



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



SUELLEN ROCHA VIEIRA

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE OBTIDAS COM
LÍQUIDO IÔNICO**

Salvador
2021

SUELLEN ROCHA VIEIRA

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE OBTIDAS COM
LÍQUIDO IÔNICO**

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

Orientadora: Prof. Dr^a Carolina Oliveira de Souza
Coorientadora: Prof. Dr^a Jania Betania Alves Silva

Salvador
2021

Dedico essa dissertação aos meus pais que nunca mediram esforços e não economizaram ser quem são a mim e, ao meu esposo que me apoiou por todo esse período.

“Quando for a hora certa, eu o senhor, farei acontecer.”
(Isaías 60:22)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pelo dom da vida, por estar presente em todos os momentos, por me dar sabedoria e disposição para alcançar meus objetivos.

Aos meus pais Suedes e Almira, sem vocês eu não conseguiria chegar até aqui, obrigada por toda humildade, simplicidade e pelos ensinamentos. Vocês são essenciais em minha vida!

Ao meu esposo Josemi que acompanhou toda essa trajetória. Obrigada pelo incentivo e por estar sempre ao meu lado.

À minhas irmãs Suylla e Sara e, toda minha família por estarem ao meu lado proporcionando momentos felizes.

Às Professoras Dr^a Carolina Oliveira de Souza e Dr^a Jania Betania Alves da Silva, pela oportunidade de desenvolver este projeto, orientação, paciência, dedicação, incentivo e disponibilidade.

À Professora Dr^a Janice Izabel Druzian, a qual tenho grande admiração pela competência como profissional e, pela parceria de trabalho.

À toda equipe do LAPESCA, pela convivência, colaboração, apoio e troca de conhecimentos. Obrigada a todos pelas contribuições diretas e indiretas para este trabalho.

Em especial, a Thaís e Paulo Romano pelos conhecimentos e momentos de descontração. Sempre vou lembrar de vocês!

À Universidade Federal da Bahia – UFBA, por meio ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos - PGAl pela oportunidade. A FACFAR, PPEQ e Instituto de Química pelas parcerias.

Ao grupo de pesquisa BioPPul - UNESP e Departamento de Farmacologia- USP que contribuíram para algumas análises.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia - Fapesb pelo apoio e pela bolsa concedida (APP0091/2016 e BOL0684/2019) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (313641/2019-6 e 311392/2016-4).

Enfim, sou grata a todos que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho.

Obrigada!!!

RESUMO

Filmes de amido e quitosana são alternativas promissoras para a indústria de embalagens, no entanto, apresentam limitações quanto as suas propriedades. Uma alternativa para melhorar as características, é a incorporação de nanopartículas de celulose obtidas por solventes reutilizáveis como os líquidos iônicos (LI). O objetivo deste estudo foi produzir e caracterizar nanopartículas de celulose (NPC-DM) utilizando celulose microcristalina (MCC) e LI (Hexanoato de 3-dimetilamino-1-propilamônio – DMAPA_[Hex]) e, incorporá-las em filmes bionanocompósitos de amido de mandioca (4% m/v) e quitosana (2% m/v), utilizando glicerol (25% m/m de amido e 30% m/m de quitosana) como plastificante. As NPC-DM foram avaliadas quanto ao rendimento, potencial Zeta, difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). As NPC-DM foram incorporadas as matrizes de amido de mandioca e quitosana em diferentes concentrações (0,1; 0,2 e 0,3% de NPC-DM) e filmes sem a adição de NPC-DM foram utilizados como controle. Os bionanocompósitos elaborados por *casting* foram avaliados quanto a espessura, umidade, propriedades ópticas, permeabilidade ao vapor de água (PVA), propriedades mecânicas e análise termogravimétrica. As NPC-DM apresentaram um rendimento de 27,82%, potencial Zeta de -9,9 mV, índice de cristalinidade de 67,6%, tamanho médio dos cristais de 5,01 nm, comprimento de 320±24 nm, diâmetro de 35±15 nm e razão de aspecto de 9,14. Em adição, apresentaram-se estáveis termicamente e com estrutura similar a MCC, indicando eficácia no processo de dissolução com o LI DMAPA_[Hex]. A incorporação das diferentes concentrações de NPC-DM não alterou a espessura, teor de umidade e estabilidade térmica para as duas matrizes poliméricas, no entanto, alterou estatisticamente as propriedades ópticas. A incorporação de 0,2 e 0,3% de NPC-DM reduziu significativamente ($p < 0,05$) a PVA nas duas matrizes (49,1% amido e 25,6% quitosana), em relação ao controle. Na matriz de amido a incorporação de NPC-DM diminuiu a resistência a tração, o módulo de Young e aumentou o alongamento na ruptura, comparados ao controle. No entanto, para a matriz de quitosana, as menores concentrações (0,1 e 0,2%) de NPC-DM não afetaram a resistência a tração e o alongamento na ruptura. Foi possível avaliar o uso do LI DMAPA_[Hex] como rota alternativa para produção de NPC-DM, sendo que essas quando incorporadas em filmes bionanocompósitos, melhoram as propriedades de barreira e alteram as propriedades mecânica.

Palavras-chave: Embalagens biodegradáveis, nanopartículas, celulose, amido, quitosana, bionanocompósitos.

ABSTRACT

Starch and chitosan films are promising alternatives for the packaging industry, however, they have limitations regarding their properties. An alternative to improve the characteristics is the incorporation of cellulose nanoparticles obtained by reusable solvents such as ionic liquid (LI). The aim of this study was to produce and characterize cellulose nanoparticles (NPC-DM) using microcrystalline cellulose (MCC) and LI (3-dimethylamino-1-propylammonium hexanoate - DMAPA [Hex]) and incorporate them in starch bionanocomposite films of cassava (4% w / v) and chitosan (2% w / v), using glycerol (25% w / w of starch and 30% w / w of chitosan) as plasticizer. The NPC-DM were evaluated for yield, Zeta potential, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (MET), thermogravimetric analysis (TG) and infrared spectroscopy (FTIR). The NPC-DM were incorporated into matrices of cassava starch and chitosan in different concentrations (0.1; 0.2 and 0.3% of NPC-DM) and films without the addition of nanoparticles were used as controls. Bionanocomposites made by casting were evaluated for thickness, humidity, optical properties, water vapor permeability (PVA), mechanical properties and thermogravimetric analysis. The NPC-DM showed a yield of 27.82%, Zeta potential of -9.9 mV, crystallinity index of 67.6%, average crystal size of 5.01 nm, length of 320 ± 24 nm, diameter of 35 ± 15 nm and aspect ratio of 9.14. In addition, they were thermally stable and with a structure similar to MCC, indicating efficiency in the dissolution process with LI DMAPA [Hex]. The incorporation of different concentrations of NPC-DM did not change the thickness, moisture content and thermal stability for the two polymeric matrices, however, it did change the optical properties statistically. The incorporation of 0.2 and 0.3% of NPC-DM significantly reduced ($P < 0.05$) the PVA in the two matrices (49.1% starch and 25.6% chitosan), compared to the control. In the starch matrix, the incorporation of NPC-DM decreased the tensile strength, Young's modulus and increased the elongation at break, compared to the control. However, for the chitosan matrix, the lowest concentrations (0.1 and 0.2%) of NPC-DM did not affect the tensile strength and elongation at break, compared to the control. It was possible to evaluate the use of LI DMAPA [Hex] as an alternative route for the production of NPC-DM, which when incorporated into bionanocomposite films, improve the barrier properties and change the mechanics depending on the polymeric matrix.

Keywords: Biodegradable packaging, nanoparticles, cellulose, cellulose dissolution, starch, chitosan, bionanocomposites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO I

Figura 1 - Estrutura química da Amilose.	19
Figura 2 - Estrutura química da Amilopectina	19
Figura 3 - Estrutura química do glicerol	22
Figura 4 - Estrutura da quitina.....	24
Figura 5 - Estrutura da quitosana.....	24
Figura 6 - Estrutura da celulose.....	26
Figura 7 - a) Regiões amorfas e cristalinas da microfibrila da celulose, e b) Nanocristais de celulose após a dissolução das regiões desordenadas da celulose	27
Figura 8 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de nanocristais de celulose	28
Figura 9 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de nanofibras de celulose.....	29
Figura 10 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de nanocelulose bacteriana	29
Figura 11 - Mecanismo de dissolução da celulose em líquido iônico	36

CAPÍTULO II

Figura 1 - Número de Patentes por Código de Classificação Internacional (IPC) no período de 1961-2019.....	53
Figura 2 - Classificação cooperativa de patentes (CPC) no período de 1961- 2019.....	54
Figura 3 - Evolução anual de patentes no período de 1961-2019.....	55
Figura 4 - Número de depósitos de patentes distribuídas por países no período de 1961 – 2019	57
Figura 5 - Inventores com 3 ou mais patentes depositadas no período de 1961-2019	59
Figura 6 - Depositantes com 2 ou mais patentes depositadas no período de 1961-2019.....	60
Figura 7 - Distribuição das patentes por tipo de depositantes no período de 1961-2019	62
Figura 8 - Distribuição das patentes por área de aplicação no período de 1962-2019	62
Figura 9 - Distribuição de documentos de patente por aplicação de dissolução de celulose ..	63

CAPÍTULO III

Figura 1 - A) Difração de Raio-X (DRX) das NPC-DM; B) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das NPC-DM	83
Figura 2 - Curva TG e DTG das nanopartículas de celulose (NPC-DM) obtidas com líquido iônico DMAPA.....	85
Figura 3 - Espectro de FTIR das nanopartículas de celulose (NPC-DM), celulose microcristalina (MCC) e do líquido iônico (DMAPA).....	86
Figura 4 - Curvas de TG e DTG dos bionanocompósitos: A) filmes de amido controle (AC) e os bionanocompósitos (A 0.1, A 0.2 e A 0.3); B) filmes de quitosana controle (QC) e os bionanocompósitos (Q 0.1, Q 0.2 e Q 0.3).....	94

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 - Teor de amilose e amilopectina em amido de fonte vegetal.	20
Tabela 2 – Produção e produtividade de mandioca entre o ano de 2018 e 2019 por Regiões no Brasil	21
Tabela 3 – Bionanocompósitos de amido e quitosana	30
Tabela 4 – Estrutura de diferentes líquidos iônicos	33
Tabela 5 – Dissolução de celulose em diferentes líquidos iônicos.....	37

CAPÍTULO II

Tabela 1 - Códigos da Classificação Internacional de Patentes (IPC) e classificação cooperativa de patentes (CPC) utilizados no estudo.....	52
Tabela 2 - Quantidade de patentes para as palavras-chave pesquisadas na base de dados Espacenet.....	56

CAPÍTULO III

Tabela 1 - Rendimento (%), potencial Zeta (mV), índice de cristalinidade (%), tamanho médio dos cristais (nm), comprimento (nm) e diâmetro (nm) das nanopartículas de celulose obtidas pelo líquido iônico DMAPA (NPC-DM).....	81
Tabela 2 - Propriedades ópticas, umidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes bionanocompósitos.....	88
Tabela 3 - Parâmetros mecânicos dos filmes bionanocompósitos.....	91
Tabela 4 - Parâmetros extraídos das curvas de TG e DTG dos bionanocompósitos de amido e quitosana.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LI – líquido iônio

DMAPA_[Hex] – hexanoato de 3-dimetilamino-1-propilamônio

NPC – nanopartículas de celulose

NPC-DM – nanopartículas de celulose obtidas com DMAPA_[Hex]

DRX – difração de raio X

z – potencial zeta

MET – microscopia eletrônica de transmissão

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

I_c – índice de cristalinidade

RA – razão de aspecto

w – tamanho médio dos cristais

D – diâmetro

L – comprimento

TGA – análise termogravimétrica

TG – termogravimetria

DTG – termogravimetria derivada

T_{onset} – temperatura inicial de perda de massa

T_{endset} – temperatura no final da degradação

T_{máx} – temperatura máxima de degradação

Δ – evento térmico

e – espessura

PVA – permeabilidade ao vapor d'água

σ – resistência a tração

E – módulo de Young

ε – alongamento na ruptura

IPC – código de classificação internacional de patentes

CPC – classificação cooperativa de patentes

P&D – pesquisa e desenvolvimento

EPO – escritório europeu de patentes

FAO – organização para alimentação e agricultura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
 CAPÍTULO I: Revisão de Literatura	
1 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS	17
2 AMIDO	18
2.1 Amido de Mandioca	20
2.2 Filmes de amido	21
3 QUITOSANA	23
3.1 Filmes de quitosana	25
4 CELULOSE	25
4.1 Nanopartículas de celulose e nanoreforço em filmes	28
5 LÍQUIDO IÔNICO	32
5.1 Dissolução da celulose em líquido iônico para produção de nanopartículas	35
REFERÊNCIAS	39
 CAPÍTULO II: Estudo prospectivo para dissolução de celulose com líquidos iônicos	
RESUMO	48
ABSTRACT	49
1 INTRODUÇÃO	50
2 METODOLOGIA	51
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4 CONCLUSÃO	66
REFERÊNCIAS	67
 CAPÍTULO III: Nanopartículas de celulose obtidas com líquido iônico: incorporação e caracterização de bionanocompósitos de diferentes matrizes biopoliméricas	
RESUMO	71
ABSTRACT	72
1 INTRODUÇÃO	--
2 MATERIAL E MÉTODOS	74
2.1 Material	74
2.2 Obtenção das Nanopartículas de Celulose	75

2.3 Caracterização das Nanopartículas de Celulose	75
2.3.1 Rendimento	75
2.3.2 Determinação do Potencial Zeta	76
2.3.3 Análise por Difração de Raio-X (DRX).....	76
2.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	77
2.3.5 Análise Termogravimétrica (TG).....	77
2.3.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	77
2.4 Elaboração dos Filmes Bionanocompósitos	77
2.5 Caracterização dos Filmes Bionanocompósitos	78
2.5.1 Espessura.....	78
2.5.1 Umidade	78
2.5.2 Propriedades Ópticas.....	79
2.5.2.1 Transmissão e Opacidade.....	79
2.5.3 Permeabilidade ao Vapor d`água (PVA).....	79
2.5.4 Análise Mecânica	80
2.6 Análise Estatística	80
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
3.1 Caracterização das nanopartículas de celulose	80
3.1.1 Rendimento, Potencial Zeta, Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	80
3.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	84
3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	86
3.2 Caracterização dos Filmes Bionanocompósitos	87
3.2.1 Propriedades ópticas.....	87
3.2.2 Umidade	89
3.2.3 Espessura e Permeabilidade ao vapor d`água (PVA).....	89
3.2.4 Análise Mecânica	91
3.2.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	93
4 CONCLUSÃO	96
REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

As embalagens de alimentos são de grande importância na preservação de produtos frescos ou processados, pois apresentam funções básicas como conter, preservar a qualidade e proteger de fatores físicos, microbiológicos e ambientais (PRIYADARSHI; RHIM, 2020; KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020).

Os materiais mais utilizados para a produção de embalagens são os polímeros sintéticos derivados de petróleo. Entretanto, o uso desses materiais acarreta problemas ambientais devido principalmente a não biodegradabilidade. O uso de biopolímeros naturais em substituição aos polímeros sintéticos é uma alternativa, pois esses podem ser biocompatíveis, biodegradáveis, de baixo custo e oriundos de fontes renováveis (RHIM; PARK; HA, 2013). Dentre os principais biopolímeros naturais estão os polissacarídeos como o amido, quitosana, celulose e algumas proteínas (ROY *et al.*, 2019).

O amido é um polímero natural, constituído de amilose e amilopectina, biodegradável, biocompatível, abundante e de baixo custo. Além dessas características, o amido tem propriedades termoplásticas que o classifica com boas propriedades para formação de filmes (THAKUR *et al.*, 2019). Todavia, o uso do amido como biopolímero para a elaboração de embalagens inclui algumas limitações, como a sensibilidade a umidade e baixas propriedades mecânicas (GOUDARZI; GHAHFARROKHI, 2018). Outro polímero natural que possui a propriedade de formação de filmes é a quitosana, que é considerado o segundo biopolímero mais abundante na natureza, ficando atrás apenas da celulose. A quitosana é obtida da desacetilação da quitina (principal constituinte dos crustáceos) e, também possui propriedades como biocompatibilidade, biodegradável, não toxicidade, atividade antibacteriana e antifúngica (MA; GARRIDO-MAESTU; JEONG, 2017). Assim como os filmes de amido, os de quitosana também apresentam limitações como, alta permeabilidade ao vapor de água e baixas propriedades mecânicas dependendo do método de produção.

