessura}}$$

Equação (1)

Onde:

Log T_{600} é a transmitância a 600 nm.

O maior valor representa uma menor transparência do filme (WOGGUM et al., 2014).

4.10 GRAU DE INTUMESCIMENTO EM ÁGUA

O grau de intumescimento foi realizado de acordo com metodologia de Jipa et al. (2012) com algumas modificações. Amostras dos filmes foram cortadas em triplicata ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) foram secos até peso constante, e imersas em água destilada à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 2 h, em seguida retirou-se o excesso de água da superfície das amostras. O grau de intumescimento foi obtido medindo a massa inicial (m_i) e a massa da amostra no estado intumescido (m_s) utilizando a Equação (2):

$$\text{Grau de intumescimento} = \frac{m_s - m_i}{m_i} \times 100$$

Equação (2)

4.11 PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA

Foi utilizado o método gravimétrico para determinar a taxa de permeabilidade ao vapor d'água de acordo com a norma ASTM E 96-00 (2000). Os filmes foram aplicados em cápsulas contendo CaCl_2 como substância dessecante e vedadas com parafina (para que a migração de umidade ocorresse apenas através do filme). Todo o conjunto foi colocado em um dessecador com temperatura em torno de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, numa umidade relativa de 75%, obtida através de uma solução saturada de NaCl (cloreto de sódio). O ganho de umidade foi determinado durante 14 dias através de duas pesagens por dia a intervalos de tempo adequados. Os testes foram realizados em duplicata. Dessa forma a taxa de transmissão de vapor d'água nos filmes foi determinada de acordo com a Equação (3):

$$\text{TPVA} = \frac{g}{t A}$$

Equação (3)

Onde:

A é a área de permeação;

g é o ganho de massa

t o tempo (h).

O termo g/t foi obtido através de regressão linear e o coeficiente de permeabilidade foi calculado conforme Equação (4):

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{ps \cdot (U_1 - U_2)}$$

Equação (4)

Onde:

e = espessura média do corpo de prova (mm)

ps = pressão de saturação do vapor à temperatura do ensaio (KPa)

U₁ = umidade relativa no interior da câmara (%)

U₂ = umidade relativa no interior da cápsula (%)

4.12 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para avaliar as propriedades mecânicas, foi utilizado o Aparelho texturômetro TA.XT Plus, seguindo as especificações do método padrão da ASTM 638-09 (2009). Os filmes foram cortados em tiras de 12,5 cm × 2,5 cm (comprimento x largura) e montados entre as garras da máquina. A distância entre as garras e a velocidade de teste foram definidas como 50 mm e 5,0 mm.min⁻¹, respectivamente. Os parâmetros avaliados foram resistência máxima a tração (MPa), alongamento (%) e Módulo de Young (MPa).

No mesmo equipamento foi realizado o teste de punctura para determinar a força de punctura (N), no entanto utilizou-se uma probe cilíndrica de 6 mm de diâmetro que foi movida perpendicularmente, a uma distância de 10 mm em direção a superfície do filme, a uma velocidade de pré-teste de 2 mm.s⁻¹ e velocidade de teste de 1 mm.s⁻¹ até o rompimento da superfície do filme. A resistência à perfuração foi determinada com base no método F1306-08 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 2008).

4.13 ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA - TGA

Os eventos térmicos dos nanocristais e dos filmes foram obtidos através de um analisador térmico da marca Shimatzu DTG – 60H, com atmosfera inerte de N₂, fluxo de 30 ml.min⁻¹ com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Pesou-se cerca de 5 mg

das amostras, submetendo-as a uma faixa de temperatura que variou de 25 a 600 °C (CHANG et al., 2010).

4.14 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC

Para a análise de calorimetria exploratória diferencial foi utilizada a metodologia adaptada de Detduangchan et al. (2014), utilizou-se o equipamento da marca Shimadzu DSC - 60. Cerca de 5 mg das amostras, anteriormente condicionados (60% UR, 25 °C) foram selados herméticamente em cadinhos de alumínio, para evitar a evaporação da água durante a verificação. Um cadinho vazio de alumínio serviu como referência. A análise foi realizada, em temperaturas de - 50 a 250 °C, com uma taxa de 10 °C min⁻¹ e um fluxo de N₂ de 10 mL.min⁻¹.

4.15 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Para os resultados de espessura, transparência, grau de intumescimento em água, testes mecânicos e permeabilidade ao vapor d'água foi aplicada a análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança utilizando o software SAS versão 9.1. Para os resultados que apresentaram variações significativas foram propostos modelos matemáticos obtidos através de regressão linear ($Y = AX + B$) ou polinomial ($Y = AX^2 + BX + C$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE DE SISAL

Neste trabalho, as fibras de sisal foram submetidas a quatro lavagens com hidróxido de sódio 2% (m/v) (Figura 11) e duas lavagens com clorito de sódio 1,7% (m/v) (Figura 12), esse último processo denominado de branqueamento é uma etapa que segundo Machado (2011) tem o objetivo de intensificar os efeitos do tratamento alcalino, removendo a lignina residual e aumentando a exposição da celulose. Após o branqueamento foi observado que as fibras mudaram a coloração de marrom para branca, isso indica que o pré-tratamento das fibras foi eficiente para a extração da celulose.

Figura 11: Fibras de sisal após quatro lavagens com solução alcalina NaOH 2% (m/v).



Figura 12: Polpa de celulose obtida após branqueamento com solução tampão (ácido acético e clorito de sódio).



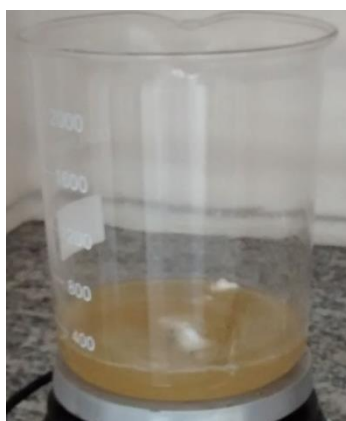
De acordo com Abdul Khalil et al. (2012) vários processos têm sido utilizados para extrair nanofibras com um alto grau de purificação a partir de materiais celulósicos. Todos os métodos levam a diferentes tipos de materiais nanofibrilar, dependendo da matéria-prima celulósica e do seu pré-tratamento, e, mais importante, dependendo do processo de desintegração em si.

Os procedimentos mais utilizados pra extração de nanofibras são realizados por meio de processos químicos, geralmente as fibras passam por um pré-tratamento com solução alcalina para favorecer a remoção da lignina. Oudiani et al. (2011) ressaltam que tratamentos com baixas concentrações de hidróxido de sódio (~2%) tendem a deixar as fibras mais resistentes mecanicamente, enquanto tratamentos mais agressivos podem provocar um enfraquecimento das fibras.

A partir da celulose as nanofibras foram extraídas por hidrólise ácida, processo que segundo Samir et al. (2005) se apoia no fato de que as regiões cristalinas são insolúveis em ácidos nas condições em que estes são empregados. Isso se deve à inacessibilidade que as mesmas apresentam pela elevada organização das moléculas de celulose na sua nanoestrutura. Por outro lado, a desorganização natural das moléculas de celulose nas regiões amorfas favorece a acessibilidade dos ácidos e conseqüentemente a hidrólise das cadeias de celulose presentes nestas regiões.

A hidrólise da celulose (Figura 13) foi realizada por um tempo relativamente curto quando comparado a outros trabalhos, pois observou-se que para tempos maiores que 10 minutos a solução apresentava um escurecimento significativo, indicando uma hidrólise excessiva com possível degradação das nanofibras, para as condições empregadas. De acordo com Lacerda (2012) a hidrólise da celulose produz glicose. O autor encontrou 7,5 gramas de glicose por litro de solução (ácido e material hidrolisado), ao hidrolizar celulose extraída de fibras de sisal. Segundo Lacerda (2012) em meio ácido, a glicose pode sofrer decomposição em HMF (hidroxi-metil-furfural) precursor da cor, que por meio de reações decaramelização ao se polimerizar dá origem as melonoidinas (polímeros de cor).

Figura 13: Hidrólise da celulose extraída de sisal.



As nanofibras foram obtidas em suspensão aquosa (Figura 14), a uma concentração de $0,003 \text{ g.mL}^{-1}$, com um rendimento de 14% em relação a fibra de sisal. Chang et al. (2013) obtiveram um rendimento de 16,9 % quando extraíu nanocristais de celulose da casca de arroz utilizando ácido sulfúrico a 64% (v/v) numa proporção de $8,75 \text{ (mL.g}^{-1}\text{)}$ a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos, condições semelhantes as utilizadas no presente trabalho.

Figura 14: Nanofibras de celulose em suspensão aquosa.



Rosa et al. (2012) a partir da casca de arroz obtiveram nanofibras de celulose utilizando um tempo superior de hidrólise (60 minutos) com ácido sulfúrico na mesma concentração (64% v/v), no entanto, a temperatura de hidrólise ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e a proporção de celulose/ácido ($8,75 \text{ mL.g}^{-1}$) foram menores. Desta forma, os parâmetros utilizados para

a hidrólise no presente estudo (15 mL.g⁻¹, 10 minutos, 45 °C) reduziram em 6 vezes o tempo para a obtenção das nanofibras, no entanto, deve-se levar em consideração o efeito das condições empregadas na morfologia das nanopartículas geradas.

Silva et al. (2012) extraíram nanofibras de celulose a partir da madeira do eucalipto, para isso foi utilizado ácido sulfúrico a 64 % (v/v) numa proporção de 16 mL.g⁻¹ sob agitação vigorosa, entretanto, a temperatura (50 °C) e o tempo de hidrólise (20 minutos) foram ligeiramente superiores quando comparados as condições deste trabalho. Machado (2011) a partir da casca de coco obteve nanofibras de celulose através da hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico a 64% (v/v), numa proporção de 12 mL.g⁻¹ de polpa de celulose, que foi submetida à agitação constante durante um período de 10 a 15 minutos, numa temperatura de 50 °C. Os parâmetros utilizados por Machado (2011) são bastante similares aos utilizados no presente trabalho, reiterando que essas condições são favoráveis para obtenção de nanofibras de celulose.

Mariano (2014) a partir de fibras de sisal (mesma matriz utilizada no presente estudo) extraiu nanofibras de celulose utilizando ácido sulfúrico a uma concentração de 60% (m/m) na proporção de 1 g de fibra para 20 mL de ácido, a uma temperatura de 55°C. Neste trabalho o tempo de hidrólise foi de 30 minutos.

É importante salientar, que além das condições de hidrólise e da matriz de onde a celulose é extraída, os parâmetros de pré-tratamento das fibras também são determinantes para a obtenção das nanofibras de celulose. De acordo com Samir et al. (2005) todas essas variáveis afetam diretamente as características morfológicas desses nanomateriais.

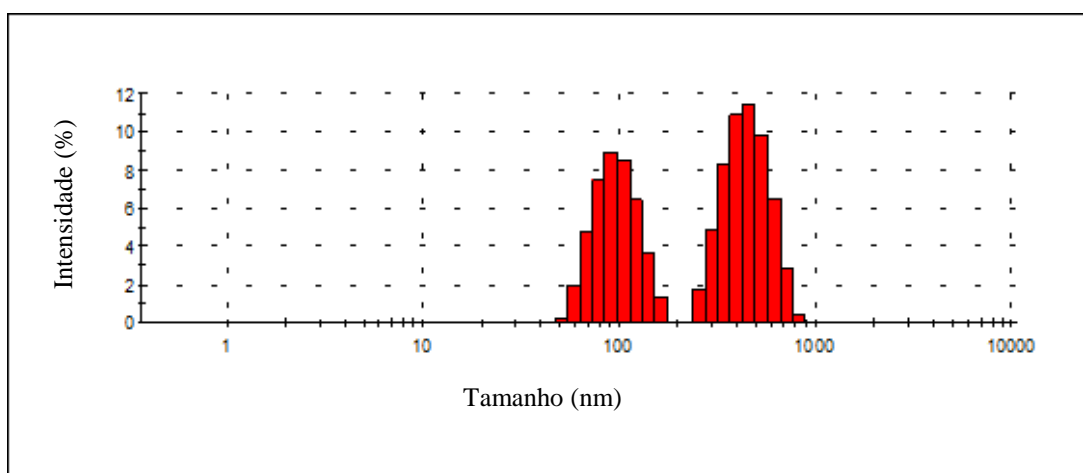
5.2 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA E POTENCIAL ZETA

Avaliando a distribuição média do tamanho das partículas de celulose foi verificado, de acordo como a Figura 15, a existência de duas populações com tamanhos distintos, uma em que o tamanho variou de 42,82 a 190,1 nm, com média de 98,99 nm (42,9% da contagem) e outra que variou de 220,2 a 955,4 nm, com média de 455,5 nm (57,1% da contagem).

De acordo com Braun et al. (2008), a técnica de espalhamento de luz pode ser utilizada para uma medição rápida para dimensionar os nanocristais de celulose, com instrumentação mais barata do que a microscopia eletrônica de transmissão. A comprovação das dimensões reais dessas partículas em escala nanométrica deve ser

realizada através de técnicas de microscopia de força atômica ou microscopia eletrônica de transmissão de onde se obtém valores mais confiáveis. Pereira (2013) ressalta que a técnica de espalhamento de luz não é uma medida quantitativa, pois fornece a dimensão de uma partícula em movimento na solução e para partículas com esfericidade muito diferente de 1, como os nanocristais de celulose, essa medida confere incertezas.

Figura 15: Distribuição do tamanho de partículas de nanofibras.



A estabilidade da solução de nanofibras de celulose foi avaliada através do potencial zeta da solução, que é utilizado para estimar as forças eletrostáticas repulsivas. Para este trabalho foi encontrado um valor de $-23,6 \pm 2,1$ mV. De acordo com Zhou et al. (2012) o valor limite para que aconteça floculação ou coagulação das partículas na suspensão é de $\pm 15,0$ mV. Valores acima de $\pm 30,0$ mV resultam em suspensões mais estáveis. Desta forma a solução de nanofibras de celulose obtida nesse trabalho é considerada como instável.

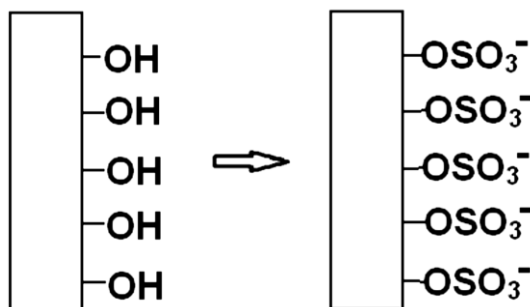
Quando o potencial é baixo, a atração excede a repulsão e, por tanto, a dispersão quebrará e floculará. Então, os colóides com alto potencial zeta (negativo ou positivo) são eletricamente estabilizados, no entanto, os colóides com baixo potencial Zeta tendem a coagular ou flocular. Em geral a linha que divide as suspensões em estáveis e instáveis é marcada em $+30$ mV ou -30 mV, assim partículas com potencial mais positivo do que $+30$ mV ou mais negativo do que -30 mV são normalmente considerados estáveis (Zeta sizer Nano Series, User Manual, 2004).

Moraes et al. (2013b) extraiu nanocelulose de fibras de algodão utilizando ácido sulfúrico 60% (m/m) em uma solução que apresentou valor de potencial zeta de

-45.3 ± 1.4 mV, considerando a solução como estável. Teodoro et al. (2011) avaliou a estabilidade da suspensão de whiskers de celulose extraídos de fibras de sisal em três diferentes condições de temperatura e tempos de reação: 45 °C e 60 minutos; 45 °C e 75 minutos e 60 °C e 30 minutos, obtendo os respectivos valores de potencial zeta: $-25,9 \pm 0,8$; $-27,0 \pm 0,8$ e $-25,2 \pm 0,7$ mV. Com esses valores apresentados para o potencial zeta, juntamente os altos valores das dimensões obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, os autores desse trabalho concluíram é muito provável que tenha ocorrido aglomeração dos whiskers.

Estes materiais, em suspensão, tem um comportamento coloidal e quando provém de processos hidrolíticos realizados com ácido sulfúrico possuem uma boa estabilidade (SAMMIR et al., 2005). De acordo com Huang et al. (2012) durante a hidrólise com ácido sulfúrico ocorre a esterificação da superfície da nanocelulose por substituição das hidroxilas pelos grupamentos sulfatos, criando uma repulsão eletrostática causada pelos elétrons de valência, conforme pode ser visualizado na Figura 16.

Figura 16: Substituição das hidroxilas pelos grupamentos sulfatos na superfície da nanocelulose.



Fonte: MARIANO, 2013.

Mariano (2013) ressalta que as cargas negativas presentes na superfície dos nanocristais tendem a aumentar o potencial zeta de acordo com o tempo de hidrólise. Dessa forma uma provável justificativa para o baixo valor do potencial zeta encontrado no presente trabalho seria o tempo de hidrólise curto, quando comparado aos outros trabalhos, que teve como consequência um baixo grau de esterificação.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET

As nanofibras de celulose obtidas foram analisadas morfológicamente por microscopia eletrônica de transmissão. As imagens obtidas (Figura 17) permitiram a investigação das partículas presentes na suspensão aquosa, que continha elementos em forma de agulhas como esperado. No entanto, mesmo submetendo a solução a ultrassom minutos antes do preparo da amostra para microscopia, ficou evidente a presença de alguns aglomerados de nanofibras, que condizem com os resultados da análise de potencial zeta já discutidos.

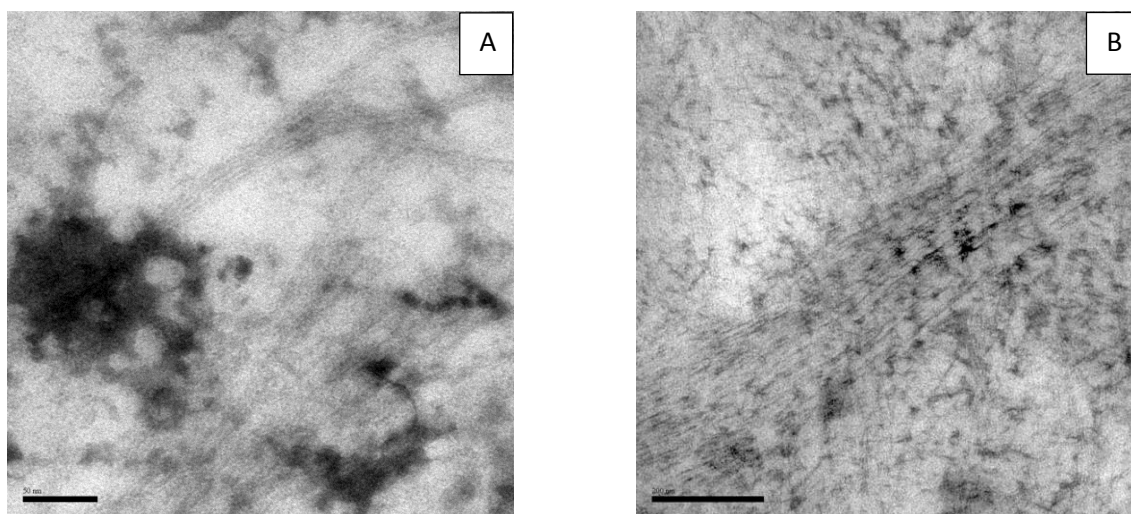


Figura 17: Nanofibras de celulose: (A) escala de 50 nm, (B) escala de 200 nm.

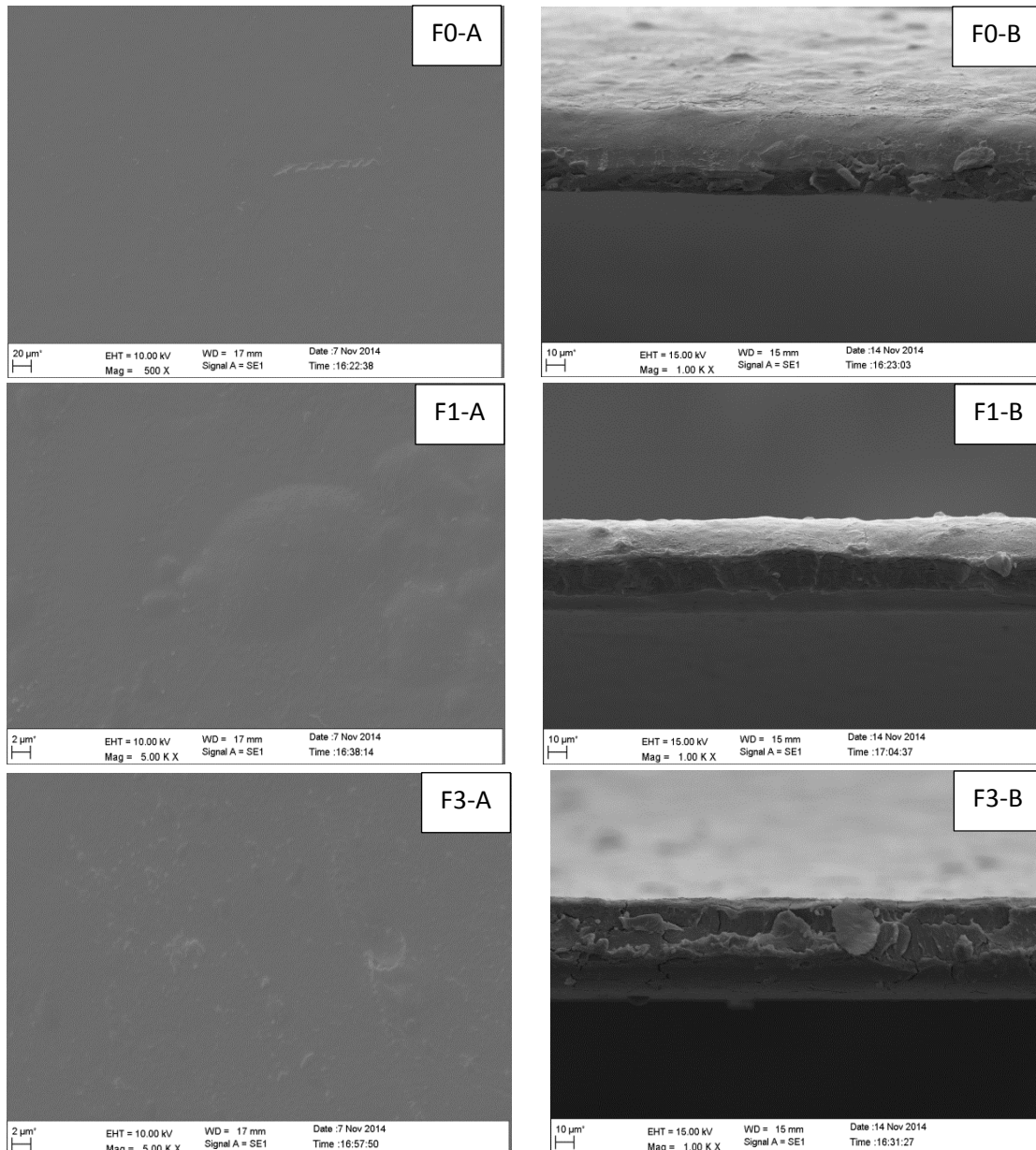
De acordo com Hafraoui et al. (2008) as imagens de microscopias características deste tipo de sistema podem apresentar alguns aglomerados, que são comumente observados devido a grande área superficial e fortes interações de hidrogênio presentes nestes sistemas.

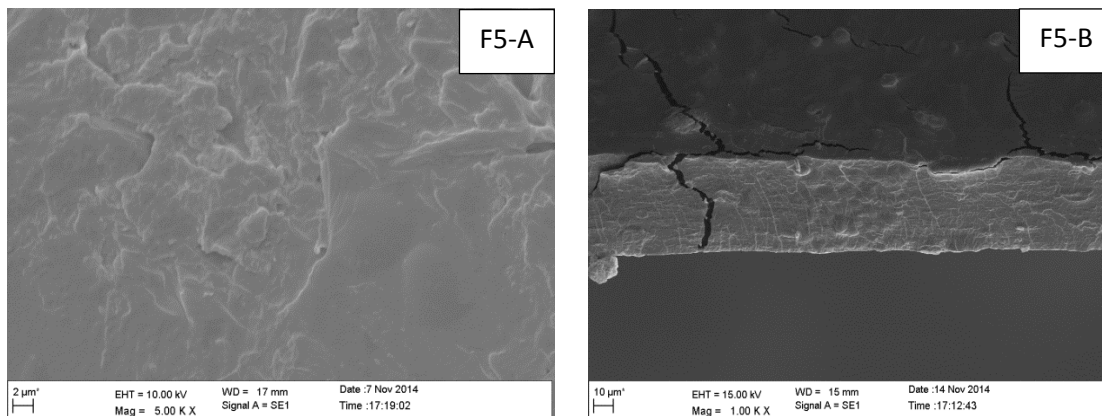
A microscopia eletrônica de transmissão além de comprovar a existência de nanomateriais, serve também para fazer uma estimativa das dimensões dessas partículas. No entanto no presente trabalho não foi possível dimensionar as nanofibras por que elas se apresentaram muito agregadas, o que dificultou a visualização individualizada desses nanomateriais.