A fim de diminuir as limitações dos filmes elaborados a partir desses biopolímeros, nanopartículas de celulose vêm sendo utilizadas como nanoreforço nessas matrizes para melhorar as propriedades de barreira, mecânica e térmica (RHIM; PARK; HA, 2013; HPS *et al.*, 2016). A exemplo, nanopartículas de celulose podem ser obtidas da celulose (principal constituinte das fibras vegetais) por hidrólise. Nesse processo ocorre a remoção das regiões amorfas, formando uma estrutura linear, ordenada e cristalina (ABUSHAMMALA; KROSSING; LABORIE, 2015). Autores como Silva; Pereira e Druzian (2012); Santana *et al.* (2016); Bagde e Nandanathangam (2019); Sogut e Seydin (2018) e Taheri *et al.* (2020),

investigaram a incorporação de nanopartículas de celulose em filmes a base de amido e de quitosana. No entanto, a produção de nanopartículas de celulose ocorre principalmente por hidrólise ácida, método que acarreta limitações devido à alta toxicidade, corrosividade e impacto ao meio ambiente (GONÇALVES *et al.*, 2018). Assim, os líquidos iônicos vêm ganhando espaço como método alternativo para obtenção de nanopartículas.

Os líquidos iônicos (LI) são sais fundidos, não inflamáveis, de baixa pressão de vapor, alta estabilidade química e térmica (ARVELA *et al.*, 2010; SAMSUDIN *et al.*, 2020). São classificados como solventes de fontes renováveis e, possuem capacidade de dissolver uma ampla variedade de polissacarídeos, principalmente a celulose (XU *et al.*, 2018).

A produção de nanopartículas de celulose utilizando o líquido iônico como solvente, foi investigado por autores como, Man *et al.* (2011); Abushammala; Krossing e Laborie, (2015); Gonçalves *et al.* (2018); Xu *et al.* (2018) e Samsudin *et al.* (2020). Os autores observaram que os LIs foram capazes de dissolver as regiões amorfas da celulose, mantendo as regiões cristalinas intactas e produziram nanopartículas com boas propriedades. No entanto, a aplicação de nanopartículas de celulose obtidas com LI para incorporação em filmes de amido e quitosana ainda é pouco investigado. Diante do exposto, este estudo buscou a produção e caracterização de nanopartículas de celulose a partir da celulose microcristalina e líquido iônico (Hexanoato de 3-dimetilamino-1-propilamônio – DMAPA_[Hex]), e sua incorporação em filmes de amido de mandioca e quitosana, bem como, avaliação das propriedades físico-químicas, ópticas, de barreira, mecânica e térmica dos bionanocompósitos obtidos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir e caracterizar nanopartículas de celulose, utilizando celulose microcristalina e líquido iônico (Hexanoato de 3-dimetilamino-1-propilamônio – DMAPA_[Hex]), e incorporá-las em filmes bionanocompósitos a base de amido de mandioca e quitosana.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir nanopartículas de celulose utilizando o líquido iônico (Hexanoato de 3-dimetilamino-1-propilamônio – DMAPA_[Hex]);
- Caracterizar as nanopartículas de celulose (NPC-DM) obtidas quanto ao rendimento, potencial Zeta, difração de raio X, microscopia eletrônica de transmissão, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;
- Elaborar e caracterizar bionanocompósitos de amido de mandioca incorporados com diferentes concentrações de NPC-DM;
- Elaborar e caracterizar bionanocompósitos de quitosana com diferentes concentrações de NPC-DM;
- Avaliar o efeito da incorporação de diferentes concentrações de NPC-DM nas propriedades físico-químicas, ópticas, de barreira (permeabilidade ao vapor de água e umidade), mecânicas (resistência à tração – tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo de Young) e térmicas (análise termogravimétrica) de filmes bionanocompósitos de amido de mandioca e quitosana.

CAPÍTULO I

REVISÃO DE LITERATURA

1 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

As embalagens de alimentos possuem função de separar o alimento do ambiente ao redor, evitando exposição ao oxigênio e umidade, a fim de evitar crescimentos de microrganismos e deterioração oxidativa. As embalagens possuem função de aumentar a vida de prateleira de um determinado produto, proporcionar conveniência, comunicação e marketing (KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020). O acondicionamento adequado de produtos alimentícios é um fator fundamental em suas fases de conservação e comercialização (DUTTA *et al.*, 2009). Assim, a embalagem não é apenas crucial, mas na verdade preponderante para a preservação da qualidade dos alimentos (GÓMEZ-GUILLÉN *et al.*, 2009).

As embalagens que dominam o setor de alimentos são provenientes de polímeros sintéticos derivados de petróleo. Essas são amplamente utilizadas em todo o mundo devido, principalmente, à alta resistência mecânica, eficiência e custo-benefício (KANATT *et al.*, 2012). No entanto, a utilização desses polímeros ocasiona sérios problemas ambientais em função do descarte irregular (JIANG *et al.*, 2012; GOUDARZI; GHAFARROKHI, 2018; KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020). Filmes biodegradáveis elaborados a partir de biopolímeros obtidos de fontes renováveis, podem ser uma alternativa para o uso dos polímeros sintéticos derivados de petróleo (GÓMEZ-GUILLÉN *et al.*, 2009).

Os materiais de embalagens biodegradáveis são obtidos a partir de produtos de recurso renováveis e biológicos, chamados de biopolímeros (RHIM; PARK; HA, 2013). Possuem capacidade de degradação em apenas algumas semanas, enquanto a degradação dos polímeros sintéticos convencionais pode levar anos, dependendo do tipo e origem (KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020). Em adição, os biopolímeros utilizados como materiais para embalagens são excelentes veículos para a incorporação de uma variedade de aditivos como, antioxidantes, antimicrobianos, antifúngicos, corantes e outras substâncias (RHIM; PARK; HA, 2013; SONI *et al.*, 2018).

Os biopolímeros podem ser divididos em diferentes categorias como os biopolímeros naturais, polímeros sintéticos biodegradáveis e biopolímeros produzidos por fermentação de microrganismos (RHIM; PARK; HA, 2013). Os biopolímeros naturais incluem polissacarídeos como celulose, amido, quitosana, ágar, carragena e proteínas (WHANG *et al.*, 2010; SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012; ROY *et al.*, 2019; KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020), que podem ser obtidas de plantas, animais e resíduos agroindustriais (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2019). O processamento de frutas e vegetais deixa uma quantidade substancial de resíduos na forma de cascas, sementes e polpa, e esses subprodutos são fontes ricas de

nutrientes, compostos ativos e principalmente biopolímeros (ANDRADE; FERREIRA; GONÇALVES, 2016).

As embalagens plásticas elaboradas a partir de polímeros naturais na forma de filmes flexíveis, são alternativas ambientalmente amigáveis com custo acessível. Estes filmes devem atender a certas características, como: barreira a luz, a oxigênio e ao vapor de água e, serem resistentes à ruptura quando submetidos à tração, rasgamento, impacto e abrasão, para que possam proteger o produto embalado e facilitar sua manipulação. Também devem ser flexíveis para que possam se adaptar às possíveis deformações sem sofrer ruptura (ALVES *et al.*, 2008; PAGNO, 2016). No entanto, a utilização biopolímeros para produção de filme, apresenta limitações, como, baixas propriedades mecânicas e de barreiras (RHIM; PARK; HA, 2013). Com intuito de reduzir e/ou sanar essas limitações, surge como alternativa a combinação de diferentes polímeros ou a produção de biocompósito (materiais compósitos formado por uma matriz e um reforço de fibras naturais), considerados eficaz para obtenção de um material com propriedades aprimoradas (KANATT *et al.*, 2012).

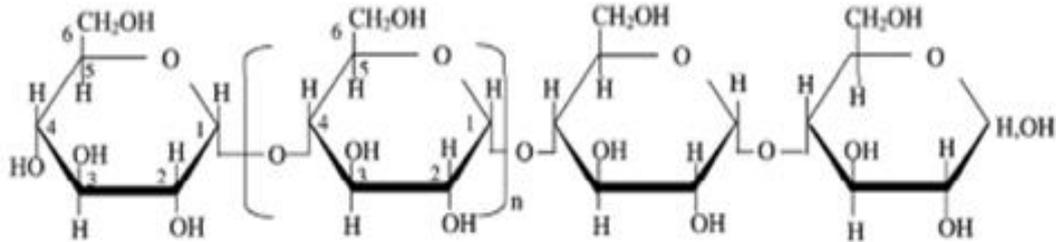
2 AMIDO

O amido é um polímero natural, abundante, de baixo custo, biodegradável e renovável (XING *et al.*, 2019). Os amidos consistem em dois polímeros macromoleculares (amilose e amilopectina), que juntos correspondem a 98-99% da massa seca do amido, sendo suas proporções dependentes da origem botânica (THAKUR *et al.*, 2019). No grânulo de amido, a amilose corresponde à 20-25% e a amilopectina em 75-80% (MAHMOOD *et al.*, 2017; THAKUR *et al.*, 2019). A amilose consiste em um polímero linear, com unidades de glicose conectadas com ligações α -1,4 glicosídica (Figura 1) e, a amilopectina consiste em uma cadeia ramificada de ligações α -1,6 glicosídica (Figura 2) mais longas (GOUDARZI; GHAFARROKHI, 2018; XING *et al.*, 2019). A amilopectina é considerada a principal responsável pela estrutura dos grânulos de amido, contribuindo predominantemente para a organização cristalina periférica dos grânulos (TAPPIBAN *et al.*, 2019).

A amilose e a amilopectina juntas formam cadeias altamente ordenadas e compactamente embaladas nos grânulos de amido, resultando em uma estrutura semicristalina e insolúvel em água (TAPPIBAN *et al.*, 2019). As cadeias externas da amilose e amilopectina, formam duplas hélices, que podem se associar para formar domínios cristalinos, devido as moléculas de amilopectina. Em pequenas concentrações a amilose não afeta a cristalinidade do

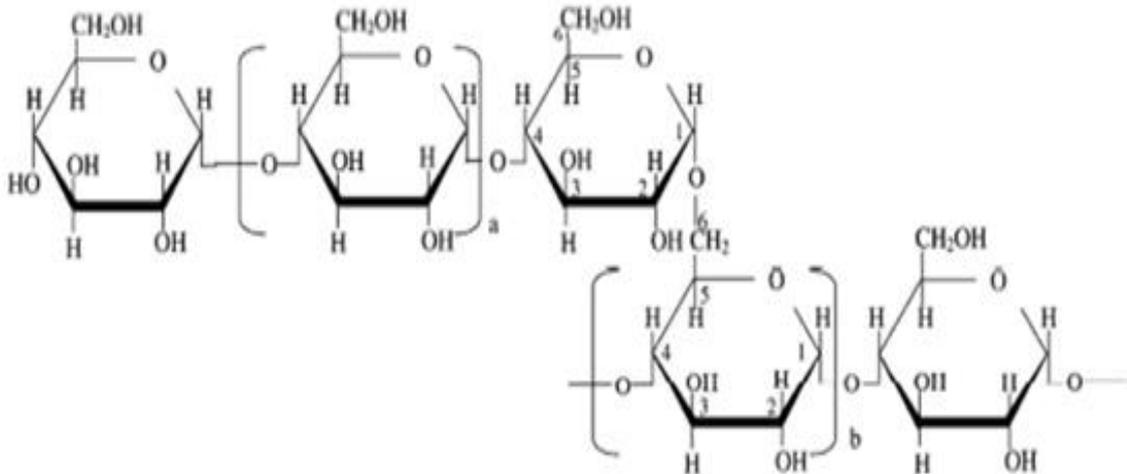
amido, embora altos teores contribuem significativamente com a cristalinidade (AMAGLIANI *et al.*, 2016).

Figura 1 - Estrutura química da Amilose.



Fonte: Amagliani *et al.* (2016).

Figura 2 - Estrutura química da Amilopectina.



Fonte: Amagliani *et al.* (2016).

O amido é de natureza hidrofílica, com solubilidade limitada em água fria, devido as ligações de hidrogênio manterem as cadeias unidas na estrutura, no entanto, quando a água é aquecida (55-70 °C), ocorre a gelatinização. Nesse processo, a estrutura da amilopectina é rompida com o inchamento dos grânulos e, a amilose lixivia e aumenta a viscosidade, gerando a formação do gel de amido. O processo químico responsável pela solubilidade em água e formação do gel durante o aquecimento é a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos hidroxilas das moléculas separadas de amilose e amilopectina. Com a redução da temperatura, a estrutura da amilose se reorganiza e melhora a viscosidade do

gel. No processo de retrogradação, a amilose cristaliza rapidamente, enquanto a amilopectina leva mais tempo devido o arranjo da sua estrutura ramificada (FENNEMA *et al.*, 2010; MAHMOOD *et al.*, 2017; OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2019).

O amido é um polissacarídeo de fonte, principalmente de cereais (milho, trigo, arroz, etc) e raízes tuberculosas (batata, mandioca, etc.) (CASTILLO *et al.*, 2019; OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2019). Os amidos de diferentes fontes têm diferentes estruturas granulares que afetam suas propriedades físicas e químicas, assim como, as proporções de amilose e amilopectina (THAKUR *et al.*, 2019), demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1. Teor de amilose e amilopectina em amido de fonte vegetal.

	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Mandioca	16,7-20	80
Batata	22-25	75
Arroz	15-18,5	79
Trigo	20-25	80
Milho	24-27	70

Fonte: Adaptado de Thakur *et al.* (2019).

2.1 Amido de Mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é um lenhoso arbusto com raízes tuberosas da família *Euphorbiaceae*. É uma planta nativa da América do Sul e amplamente cultivada em regiões tropicais e subtropicais (ZHU *et al.*, 2015; SANCHEZ *et al.*, 2017). Sua origem se deu provavelmente no Brasil, sendo o produto disseminado por outros continentes, por portugueses e espanhóis, no período colonial. O Brasil liderou a produção da raiz até 1991, quando foi ultrapassado pela Nigéria (CONAB, 2017). A Nigéria segue como o maior produtor mundial com 59,5 milhões de toneladas, seguido pela Tailândia (31,7 milhões de toneladas) e República do Congo (30,0 milhões de toneladas). O Brasil é o 4º maior produtor com 17,6 milhões de toneladas (FAO, 2020).

De acordo com os dados da Secretaria de Comércio Exterior (Secex), o Brasil exportou 6,5 mil toneladas de amido de mandioca em 2019, uma alta de 42,5% ao ano anterior. E a importação foi apenas 1,2 mil toneladas (ABAM, 2020). Na Tabela 2 está demonstrada a produção de mandioca por regiões no Brasil nos anos de 2018 e 2019.

Tabela 2 – Produção e produtividade de mandioca nos anos de 2018 e 2019 por Regiões no Brasil.

Regiões	Área (1000 ha)	Produção (1000 ton)	Produtividade (Kg/ha)	Participação %
Norte	495	6.675	13.485	34,5
Nordeste	454	4.557	10.038	23,6
Sul	213	4.786	22.470	24,8
Sudeste	112	2.018	18.018	10,5
Centro Oeste	68	1.265	18.603	6,6
Brasil	1.342	19.301	14.382	100

Fonte: IBGE, SEAB/DERAL 2019.

A mandioca é um dos alimentos mais consumidos do mundo e cultivada por pequenos agricultores. Segundo a FAO (2013), a mandioca pode ser produzida em áreas com solos pobres e chuvas imprevisíveis, devido, o seu uso eficiente da água, nutrientes do solo, tolerância a seca e ataques de pragas. Sua raiz é rica em amido, que é a parte mais utilizada em diferentes setores produtivos.

Em geral, a raiz da mandioca é branca, mas pode ter coloração avermelhada ou amarelada, dependendo da variedade. Em algumas regiões, as folhas também são utilizadas para alimentação humana ou animal. Pela facilidade de plantio, grande resistência a condições climáticas adversas e baixo custo de reprodução das plantas, a mandioca faz parte da dieta regular em muitos locais no mundo, principalmente em países tropicais com grande parcela de populações de baixa renda, o que caracteriza essa raiz como cultura e a coloca como importante fonte de carboidratos, além de conter vitamina C, niacina e outros nutrientes (SEBRAE, 2012).

O conteúdo de amido nas raízes de mandioca corresponde a 20-30%, variando de região, clima, solo e cultivo, enquanto o conteúdo de água é em torno de 60% (SANCHEZ *et al.*, 2017). Em matéria seca, o amido corresponde a 80% da composição da mandioca (TEIXEIRA *et al.*, 2012). O amido de mandioca é utilizado em uma ampla gama de indústrias, desde a fabricação de alimentos e produtos farmacêuticos até a produção de madeira compensada, papel e bioetanol (FAO, 2013).

2.2 Filmes de amido

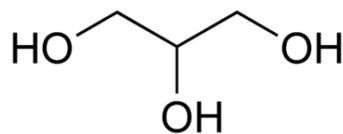
O uso do amido se tornou promissor para a substituição de polímeros sintéticos no desenvolvimento de filmes biodegradáveis devido ao baixo custo, disponibilidade mundial, alta

pureza e não toxicidade. Os filmes de amido são insípidos, inodoros e incolores, além disso, são flexíveis e possuem superfícies homogêneas e lisas (RODRIGUEZ *et al.*, 2020).