5.4 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS – MEV

Na Figura 18 são apresentadas as imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura, sendo possível observar a morfologia da superfície (magnitude 5000X) e da seção transversal (magnitude de 1000X) dos nanocompósitos.

Figura 18: Fotomicrografias dos nanocompósitos: (A) superfície, (B) seção transversal.





As imagens mostram que a superfície dos nanocompósitos da formulação F1 possui estrutura homogênea, que também é evidente na imagem da seção transversal, o que indica uma boa dispersão e compatibilidade entre os componentes. Além disso, não foi observada a presença de aglomerados ao longo da estrutura visualizada. A formulação F0 também exibiu um aspecto coeso, quando comparado com as formulações F3 e F5. Esse resultado está de acordo com Liu et al. (2010) que observaram uma superfície bastante lisa na formulação controle de filme de amido de ervilha.

O nanocompósito da formulação F3 apesar de apresentar a superfície homogênea, demonstra na sua seção transversal um aspecto heterogêneo, muito provavelmente pela presença de material polimérico insolubilizado, o que segundo Espitia et al. (2013) denota uma fraca interação da matriz polimérica, que não conseguiu manter a integridade da superfície microscópica.

Foi observada uma aparência heterogênea e áspera para a superfície do nanocompósito da formulação F5, com algumas descontinuidades ao longo do material, o que indica uma miscibilidade parcial entre os componentes desta formulação nas condições de processamento. O filme apresentou microfissuras sob forma de fendas com pouco mais de um minuto de incidência dos feixes de elétrons, o que não foi observado para as outras formulações.

Ainda para a formulação F5 foi possível observar a presença de alguns aglomerados que podem ser consequência da má dispersão das nanofibras de celulose ao longo da matriz polimérica quando a concentração foi mais elevada. Cañigueral et al. (2009) afirmam que a precisão da microscopia eletrônica de varredura não é suficiente para a determinação da dispersão de carga em filmes poliméricos, uma forma de

confirmar a qualidade da dispersão dos agentes de reforço é a avaliação das propriedades mecânicas.

5.5 ESPESSURA

As espessuras dos filmes analisados com diferentes concentrações de nanofibras de celulose não tiveram diferença significativa de acordo com a ANOVA ($p > 0,05$) evidenciando que as nanofibras não influenciaram na espessura dos filmes, que apresentaram um valor médio de $56,637 \pm 2,939 \mu\text{m}$.

Os resultados obtidos confirmam a eficiência da técnica de *casting* utilizada para obtenção dos filmes, já que se conseguiu um controle satisfatório da espessura através de valores estatisticamente iguais. Para Mali et al. (2010) quando se trabalha com soluções diluídas, o controle da espessura ocorre através do conhecimento da gramatura do material obtido. Esta técnica exige um controle rigoroso da forma do suporte e do nível da estufa, para evitar diferenças na espessura provocadas por desníveis durante a secagem.

De acordo com Mali et al. (2010) o controle da espessura dos filmes produzidos por casting é uma etapa que exige atenção e é, ainda, um parâmetro pouco estudado. Este parâmetro influencia largamente as propriedades mecânicas, principalmente a força na perfuração e a permeabilidade ao vapor de água de filmes hidrofílicos.

Mahecha (2012) ao elaborar pela técnica de *casting* nanocompósitos a base de amido de biri (3% m/v_{solução}), incorporados com nanofibras de celulose do farelo de biri (5 e 0% m/m_{amido}) e plastificado com glicerol (25% m/m_{amido}), observou que não houve diferença significativa entre a espessura dos filmes, que apresentaram valores na faixa de $85 \pm 2 \mu\text{m}$, mostrando que esta propriedade foi controlada na preparação de todos os nanocompósitos.

Matta Jr et al. (2011) observaram o comportamento da espessura de filmes de amido de ervilha, em função da variação da concentração da matriz polimérica (3, 4 e 5% m/v) e da concentração do plastificante glicerol (0, 10 e 20% m/m_{amido}). Os autores constataram que a espessura foi maior quanto mais elevado o teor de amido e de glicerol na solução filmogênica, apresentando diferença significativa ao nível de 1% de significância. A espessura dos filmes variou de 55 a 98 μm .

O controle da espessura dos filmes é de grande importância porque de acordo com Mahecha (2012) a partir de uma espessura uniforme é possível realizar a

comparação dos filmes em relação às propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor d'água, e solubilidade, e propriedades ópticas.

5.6 TRANSPARÊNCIA

As propriedades ópticas dos filmes influenciam, principalmente, a apresentação do produto embalado e estão relacionadas à cor, brilho e transparência dos filmes. Filmes à base de amido geralmente apresentam certa opacidade ou barreira à transmissão de luz. Adicionalmente, ao serem misturados com outros materiais como proteínas, lipídios, plastificantes e emulsificantes, sofrem reações que podem resultar em mudanças de cor, o que, por sua vez, também vai afetar a sua aplicabilidade (SAKANAKA et al., 2007).

De acordo com a análise de variância (ANOVA), a concentração de nanofibras de celulose não influenciou significativamente o valor da transparência dos filmes de fécula de mandioca ($p > 0,05$). Desse modo, o valor médio entre os tratamentos foi de $2,97 \pm 1,07$ (1/mm). Os filmes do presente trabalho se apresentaram mais opacos do que os obtidos por Zhang et al. (2006), os autores desenvolveram filmes de amido de ervilha com diferentes plastificantes (etileno glicol, glicerol, glicose, frutose, manose, sorbitol, maltitol) e observou que os valores de transparência variaram entre 1,11 e 2,75 (1/mm), de modo que os filmes plastificados com sorbitol foram os mais transparentes e os plastificados com frutose foram os mais opacos.

Outro fator que tem influência direta sobre a transparência dos filmes é o tipo de plastificante utilizado. O sorbitol, por exemplo, tem mostrando um efeito bastante significativo no aumento da transparência de filmes, Garrido et al. (2014) plastificou filmes de proteína isolada de soja com diferentes concentrações de sorbitol (20, 30, 40 e 50% m/m_{matriz}), e obteve os respectivos valores para transparência: 5,754; 5,079; 4,562; 4.497 (mm⁻¹), de modo que o aumento da concentração de sorbitol aumentou a transparência dos filmes. Foi observado também que os filmes mostraram valores de transparência similares os do polietileno de baixa densidade (PEBD): 4.263 (mm⁻¹).

É importante salientar ainda que a transparência dos filmes é um parâmetro que está diretamente ligado a composição dos materiais. Dick (2014) desenvolveu um filme de amido de milho (6% m/v) incorporado de farinha de chia (1:0, 1:1, 1:2 m/m_{amido}), e observou que a adição da farinha de chia reduziu a transparência dos filmes, segundo ele esta propriedade está relacionada com a composição das matérias-primas, e neste

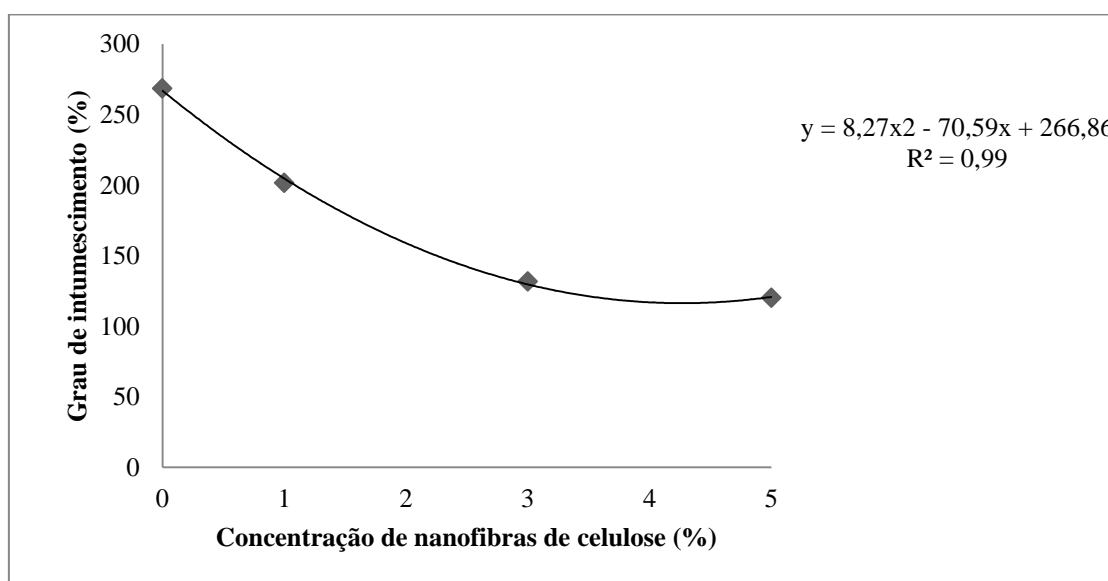
caso, os níveis mais elevados de proteínas, lipídeos e fibras (presentes na farinha de chia) pode contribuir para a redução da transparência (maior opacidade).

5.7 GRAU DE INTUMESCIMENTO EM ÁGUA

A sensibilidade à água dos nanocompósitos a base de amido é também investigada por meio do grau intumescimento, parâmetro que está diretamente relacionado à solubilidade em água, sendo muito importante quando se deseja conhecer a estabilidade e as mudanças que esses materiais sofrem durante a armazenagem de produtos alimentares (ABDOLLAHI et al., 2012; SRINIVASA et al., 2007).

Observou-se que a concentração de nanofibras de celulose influenciou significativamente ($p < 0,05$) o grau de intumescimento em água dos nanocompósitos, seguindo um comportamento polinomial de segundo grau conforme modelo matemático: $y = 8,27x^2 - 70,59x + 266,86$ ($R^2 = 0,99$). De acordo com o modelo obtido (Figura 19), o grau de intumescimento mínimo (116,23%) foi observado quando a concentração de nanofibras de celulose foi de 4,27%.

Figura 19: Variação do grau de intumescimento dos nanocompósitos em função da concentração de nanofibras de celulose.



DUFRESNE et al. (2000) ressaltam que a presença de celulose diminui a sensibilidade a água dos compósitos de amido. Khan et al. (2012) afirmam que a absorção de água dos filmes depende da natureza da matriz polimérica e do agente de reforço, nesse caso a diminuição do grau de intumescimento pode ser atribuída ao fato de que as nanofibras de celulose são altamente cristalinas, menos hidrofílicas do que amido e à presença de fortes interações entre matriz-material de reforço.

Silva et al. (2012) observaram comportamento semelhante ao utilizar nanocristais de celulose extraídos de fibras de eucalipto, como agente de reforço para filmes de amido de mandioca plastificados com sacarose e açúcar invertido. A concentração dos nanocristais nos filmes variou de 0 a 5%, de modo que após 120 minutos submersos em água o filme controle apresentou o maior grau de intumescimento (em torno de 200%) e o filme contendo 5% de nanocristais de celulose apresentou o menor grau de intumescimento (em torno de 135%). As nanofibras de celulose extraídas de sisal se mostraram mais eficientes na diminuição do grau de intumescimento dos nanocompósitos de fécula de mandioca, do que os nanocristais de celulose de eucalipto utilizados por Silva et al. (2012).

Nos filmes de amido vários fatores influenciam na absorção de água, o glicerol segundo Mali et al. (2004) é um plastificante hidrofílico que interage com as cadeias de amido aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a hidroflicidade e a flexibilidade dos filmes plastificados. O próprio amido também apresenta um caráter hidrofílico bastante acentuado, o que promove alta absorção de água.

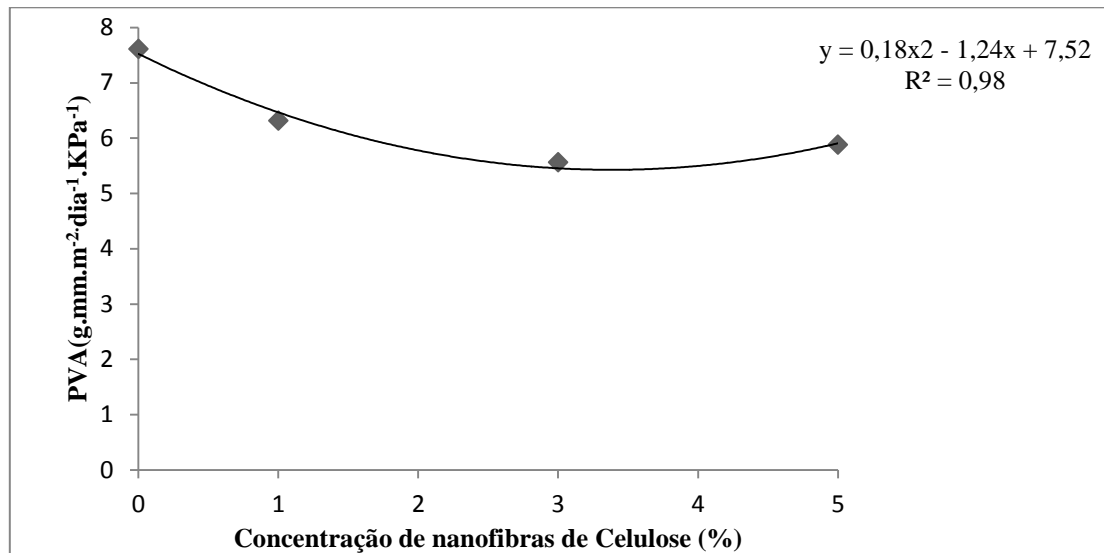
Khan et al. (2012) avaliaram o grau de intumescimento de filmes de quitosana reforçados com nanocristais de celulose (0, 1, 3, 5, 10%), nesse estudo os autores observaram que a adição dos nanocristais diminuiu significativamente o grau de intumescimento dos filmes, de modo que após duas horas de submersão em água o filme controle apresentou o valor para o grau de intumescimento em torno de 330%, já para o filme incorporado de 10% de nanocristais de celulose esse valor caiu para cerca de 210%, o que representa uma redução de 63,6% comparado ao filme controle.

5.8 PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA – PVA

A permeabilidade ao vapor d'água foi significativamente afetada ($p < 0,05$) pela adição das nanofibras de celulose na matriz polimérica de fécula de mandioca plastificada com glicerol (Figura 20). O modelo matemático obtido por regressão

polinomial foi: $y = 0,18x^2 - 1,24x + 7,52$ ($R^2 = 0,98$). De acordo com o modelo observou-se que o menor valor da permeabilidade ao vapor d'água ocorreu quando a concentração de nanofibras de celulose foi de 3,44 % ($5,38 \text{ g.mm.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}.\text{KPa}^{-1}$).

Figura 20: Variação da permeabilidade ao vapor d'água dos nanocompósitos em função da concentração de nanofibras de celulose.



A diminuição da permeabilidade ao vapor d'água nestas estruturas com partículas nanométricas é justificada pelo fato de que, quando essas partículas são perfeitamente dispersas na matriz polimérica, eles formam domínios cristalinos com alto grau de organização atuando como um labirinto, impedindo assim a difusão do vapor de água através da matriz (GARCÍA et al., 2009; YU et al., 2006). A permeabilidade também é dependente dos grupos químicos presentes nos polímeros, a presença de grupos SO_4 , um grupo mais volumoso do que OH , também pode ocasionar uma diminuição da difusão e desta forma diminuir a permeabilidade (LARAGON et al., 2004).

Machado (2011) observou uma redução significativa nos valores de permeabilidade ao vapor d'água de filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol, este parâmetro foi reduzido em 39,3% quando a concentração de nanocelulose extraída de fibras de como variou de 0 a 1%. Resultados semelhantes foram observados por Chang et al. (2010) ao incorporar nanopartículas extraídas de celulose microcristalina em filmes de amido e por Moreira (2010) que incorporou nanofibras de

celulose extraídas do bagaço de cana-de-açúcar na mesma matriz polimérica utilizada no presente trabalho.

Uma das principais funções da embalagem de alimentos é de evitar ou minimizar a transferência de umidade entre o alimento e a atmosfera circundante. A permeabilidade ao vapor de água deve ser tão baixa quanto possível, a fim de otimizar o ambiente de embalagem de alimentos e, potencialmente, aumentar a vida de prateleira do produto alimentar (HOSSEINI et al. 2013).

Foi observado também que em concentrações superiores a 3,44% as nanofibras provocaram um aumento da permeabilidade ao vapor d'água dos compósitos de fécula de mandioca, provavelmente isso ocorreu por conta dos espaços vazios do compósito amido-nanofibra, causado principalmente pela aglomeração das nanofibras na matriz polimérica.

A redução de permeabilidade até a adição de uma determinada quantidade de nanocelulose já foi relatada por alguns autores que estudaram esse parâmetro em sistemas poliméricos. Eles concluíram que em concentrações mais elevadas a permeabilidade começa a apresentar um comportamento oposto. Savadekar et al. (2012), observaram uma diminuição da permeabilidade ao vapor d'água quando a concentração de nanofibras de celulose variou de 0 a 0,4%, no entanto os filmes de amido adicionados de 0,5 e 1 % apresentaram valores maiores para a permeabilidade. Reddy et al. (2014) também observaram uma diminuição da permeabilidade de filmes de ágar até uma dada concentração de nanocelulose (0 a 3%) seguida de um aumento quando as concentrações das nanopartículas foram de 5 e 10%.

Para Mariano (2013) esse comportamento se deve ao fato de que com o aumento da concentração de nanocristais alguns pontos do filme podem apresentar aglomerações que causariam falhas na estrutura tridimensional matriz-nanocristal, o que permitiria a passagem de gases através do filme. Desta forma fica evidente que a permeabilidade ao vapor d'água em matrizes reforçadas com nanocelulose é muito influenciada pela dispersão dessas nanopartículas.

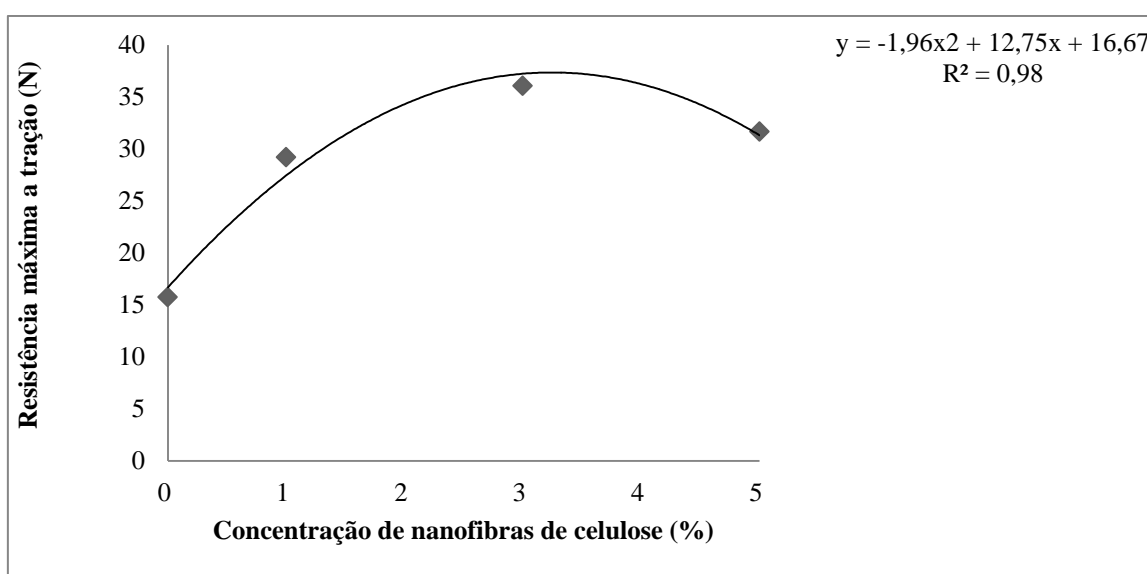
5.9 PROPRIEDADES MECÂNICAS

5.9.1 RESISTÊNCIA MÁXIMA A TRAÇÃO

A incorporação de nanofibras de celulose de sisal na matriz polimérica de fécula de mandioca plastificada com glicerol influenciou significativamente ($p < 0,05$) a

resistência máxima a tração. O modelo matemático obtido por regressão polinomial foi: $y = -1,96x^2 + 12,75x + 16,67$ ($R^2 = 0,98$). De acordo com o modelo (Figura 21), observou-se um ponto de máxima resistência a tração quando a concentração das nanofibras de celulose foi de 3,25% (37,40 N). A partir desse valor foi observada uma tendência à diminuição desse parâmetro.

Figura 21: Variação da resistência máxima a tração dos nanocompósitos em função da concentração de nanofibras de celulose.



Um fator que corrobora para esse comportamento é o fato que a solução das nanofibras não apresentou um valor de potencial zeta ideal, o que pressupõe uma tendência à aglomeração, como observado por microscopia eletrônica de varredura, com isso a tensão não se distribuiu uniformemente sobre o nanocompósito, gerando durante o teste de tração pontos onde houve maior concentração da tensão, o que teve como consequência a redução da resistência à tração dos compósitos, quando a concentração de nanofibras de celulose foi superior a 3,25%.

Em alguns trabalhos, também foi observada a diminuição da resistência a tração a partir de determinadas concentrações de nanocelulose. Agustín et al. (2013) obtiveram filmes de amido reforçados com nanocristais de celulose a partir de talos de alho nas concentrações de 0; 2,5; 5; 10 e 15%, os autores observaram que a resistência a tração aumentou quando a concentração das nanopartículas variou até 5%, para as

concentrações maiores (10 e 15%) notaram que o parâmetro em estudo sofria uma redução significativa, justificada pela má dispersão dos nanomateriais de reforço.

Comportamento semelhante foi verificado por Savadekar et al. (2012), que reforçaram filmes de amido com nanocristais de celulose extraídos de fibras de algodão nas concentrações de (0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 1 %). Nesse estudo a resistência máxima aumentou até a concentração de 0,4% (em torno de 17 MPa), no entanto os filmes adicionados 0,5 e 1 % apresentaram uma redução da resistência a tração (12,84 MPa e 10,35 MPa, respectivamente). Segundo os autores, em concentrações mais elevadas, as nanopartículas não atuaram como carga de reforço na matriz polimérica, pois formaram aglomerados de tamanhos bastante heterogêneos que tiveram como consequência a separação das fases.

O principal fator para garantir propriedades desejáveis dos compósitos envolvendo a nanocelulose é a boa dispersão dessas nanopartículas na matriz polimérica. De acordo com Zhou et al. (2012) a dispersão uniforme dessas nanocargas é fundamental para a melhoria das propriedades mecânicas dos nanocompósitos, promovendo a formação das ligações de hidrogênio entre o amido e a nanocelulose. Isso leva a uma eficiência maior da transferência da tensão das cadeias da matriz polimérica para os cristais de celulose.

O amido e a celulose são polissacarídeos que apresentam estruturas químicas bastante semelhantes, dessa forma espera-se que haja boa interação interfacial entre as nanopartículas de celulose e a matriz de amido plastificado. De acordo Agustin et al. (2013) a boa adesão interfacial entre amido e a nanocelulose é esperada, uma vez que ambos contêm grupos hidroxila que podem formar ligações de hidrogênio entre as interfaces. A força das ligações de hidrogênio entre as interfaces resultam na formação de uma rede rígida, fazendo com que o reforço na matriz polimérica seja efetivo.

Vários autores têm relatado o aumento da resistência máxima a tração com a incorporação de nanopartículas de celulose. Silva et al. (2012) observaram um aumento de 92% para esse parâmetro com a adição de apenas 0,1% em peso de nanopartícula de celulose (0,87 - 1,61 MPa) em nanocompósitos de amido plastificados com sacarose e açúcar invertido. O mesmo comportamento foi observado por Chang et al. (2010), que relataram um aumento de 3,15 a 10,98 MPa na resistência à tração quando o teor de nanocelulose incorporada a matriz de amido variou de 0 para 5 % em peso.

Lu et al. (2005) estudaram o efeito da concentração de whiskers de línter de algodão em filmes de matriz glicerol-amido nas características de resistências térmica,

mecânica e à água. Concentrações de whiskers variando de 0% a 30% foram usadas na confecção dos filmes. Os autores observaram que filmes reforçados com whiskers apresentaram um aumento de 2,5 para 7,8 MPa.