Segundo Thakur *et al.* (2019), os filmes são produzidos com o aquecimento dos grânulos de amido em excesso de água (agente desestruturante), resultando em inchaço do grânulo e lixiviação de compostos solúveis (principalmente a amilose) e, em seguida a ruptura total dos grânulos principalmente com a aplicação de força de cisalhamento. Assim, resulta em uma goma viscosa, constituída de uma fase contínua de amilose solubilizada e/ou moléculas de amilopectina e uma fase descontínua de grânulos residuais que sobram após a cocção (camada externa insolúvel) (FENNEMA *et al.*, 2010). Durante o processo de secagem, as suspensões gelatinizadas, recuperam a estrutura cristalina do amido (recristalização) que deve ser evitado pois, torna o filme quebradiço. Para minimizar esse processo, agentes plastificantes são utilizados para manter a integridade do filme (THAKUR *et al.*, 2019).

Um dos plastificantes mais utilizados para produção de filmes de amido são aqueles a base de polióis como o glicerol (Figura 3). Os plastificantes possuem muitos grupos hidroxilas e, seu objetivo principal é a redução das ligações intermoleculares de hidrogênio entre as cadeias poliméricas (JIANG *et al.*, 2012; CASTILLO *et al.*, 2019). Os plastificantes interagem com as unidades de glicose no amido por meio de ligações de hidrogênio, interrompendo assim, as fortes interações das cadeias inter e intramoleculares formadas durante a elaboração do filme (THAKUR *et al.*, 2019).

Figura 3 – Estrutura química do glicerol.



Fonte: Varma e Len (2019).

Em filmes de amido, o caráter geralmente hidrofílico do plastificante aumenta a quantidade de água absorvida, que também exerce um efeito plastificante (JIANG *et al.*, 2012; CASTILLO *et al.*, 2019). Além disso, à medida que o conteúdo de plastificante aumenta a temperatura de transição vítrea diminui devido à resistência enfraquecida de interações macromoleculares e maior entropia interna (THAKUR *et al.*, 2019).

As proporções de amilose e amilopectina também influenciam nas propriedades dos filmes de amido. Onde, filmes com maiores quantidades de amilose, possuem melhores características de formação, incluindo resistência mecânica e propriedades de barreira à gases

(THAKUR *et al.*, 2019). No entanto, uma das desvantagens do uso de amido como biopolímero no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis é a fragilidade, alta sensibilidade a umidade e baixa propriedade mecânica (GOUDARZI *et al.*, 2018).

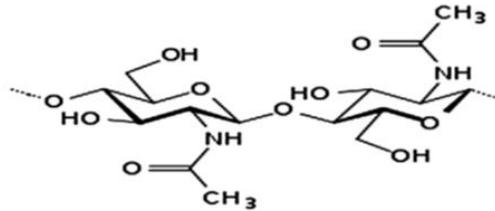
3 QUITOSANA

A quitosana é um biopolímero natural do tipo polissacarídeo, derivado do processo de desacetilação da quitina (ALJAWISH *et al.*, 2015; SAKWANICHOL; SUNGTHONGJEEN; PUTTIPIPATKHACHORN, 2019). A quitina é o segundo polímero natural mais abundante da natureza depois da celulose (MAJTAN *et al.*, 2007; BORJA-URZOLA *et al.*, 2020), é encontrada como componente principal em artrópodes (insetos, crustáceos, aracnídeos e miriápodes), nematóides, algas e fungos. Sua principal fonte industrial é o produto residual do exoesqueletos de crustáceos obtidos após o processamento industrial de frutos do mar, como cascas de camarão e caranguejo (PATRULEA *et al.*, 2015; HPS *et al.*, 2016; BORJA-URZOLA *et al.*, 2020).

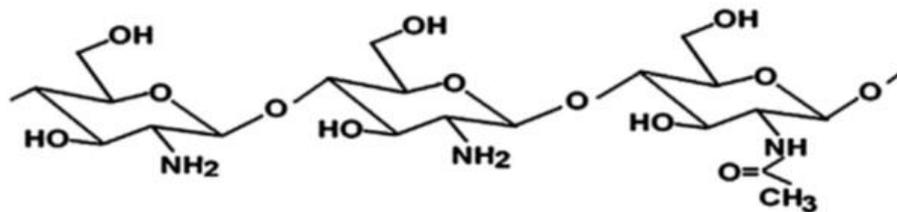
A quitosana foi descoberta em cogumelos em 1811 pelo químico francês Henri Braconnot e nomeado em 1859 por C. Roget (PATRULEA *et al.*, 2015). Tendo como maiores produtores o Japão, seguido do Estados Unidos, China, Índia, Tailândia, Canadá e Europa (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

A Quitosana é um polissacarídeo linear de unidades de N-acetil D-glucosamina (unidades acetiladas) e D-glucosamina (unidades desacetiladas) ligadas por uma ligação β -1,4-glucosídica. É obtida comercialmente pela desacetilação parcial da quitina levando a formação do copolímero N-acetil-glucosamina e D-glucosamina, sendo a porcentagem de unidades de glucosamina no polímero, conhecida como o seu grau de desacetilação (SAKWANICHOL; SUNGTHONGJEEN; PUTTIPIPATKHACHORN, 2019; KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020).

O processo de desacetilação da quitina (Figura 4) para a conversão em quitosana (Figura 5), envolve a remoção dos grupos acetil (COCH_3) da estrutura da quitina (RINAUDO, 2006). A desacetilação é realizada em condições alcalinas ou por hidrólise enzimática. A alcalina envolve o uso de soluções concentradas de hidróxido de sódio (NaOH) em altas temperaturas e por um longo período de tempo. Já os métodos enzimáticos são realizados em condições relativamente suaves (ELGADIR *et al.*, 2015; AMER; IBRAHIM, 2019).

Figura 4 - Estrutura da quitina.

Fonte: Elgadir *et al.* (2015).

Figura 5 - Estrutura da quitosana.

Fonte: Elgadir *et al.* (2015).

A quitosana disponível comercialmente é obtida principalmente pela N-desacetilação alcalina. Esse processo envolve a etapa de extração da quitina e remoção do carbonato de cálcio (CaCO_3) das cascas dos crustáceos utilizando ácido clorídrico diluído e desproteínação. Em uma etapa posterior, 40-50% de NaOH aquoso a 110 - 115 °C é usado na desacetilação por várias horas na ausência de oxigênio. Quando o grau de desacetilação excede 50%, a quitosana é obtida (ELGADIR *et al.*, 2015).

A quitina não é solúvel em solventes usuais enquanto a quitosana é solúvel em soluções aquosas ácidas (ácido acético a 1% ou 0,1 M) e se comporta como um eletrólito catiônico (MAJTAN *et al.*, 2007). Segundo Rinaudo (2006) a quantidade de ácido necessária para dissolver a quitosana, depende da quantidade de quitosana a ser dissolvida, onde a concentração de prótons necessária é pelo menos igual a concentração de NH_2 (KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020).

Segundo Ma; Garrido-Maestu e Jeong (2017), a quitosana se assemelha estruturalmente a celulose em termos de composição química. Ambas são feitas por monossacarídeos lineares β (1,4), sendo glucosamina e N-acetil-D-glicosamina, porém em proporções diferentes e, tendo grupos amino na posição C-2 no lugar dos grupos hidroxilas (ELSABEE; ABDU, 2013; SAKWANICHOL; SUNGTHONGJEEN; PUTTIPIPATKHACHORN, 2019). O uso da quitosana é considerado promissor por ser ambientalmente amigável, não tóxica, comestível,

biodegradável e biocompatível (KANNAT *et al.*, 2012; MA; GARRIDO-MAESTU; JEONG, 2017). Além de ser produzida a partir de resíduos biológicos descartados pelas indústrias de pescados e possuir um amplo espectro de aplicações (farmácia, medicina, agricultura, indústrias alimentícias, alimentos, cosméticos, têxteis, tratamento de águas residuais, entre outros) (ALJAWISH *et al.*, 2015).

3.1 Filmes de quitosana

Entre os polissacarídeos, a quitosana tem sido extensivamente estudada devido à sua excelente capacidade de formação de filmes, propriedades antibacterianas, físicas e mecânicas, biocompatibilidade e biodegradabilidade (SHANKAR; RHIM, 2018). Os filmes de quitosana apresentam aceitáveis propriedades mecânicas, químicas e biológicas (KAYA *et al.*, 2018), com afeitos fungicida e bactericida (MA; GARRIDO-MAESTU; JEONG, 2017).

A preparação de filmes a base de quitosana consiste em um processo de dissolução e evaporação, sendo considerado um método relativamente econômico e simples (KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020). A formação do filme acontece devido a preservação dos emaranhados de cadeias e interações intermoleculares formadas durante o processo de secagem (MUXIKA *et al.*, 2017). No entanto, essa formação resulta em filmes quebradiços que podem ser melhorados com a adição de agentes plastificantes (KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020). Dentre os plastificantes mais utilizados para aplicação em filmes de quitosana, estão os polióis (glicerol e sorbitol), açúcares (glicose e sacarose) ou lipídios (MUXIKA *et al.*, 2017).

Os filmes de quitosana possuem seletividade para permeabilidade de gases (CO_2 e O_2) e boas propriedades mecânicas. No entanto, são altamente permeáveis ao vapor de água o que limita o uso, tornando-se uma desvantagem (ELSABEE; ABDU, 2013). Entretanto, a incorporação de nanoreforço na matriz de quitosana é considerada eficaz para melhorar as propriedades de barreira, mecânica, estabilidade térmica e baixa transparência que é associado ao biopolímero (KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020).

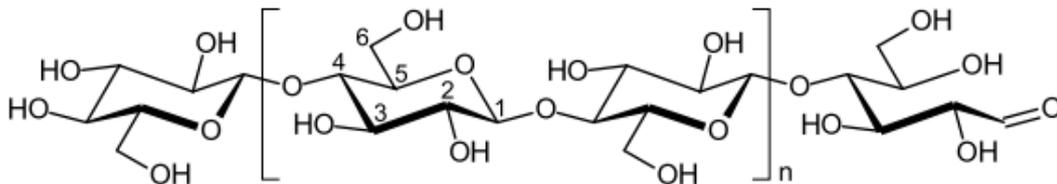
4 CELULOSE

O biopolímero de celulose é o mais abundante e renovável fornecido pela natureza (LIMA; BORSALI, 2004; LU; HSIEH, 2010). Além disso, a celulose é um polissacarídeo de fonte valiosa de matéria prima que oferece uma série de vantagens na produção e no custo, com propriedades físicas e químicas desejáveis (SWATLOSKI *et al.*, 2002).

O Brasil foi considerado em 2017 o maior exportador de celulose do mundo, seguido por China, Estados Unidos, Japão e Europa. Considerando todos os produtos brasileiros de base florestal, as vendas para China e Europa representaram 55% do valor total exportado, e em um total de 7,83 milhões de hectares de árvores plantadas no Brasil, 36% pertence às empresas do segmento de celulose e papel. Em 2018, o país se consolidou como o segundo maior produtor de celulose, perdendo apenas para os Estados Unidos (IBÁ, 2019).

A celulose é um biopolímero de cadeia linear composto por monômeros de glicose (Figura 6) ligados por ligações glicosídicas β -1,4. Consiste em seis grupos hidroxilas dentro da repetição da estrutura de β -D- glucopirranose, dando à celulose um alto grau de funcionalidade, podendo produzir várias estruturas e compostos (KARIMIAN *et al.*, 2019; OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2019). A celulose é a principal substância obtida das fibras vegetais, que podem ser de diferentes formas, dimensões e fontes, como: madeira (madeira dura e macia), fibras de sementes (algodão, coco etc.), fibras (linho, cânhamo, juta, rami etc.), gramíneas (bagaço, bambu etc.), animais marinhos, algas, fungos, invertebrados e bactérias (KLEMM *et al.*, 2005).

Figura 6 - Estrutura da celulose.



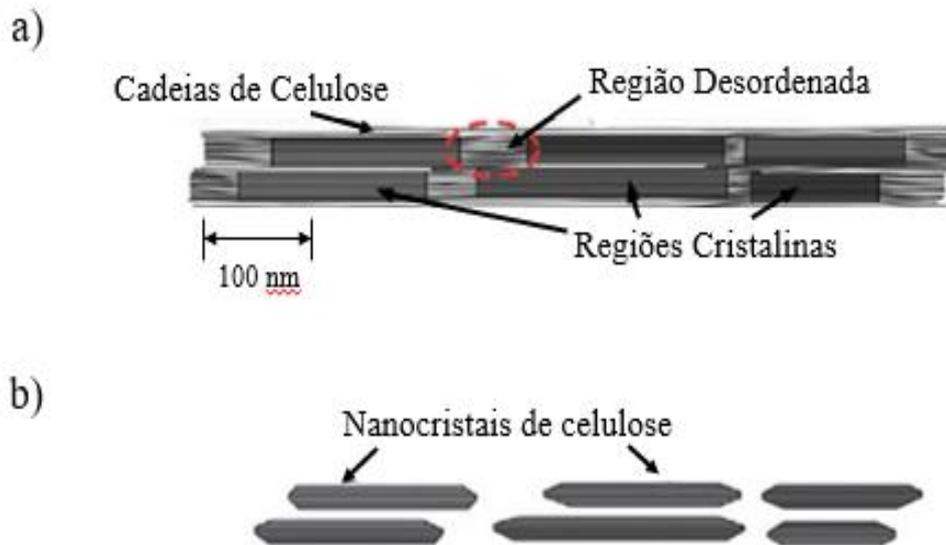
Fonte: Nechyporchuk *et al.* (2016).

A celulose é o componente esquelético em todas as plantas, e organizada em uma estrutura hierárquica celular. Em combinação com as substâncias acompanhantes hemiceluloses, lignina e pectina, eleva às propriedades de materiais compostos nativos, como madeira, algodão, linho e cânhamo (KLEMM *et al.*, 2005). É uma fonte versátil de diferentes produtos obtidos por modificação química, conforme atestado pela variedade de derivados comerciais que são encontrados e pela sua biocompatibilidade (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016; KARIMIAN *et al.*, 2019).

As principais aplicações da celulose são na produção de papel, têxteis, uso na medicina, produção de filmes e enchimentos. O grupo funcional hidroxila na celulose pode ser parcial ou

totalmente esterificado para produzir derivados com propriedades desejáveis para diferentes aplicações (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2019). A celulose é um material estruturado e organizado naturalmente como microfibras ligadas entre si para formar fibras de celulose. Fibras de celulose e microfibras não apresentam uma superfície regular. Isto significa que, além dos domínios cristalinos, a celulose também ocorre em um estado não cristalino (amorfo) (Figura 7). As regiões cristalinas possuem estrutura altamente ordenada que promove a alta rigidez e resistência a celulose. As regiões amorfas, apresentam estruturas desordenadas e contribui para a flexibilidade do material. Além disso, as regiões amorfas são suscetíveis ao ataque ácido e, sob condições controladas, elas podem ser removidas deixando as regiões cristalinas intactas (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

Figura 7 - a) Regiões amorfas e cristalinas da microfibrila da celulose, e b) Nanocristais de celulose após a dissolução das regiões desordenadas da celulose



Fonte: Adaptado de Moon *et al.* (2011).

Além de ser um dos polímeros naturais mais abundantes, a celulose também é usada no processamento de termoplásticos (MULLER; ZOLLFRANK, 2020), diferindo dos polímeros sintéticos em virtude de sua poli funcionalidade distinta, sua alta rigidez da cadeia e sua sensibilidade em relação à hidrólise e oxidação, que determinam sua química e manipulação (KLEMM *et al.*, 2005).

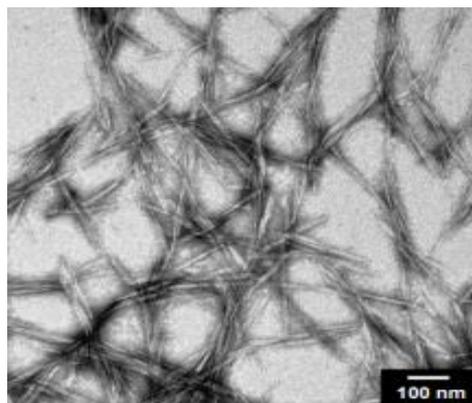
4.1 Nanopartículas de celulose e nanoreforço em filmes

Segundo Panchal; Ogunsona e Mekonnen (2018) o crescente interesse na utilização de nanopartículas de celulose em aplicações em materiais, se dá devido ao avanço na produção de nanocelulose em larga escala, bem como os benefícios em compósitos poliméricos tradicionais.

Nanocelulose é a fibra vegetal que pode ser extraída da celulose, considerada uma nanofibra biodegradável, que normalmente apresenta menos que 100 nm de diâmetro e grupos hidroxilas que favorecem suas propriedades de superfície (PHANTHONG *et al.*, 2018). A nanocelulose é o nome que refere a diferentes nanopartículas de celulose, que podem ser categorizadas por três tipos principais: nanocristais de celulose, nanofibras de celulose e nanocelulose bacteriana. Embora todos sejam similares em composição química, o que as diferem é a morfologia, tamanho da partícula, cristalinidade e métodos de extração (PHANTHONG *et al.*, 2018; PANCHAL; OGUNSONA; MEKONNEN, 2018).

Nanocristais de celulose ou nanowhiskers de celulose (Figura 8) possuem estrutura em forma de hastes curtas ou forma de whiskers (bigodes) com 2-20 nm de diâmetro e 100-500 nm de comprimento. Possuem alta cristalinidade (54 a 88%) e normalmente são extraídas por meio de processos químicos como a hidrólise ácida. As partes amorfas são hidrolisadas e removidas por ácido, enquanto as partes cristalinas são mantidas (PHANTHONG *et al.*, 2018; PANCHAL; OGUNSONA; MEKONNEN, 2018).

Figura 8- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de nanocristais de celulose.

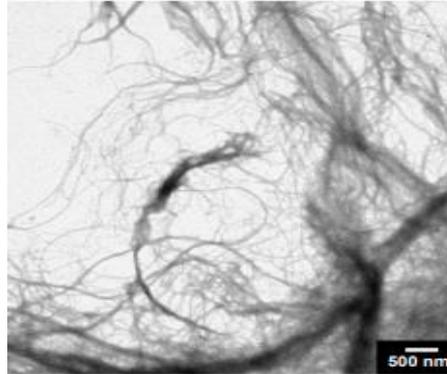


Fonte: Taipina (2012).

Nanofibras de celulose (celulose nanofibrilada ou microfibrila de celulose) (Figura 9) é a fibra longa com 1-100 nm de diâmetro e 500-2000 nm de comprimento, flexível e emaranhada que podem ser extraídas das fibras de celulose por métodos mecânicos ou químicos-mecânicos. Possuem 100% da composição química da celulose (regiões amorfas e cristalinas) e comparada

aos nanocristais, possuem maior razão de aspecto (parâmetro importante pois, determina o uso como reforço mecânico) (PHANTHONG *et al.*, 2018).

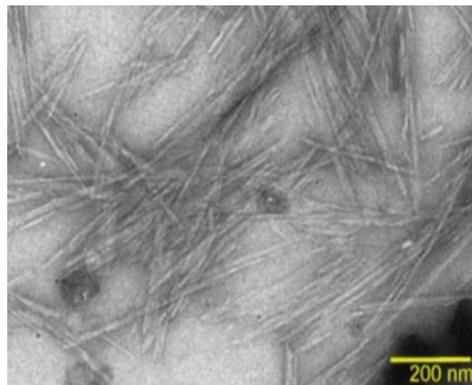
Figura 9 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de nanofibras de celulose.



Fonte: Taipina (2012).

Nanocelulose bacteriana (Figura 10) é produzida a partir de bactérias. O processo é realizado puro sem outros componentes da biomassa lignocelulósica (sem a presença de lignina, hemicelulose, pectina e outros). Possui as mesmas composições químicas que as outras classificações, mas na forma de fitas torcidas com 20-100 nm de diâmetro e comprimento em micrômetros (PHANTHONG *et al.*, 2018).

Figura 10 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de nanocelulose bacteriana.



Fonte: Lima *et al.* (2015).

As nanopartículas de celulose são utilizadas para várias aplicações devido à sua baixa densidade, baixo custo, abundância, renovabilidade, alta resistência a tração, grande área superficial, flexibilidade, alta relação de aspecto, propriedades de barreira, mecânica, térmica, óptica e baixa expansão (ABDUL *et al.*, 2016; KARIMIAN *et al.*, 2019). Sendo assim,

nanoreforço a base de celulose é uma ótima alternativa para aplicação em biomateriais como a produção de bionanocompósitos.

Os bionanocompósitos são constituídos por um biopolímero (matriz), reforçado com nanopartículas que possuem propriedades melhoradas, devido alta razão de aspecto e alta área superficial. Possuem propriedades diferenciais, como alta resistência mecânica e altas propriedades térmicas com leveza e transparência (RHIM *et al.*, 2013).

Até o momento, as nanopartículas de celulose têm sido usadas como carga em matriz de polímeros devido às suas excelentes propriedades, que mesmo aplicadas em baixas concentrações, possuem capacidade como agente de reforço (PHANTHONG *et al.*, 2018).

A incorporação de nanopartículas de celulose na matriz de amido e quitosana, pode melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes obtidos dessas matrizes poliméricas (HPS *et al.*, 2016; PHANTHONG *et al.*, 2018). Além de serem menos hidrofílicas, as nanopartículas de celulose são altamente cristalinas e interagem fortemente entre si. A incorporação nas matrizes poliméricas, aumenta a tortuosidade do meio e cria barreiras físicas que dificultam a permeabilidade ao vapor d'água (SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012). A Tabela 3 apresenta estudos que foram realizados para a obtenção de bionanocompósitos a partir de amido, quitosana e nanopartículas de celulose.

Tabela 3 - Bionanocompósitos de amido e quitosana incorporadas com nanopartículas de celulose (NPC).

Matriz	Condições	Resultados	Referência
Amido	4% (m/m) de amido 0; 0,1; 0,2; 0,3% de NPC	σ : 0,87 MPa (controle); 1,61 MPa (0,1%); 1,68 MPa (0,2%) e 1,63 MPa (0,3%). E : 1,0 GPa (controle); 4,97 GPa (0,1%); 5,34 GPa (0,2%) e 4,82 GPa (0,3%) ϵ : 180,44% (controle); 140,21% (0,1%); 135,10% (0,2%) e 137,33% (0,3%)	Silva; Pereira e Druzian (2012)
Quitosana	1% (m/v) de quitosana 1-10% de NPC	PVA ($\text{g mm}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$): 3,31 (controle) e 2,23 (10%) σ : 79 MPa (controle); 86 MPa (1%); 92 MPa (3%); 99 MPa (5%) e 98 MPa (10%)	Khan <i>et al.</i> (2012)

(Continua)

Tabela 3 - Bionanocompósitos de amido e quitosana incorporadas com nanopartículas de celulose (NPC).

(Continuação)			
Matriz	Condições	Resultados	Referência
Amido	5% (m/v) de amido 2,5; 5,0; 10; 15% (m/m) de NPC	σ : 10,0 MPa (controle); 14,3 MPa (2,5%); 15,6 MPa (5%); 10,5 MPa (10%) e 9,58 MPa (15%) E : 327,3 MPa (controle); 416,2 MPa (2,5%); 439,6 MPa (5%); 392,5 MPa (10%) e 349,98 MPa (15%) $T_{\text{máx}}$: 325,9 °C (controle); 312,5 °C (2,5%); 309,9 °C (5%); 302,7 °C (10%) e 304,8 °C (15%)	Agustin <i>et al.</i> (2013)
Quitosana	1,5 % (m/m) de quitosana 2 e 5% de NPC	PVA: 0,48 (controle); 0,40 (2%) e 0,37 (5%) Transmitância: 41,83% (controle); 52,47% (2%) e 56,67% (5%) Opacidade ($\times 10^{-3}$ nm/mm): 2,01 (controle); 1,09 (2%) e 1,10 (5%) σ : 11,22 MPa (controle); 16,69 MPa (2%) e 11,04 MPa (5%) E : 1,14 GPa (controle); 1,81 GPa (2%) e 1,30 GPa (5%) ϵ : 24,55% (controle); 17,63% (2%) e 20,46 % (5%)	Sogut e Seydim (2018)
Quitosana	1% (m/v) de quitosana 2; 4 e 6% (m/m) de NPC	Umidade: 18,49% (controle); 15,26% (2%); 14,59% (4%) e 12,57% (6%) PVA ($\times 10^{-10}$ g/smPa): 3,65 (controle); 2,93 (2%); 2,68 (4%) e 2,56 (6%) Opacidade (nm/mm): 2,88 (controle); 3,03 (2%); 3,43 (4%) e 3,61 (6%) σ : 21,07 MPa (controle); 27,03 MPa (2%); 41,32 MPa (4%) e 34,75 MPa (6%) E : 97,05 MPa (controle); 189,67 MPa (2%); 297,41 MPa (4%) e 214,19 MPa (6%) ϵ : 33,84% (controle); 29,71% (2%); 23,76% (4%) e 25,11% (6%)	Salari <i>et al.</i> (2018)
Amido	10% (m/v) de amido 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% de NPC	Opacidade (nm): 91,2 (controle); 181,1 (0,5%); 222,1 (1%); 236,1 (1,5%) e 253,7 (2%) $T_{\text{máx}}$: 245 °C (controle); 250 °C (0,5%); 270 °C (1%); 285 °C (1,5%) e 310 °C (2%)	Mahardika <i>et al.</i> (2019)
Amido	6% (m/v) de amido 1% de NPC	Transmitância: 74,0% (controle) e 64,4% (1%) PVA (g.mm.Kpa.m ⁻² h ⁻¹): 1,9 (controle) e 1,78 (1%) σ : 3,1 MPa (controle) e 3,3 MPa (1%)	Bagde e Nandanathangam (2019)
Quitosana	2% (m/v) de quitosana 3% de NPC	PVA ($\times 10^{13}$ cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹): 10,04 (controle) e 8,28 (3%) σ : 96,77 MPa (controle) e 102,45 MPa (3%) E : 30,26 MPa (controle) e 32,15 MPa (3%) ϵ : 7,52% (controle) e 4,89% (3%)	Taheri <i>et al.</i> (2020)

PVA: Permeabilidade ao vapor d'água; σ : Resistência a tração; E - Módulo elástico; ϵ : Alongamento na ruptura; $T_{\text{máx}}$: Temperatura máxima de degradação. Fonte: Próprio autor.

A maioria dos métodos para dissolução da celulose requerem altas temperaturas, altas pressões e concentrações. A hidrólise ácida (sulfúrico e clorídrico) é a mais utilizada na produção de nanopartículas de celulose devido a sua alta eficiência, e tem como objetivo a remoção de regiões amorfas dos nanocristais formadores de celulose (ABUSHAMMALA; KROSSING; LABORIE, 2015; GONÇALVES *et al.*, 2018; SAMSUDIN *et al.*, 2020). Este processo é considerado ambientalmente prejudicial, devido à alta temperatura empregada, alta corrosão, toxicidade, baixa recuperação, criando poluentes perigosos e exigindo muita energia (ARVELA *et al.*, 2010; ABUSHAMMALA; KROSSING; LABORIE, 2015).

Embora o tratamento biológico com enzimas possa ser realizado sob condições de reações suaves, essa abordagem é muito lenta, sendo desejável um processo ambientalmente amigável, mas também eficiente, de baixo custo, menos tóxico e que consuma menos energia que a hidrólise ácida (MONIRUZZAMAN; ONO, 2013; SAMSUDIN *et al.*, 2020). Um solvente ideal para dissolver a celulose deve atender aos critérios de alta solubilidade, rápida dissolução, baixa toxicidade e insensível às reações siderais (XU *et al.*, 2018).

Assim, os líquidos iônicos (LI) são solventes promissores e catalisadores para a síntese de nanopartículas de celulose (SAMSUDIN *et al.*, 2020). No entanto, alguns requisitos devem ser considerados, como o baixo ponto de fusão, não decomposição da celulose, estabilidade, atóxico, inodoro, relativamente barato, bem como de fácil recuperação (ARVELA *et al.*, 2010)

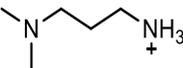
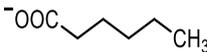
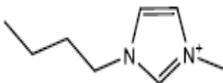
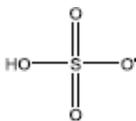
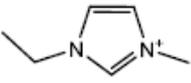
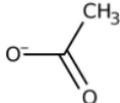
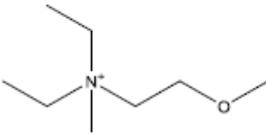
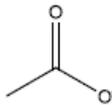
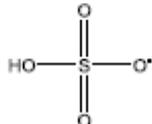
5 LÍQUIDO IÔNICO

Os líquidos iônicos (LI) são sais fundidos com ponto de fusão abaixo de 100 °C (MAN *et al.*, 2011; MACIEJEWSKA; ZABORSKI, 2013; BHAT *et al.*, 2018). Considerados solventes “verdes”, devido as suas características exclusivas que os tornam com a capacidade de reutilização (XU *et al.*, 2018).

Os LIs são classificados em duas categorias principais, primeiro os sais simples, que são feitos de um único cátion e ânion como, nitrato de etilamônio ([EtNH₃] [NO₃]) e segundo, os binários, que são sais em equilíbrio químico, como a mistura de cloreto de alumínio e cloreto de 1,3-dialquilimidazólio (EARLE; SEDDON, 2000). Os LI são compostos de cátions, geralmente orgânicos, baseados em imidazólio, piridínio, amônio e fosfônio e, ânions orgânicos ou inorgânicos (CF₃, COO, HSO₄, Cl, Br, entre outros) (SINGH; SAVOY, 2020). Além disso, a combinação de diferentes cátions e ânions fornece uma grande variedade de pares sinteticamente acessíveis e essa variedade, permite que as propriedades dos solventes sejam personalizadas de acordo com cada aplicação (PLECHKOVA; SEDDON 2008).

Como solventes, os LI apresentam propriedades como a baixa volatilidade, baixo ponto de fusão, baixa corrosividade, baixa toxicidade, não inflamável, alta condutividade iônica, estabilidade química, fácil manuseio e armazenamento, podendo substituir ácidos orgânicos voláteis. Os líquidos iônicos representam a classe mais importante da mídia verde e têm atraído interesse devido às suas propriedades físicas e químicas, que podem sofrer modificações, a depender da variação do cátion e do ânion (GADILOHAR; SHANKARLING, 2017; BHAT *et al.*, 2018). A Tabela 4 apresenta a estrutura de alguns líquidos iônicos já sintetizados.

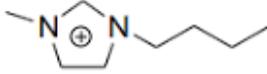
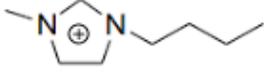
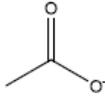
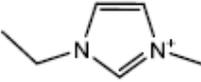
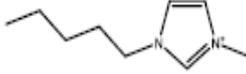
Tabela 4 - Estrutura de diferentes líquidos iônicos.

Nome	Acrônimo	Cátion	Ânion	Referência
Hexanoato de 3-dimetilamino-1-propilamônio	[DMAPA] [Hex]			Mussagy <i>et al.</i> , (2020)
Hidrogênio sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio	[Bmim] [HSO ₄]			Man <i>et al.</i> (2011); Mao; Osorio-Madrazo e Laborie (2013); Tan; Hamid e Lai (2015)
Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio	[Emim] [OAc]			Abushammala Krossing; Laborie (2015)
N, N-dietil-Nmetil-N- (2-metoxi) acetato de etilamônio	[N ₂₂₁ ME] [Ac]			Ohira <i>et al.</i> (2012)
Hidrogenossulfato de 2-hidroxiethylamônio	[2-HEA] [HSO ₄]			Gonçalves <i>et al.</i> (2018)

(Continua)

Tabela 4 - Estrutura de diferentes líquidos iônicos.

(Continuação)

Nome	Acrônimo	Cátion	Ânion	Referência
Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio	[Bmim] [Cl]		Cl ⁻	Stanton <i>et al.</i> (2018)
Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio	[Bmim] [OAc]			Samsudin <i>et al.</i> 2020
Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio	[C ₂ mim] [Cl]		Cl ⁻	Vitz <i>et al.</i> (2009)
Cloreto de 1-pentil-3-metilimidazólio	[C ₅ mim] [Cl]		Cl ⁻	Vitz <i>et al.</i> (2009)
Cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio	[C ₁₀ mim] [Cl]		Cl ⁻	Erdmenger <i>et al.</i> (2007)

Fonte: Adaptado de Bhat *et al.* (2019).

Segundo Verma *et al.* (2019), a maioria dos líquidos iônicos possuem características comuns como, pressão de vapor insignificantes e comportamento não inflamáveis, podendo ser destilados sob pressão reduzida e alta temperatura sem decomposição. Essas características aumentam a capacidade de reciclagem, uma das razões de serem considerados “solventes químicos verdes”. No entanto, ainda segundo os autores, os estudos recentes sobre líquidos iônicos mostram que estes podem ser tóxicos, o que questiona o termo “química verde”.

O ponto de fusão e transição vítrea é um fator fundamental para diversas aplicações dos LI, onde a temperatura diminui com o aumento do tamanho, anisotropia e flexibilidade interna dos íons, no entanto, aumenta com o aumento na interação de cadeias de alquil. Outro fator importante é a viscosidade, sendo que a maioria das reações químicas em LI empregados são mais lentas do que com solventes moleculares (água, álcoois e acetonitrila), devido a alta

viscosidade dos LI. Em temperatura ambiente os LI se tornam mais viscosos, e com o aumento da temperatura, essa viscosidade tende a diminuir. Além disso, a posição do grupo alquil ramificado e o comprimento da cadeia catiônica também influencia. Os LI são expressos como não voláteis, no entanto, apresentam uma baixa pressão de vapor, que em temperatura ambiente é quase imperceptível, entretanto, em altas temperaturas se torna detectável. Outro fator importante é a polaridade e estabilidade térmica que dependem da combinação específica cátion-ânion (NASIRPOUR; MOHAMMADPOURFARD; HERIS, 2020).