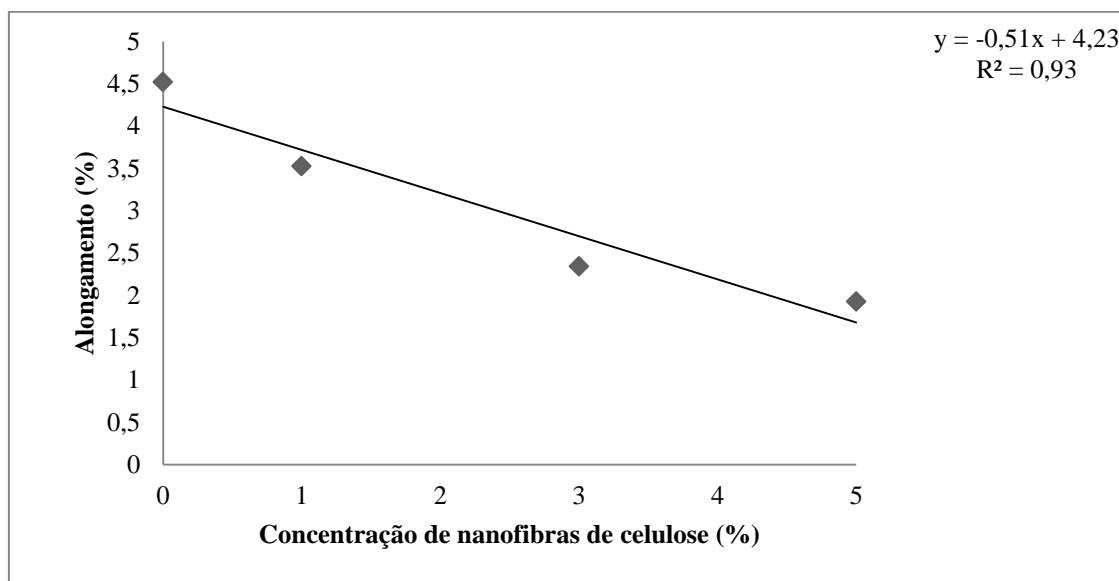
Cao et al. (2008) que utilizando a mesma matriz polimérica, observaram que a resistência aumentou de 3,9 MPa para 11,5 MPa quando o teor de whiskers passou de 0% para 30% em peso. Os resultados obtidos com a utilização das nanofibras de celulose de sisal foram melhores do que os obtidos por Cao et al. (2008), já que a uma concentração muito inferior de nanofibras (3,25%), se observou uma resistência máxima cerca de 3 vezes maior (37,40 N), o que reitera a eficiência das nanofibras de celulose extraídas de sisal como material de reforço para nanocompósitos a base de fécula de mandioca.

As nanopartículas de celulose também têm sido utilizadas como reforço para outras matrizes poliméricas e os resultados são bastante expressivos. Pereira (2013) observou um aumento significativo na resistência a tração em filmes de poli(álcool vinílico) - PVOH. Com a adição de nanocelulose na concentração de 3% o autor relatou um aumento de 19,5% na resistência a tração, quando comparada a formulação controle. Wang et al. (2010) incorporaram concentrações variadas de nanocelulose em nanocompósitos de amido contendo poliuretano, os autores observaram que com a adição de 1% de nanocelulose a resistência à tração dos nanocompósitos aumentou de 5,4 para 12,7 MPa em relação a formulação sem a adição das nanocargas.

5.9.2 ALONGAMENTO

Verificou-se que o alongamento dos filmes diminuiu significativamente ($p < 0,05$) como incremento das nanofibras de celulose. O modelo matemático obtido (Figura 22) para o alongamento dos nanocompósitos foi: $y = -0,51x + 4,23$ ($R^2 = 0,93$). A adição das nanopartículas provocou uma diminuição linear no alongamento dos nanocompósitos. O coeficiente angular da reta sugere que o aumento de 1% na concentração das nanofibras de celulose foi responsável por uma redução de 0,51% do alongamento dos nanocompósitos.

Figura 22: Variação do alongamento dos nanocompósitos em função da concentração de nanofibras de celulose.



As nanofibras de celulose diminuem o alongamento dos nanocompósitos por conta das fortes efeitos de interação entre os materiais, que de acordo com Chang et al. (2010) podem melhorar a resistência à tração, mas por consequência diminuem a flexibilidade das moléculas de amido.

Esse comportamento também foi observado por outros autores. Savadkar et al. (2012) perceberam que com a adição de 0,4% nanofibras de celulose de algodão em nanocompósitos de amido, houve uma redução em torno de 15,5% no alongamento (de 7,1 para 5,3%) quando comparado ao compósito sem adição da nanocelulose. O mesmo comportamento foi observado por Chang et al. (2013) e Silva et al. (2012), no entanto neste último trabalho os valores percentuais do alongamento foram mais expressivos do que no presente estudo, a formulação controle apresentou para este parâmetro um valor de 180,44%, enquanto que a formulação adicionada de 5% de nanocelulose teve um alongamento percentual de 27,29%. Cabe ressaltar que neste trabalho os nanocompósitos foram plastificados com sacarose e açúcar invertido, plastificantes diferentes do utilizado no presente estudo (glicerol), fato que justifica essa disparidade no parâmetro discutido.

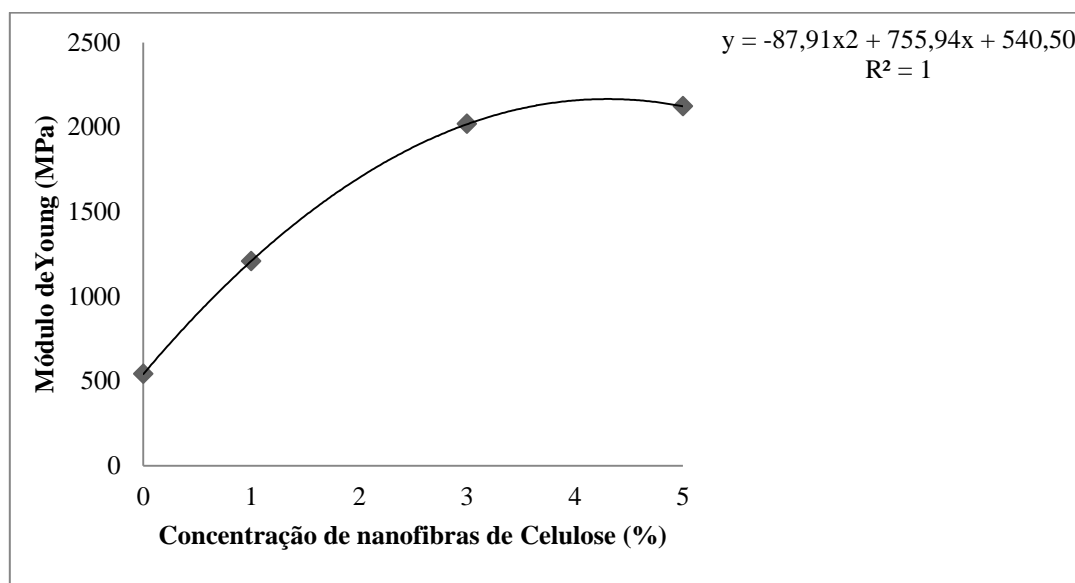
O alongamento dos filmes de amido é uma propriedade fortemente influenciada pelo plastificante utilizado. Para Mali et al. (2004) dentro da formulação, o teor de plastificante, é um importante fator capaz de alterar o perfil de propriedades mecânicas de um filme de amido. Filmes de amido sem plastificantes são resistentes e à

medida que se aumenta o teor de plastificante, estes materiais se tornam mais flexíveis e deformáveis. Como nesse estudo tanto o tipo de plastificante quanto o seu teor permaneceram os mesmos a diminuição do alongamento se deu exclusivamente por causa da adição das nanofibras de celulose.

5.9.3 MODULO DE YOUNG

Observou-se que as nanofibras de celulose influenciaram significativamente o módulo de Young ($p < 0,05$). O modelo matemático obtido por regressão polinomial (Figura 23) para o módulo de Young foi: $y = -87,91x^2 + 755,94x + 540,50$ ($R^2 = 1$). De acordo com a equação polinomial, o ponto de máximo valor para o módulo de Young (2165,59 MPa) ocorreu quando a concentração de nanofibras de celulose foi de 4,3%.

Figura 23: Variação do módulo de Young para os nanocompósitos em função da concentração de nanofibras de celulose.



KALIA et al. (2011) atribui o aumento do módulo de Young às características de força e rigidez que são inerentes a própria celulose. Segundo Anglès et al., (2001), em compósitos de amido, algumas cadeias de amilopectina podem se cristalizar sobre a superfície dos cristais de celulose causando um aumento da rigidez devido ao aumento da cristalinidade do sistema.

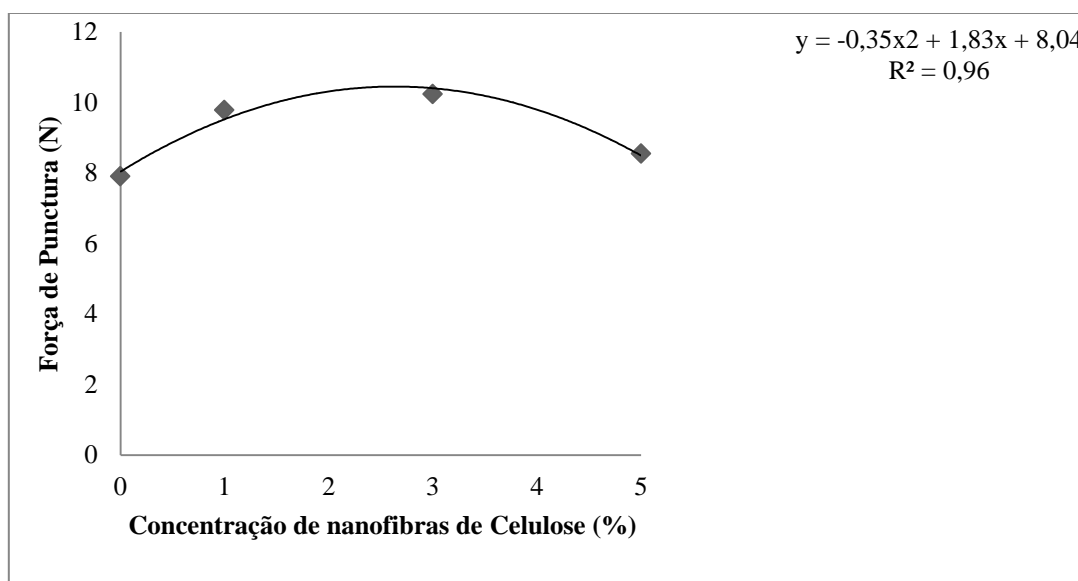
Santos (2012) desenvolveu nanocompósitos biodegradáveis a partir de gelatina obtida de resíduos de tilápia, os filmes adicionados de nanocristais de celulose de línter foram formulados pela técnica de casting, no entanto divididos em 2 tratamentos distintos: no primeiro a solução filmogênica foi submetida em banho de ultrassom antes de ser vertida em placa de vidro, no segundo não houve banho de ultrassom. Foi observado nesse estudo que para os dois tratamentos o módulo de Young aumentou com a adição dos nanocristais de celulose, no entanto esse aumento foi mais expressivo para os compósitos que foram submetidos a ultrassom, de 608,92 MPa (sem adição dos nanocristais de celulose) para 740,14 MPa (15% de nanocristais de celulose). Já para os compósitos que não foram submetidos a ultrassom esse aumento foi de 475,68 MPa (sem adição dos nanocristais de celulose) para 640,20 MPa (15% de nanocristais de celulose).

Cao et al. (2008) encontraram tendência semelhante para filmes de amido termoplástico utilizando como matriz de reforço whiskers de celulose extraídos de fibras de cânhamo. Quando a concentração de whiskers variou de 0 para 30%, o módulo de Young passou de 31,9 MPa para 823,9 MPa, o que representa um aumento em torno de 2483%.

5.9.4 FORÇA DE PUNCTURA

Outro parâmetro que também foi significativamente afetado pela adição das nanofibras de celulose ($p < 0,05$) foi a força de punctura. O modelo matemático obtido por regressão polinomial foi: $y = -0,35x^2 + 1,83x + 8,04$ ($R^2 = 0,96$). De acordo com a equação polinomial, o ponto de máxima força de punctura (10,43 N) foi observado quando a concentração das nanofibras de celulose foi de 2,61% (Figura 24). Para concentrações superiores foi observada uma diminuição desse parâmetro. Esses resultados condizem com o que foi apresentado nos testes de tração, onde também foi observada uma diminuição da resistência máxima, a partir de uma determinada concentração de nanofibras de celulose, provocada pela presença dos aglomerados de nanofibras.

Figura 24: Variação da força de punctura para os nanocompósitos em função da concentração de nanofibras de celulose.



Alves et al. (2015) desenvolveram filmes de amido milho e de gelatina, as formulações foram reforçadas como nanocristais de celulose extraídos da polpa de eucalipto. Os autores observaram que os filmes de gelatina apresentaram o aumento significativo da força de punctura de 65,43 para 69,39 N como aumento da concentração de nanocristais de celulose de 0 a 1,5%. No entanto nos filmes de amido de milho a essa mesma variação na concentração das nanopartículas de reforço foi verificada uma diminuição da força de punctura de 3,40 para 2,79 N. Os autores associaram esse comportamento à dispersão das nanopartículas, que na matriz de gelatina se deu de uma forma mais homogênea do que na matriz de amido.