Além de serem utilizados como solventes para vários tipos de polimerização, também são usados para dissolver a maioria dos polissacarídeos nativos e proteínas (MACIEJEWSKA; ZABORSKI, 2013; XU *et al.*, 2018). Os LI são promissores na dissolução da celulose e na produção de diversos produtos derivados de celulose, com uma gama de aplicações. Segundo Plechkova e Seddon (2008), Paul Walden foi o pioneiro a estudar as propriedades físicas do líquido iônico (nitrato de etilamônio $[\text{EtNH}_3] [\text{NO}_3]$) em 1914. Em 1934 foi publicada a primeira patente (US1943176A- “dissolução de celulose”) relacionada a líquido iônico (disfarçados de " sais de amônio quaternário liquefeito”), tendo como inventor Graenacher Charles e aplicação pela Novartis-AG na Suíça. Onde foi reportado que quando sais de haleto contendo hidrogênio, foram misturados a celulose em temperatura acima de 100 °C, a celulose se dissolveu e diferentes viscosidades foram formadas.

5.1 Dissolução da celulose em líquido iônico para produção de nanopartículas

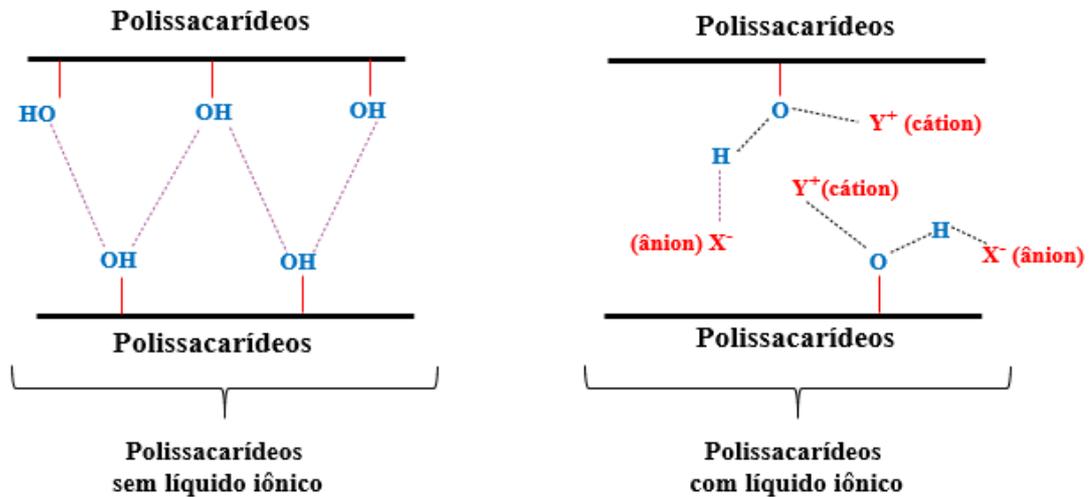
A hidrólise ácida sempre foi o método mais utilizado para dissolução da celulose, entretanto, é ambientalmente prejudicial e tóxico. Dessa forma, estudos são realizados para avaliar a substituição dos ácidos por líquidos iônicos capazes de dissolver a celulose (XU *et al.*, 2018).

O mecanismo de dissolução da celulose em líquido iônico envolve os átomos de oxigênio e hidrogênio da celulose -OH, em formação de complexos doador e aceitador de elétrons, que interagem com o LI (Figura 11). Os átomos de celulose, servem como doadores de pares de elétrons e o hidrogênio atua como aceitador de elétrons. Correspondentemente, os cátions do líquido iônico atuam como aceitadores de elétrons e os ânions como centro doador (BHAT *et al.*, 2018; VERMA *et al.*, 2019).

A interação polissacarídeos (-OH) com líquidos iônicos, resulta na quebra das ligações inter e intramoleculares de hidrogênio do polissacarídeo resultando na sua dissolução. A dissolução da celulose depende da natureza dos cátions e ânions dos líquidos iônicos onde as

concentrações dos ânions favorecem essa dissolução. No entanto, o líquido iônico que contém ânion mais eletronegativo, possui maior poder de dissolução em comparação aos menos eletronegativos (VERMA *et al.*, 2019).

Figura 11 - Mecanismo de dissolução da celulose em líquido iônico.



Fonte: Adaptado de Verma *et al.* (2019).

Para a melhor dissolução da celulose, as propriedades dos líquidos iônicos podem ser ajustadas de acordo com a seleção de ânion (halogênios, acetatos, amidas, fosfatos, sulfatos e outros) e cátions (diferentes imidazólio, a base de piridínio, amônio e outros) (ARVELA *et al.*, 2010). Os LIs com íons de imidazólio, piridínio, acetato e cloreto possuem alta capacidade de dissolução da celulose (XU *et al.*, 2018).

A dissolução de celulose por líquido iônico para produção de nanopartículas de celulose em escala nano foi investigado por diferentes autores (Tabela 5). Vários estudos (MAN *et al.*, 2011; ABUSHAMMALA; KROSSING; LABORIE, 2015; SAMSUDIN *et al.*, 2020) ressaltaram que LIs (hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio, acetato de 1-etil-3-metilimidazólio, hidrogenossulfato de 2-hidroxietilamônio e acetato de 1-butil-3-metilimidazólio) foram capazes de dissolver as regiões amorfas da celulose, mantendo as regiões cristalinas intactas, produzindo nanopartículas com alto índice de cristalinidade e estáveis termicamente. Além disso, estudos também relataram produção de nanopartículas com alta razão de aspecto (L/D), resultando maior área de superfície e indicando boas propriedades de reforço (Tabela 5).

Gonçalves *et al.* (2018) e Samsudin *et al.* (2020) ao produzirem nanopartículas de celulose utilizando líquido iônico hidrogenossulfato de 2-hidroxietilamônio e acetato de 1-butil-3-metilimidazólio, respectivamente, verificaram que as dispersões das nanopartículas produzidas foram estáveis, sendo este um parâmetro importante para dispersão em matrizes poliméricas. Além disso, os estudos mostraram que o processo de separação do LIs das nanopartículas foi eficiente, indicando que o LI podem ser reutilizados após o processo de evaporação do solvente.

Tabela 5 - Dissolução de celulose em diferentes líquidos iônicos.

Líquido iônico	Tratamento	Resultados	Referência
Hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim] HSO ₄)	10% (m/m) 70, 80 e 90 °C por 1h	Ic: 82,4% (70 °C); 88,1% (80 °C); 91,2% (90 °C) w: 15,27 nm (70 °C); 19,99 nm (80 °C); 11,57 nm (90 °C) L: 50-300 nm D: 14-22 nm	Man et al. (2011)
Hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim] HSO ₄)	10% (m/m) 120 °C por 24 h	Ic: 77% L: 146,8 nm D: 3,6 nm RA: 40,7	Mao; Osorio-Madrazo e Laborie (2013)
Hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim] HSO ₄)	10% 70, 80, 90 e 100 °C por 1,5 h	Ic: 83,8% (70 °C); 81,7% (80 °C); 95,8% (90 °C); 95,5% (100 °C) w: 5,4 nm (70 °C); 4,6 nm (80 °C); 4,1 nm (90 °C); 4,5 nm (100 °C) L (90 °C): 75 e 80 nm D (90 °C): 15 e 20 nm	Tan; Hamid e Lai (2015)
Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([Emim] [OAc])	5% (m/m) 60 °C por 2 horas	z: 0,0272 ± 2,2 mV. L: 75-125 nm. D: 2-5 nm RA: 65 ± 24	Abushammala; Krossing e Laborie (2015)

(Continua)

Tabela 5 - Dissolução de celulose em diferentes líquidos iônicos.

(Continuação)

Líquido iônico	Tratamento	Resultados	Referência
Hidrogenossulfato de 2-hidroxiethylamônio ([2-HEA] [HSO ₄])	10% (m/m) 70 °C por 1,5 horas	z: -19.1 ± 0.5 mV Ic: 54% w: 17,2 nm L: 101-150 nm D: 0-3 nm	Gonçalves <i>et al.</i> (2018)
Hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim] HSO ₄)	5, 10, 15, 20 e 25% (m/m) 90 °C por 1,0; 1,5 e 2,0 h	L: 150 nm (1h); 78 nm (1,5h) e 90 nm (2h) D: 60 nm (1h); 18 nm (1,5h); 12 nm (2h)	Low <i>et al.</i> (2020)
Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim] OAc)	10% (m/m) 70, 80, 90 e 100 °C por 1,5 h	z: -19,7 mV (70 °C); -22,3 mV (80 °C); -23,5 mV (90 °C); 24,1 mV (100 °C) e -25,2 mV (110 °C). Ic: 59,4% (70 °C); 78,8% (80 °C); 58,6% (90 °C); 45,5% (100 °C) e 39,2% (110 °C) w: 1,9 nm (70 °C); 2,7 nm (80 °C); 2,7 nm (90 °C); 2,7 nm (100 °C) e 2,9 nm (110 °C)	Samsudin <i>et al.</i> (2020)

Ic: Índice de cristalinidade; w: tamanho médio dos cristais; L: comprimento; D: diâmetro; RA: razão de aspecto; z: potencial zeta. Fonte: próprio autor.

REFERÊNCIAS

- ABUSHAMMALA, H.; KROSSING, I.; LABORIE, M. P. Ionic liquid-mediated technology to produce cellulose nanocrystals directly from wood. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 609–616, 2015.
- AGUSTIN, M. B.; AHMMAD, B.; DE 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**, v. 34, n. 8, p. 1325–1332, 2013.
- ALJAWISH, A.; CHEVALOT, I.; JASNIEWSKI, J.; SCHER, J.; MUNIGLIA, L. Enzymatic synthesis of chitosan derivatives and their potential applications. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 112, p. 25–39, 2015.
- AMAGLIANI, L.; O'REGAN, J.; KELLY, A. L.; O'MAHONY, J. A. Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch. **Journal of Cereal Science**, v. 70, p. 291–300, 2016.
- AMER, M. S.; IBRAHIM, H. A. H. Chitosan from marine-derived *Penicillium spinulosum* MH2 cell wall with special emphasis on its antimicrobial and antifouling properties. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 45, n.4, p. 359-365, 2019.
- ANDRADE, R. M. S.; FERREIRA, M. S. L.; GONÇALVES, E. C. B. A. Development and Characterization of Edible Films Based on Fruit and Vegetable Residues. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 2, p. 412–418, 2016.
- ARVELA, P. M.; ANUGWOM, I.; VIRTANEN, P.; SJÖHOLM, R.; MIKKOLA, J. P. Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids — A review. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n.3, p. 175–201, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO DE MANDIOCA – **ABAM**. Disponível em: <<https://abam.com.br/precos-caem-ate-setembro-mas-se-recuperam-no-final-de-2019/#:~:text=Em%20valores%20atualizados%2C%20a%20m%C3%A9dia,compara%C3%A7%C3%A3o%20com%20a%20de%202018.&text=Como%20resultado%2C%20a%20produ%C3%A7%C3%A3o%20brasileira,que%20a%20do%20ano%20anterior>>. Acessado em: agosto de 2020.
- BAGDE, P.; NADANATHANGAM, V. Mechanical, antibacterial and biodegradable properties of starch film containing bacteriocin immobilized crystalline nanocellulose. **Carbohydrate Polymers**, 115021, 2019.
- BHAT, A. H.; KHAN, I.; USMANI, M. A.; UMAPATHI, R.; AL-KINDY, S. M. Z. Cellulose an ageless renewable green nanomaterial for medical applications: An overview of ionic liquids in extraction, separation and dissolution of cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 750-777, 2019.
- BORJA-URZOLA, A.; GÓMEZ, R. G.; FLORES, R.; DURÁN, C. Chitosan from shrimp residues with a saturated solution of calcium chloride in metanol and water. **Carbohydrate Research**, v. 497, 108116, 2020.

CAMPANA-FILHO, S. P.; BRITTO, D.; CURTI, E.; ABREU, F. R.; CARDOSO, M. B.; BATTISTI, M. V.; SIM, P. C.; GOY, REJANE C.; SIGNINI, R.; LAVALL, R. L. Extração, estruturas e propriedades de alfa- e beta-quitina. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 644–650, 2007.

CASTILLO, L. A.; LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A.; BARBOSA, S. E.; VILLAR, M. A. Crystalline morphology of thermoplastic starch/talc nanocomposites induced by thermal processing. **Heliyon**, v. 5, n. 6, 01877, 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – **CONAB**. Mandioca: raiz, farinha e fécula (2017). Disponível em: <file:///C:/Users/Cliente/Downloads/Mandioca_-_Analise_Mensal_-_fevereiro-2017.pdf>. Acessado em: agosto de 2020.

DUTTA, P. K.; TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. **Food Chemistry**, v. 114, n. 4, p. 1173–1182, 2009.

ELGADIR, M. A.; UDDIN, M. S.; FERDOSH, S.; ADAM, A.; CHOWDHURY, A. J. K.; SARKER, M. Z. I. Impact of chitosan composites and chitosan nanoparticle composites on various drug delivery systems: A review. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 23, n. 4, p. 619–629, 2015.

ELSABEE, M. Z.; ABDOU, E. S. Chitosan based edible films and coatings: A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 4, p.1819–1841, 2013.

ERDMENGER, T.; HAENSCH, C.; HOOGENBOOM, R.; SCHUBERT, U. S. Homogeneous Tritylation of Cellulose in 1- Butyl- 3- methylimidazolium Chloride. **Macromolecular Bioscience**, v. 7, p. 440-445, 2007.

FAROOQ, A.; PATOARY, M. K.; ZHANG, M.; MUSSANA, H.; LI, M.; NAEEM, M. A.; MUSHTAQ, M.; FAROOQ, A.; LIU, L. Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 154, p. 1050-1073, 2020.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - **FAO**. Produzir mais com menos: Mandioca. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i2929o.pdf>>. Acessado em: agosto de 2020.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - **FAO**. FAOSTAT (Produção de mandioca em 2018). Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/>>. Acessado em: agosto de 2020.

GADILOHAR, B. L.; SHANKARLING, G. S. Choline based ionic liquids and their applications in organic transformation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 227, p 234–261, 2017.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; IHL, M.; BIFANI, V.; SILVA, A.; MONTERO, P. Edible films made from tuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (*Ugni molinae Turcz*). **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 7, p.1133–1143, 2007.

GONÇALVES, A. P.; OLIVEIRA, E.; MATTEDI, S.; JOSÉ, N. M. Separation of cellulose nanowhiskers from microcrystalline cellulose with an aqueous protic ionic liquid based on ammonium and hydrogensulphate. **Separation and Purification Technology**, v. 196, p. 200–207, 2018.

GOUDARZI, V.; GHAFARROKHI, I. Photo-producible and photo-degradable starch/TiO₂ bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 661-669, 2017.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HPS, A.K.; SAURABH, C. K.; A, S. A.; NURUL FAZITA, M. R.; SYAKIR, M. I.; DAVOUDPOUR, Y.; RAFATULLAHA, M.; ABDULLAHA, C. K.; HAAFIZ, M. K. M.; DUNGANI, R. A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 150, p. 216–226, 2016.

Indústria Brasileira de Árvores – IBÁ. **Relatório Ibá 2019**. São Paulo, 2019. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf> Acessado em: Jan/2020

JIANG, Y.; REDDY, C. K.; HUANG, K.; CHEN, L.; XU, B. Hydrocolloidal properties of flaxseed gum/konjac glucomannan compound gel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 1156–1163, 2019.

KANATT, S. R.; RAO, M. S.; CHAWLA, S. P.; SHARMA, A. Active chitosan–polyvinyl alcohol films with natural extracts. **Food Hydrocolloids**, v. 29, n. 2, p.290–297, 2012.

KARIMIAN, A.; PARSIAN, H.; MAJIDINIA, M.; RAHIMI, M.; MIR, M.; SMADI-KAFIL, H.; YOUSEFI, B. Celulose nanocristalina: Preparação, propriedades físico-químicas e aplicações em sistemas de liberação de drogas. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 850-859, 2019.

KAYA, M.; KHADEM, S.; CAKMAK, Y. S.; MUJTABA, M.; ILK, S.; AKYUZ, L.; SALABERRIA, A. M.; LABIDI, J.; ABDULQADIR, A. H.; DELIGÖZ, E. Antioxidative and antimicrobial edible chitosan films blended with stem, leaf and seed extracts of *Pistacia terebinthus* for active food packaging. **RSC Advances**, v. 8, n. 8, p. 3941–3950, 2018.

KHAN, A.; KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; LE TIEN, C.; RIEDL, B.; BOUCHARD, J.; CHAUVE, G.; TAN, V.; KAMAL, M. R.; LACROIX, M. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n.4, p. 1601–1608, 2012.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.-P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KUMAR, S.; MUKHERJEE, A.; DUTTA, J. Chitosan based nanocomposite films and coatings: Emerging antimicrobial food packaging alternatives. **Trends in Food Science & Technology**, v. 97, p. 196-209, 2020.