5.10 ANÁLISES TÉRMICAS

5.10.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA

A análise termogravimétrica foi realizada para investigar a influência das nanofibras de celulose na estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos. Os termogramas dos nanocompósitos são apresentados na Figura 25 e as curvas de DTG na Figura 26.

Figura 25: Curvas de TGA para as diferentes formulações dos nanocompósitos.

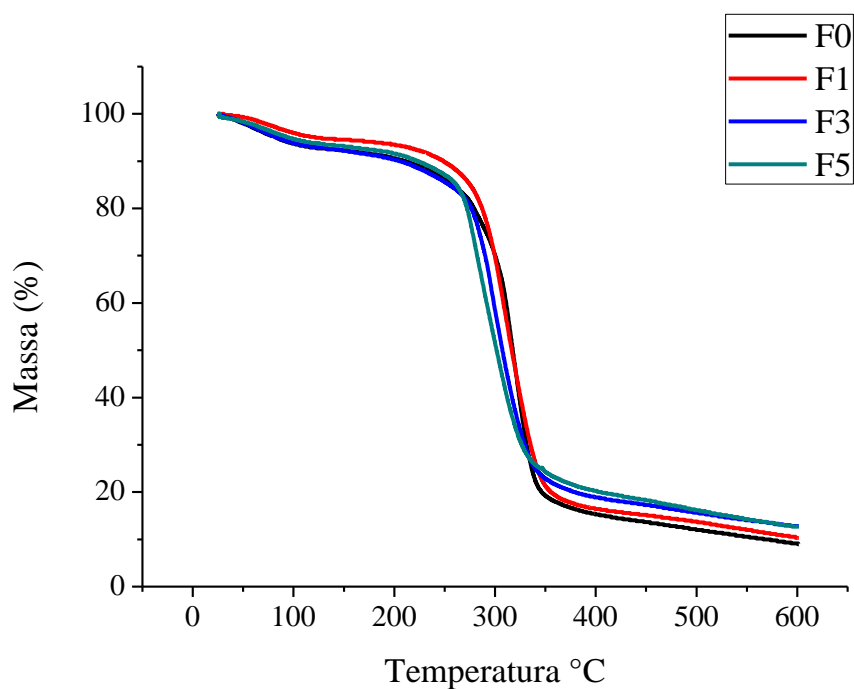
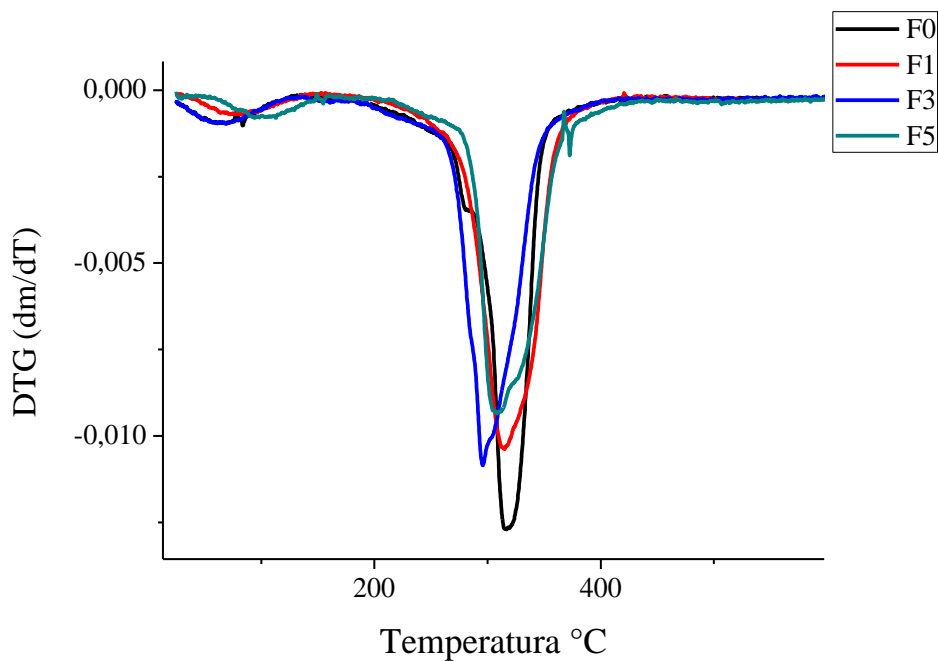


Figura 26: Curvas de DTG para as diferentes formulações dos nanocompósitos.



Na Tabela 4 são apresentados os valores para a temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final (T_F), temperatura de máxima velocidade de

degradação (T_p) e a porcentagem de massa residual após o evento térmico para cada formulação.

Tabela 4: Parâmetros térmicos obtidos através das curvas de TGA e DTG.

Formulação	Ti (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%)
F0	285,09	316,72	344,35	81%
F1	273,16	314,28	352,81	80%
F3	269,25	295,96	344,42	77%
F5	257,46	307,76	340,96	75%

De uma forma geral, a decomposição dos componentes dos nanocompósitos aconteceu entre 257,46 e 352,81°C. Observou-se que a adição de nanofibras de celulose diminuiu a temperatura inicial de degradação e a perda de massa após o evento térmico. O filme adicionado de 5% de nanofibras apresentou a menor temperatura inicial de degradação. Foi observado também que a temperatura de máxima taxa de degradação diminuiu com o incremento das nanofibras de celulose. Isso sugere que a estabilidade térmica dos nanocompósitos diminuiu com o aumento da concentração de nanofibras de celulose.

A estabilidade térmica de filmes de amido de mandioca contendo nanocelulose de eucalipto foi avaliada por Silva et al. (2011), os autores relataram que a presença de elevadas concentrações desses nanocristais (3,0 a 5,0%) promove a ocorrência de mais um evento térmico, quando comparado aos filmes contendo menores percentuais dos nanocristais (0,1 a 2,0%), o que indica uma diminuição da estabilidade térmica dos nanocompósitos com o incremento das nanopartículas de celulose.

No entanto, Chang et al. (2010) observaram que a adição de nanocristais de celulose extraídos de celulose microcristalina aumentou a temperatura em que foi observada a taxa máxima de degradação de filmes de amido de trigo. Para os filmes adicionados de 0, 2, e 5% as temperaturas de degradação foram 310, 317 e 322°C respectivamente. Os autores ainda salientam que a adição dos nanocristais de celulose pode aumentar a estabilidade térmica, o que pode ser atribuído à maior estabilidade térmica dos próprios nanocristais, em comparação com amido.

5.10.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC

A análise de DSC é uma técnica complementar a TG, quando se deseja caracterizar os polímeros quanto propriedades térmicas. De acordo com SCHLEMMER et al. (2010b), em uma curva de DSC, picos exotérmicos e endotérmicos caracterizam transições ou reações que tenham ocorrido durante a análise, como gelatinização, fusão, oxidação e decomposição, entre outras. No presente trabalho as curvas de DSC (Figura 27) foram utilizadas para determinar a entalpia de fusão dos nanocompósitos obtidos. A Tabela 5 apresenta os dados extraídos da curva de DSC: Tonset (temperatura de início da fusão); T_{fusão} (temperatura de fusão); ΔH (Variação de Entalpia).

Figura 27: Curvas de DSC para as diferentes formulações dos nanocompósitos.

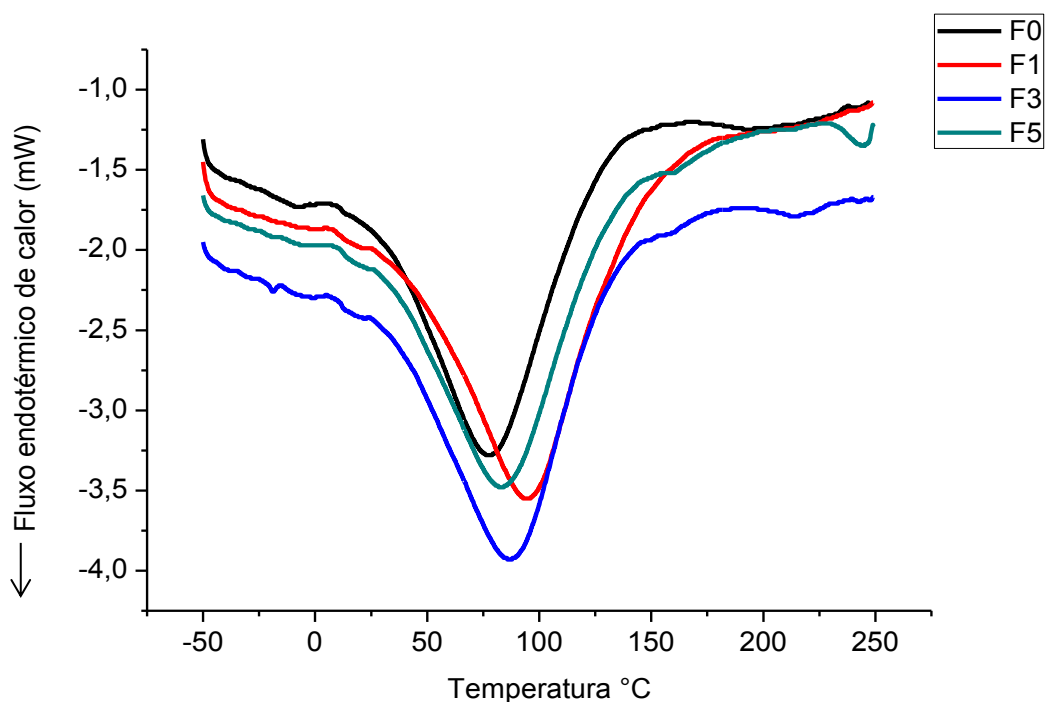


Tabela 5: Parâmetros térmicos obtidos através das curvas de DSC.

Formulação	T _{onset} (°C)	T _{fusão} (°C)	ΔH _{fusão} (J/g)
F0	29,63	80,01	252,83
F1	32,11	98,27	314,58
F3	28,74	89,61	343,42
F5	27,97	85,91	298,15

As curvas de DSC apresentam um pico endotérmico característico da gelatinização do amido. De acordo com Ata et al. (2013) a estrutura cristalina do amido é perdida quando este é aquecido a temperaturas entre 70 - 90 °C na presença de plastificantes como água ou glicerol. Esse processo é chamado de gelatinização e está associado com a quebra de ligações intermoleculares, diminuindo o tamanho e número das regiões cristalinas no material, permitindo a formação de novas ligações de hidrogênio, absorvendo mais água e dissolvendo os grânulos de amido.

Foi observado que a T_{onset} apresentou valores bem próximos entre as formulações (entre 29 e 32 °C). No entanto às formulações adicionadas de nanofibras apresentaram a temperatura de fusão ($T_{\text{fusão}}$) maior quando comparadas a formulação controle, principalmente a formulação adicionada de 1% de nanofibras de celulose que apresentou a maior $T_{\text{fusão}}$, isso sugere que a adição das nanopartículas poderia aumentar a temperatura de fusão dos nanocompósitos. Comportamento semelhante foi observado por Savadekar et al. (2012), os autores perceberam que a adição de 1% de nanocelulose de fibras de algodão em compósito de amido plastificado com glicerol desloca ligeiramente a curva de DSC para a direita, de modo que a temperatura de fusão foi maior quando comparada a formulação controle.

A entalpia de fusão ($\Delta H_{\text{fusão}}$), que corresponde a energia necessária para a desorganização de ordem molecular variou entre 252,83 e 343,42 J/g, de modo que todas as formulações adicionadas de nanofibras apresentam uma entalpia de fusão maior quando comparadas a formulação controle (sem adição das nanofibras). Machado et al. (2011) também observou aumento da variação da entalpia de fusão em filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol. Quando a concentração de nanocelulose variou de 0,1 para 0,5 a variação de entalpia aumentou de 329,3 para 362,6 J/g.

6. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados no presente estudo revelaram que é viável a utilização de fibras de sisal para extração de nanofibras de celulose, no entanto o tempo de hidrólise comprometeu a dispersão das nanopartículas, já que o potencial zeta da solução não foi o ideal, o que teve como consequência a aglomeração das nanofibras. Houve formação de aglomerados de nanofibras no nanocompósito adicionado de 5% de nanofibras, o que comprometeu as propriedades mecânicas e de barreira, no entanto seria necessário analisar também por microscopia eletrônica de transmissão a estrutura dos nanocompósitos, a fim de investigar como se deu a dispersão das nanofibras na matriz.