LIMA, L. R.; SANTOS, D. B.; SANTOS, M. V.; BARUD, H. S.; HENRIQUE, M. A.; PASQUINI, D.; PECORARO, E.; RIBEIRO, S. J. L. Cellulose nanocrystals from bacterial cellulose. **Química Nova**, v. 8, n. 9, p. 1140-1147, 2015.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 7, p. 771–787, 2004.

LOW, F. W.; SAMSUDIN, N. A.; YUSOFF, Y.; TAN, X. Y.; LAI, CHIN W.; AMIN, N.; TIONG, S. K. Hydrolytic Cleavage of Glycosidic Bonds for Cellulose Nanoparticles (CNPs) Production by BmimHSO₄ Ionic Liquid Catalyst. **Thermochimica Acta**, v. 684, 178484, 2019.

LU, P.; HSIEH, Y. L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 329–336, 2010.

MA, Z.; GARRIDO-MAESTU, A.; JEONG, K. C. Application, mode of action, and in vivo activity of chitosan and its micro- and nanoparticles as antimicrobial agents: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, p. 257–265, 2017.

MACIEJEWSKA, M.; ZABORSKI, M. Ionic Liquids Applied to Improve the Dispersion of Coagent Particles in an Elastomer. **Journal of Composites**, v. 2013, p. 1–8, 2013.

MAHARDIKA, M.; ABRAL, H.; KASIM, A.; ARIEF, S.; HAFIZULHAQ, F.; ASROFI, M. Properties of cellulose nanofiber/bengkoang starch bionanocomposites: Effect of fiber loading. **LWT- Food Science and Tecnology**, v. 116, 108554, 2019.

MAHMOOD, K.; KAMILAH, H.; SHANG, P. L.; SULAIMAN, S.; ARIFFIN, F.; ALIAS, A. K. A review: Interaction of starch/non-starch hydrocolloid blending and the recent food applications. **Food Bioscience**, v. 19, p. 110–120, 2017.

MAJTÁN, J.; BÍLIKOVÁ, K.; MARKOVIC, O.; GRÓF, J.; KOGAN, G.; SIMÚTH, J. Isolation and characterization of chitin from bumblebee (*Bombus terrestris*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 40, n. 3, p. 237–241, 2007.

MAN, Z.; MUHAMMAD, N.; SARWONO, A.; BUSTAM, M. A.; VIGNESH KUMAR, M.; RAFIQ, S. Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 3, p. 726–731, 2011.

MAO, J.; OSORIO-MADRAZO, A.; LABORIE, M.-P. Preparation of cellulose I nanowhiskers with a mildly acidic aqueous ionic liquid: reaction efficiency and whiskers attributes. **Cellulose**, v. 20, n. 4, p. 1829–1840, 2013.

MONIRUZZAMAN, M.; ONO, T. Separation and characterization of cellulose fibers from cypress wood treated with ionic liquid prior to laccase treatment. **Bioresource Technology**, v.127, p.132–137, 2013.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure: properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 3941–3994, 2011.

MULLER, K.; ZOLLFRANK, C. Ionic liquid aided solution-precipitation method to prepare polymer blends from cellulose with polyesters or polyamide. **European Polymer Journal**, v. 133, 109743, 2020.

MUXIKA, A.; ETXABIDE, A.; URANGA, J.; GUERRERO, P.; DE LA CABA, K. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, n. 2, p. 1358-1368, 2017.

NASIRPOUR, N.; MOHAMMADPOURFARD, M.; HERIS, S. Z. Ionic liquids: promising compounds for sustainable chemical processes and applications. **Chemical Engineering**, v. 160, p. 264-300, 2020.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2–25, 2016.

OHIRA, K.; ABE, Y.; KAWATSURA, M.; SUZUKI, K.; MIZUNO, M.; AMANO, Y.; ITOH, T. Design of cellulose dissolving ionic liquids inspired by nature. **Chemistry Sustainability Energy Materials**. v. 5, p. 388-391, 2012.

OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7-8, 100028, 2019.

PAGNO, Carlos Henrique. **Efeito da adição de nanoestruturas, óleos essenciais e quitosana no desenvolvimento de filmes e coberturas biodegradáveis com propriedades antioxidantes e antimicrobianas**. 2016. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

PANCHAL, P.; OGUNSONA, E.; MEKONNEN, T. Trends in Advanced Functional Material Applications of Nanocellulose. **Processes**, v. 7, n. 1, p. 10, 2018.

PATRULEA, V.; OSTAFE, V.; BORCHARD, G.; JORDAN, O. Chitosan as a starting material for wound healing applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 97, p. 417–426, 2015.

PHANTHONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; HAO, X.; XU, G.; ABUDULA, A.; GUAN, G. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 1, p. 32-43, 2018.

PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 123–0, 2008

PRIYADARSHI, R.; RHIM, J. W. Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 62, p. 102346, 2020.

QIAO, C.; CHEN, G.; ZHANG, J.; YAO, J. Structure and rheological properties of cellulose nanocrystals suspension. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 19–25, 2016.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1629–1652, 2013.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.

RODRIGUEZ, M. C.; YEPEZ, C. V.; GONZALEZ, J. H. G.; RODRIGUEZ, P. E.; TORO, R. O. Development and evaluation of edible films based on cassava starch, whey protein, and bees wax. **Heliyon**, v. 6, n. 9, 04884, 2020.

ROY, S.; VAN HAI, L.; KIM, H. C.; ZHAI, L.; KIM, J. Preparation and characterization of synthetic melanin-like nanoparticles reinforced chitosan nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 231, n. 115729, 2019.

SAKWANICHOL, J.; SUNGTHONGJEEN, S.; PUTTIPIATKHACHORN, S. Preparation and characterization of chitosan aqueous dispersion as a pharmaceutical film forming material. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 54, 101230, 2019.

SALARI, M.; SOWTI KHIABANI, M.; REZAEI MOKARRAM, R.; GHANBARZADEH, B.; SAMADI KAFIL, H. Development and evaluation of chitosan based active nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 414–423, 2018.

SAMSUDIN, N. A.; LOW, F. W.; YUSOFF, Y.; SHAKERI, M.; TAN, X. Y.; LAI, C. W.; ASIM, N.; OON, C. S.; NEWAZ, K. S.; TIONG, S. K.; AMIN, N. Effect of temperature on synthesis of cellulose nanoparticles via ionic liquid hydrolysis process. **Journal of Molecular Liquids**, v. 308, n. 113030, 2020.

SÁNCHEZ, A. S.; SILVA, Y. L.; KALID, R. A.; COHIM, E.; TORRES, E. A. Waste bio-refineries for the cassava starch industry: New trends and review of alternatives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 1265–1275, 2017.

SANTANA, J. S.; DO ROSÁRIO, J. M.; POLA, C. C.; OTONI, C. G.; SOARES, N. F. F.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S. Cassava starch-based nanocomposites reinforced with cellulose nanofibers extracted from sisal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 12, 2016.

SECRETARIA ESTADUAL DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO – **SEAB**/
DEPARTAMENTO DE ECONOMIA RURAL – **DERAL**. Mandioca: Análise da Conjuntura,
2019. Disponível em:
<http://www.agricultura.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2019-12/Mandioca%202020.pdf>. Acessado em: Dezembro de 2020.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS – **SEBRAE**. Mandioca (farinha e fécula) - Série estudos mercadológicos (2012). Disponível em: <[https://m.sebrae.com.br/Sebrae/Portal%20Sebrae/UFs/RN/Anexos/Mandioca-\(farinha-e-fecula\).pdf](https://m.sebrae.com.br/Sebrae/Portal%20Sebrae/UFs/RN/Anexos/Mandioca-(farinha-e-fecula).pdf)>. Acessado em: agosto de 2020.

SILVA, J. B. A.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 6, p. 14–19, 2012.

SINGH, S. K.; SAVOY, A. W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, 112038, 2019.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v.2, p.728-765, 2010.

SOGUT, E., & SEYDIM, A. C. Development of Chitosan and Polycaprolactone based active bilayer films enhanced with nanocellulose and grape seed extract. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, p. 180–188, 2018.

SONI, B.; MAHMOUD, B.; CHANG, S.; EL-GIAR, E. M.; HASSAN, E. B. Physicochemical, antimicrobial and antioxidant properties of chitosan/tempo biocomposite packaging films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 17, p. 73–79, 2018.

STANTON, J.; XUE, Y.; PANDHER, P.; MALEK, L.; BROWN, T.; HU, X.; CRUZ, D. S. Impact of ionic liquid type on the structure, morphology and properties of silk-cellulose biocomposite materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 108, p. 333-341, 2018.

SWATLOSKI, R. P.; SPEAR, S. K.; HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D. Dissolution of Cellose with Ionic Liquids. **Journal American Chemical Society**, v. 124, n. 18, p. 4974–4975, 2002.

TAHERI, P., JAHANMARDI, R., KOOSHA, M.; ABDI, S. Physical, mechanical and wound healing properties of chitosan/gelatin blend films containing tannic acid and/or bacterial nanocellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 154, p. 421–432, 2020.

TAIPINA, Márcia de Oliveira. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

TAN, X. Y.; HAMID, S. B. A.; LAI, C. W. Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 584–591, 2015.

TAPPIBAN, P.; SMITH, D. R.; TRIWITAYAKORN, K.; BAO, J. Recent understanding of starch biosynthesis in cassava for quality improvement: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 83, p. 167-180, 2019.

TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; GLENN, G. M.; MATTOSO, L. H. C. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 61–68, 2012.

THAKUR, R.; PRISTIJONO, P.; SCARLETT, C. J.; BOWYER, M.; SINGH, S. P.; VUONG, Q. V. Starch-based films: Major factors affecting their properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1079-1089, 2019.

VARMA, R. S.; LEN, C. Glycerol valorization under continuous flow conditions-recent advances. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 15, p. 83–90, 2019.

VERMA, C.; MISHRA, A.; CHAUHAN, S.; VERMA, P.; SRIVASTAVA, V.; QURAIISHI, M. A.; EBENSO, E. E. Dissolution of cellulose in ionic liquids and their mixed cosolvents: A review. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 13, 100162, 2019.

VITZ, J.; ERDMENGER, T.; HAENSCH, C.; SCHUBERT, U. S.; Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 11, p. 417-424, 2009.

WANG, X.; YONG, H.; GAO, L.; LI, L.; JIN, M.; LIU, J. Preparation and characterization of antioxidant and pH-sensitive films based on chitosan and black soybean seed coat extract. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 56-66, 2018.

XING, Y.; LI, W.; WANG, Q.; LI, X.; XU, Q.; GUO, X.; BI, X.; LIU, X.; SHUI, Y.; LIN, H.; YANG, H. Antimicrobial Nanoparticles Incorporated in Edible Coatings and Films for the Preservation of Fruits and Vegetables. **Molecules**, v. 24, n. 9, 1695, 2019.

XU, H.; BRONNER, T.; YAMAMOTO, M.; YAMANE, H. Regeneration of cellulose dissolved in ionic liquid using laser-heated melt-electrospinning. **Carbohydrate Polymers**, v. 201, p. 182–188, 2018.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, 2015.

CAPÍTULO II

Estudo prospectivo para dissolução de celulose com líquidos iônicos

Estudo prospectivo para dissolução de celulose com líquidos iônicos

RESUMO

A produção de derivados de celulose por líquido iônico vem ganhando destaque ao longo dos últimos anos, colaborando com a biodegradabilidade e com a redução do impacto ao meio ambiente. O objetivo desta prospecção foi realizar um levantamento do número de documentos de patentes relacionados com a dissolução da celulose em líquido iônico no Banco Europeu de Patentes, Espacenet®, através de um mapeamento do atual estágio e desenvolvimentos dos métodos. Selecionou-se o Código de patente Internacional (IPC) “C08B15/00” e código de classificação cooperativa de patentes (CPC) “C08B 1/003” e “C08J 2301/00” com a combinação das palavras-chaves “*ionic* liquid**”, após um total de 205 documentos de patentes foram analisados. A utilização de líquido iônico para dissolução de celulose teve seu ápice em 2010, o país de maior depósito de documentos de patentes foi o Estados Unidos (67), seguido pela China e Alemanha e as empresas são as maiores depositantes nessa área em seguida das Universidades.

Palavras-chave: Celulose, derivados de celulose, líquido iônico, hidrólise, prospecção tecnológica.

ABSTRACT

The production of cellulose derivatives by ionic liquid has been gaining prominence over the last few years, collaborating with biodegradability, and thus reducing the impact on the environment. The purpose of this prospecting was to conduct a survey of the number of documents correlated with dissolving cellulose in ionic liquid at the European Patent Bank, Espacenet®, through a mapping of the current stage and method developments. The International Patent Code (IPC) “C08B15 / 00” and the Cooperative Patent Classification Code (CPC) “C08B 1/003” and “C08J 2301/00” were selected with the combination of the keyword “ionic* liquid*”, after the grouping, 561 documents were located and 259 were recovered, after removing the duplicates obtained a total of 205 patents. The use of ionic liquid for cellulose dissolution peaked in 2010, the country with the largest deposit of patent documents was the United States (67), followed by China and Germany and companies are the largest depositors in this area with 40% in followed by Universities (38%).

Keywords: Cellulose, cellulose derivatives, ionic liquid, hydrolysis, technological prospecting.

1 INTRODUÇÃO

A celulose é considerada o polímero renovável mais abundante na terra. Este material estrutural é organizado naturalmente como microfibras ligadas entre si para formar fibras de celulose. Fibras de celulose e microfibras não apresentam uma superfície regular. Isto significa que, além dos domínios cristalinos, a celulose também ocorre em um estado não cristalino (amorfo). As regiões amorfas são suscetíveis ao ataque ácido e, sob condições controladas, podem ser removidas deixando as regiões cristalinas intactas (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

O setor de celulose apresenta grande representatividade para a economia mundial. Isso ocorre devido ao volume de receita gerado, altos investimentos e o impacto que o setor exerce sobre diversos setores econômicos (FIEP, 2016). As indústrias de celulose possuem elevado nível de desenvolvimento tecnológico e utilizam instalações industriais com grande capacidade de produção. A produção mundial de celulose em 2017 foi equivalente a 173 milhões de toneladas, por diferentes tipos de processos como os químicos, semiquímicos, de alto rendimento e pastas de outras fibras (FAO, 2019).

A dissolução da celulose é um dos mais importantes processos para a produção de fibras, filmes e outros derivados. A dissolução envolve a desintegração da estrutura de seus cristais e formação de ligações água-polissacarídeos (VERMA *et al.*, 2019; SAMSUDIN *et al.*, 2020). A maioria dos métodos para a dissolução requerem altas temperaturas, altas pressões e concentrações, além de ciclos de aquecimento e agitação vigorosa. A celulose apresenta uso restrito devido a dissolução ser limitada na maioria dos solventes comuns, sendo solúvel em solventes orgânicos considerados tóxicos (VERMA *et al.*, 2019), como o ácido sulfúrico, que é o solvente mais utilizado para esse processo (ABUSHAMMALA; KROSSING; LABORIE, 2015). É desejável um processo ambientalmente amigável, mas também eficiente e com custo acessível (MONIRUZZAMAN; ONO, 2013). Um solvente ideal para dissolver a celulose deve atender aos critérios de alta solubilidade, rápida dissolução e baixa toxicidade, dentro dos solventes com essas características estão os líquidos iônicos (XU *et al.*, 2018).

Os líquidos iônicos são um grupo de sais, com baixa volatilidade, baixo ponto de fusão, baixa toxicidade, fácil manuseio e armazenamento, além de poder substituir ácidos orgânicos voláteis. Representam a classe mais importante de mídia verde e nas últimas três décadas, atraíram a atenção da comunidade química devido às suas propriedades físicas e químicas únicas, se mostrando uma tecnologia promissora na indústria (GADILOHAR; SHANKARLING, 2017). Entre os novos potenciais solventes, os líquidos iônicos foram

considerados o “Alkahest”, que podem dissolver mais polissacarídeos nativos e proteínas, além de apresentarem alta estabilidade térmica (XU *et al.*, 2018).

Os líquidos iônicos oferecem uma variabilidade de propriedades físico-químicas que os tornam candidatos adequados para um amplo campo de aplicações (VERMA *et al.*, 2019). Possuem a capacidade de dissolver diversos compostos polares e não polares e são considerados solventes promissores na dissolução de carboidratos, oferecendo maior possibilidade de obtenção de novos materiais e derivados de celulose, possibilitando uma gama de aplicação como pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, acilação e sililação de celulose, produção de ésteres de celulose, nanocristais entre outros (AMARASEKARA; OWEREH, 2009).

A prospecção tecnológica é considerada fundamental para tomadas de decisões referentes a pesquisa, desenvolvimento e inovação. Consideradas como componentes fundamentais como subsídio para estimular a organização dos sistemas de inovação, no âmbito empresarial e acadêmico. O mapeamento de setores e tecnologia, realizados a partir de banco de dados de patentes, permite conhecer o estado atual, local e global de uma tecnologia. (AMPARO *et al.*, 2012; SPEZIALI; SINISTERRA, 2015; SANTOS *et al.*, 2017). Sendo importante não só para avaliar a competitividade como, sua força legal e comercial (SPEZIALI; SINISTERRA, 2015).

Diante do exposto, este estudo teve como objetivo a avaliação de documentos de patentes relacionados à dissolução de celulose com líquido iônico no Banco Europeu de Patentes, Espacenet®, através de um mapeamento a nível mundial do atual estágio e do desenvolvimento dos métodos, além de evidenciar os principais detentores dessa tecnologia e aplicabilidade em diferentes setores.

2 METODOLOGIA

O estudo prospectivo foi realizado durante o período de novembro a dezembro de 2019, através de uma estratégia de busca no banco de dados de patentes *European Patent Office* (Espacenet®) do Escritório Europeu de Patentes (EPO) que abrange documentos depositadas em mais de 100 países.

Foi utilizada a pesquisa avançada (*Advanced search*) com preenchimento do campo “título ou resumo” (*Title or abstract*), com as palavras-chave “cellulose” e “ionic liquid”, com objetivo de conhecer o panorama mundial de sua utilização em diversos setores. Em seguida, a pesquisa foi refinada utilizando diversas combinações da palavra-chave “ionic liquid” acrescida dos códigos C08B15/00 e C08B 1/00 no campo de pesquisa “IPC” (Código Internacional de

Classificação de Patentes) e C08B1/003 e C08J2301 no “CPC” (Classificação Cooperativa de Patentes), descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Códigos da Classificação Internacional de Patentes (IPC) e classificação cooperativa de patentes (CPC) utilizados no estudo.

Código	Classificação
C	Química; Metalúrgica;
C08	Compostos macromoleculares orgânicos; Sua preparação ou trabalho químico; Composições baseadas neste;
C08B	Polissacarídeos; Derivado;
C08B 1/00	Tratamento preparatório de celulose para fabricação de derivados;
C08B 1/003	Preparação de soluções de celulose, isto é, dopes, com diferentes solventes possíveis, por exemplo, líquidos iônicos;
C08B 15/00	Preparação de outros derivados de celulose ou celulose modificada;
C08J	Trabalho; processos gerais de compostagem; após o tratamento não abrangido por subclasses;
C08J 2301/00	Caracterizado pelo uso de celulose, celulose modificada ou derivados de celulose.

Fonte: Banco Europeu de Patentes (2020).

A busca de documentos de patentes utilizando a palavra-chave “cellulose” e “ionic liquid” revelou um universo com mais de 10.000 documentos de patentes (Tabela 2), entretanto, após a obtenção da análise detalhada, os termos selecionados foram “ionic* and liquid*” com os códigos “C08B 15/00”, “C08B1/00” e “C08J 2301/00”.

Tabela 2 - Quantidade de patentes para as palavras-chave pesquisadas na base de dados Espacenet.

Título ou resumo	C08B 1/00	C08B 15/00	C08B 1/003	C08J 2301/00	Total (EPO)
Cellulose					>10.000
Ionic liquid					>10.000
Cellulose and Ionic liquid					1.500
Ionic* and liquid*					4.197
Ionic* and liquid*	X				400
Ionic* and liquid*		X			115*
Ionic* and liquid*			X		254*
Ionic* and liquid*				X	192*

*Combinação utilizada para o estudo. Fonte: Próprio autor (2020).

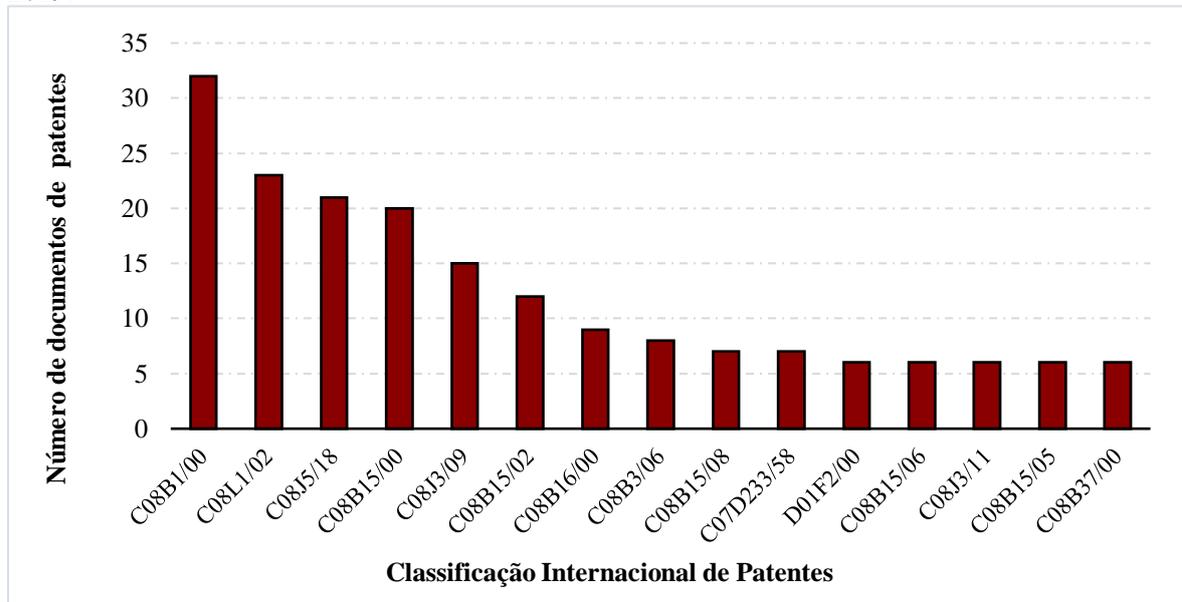
O universo total de dados obtidos correspondeu a 561 documentos de patentes, e desses apenas 259 documentos estavam disponíveis para consulta. Todos os documentos foram compactados e exportados do banco de dados do escritório Espacenet, para o programa Microsoft Office Excel 2016, por meio do programa CSVed, possibilitando o tratamento e análise das informações obtidas. No programa Excel foi realizada a junção de todos os documentos disponíveis, os quais, após a eliminação das duplicatas, totalizaram 205 documentos. O tratamento dos dados foi realizado pelo Software Microsoft Excel 2016.

A metodologia empregada neste estudo baseou-se na coleta de informações a partir dos 205 documentos de patentes recuperados. Os dados foram analisados considerando os indicadores: códigos de classificação internacional, ano de depósito, inventores, depositantes, país de origem e área de aplicação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o número de documentos de patentes depositados de acordo com o Código de Classificação Internacional de Patentes (IPC).

Figura 1 - Número de Patentes por Código de Classificação Internacional (IPC) no período de 1961-2019.

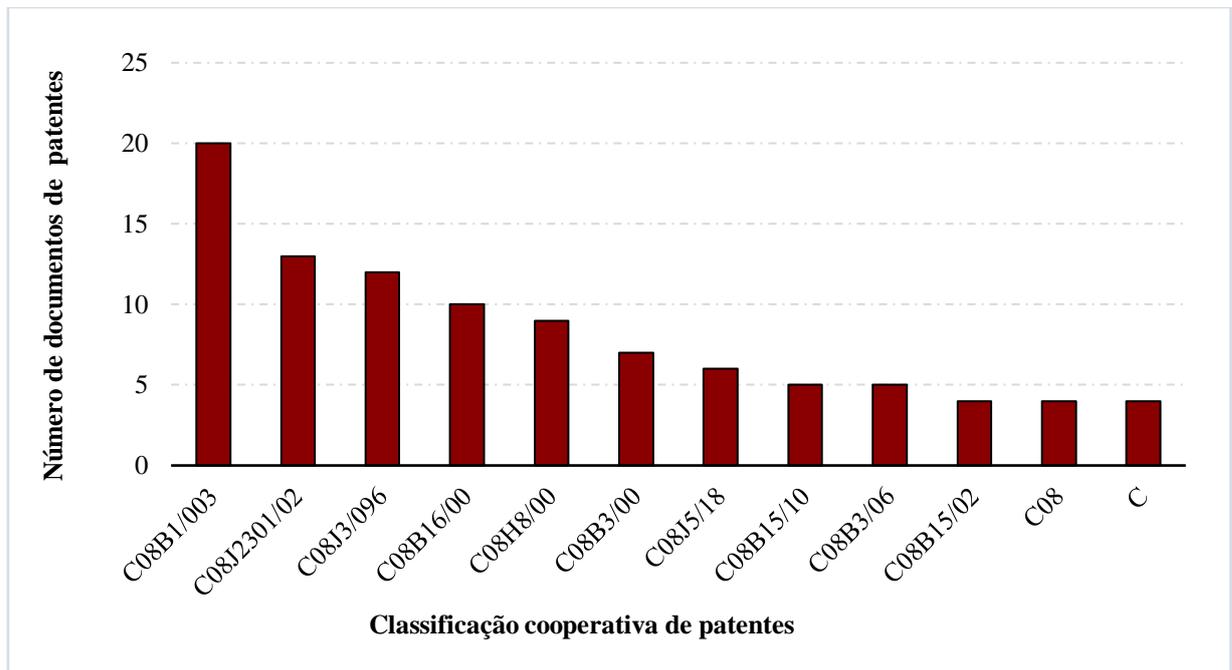


Fonte: Próprio autor (2020).

Grande parte dos documentos de patentes são referentes a classe C (química), dentro da subdivisão C08 (compostos macromoleculares orgânicos; sua preparação ou tratamento químico; composições com base nela). O código IPC C08B 1/00 referente ao tratamento preparatório de celulose para fabricação de derivados, foi o que teve maior número de documentos de patentes depositados (32) seguido do código IPC C08B 15/00 que se refere a preparação de outros derivados de celulose ou celulose modificada (20 documentos), apontando que a maior parte das pesquisas, dentro desta prospecção, estão direcionadas para o tratamento da celulose para obtenção de derivados.

Dentre os códigos de Classificação Cooperativa de Patentes (CPC), o de maior depósito foi o C08B 1/003 referente a preparação de soluções de celulose, isto é, dopes, com diferentes solventes possíveis, por exemplo, líquidos iônicos, com 20 documentos de patentes depositadas (Figura 2), seguido do C08J 2301/02 caracterizado pelo uso de celulose, celulose modificada ou derivados de celulose com 13 documentos.

Figura 2 - Classificação cooperativa de patentes (CPC) no período de 1961- 2019.



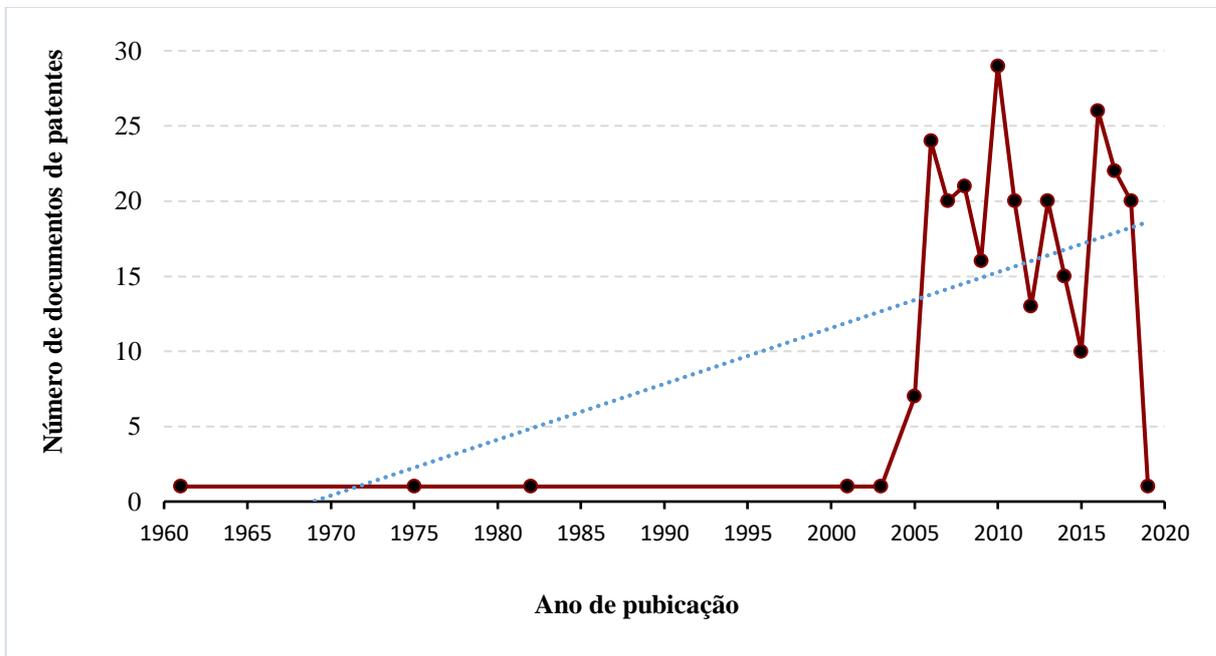
Fonte: Próprio autor (2020).

A evolução anual de documentos de patentes depositados está apresentada na Figura 3, onde mostra o primeiro registro de depósito em 1961 até o ano de 2019. A análise da evolução do número de depósitos sugere que dentre as décadas pesquisadas, o crescimento dessa tecnologia alcançou picos entre os anos de 2006 e 2017, com oscilações durante o período.

Posteriormente é observado uma diminuição nos depósitos o que pode ser em função do período de sigilo (18 meses) dos documentos de patentes.

A primeira patente relacionada com a dissolução de celulose com líquidos iônicos foi depositada em 1961 no Reino Unido GB974054 (A) tendo como depositante a “Aktoebolaget Pharmacia” e, apresenta o método para a fabricação de copolímeros hidrofílicos de alto peso molecular, de substâncias poliméricas não carregadas contendo grupo hidroxila na forma de grão de gel. O próximo depósito foi feito depois de 14 anos, em 1975 também no Reino Unido (GB1501239 (A)).

Figura 3 - Evolução anual de patentes no período de 1961-2019.



Fonte: Próprio autor (2020).

No pico de crescimento em 2006 (24 documentos), 76% dos documentos correspondem a depósitos da Empresa BASF. Onde, as patentes na sua maioria relatam métodos de dissolução de celulose em líquido iônico (CN101400704 (A), CN101395184 (A)), uso de líquido iônico da família Imidazólio para dissolução de carboidratos (DE102006035830A1) e sililação de polissacarídeo (celulose), para aplicações em têxteis, alimentos, construção e tintas. Isso mostra que houve um aumento no interesse pelo estudo de aplicação de líquido iônico para a dissolução, se tornando cada vez mais utilizada, e tendo como maiores inventores Klemens Massonne e Stegmann Veit. Em 2006 a empresa iniciou operação em fábrica de Ecoflex® em Schwarzheide na Alemanha, sendo este considerado o primeiro polímero compostável biodegradável e certificado da BASF. Segundo o relatório financeiro, em 2006 a empresa

gastou € 631 milhões em despesas no segmento de plásticos, referente a um aumento de 28,8% comparado com 2005, e entre este investimento de capital esteve a Ecoflex®. Segundo Speziali e Sinisterra (2015), a BASF é produtora de uma série de líquidos iônicos como insumos químicos, solvente de carboidratos, componentes fundamentais em processos de separação e retificações mais eficientes.

O consumo mundial de pastas de celulose em 2008, atingiu 193,0 milhões de toneladas. Estados Unidos e China (52,2 e 30,4 milhões de toneladas respectivamente) foram responsáveis por 43% do consumo total (BIAZUS *et al.*, 2010). Em 2010 houve um aumento no número de depósito com pico de ascensão com 29 documentos depositados. Onde tratam da produção de derivados de polissacarídeos, tratamentos de polímeros utilizando líquido iônico, e o uso para produção de biomassa lignocelulósica entre outros.

As exportações globais de celulose em 2010, tiveram um aumento de 5% comparado como ano de 2000. Os maiores produtores mundiais de celulose em 2010 foram os Estados Unidos com 49 milhões de toneladas (26,5%), seguida da China com 22 milhões de toneladas (11,9%), Canadá (18 milhões) e Brasil (14 milhões) (VIDAL; HORA, 2012; CARDOSO *et al.*, 2013). Os Estados Unidos foi o maior consumidor em relação a China e o principal parceiro comercial do Brasil, sendo responsável por 21% do que foi exportado em 2010 (CARDOSO *et al.*, 2013). Neste ano a China se tornou o maior importador de celulose do mundo, responsável por 24% das importações (VIDAL; HORA, 2012). O aumento na produção de celulose neste ano aumentou o interesse em pesquisas e, conseqüentemente os depósitos de patentes relacionados a celulose e líquido iônico.