É viável também a utilização das nanofibras de celulose como agente de reforço em nanocompósitos a base de fécula de mandioca plastificados com glicerol, já que a incorporação dessas nanopartículas contribuiu significativamente para melhorar as propriedades mecânicas, como o aumento da resistência máxima a tração e o módulo de Young e a diminuição do alongamento.

As nanofibras de celulose foram ainda capazes de reduzir o grau de intumescimento em água e a permeabilidade ao vapor d'água, o que sugere que as mesmas são responsáveis também por melhorar as propriedades de barreira dos nanocompósitos, aspecto fundamental para uma embalagem quando se deseja aumentar a vida de prateleira dos alimentos. As propriedades térmicas também foram afetadas pela adição das nanofibras, de modo que a temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos diminuiu, no entanto a temperatura de fusão e a variação da entalpia de aumentaram com a adição do material de reforço.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAM, Associação Brasileira de Produtores de Amido de Mandioca. 2005. Disponível em: <www.abam.com.br/producao.html>. Acesso em 12/02/2014.

ABDOLLAHI, M.; REZAEI, M.; FARZI, G. A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 343 - 350, 2012.

ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 963 - 979, 2012.

ABRE – Associação Brasileira de Embalagens. **Dados de mercado: estudo macroeconômico da embalagem - ABRE / FGV**. 2013. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/>>. Acesso em 03 de março de 2014.

AGUSTIN, M. B.; AHMMAD, B.; LEON, E, R.P.; BUENAOBRA, J. L.; SALAZAR, J. R.; HIROSE, F. Starch-Based Biocomposite Films Reinforced With Cellulose Nanocrystals From Garlic Stalks. **Polymer Composites**, p. 1325 - 1332, 2013.

ALVES, J. S.; REIS, K. C.; MENEZES, E. G. T.; PEREIRA, F. V.; PEREIRA, J. Effect of cellulose nanocrystals and gelatin in corn starch plasticized films. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 215 - 222, 2015.

ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposite Materials. **Macromolecules**, v. 34, p. 2921 - 2931, 2001.

APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 27(3): 478 - 484, 2007.

ARENAS, A. M. Z. **Filme biodegradável a base de fécula de mandioca como potencial indicador de mudança de pH**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade de São Paulo. São Paulo: 2012.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standart Terminology of environmental la beling of packaging materials and packagars. **ASTM D5488-94d**. Philadelphia: ASTM, 2002.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D882-00**: Standard Test Method for tensile properties of thin plastic sheeting. Philadelphia, 2001.

ASTM – AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for water vapor transmission of materials**. E 96-00. Philadelphia: ASTM, 2000.

ASTM – AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. D 638. Philadelphia: ASTM, 2009.

ASTM – AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS.
Standard Test Method for Slow Rate Penetration Resistance of Flexible Barrier Films and Laminates. F 1306. Philadelphia: ASTM, 2008.

ATA, T. BASIL, D. F. Effect of high molecular weight plasticizers on the gelatinization of starch under static and shear conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p.1799 - 1808, 2013.

AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, v. 42, p. 1240-1253, 2009.

BARRETO, A. C. H.; ROSA, D. S.; FECHINE, P. B. A.; MAZZETTO, S. E. Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. **Composites**, v.42, p.492–500, 2011.

BERTOLINI, A. C. Starches: Characterization, Properties, and Applications. **CRC Press: Taylor e Francis Group**, 2010.

BHATTACHARYA, D.; GERMINARIO, L. T.; WINTER, W. T. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 371-377, 2008.

BILLIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food. **J. Physiol Pharmacol.** v. 69, p. 60 - 78, 1991.

BOCCUNI, F.; RONDINONE, B.; PETYX, C.; IAVICOLI, S. Potential occupational exposure to manufactured nanoparticles in Italy. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p. 949-956, 2008.

BOOBIO, F. O; BOBBIO, P. A. Capítulo I: Carboidratos, In: **Introdução à Química de Alimentos**, Fundação Cargil, Ed. 15, 1985. p. 306.

BRASIL. Resolução – CNNPA nº 12, de 1978. Aprova NORMAS TÉCNICAS ESPECIAIS, do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas), para efeito em todo território brasileiro. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF. 24 jul. 1978.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artileber, 2003.

CAÑIGUERAL, N.; VILASECA, F.; MÉNDEZ, J.; LÓPEZ, J.; BARBERÁ, L.; PUIG, J.; PČLACH, M.; MUTJÉ, P. Behavior of biocomposite materials from flax strands and starch based biopolymer. **Chemical Engineering Science**, v. 64:11, p. 2651 - 2658, 2009.

CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P. R.; STUMBORG, M.; HUNEAULT, M. A. Green Composites Reinforced with Hemp Nanocrystals in Plasticized Starch. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 109, p. 3804 - 3810, 2008.

CEREDA, M. P. **Resíduos da industrialização da mandioca**. 1 ed., São Paulo: Paulocéia, 1994.

CHAND, N.; HASHMI S. A. R. Effect of plant age on structure and strength of sisal fiber. **Met. Mater. Proces.**, v. 5, p. 51-57, 1993.

- CHANG, P. R.; JIAN, R.; ZHENG, P.; YU, J.; MA, X. Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites. **Carbohydrate Polymers**, v.79, p.301 - 305, 2010.
- CHEN, D.; LAWTON, D.; THOMPSON, M. R.; LIU, Q. Biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals derived from potato peel waste. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 709 -716, 2012.
- CHU, B. **Laser light scattering - Basic principles and practice**. 2. ed. San Diego: Academic Press Inc., 1991.
- CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, p. 268-273, 2005
- CRANSTON, E. D.; GRAY, D. G. Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose. **Biomacromolecules**, v.7, p. 2522–2530, 2006.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Edible films and coatings as active layers. In: ROONEY, M. L. (Ed.). *Active Food Packaging*. London (UK): **Chapman & Hall**, p. 111-142, 1995.
- DA RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; MORAIS, L. C.; CURVELO, A. A. S. Comportamento térmico e de absorção de umidade de amidos plastificados com glicóis – **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros** – Gramado, RS, 2001.
- DALEY, R. F.; DALEY, S. J. Polymer Chemistry. In: _____. **Organic Chemistry**, 2005. cap. 22. Disponível em: <<http://ranjennysedu.com/images/22-Polymer%20Chemistry.pdf>>. Acesso em 04 mar. 2014.
- DAVIS, F. J. Polymer Chemistry. United States: **Oxford University Press**, Oxford, 2004, 248 p.
- DETDUANGCHAN, N.; SRIDACH, W.; WITTAYA, T. Enhancement of the properties of biodegradable rice starch films by using chemical crosslinking agents. **International Food Research Journal**, v. 21(3), p.1225 - 1235, 2014.
- DIAS, A. B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: 2008.
- DICK, M. **Desenvolvimento de Filmes Biodegradáveis a partir da Semente e da Mucilagem de Chia (*Salvia hispanica L.*)**. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: 2014.
- DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch - cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 2080 - 2092, 2000.
- ELLIS, R.P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch

production and industrial use (Review). **Journal of Science Food and Agriculture**, London, v. 77 (3), p. 289 - 311, 1998.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2004. Disponível em: <<http://www.cnpmf.embrapa.br/mandioca.htm>>. Acesso em 20/01/2014.

ESPITIA, P. J. P.; SOARES, N. F.; TEÓFILO, R. F.; COIMBRA, J. S. R.; VITORA, D. M.; BATISTA, R. B.; FERREIRA, S. O.; ANDRADE, N. J.; MEDEIROS, E. A. A. Physical-mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, p. 199 - 208, 2013.

FANG, Y.; TUNG, M. A.; BRITT, I. J.; YADA, S.; DALGLEISH, D. G. Tensile and barrier properties of edible films made from whey proteins. **J Food Sci**, v.67, p.188 - 93, 2002.

FAO/WHO (Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization). 2010. FAO/WHO Expert Meeting on the Application of Nanotechnologies in the Food and Agriculture Sectors: Potencial Food Safety Implications: **Meeting Report. Rome**, 133 p. 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood. Chemistry: Ultrastructure: Reactions. Berlin. **Walter de Gruyter**. 1989.

FLORENZANO, F. H. Perspectivas Atuais para a Obtenção Controlada de Polímeros e sua Caracterização **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18(2), p. 100 -105, 2008.

FORSSELL, P. M.; MIKKILA, J. M.; MOATES, G. K.; PARKER, R. Phase and glass transition behavior of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, p. 275-282, 1997.

GARCÍA, N. L.; RIBBA, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M. I.; GOYANES, S. Physico-mechanical properties of biodegradable starch nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, p. 294, v. 169 - 177, 2009.

GARRIDO, T.; ETXABIDE, A.; LECETA, I.; CABEZUDO, S.; CABA, K.; GUERRERO, P. Valorization of soya by-products for sustainable packaging. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 228 – 233, 2014.

GLENN, G. M.; ORTS, W. J.; NOBES, G. A. R. Starch, fiber and CaCO₃ effects on the physical properties of foams made by a baking process: **Industrial Crops and products**, v. 14, p. 201-212, 2001.

GODBILLOT, L.; DOLE, P.; JOLY, C.; ROGE, B.; MATHLOUTHI, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96 (3), p. 380-386, 2006.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim SBCTA**, v.30, p. 3-15, 1996.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 53, n. 1, p. 206-211, 1992.

GOULD, J. M.; GORDON, S. H.; DEXTER, L. B.; SWANSON, C. L. Biodegradation of starch-containing plastics. **ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc**, v. 433, p. 65-75, 1990.

- GROSSMAN, M. V. E.; MALI, S.; SHIMAZU, A. A. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências Agrárias**, v. 28(1), p. 79-88, 2007.
- GUPTA, P.; CHAWLA, G.; BANSAL, A. K. Physical stability and solubility advantage from amorphous celecoxib; The role of thermodynamic quantities and molecular mobility. **Molecular Pharmacology**, v. 1, p. 406-413, 2004.
- HAN, J. H.; FLOROS, J. D. Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. **J Plastic Film Sheet**, v.13, p. 287 - 298, 1997.
- HELBERT, W.; CAVAILLE, J. Y.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: Processing and mechanical behavior. **Polymer Composites**, v. 17, p. 604-611, 1996.
- HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P. SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 28(1), p. 231-240, 2008.
- HERRERA, M. A.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Comparison of cellulose nanowhiskers extracted from industrial bio-residue and commercial microcrystalline cellulose. **Materials Letters**, v. 71, p. 28 – 31, 2012.
- HOSSEINI, S. F.; REZAEI, M.; ZANDI, M; GHAVI, F. F. Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films. **Food Chemistry**, v. 136, pp. 1490 -1495, 2013.
- HUANG, P.; WU, M.; KUGA, S.; WANG, D.; WU, D.; HUANG, Y. One-Step Dispersion of Cellulose Nanofibers by Mechanochemical. **ChemSusChem**, v. 5, p. 2319 - 2322, 2012.
- HUBBE, M. Cellulosic Nanocomposites: A Review. **Bioresources**, v. 3, p. 929-980, 2008.
- IBAÑEZ, M. Em busca da vida curta: indústria investe na pesquisa de plásticos biodegradáveis para atenuar o problema do lixo – **Revista Época**, n.31, 1998.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/defaulttab.shtm>>. Acesso em: 15/01/2014.
- ISOTTON, F. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes de amido de milho eterificado com plastificante glicerol, sorbitol e poli(álcool vinílico)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de processos e Tecnologia). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul: 2013.
- JIPA, I. M.; STOICA-GUZUN, A.; STROESCU, M. Controlled release of sorbic acid from bacterial cellulose based mono and multilayer antimicrobial films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 47(2), p. 400 - 406, 2012.
- JONES, A. R. Light scattering for particle characterization. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 25, p. 1-53, 1999.

- JORGE, N. Embalagens para alimentos. São Paulo: **Cultura Acadêmica**: Universidade Estadual Paulista. Pró-Reitoria de Graduação, 2013, 194 p.
- KAHN, J. Nano's big future – tiny technology promises big rewards. Some may already be in your closet. **National Geographic**, v. 209, p. 98-119, 2006.
- KALIA, S.; DUFRESNE, A.; CHERIAN, B. M.; KAITH, B. S.; AVÉROUS, L.; NJUGUNA, J. Cellulose Based Bio and Nanocomposites: A Review. **International Journal of Polymer Science**. v. 2011, 35 p., 2011.
- KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. F. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 963-979, 2012.
- KHAN, A.; KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; TIENA, C. L.; RIEDL, B.; BOUCHARD, J.; CHAUVE, G.; TAND, V.; KAMAL, M. R.; LACROIX, M. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, v. 1601 - 1608, 2012.
- KUMAR, A. P.; SINGH, R. P. Biocomposites of cellulose reinforced starch: Improvement of properties by photo-induced crosslinking. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8803 - 8809, 2008.
- LACERDA, T. M. **Hidrólise da polpa de sisal como via de produção de etanol e materiais**. 252 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo. São carlos: 2012.
- LARAGON, J. M.; CATALA, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. **Materials Science and Technology**, v. 20, p. 1 - 7, 2004.
- LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOLDI, V.; LAURINDO, J. B. Biodegradable Films Made from Raw and Acetylated Cassava Starch: **Brazilian Archives of Biology and Tecnology – An International Journal**, v. 47, p. 477-484, 2004.
- LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; TIEFENBACHER, K. F. Structure and morphology of baked starch foams: **Polymer**, v. 25, p. 6649-6655, 1999.
- LEITE P. J. F., LIMA A. A. G., LIMA A. M. F. NASCIMENTO F. R. Poliestireno biodegradável para embalagens descartáveis para embalagens descartáveis: desenvolvimento da blenda pela incorporação de amido de mandioca: **TECBAHIA Revista Baiana de Tecnologia**, v.14, p.126-130, 1999.
- LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 27(3), p. 579 - 588, 2007.
- LI, Y.; MAI, Y. W.; YE, L. Sisal fiber and its composites: a review of recent developments. **Compos. Sci. Technol.**, v. 60(11), p. 2037-2055, 2000.
- LIU, D.; ZHONG T.; CHANG, P. R.; LI, K.; WUC, Q. Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals. **Bioresource Technology**, v.101, p. 2529 – 2536, 2010.
- LU, D. R.; XIAO, C. M.; XU, S. J. Starch-based completely biodegradable polymer materials. **EXPRESS Polymer Letters**, v. 3 (6), p. 366 - 375, 2009.

- LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. **Macromol. Biosci**, v. 5, p. 1101 - 1107, 2005.
- LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites – reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 198 - 204, 2006.
- MA, X. F.; YU, J. G. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 197 - 203, 2004.
- MA, X. F.; YU, J. G.; MA, Y. B. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 111 - 116, 2005.
- MACHADO, B.; A. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes flexíveis de amido de mandioca com nanocelulose de coco**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Federal da Bahia. Salvador: 2011.
- MACHADO, G. **Estudo da morfologia e cristalinidade em polipropileno isotático submetido à deformação uniaxial em temperatura ambiente**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: 2012.
- MAHECHA, M. M. A. **Microcompósitos, nanocompósitos e coberturas a base de materiais biodegradáveis obtidos a partir do Biri (*Canna indica L.*)**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas. Campinas: 2012.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p.129 - 135, 2004.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M.; MARTINO, M.; ZARITZKY, N. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 19 (1), p. 157 - 164, 2005a.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.
- MALI, S.; SAKANAKA, L.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60 (3), p. 283 - 289, 2005b.
- MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, SP, 1991.
- MARIANI, P. D. S. C. **Estudo da biodegradação da blenda de Poli (s-caprolactona) e amidos modificados em meios sólido e líquido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Campinas: 2005.
- MARIANO, M. **Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal**. 116f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: 2013.

- MATTA JR, M. D.; SARMENTO, S. B. S.; SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; ZOCCHI, S. S. Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. **Polímeros**, v. 21, n.1, p. 67-72, 2011.
- MATTOSO, L. H. C.; PEREIRA, N.; SOUZA, M. L.; AGNELLI, J. A. M. Utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos. **Boletim Embrapa**, ISSN 1413-8244, 1996. 4 p.
- McDOWELL, D.; KIRWAN, M. J. Food packaging technology. London: **Blackwell Publishing**, 2003, 346 p.
- MENON D.; EL-RIES, M., ALEXANDER, K. S.; RIGA, A.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis study of the decomposition of hydrochlorothiazide. **Instrumentation Science Technology**, v. 30, p. 329-340, 2002.
- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Natural Fibers, Biopolymers, and biocomposites. **Boca Raton: Taylor & Francis**, 2005.
- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymer and Environment**, v. 10, p. 19-26, 2002.
- MORAES, J. O.; SCHEIBE, A. S.; SERENO, A.; LAURINDO, J. B. Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. **Journal of Food Engineering**, v. 119, p. 800-808, 2013a.
- MORAES, J. P. S.; ROSA, M. F.; FILHO, M. S. M. S.; NASCIMENTO, L. D. NASCIMENTO, D. M.; CASSALES, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 229 - 235, 2013b.
- MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocompósitos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. 213 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: 2010.
- MÜLLER, C.; LAURINDO, J.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23 (5), 1328-1333, 2009.
- MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72(1), p. 82-87, 2008.
- MUNHOZ, M. P.; WEBER, F. H.; CHANG, Y. K. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 24 (3), p. 403-406, 2004.
- NELSON, C.; LENHIGER, A. L. Princípios de bioquímica. 4. Ed. São Paulo: **Sarvier**, 2006.
- NOLAN I. P. BIODEGRADABLE PLASTICS - Developments and Environmental Impacts. **E. Australia Editor**. 2002.

- OUDIANI, A. E.; CHAABOUNI, Y.; MSAHLI, S. Cristal Transition from Cellulose I to Celullose II in NaOH Treated Agave Americana L. Fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1221 - 1229, 2011.
- PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. **Industrial Crops and Products**, v. 32, p. 486-490, 2010.
- PEREIRA, A. L. S. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais**. 54 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: 2010.
- PEREIRA, A. L. S. **Nanocompósitos baseados em PVOH e nanocristais de celulose obtidos de pseudocaule de bananeira**. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: 2013.
- PONGPRAYOON, T.; YANUMET, N.; SANGTHONG, S. Surface behavior and film formation analysis of sisal fiber coated by poly(methyl methacrylate) ultrathin film. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 320, p. 130-137, 2008.
- POSTEK, M. T.; VLADAR, A.; DAGATA, J.; FARKAS, N.; MING, B.; SABO, R.; WEGNER, T.H.; BEECHER, J. Cellulose Nanocrystals the Next Big Nano-Thing Instrumentation, Metrology and Standards for Nanomanufacturing II. **M. T. Postek, J. A. Allgair, Proc. of SPIE 7042, 70420D**, 2008.
- RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Biodegradable polylactide and its nanocomposites: opening a new dimension for plastics and composites. **Macromolecular Rapid Communication**, v. 24, p. 815-840, 2003.
- REIMER, L. Transmission Electron Microscopy. W.T. Rhodes (Ed.). **Springer**, Berlin: 1989.
- ROCHA, A. J. Papel vs. Plástico. A batalha da proteção do ambiente – **Revista Ciências** – n° 14, 2000.
- ROCO, M. C. Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 14(3), p. 337-346, 2003.
- ROOS, Y.H. Phase transitions in foods. San Diego, CA: **Academic Press Inc**. 1995.
- ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S. ; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p.83-92, 2010.
- ROSA, S. M. L.; REHMAN, N.; MIRANDA, M. I. G.; NACHTIGALL, S. M. B.; BICA, C. I. D. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1131 - 1138, 2012.
- SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 123 f. Tese (Doutorado em Ciência de alimentos) - Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina: 2007.

- SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612 - 626, 2005.
- SAMMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612 - 626, 2005.
- SAMPAIO, A. O.; FERREIRA FILHO, J.; ALMEIDA, P. A. de. Cultivo consorciado de mandioca para alimentação animal. **Revista Brasileira de Mandioca**, Cruz das Almas, v. 13, n. 1, p. 89-98, 1994.
- SANTOS, A.S. Avaliação das propriedades de estado sólido de dispersões de hidroclorotiazida em polivinilpirrolidona. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.
- SANTOS, T. M. **Influência de nanocristais de celulose sobre as propriedades de filmes de gelatina de resíduos de tilápia**. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: 2012.
- SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. 1. ed. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267p.
- SAVADEKAR, N. R.; MHASKE, S.T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 146 – 151, 2012.
- SCHEIBE, A. S. **Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de tape-casting**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: 2012.
- SCHLEMMER, D.; ANGÉLICA, R. S.; SALES, M. J. A. Morphological and thermomechanical characterization of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. **Composite Structures**, v. 92, p. 2066-2070, 2010a.
- SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, Caracterização e Degradação de Blendas PS/TPS Usando Glicerol e Óleo de Buriti como Plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, p. 6 -13, 2010b.
- SHIKU, Y.; HAMAGUCHI, P. Y.; TANAKA, M. Effect of pH on the preparation of edible films based on fish myofibrillar proteins. **Fish Sci**, v. 69, p. 1026 - 1032, 2003.
- SHOGREN, R. L.; LAWTON, J. W.; TIEFENBACHER, K. F. Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties: **Industrial Crops and products**, v. 16, p. 69-79, 2002.
- SILVA, E. A. Desenvolvimento e caracterização de blendas biodegradáveis e polipropilol. Tese (Doutorado em Física). Universidade de São Paulo. São Paulo: 2009.
- SILVA, J. B. A.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystal. **Journal of Food Science**, v. 77, nº 6, p. 14 - 19. 2012.

SIQUEIRA, G.; ABDILLAHI, H.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). **Cellulose**, v. 17, p. 289-298, 2010.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 425-432, 2009.

SOUZA, A. C. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável ativa base de fécula de mandioca e agentes antimicrobianos naturais**. 2011. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo: 2011.

SOUZA, G. M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos e aplicação na conservação de massa alimentícia fresca**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Goiás. Goiânia: 2012.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Gelatinização e extrusão de amido. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10 (1), p. 24 - 30, 2000.

SPERLING, L. H. "Introduction to Physical Polymer Science". **John Wiley & Sons**, New York, 2006.

SRINIVASA, P. C.; RAMESH, M. N.; THARANATHAN, R. N. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1113 - 1122, 2007.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R. MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de Algodão Obtidas sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida. **Polímeros**, v. 20, p. 264-268, 2010.

TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, n.4, p. 280-285, 2011.

TIEFENBACHER, K. F. Starch-based foam materials - use and degradation properties: Journal Macromol. **Science Pure Application Chemistry A30**, p.727-731, 1993.

VAN DROOGE D. J.; HINRICHS, W. L. J.; VISSER, M. R. H. W.; FRIJLINK, H. W. Characterization of the molecular distribution of drugs in glassy solid dispersion at nanometer scale, using differential scanning calorimetry and gravimetric water vapour sorption techniques. **International Journal of Pharmacology**, v. 310, p. 220-229, 2006.

VEIGA, P. S.; DRUZIAN, J. I. Absorvedores de umidade/antiembaçantes biodegradáveis a base de amido/fécula para serem aplicados em produtos de higiene pessoal, alimentícios ou farmacêuticos. **Patente protocolizada no INPI**, 2007.

VEIGA, P.; VILPOX, O.; CEREDA, M. P. **Possíveis usos de fécula de mandioca: Critérios de qualidade**. p. 25. Botucatu: Centro de raízes e raízes tropicais – Universidade Estadual Paulista, 1994.

VERMEIREN, L.; DEVLIEGHRE, F.; NAN BEEST, M.; KRUIJF, N.; DEBREVERE, J. Development in the active packaging of food. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, n. 3, p. 77 - 86, 1999.

VICENTINI, N. M.; CEREDA, M. P. **Utilização de películas de fécula de mandioca natural e modificada na conservação pós-colheita de frutos de pepino (Cucumis sativus L.)**. In: WORKSHOP SOBRE BIOPOLÍMEROS. Anais... Pirassununga, 1997, p. 89-93.

VICENTINI, N.; SOBRAL, P.; CEREDA, M. The influence of the thickness on the functional properties of cassava starch edible films. **Plant Biopolymer Science: Food and Non-Food Applications**, p. 291–300, 2002.

WANG, Y.; TIAN, H.; ZANG, L. Role of starch nanocrystals and cellulose whiskers in synergistic reinforcement of waterborne polyurethane. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 665–671, 2010.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy. A Text Book for Materials Science*. **Plenum Press**, New York: 1996.

WOGGUM, T.; SIRIVONGPAISAL, P.; WITTAYA, T. Properties and characteristics of dual-modified rice starch based biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 67, p. 490 - 502, 2014.

YONGSHANG, L.; LIHUI, W. XIAODONG, C. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites - reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p.198 - 204, 2006.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Prog. Polym. Sci.** v. 31, p.576-602, 2006.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. **Journal of Food Science**, v. 71, n°. 6, p. 253 - 261, 2006.

ZHOU, Y. M.; FU, S.Y.; ZHENG, L. M.; ZHAN, H. Y. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. **EXPRESS Polymer Letters**, v. 6, p. 794 - 804, 2012.