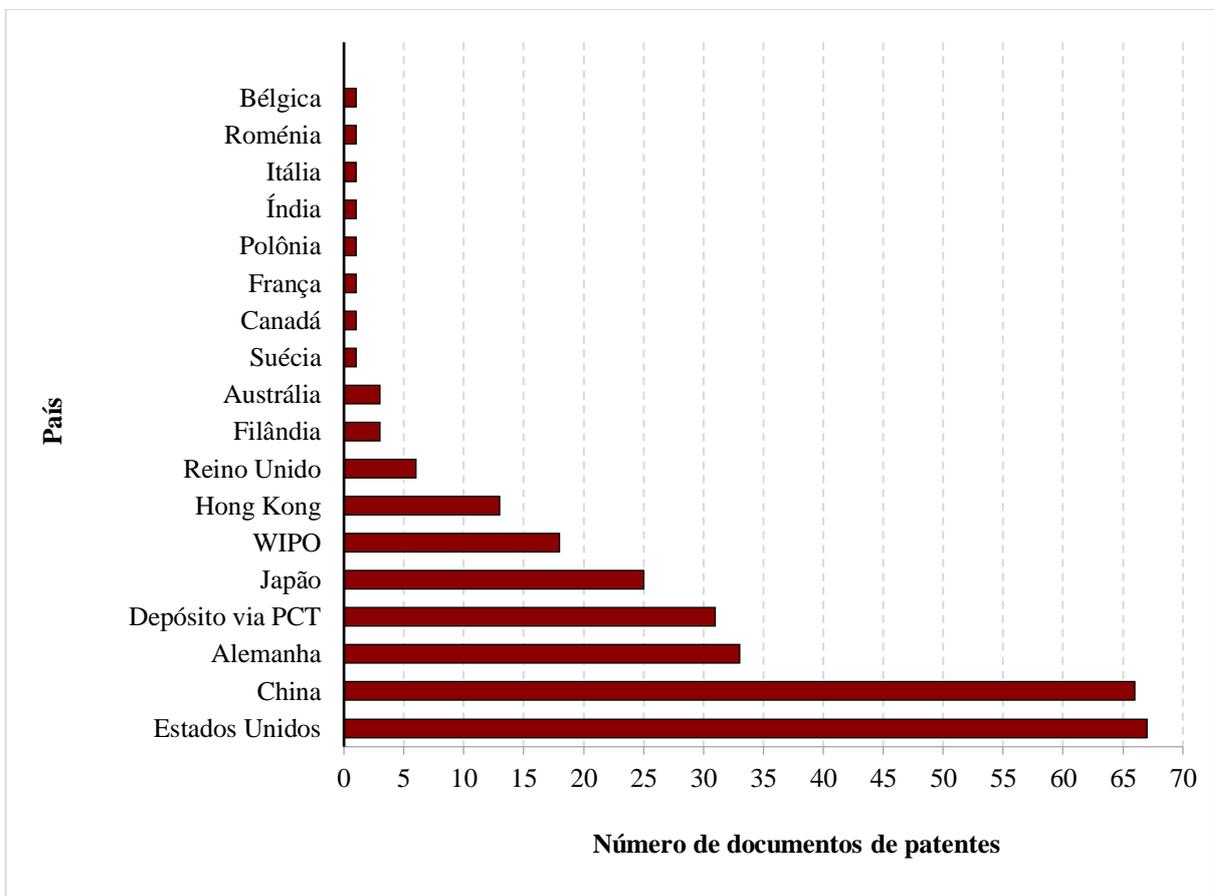
Dos documentos de patentes no ano de 2018 e 2019, 86% da propriedade intelectual correspondem a inventores independentes, tendo como aplicantes as Universidades e Institutos de pesquisa. Isso se dá ao grande investimento e incentivo das Universidades em tecnologia. O documento de patente de 2019 (CN110066345 (A)), invenção de um instituto de Química na China, fornece um método de dissolução de polissacarídeos em líquido iônico, ou em um solvente misto composto de líquido iônico, para obtenção de polissacarídeo éster.

A análise do banco de dados de depósito de patentes distribuídas por países nos quais se originam a tecnologia patenteada, revelam que esta se encontra bastante concentrada nos países mais desenvolvidos, sendo que o cenário é largamente dominado pelos Estados Unidos, China e Alemanha (Figura 4).

Os Estados Unidos da América (EUA) têm o maior número de pedido de patentes (67 documento), do quais, 49% dos depósitos foram realizados por empresas, seguido de Universidades (27%) e inventores independentes (24%). Os Estados Unidos são o maior e

principal consumidor mundial de celulose, seguida pela China, Japão e Alemanha. (UNECE-FAO, 2013; SOUZA *et al.*, 2015). Os documentos de patentes depositados, apresentam dissolução de celulose em líquidos iônicos e solventes mistos, métodos para despolarização da celulose, produção de filmes, ésteres celulósicos, carbamato de celulose e processamento de biomassa lignocelulósica. O primeiro documento de patente nos Estados Unidos referente ao estudo, foi em 2005 (US2012122691 (A1)), com inventores independentes e apresenta métodos para preparar biocompósitos de celulose com o uso de líquido iônico.

Figura 4 - Número de depósitos de patentes distribuídas por países no período de 1961 – 2019.



Fonte: Próprio autor (2020).

Os Estados Unidos, há décadas, estão em posição de liderança científica e tecnológica no mundo. A multiplicidade de instituições que compõem o sistema de ciência e tecnologia norte-americano introduz concorrência pelos recursos alocados do governo, condição que confere dinamismo e eficiência ao sistema. Em 2009, investiram um adicional extraordinário em pesquisa e desenvolvimento (P&D), esse investimento foi realizado para estimular o

crescimento econômico depois da crise de 2008. Em 2013 investiram aproximadamente 2,8% do seu produto interno bruto (PIB) em P&D (NEGRI; SQUEFF, 2014).

O patenteamento Chinês tem crescido consideravelmente em diversas áreas. A China (66 patentes) se destacou como o segundo país que mais depositou pedido de patente em dissolução de celulose com líquido iônico. O primeiro documento depositado na China foi pela BASF em 2006 (CN101400704 (A)), apresentando método para dissolver a celulose em líquido iônico com temperatura elevada e prioridade na Alemanha. A primeira a ser patenteada (CN102407161 (A)) foi da Universidade de Petróleo da China, onde foi relatado um catalizador líquido iônico de metal de transição para liquefação e hidrogenação de biomassa, onde o líquido é selecionado a partir do líquido iônico alquil imidazol [Bmim] [BF₄] ou [Emim] [BF₄] ou [Bmim] [CF₃SO₃] ou [Emim].

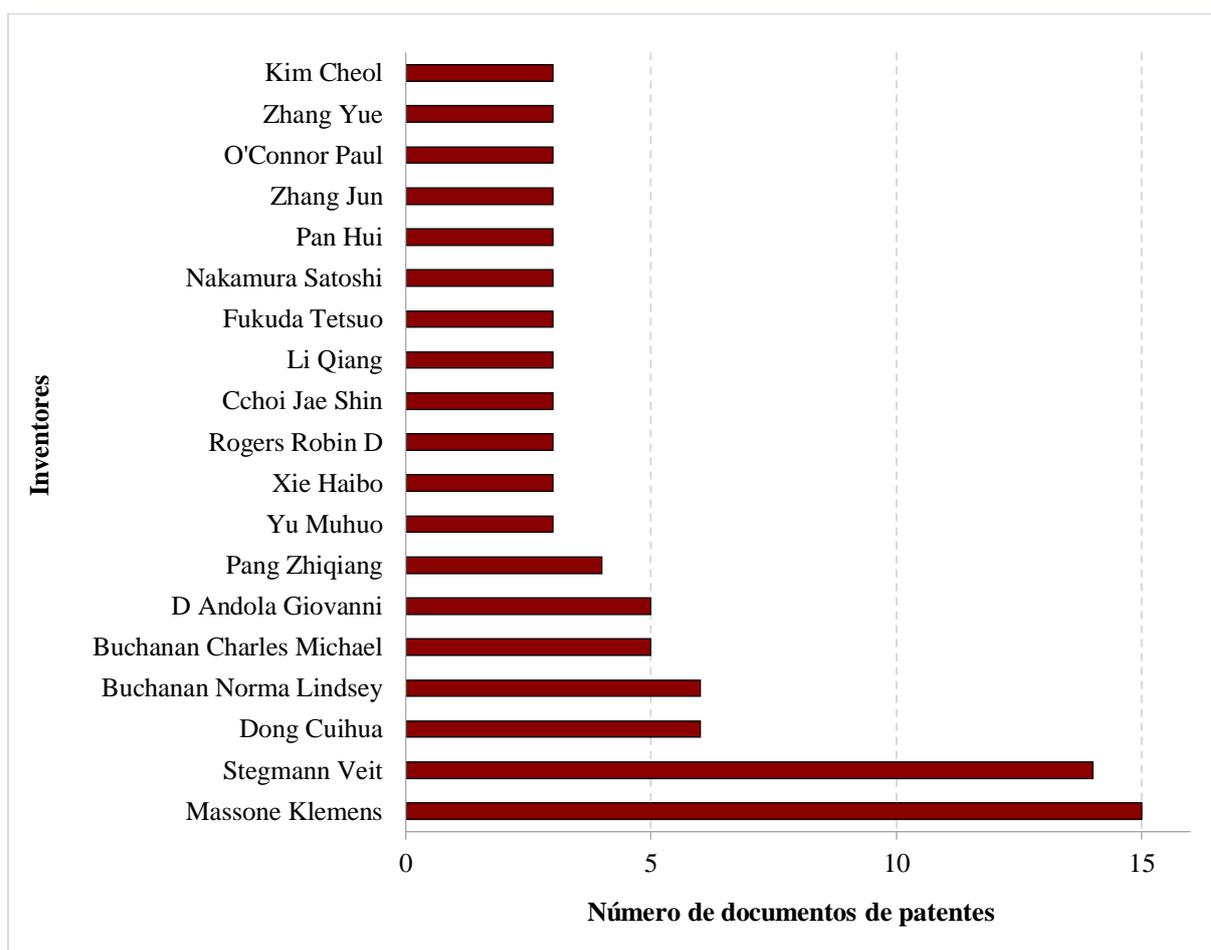
As principais produtoras de papeis no mundo localizam-se onde há maiores mercados consumidores, como a Europa, Estados Unidos e China (HORA, 2017). Segundo o FIEP (2016), a produção de celulose oriunda de processos químicos se concentra em nove países que representam 84% da produção mundial. Os Estados Unidos foram considerado o maior produtor de celulose oriunda do processo químico, responsável pela produção de 46,2 e 42,1 milhões de toneladas no ano de 2005 e 2015 respectivamente (FIEP, 2016). A China, segundo maior produtor mundial de celulose, importou 89% do que foi produzido em 2015 (MOURA *et al.*, 2018) e o Brasil liderou o ranking mundial, por exportar mais de 10,6 milhões de toneladas de celulose, tornando um grande fornecedor mundial desse insumo (MOURA *et al.*, 2018). O Brasil se consolidou em 2018 como o segundo maior produtor de celulose, perdendo apenas para os Estados Unidos (IBÁ, 2019).

O Brasil não aparece entre os países detentores da tecnologia avaliada, principalmente devido a falta de investimentos e incentivos em pesquisas nas universidades e empresas, e falta de políticas públicas que permitam avanços no desenvolvimento tecnológico. No entanto, em 2004, com o advento da Lei nº 10.973/04, conhecida como Lei da Inovação, o Brasil estabeleceu seu primeiro grande marco legal nesta área, o qual contribuiu para a melhoria de indicadores no setor, promovendo maior interação entre Instituições Científicas e Tecnológicas e o segmento produtivo (JUNIOR *et al.*, 2018).

O inventor com maior número de documentos de patentes foi Klemens Massonne, vice-Presidente da BASF em Ludwigshafen am Rhein na Alemanha, com 15 documentos depositadas no banco de dados (Figura 5). Seguido por Stegmann Veit com 14 patentes, sendo que este está como inventor na maioria dos documentos com Klemens Massonne.

Dong Cuihula é o terceiro inventor com 6 documentos de patentes, pela Universidade de Tecnologia de Qilu da China, e seu primeiro documento foi depositado em 2016 (CN105801884 (A)). As invenções apresentam métodos para melhorar a capacidade de dissolução de celulose em 1-alil-3-metilimidazol, 1-butil-3-metilimidazol, métodos de preparo de nanocristais de celulose, preparo de materiais de embalagens de celulose usando BmimCl/LiOH.

Figura 5 - Inventores com 3 ou mais patentes depositadas no período de 1961-2019.

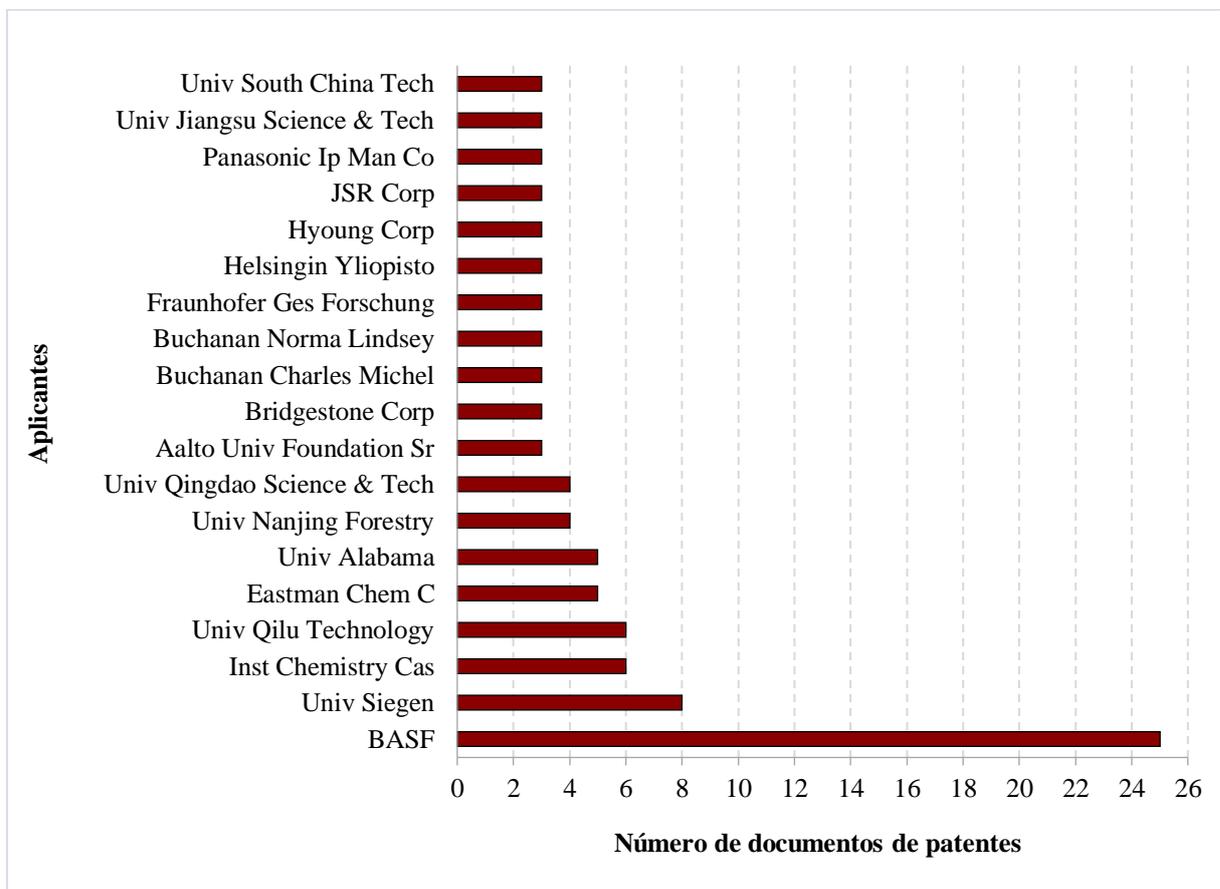


Fonte: Próprio autor (2020).

Dentre os depositantes, destacam-se primeiramente as empresas, que em sua maioria são indústrias da área química, seguido das Universidades que possuem parceria com estas. A Empresa BASF foi a que apresentou maior número de patentes depositadas (25), seguida pela Universidade de Siegen (8) na Alemanha, Instituto de Química na China (6), Universidade de Qilu em Jinan, China (6) e pela empresa Eastman Chemical Company (5). A BASF é uma empresa química alemã e a maior fabricante de produtos químicos no mundo. Sobre a tecnologia avaliada neste estudo, a empresa é responsável por 75% dos documentos de patentes

depositados na Alemanha, tendo como principal inventor Klemens Massonne. Dos documentos de patentes atribuídos a BASF, 31% correspondem a cooperações com universidades, principalmente a Universidade de Siegen, que é uma Universidade pública de pesquisa localizada em Siegen na Alemanha (segundo maior depositante de patentes) e com a Universidade do Alabama nos Estados Unidos (05 documentos), com a qual desenvolve pesquisas relacionadas ao processo de dissolução de celulose usando líquidos iônicos (BASF, 2006).

Figura 6 - Depositantes com 2 ou mais patentes depositadas no período de 1961-2019.



Fonte: Próprio autor (2020).

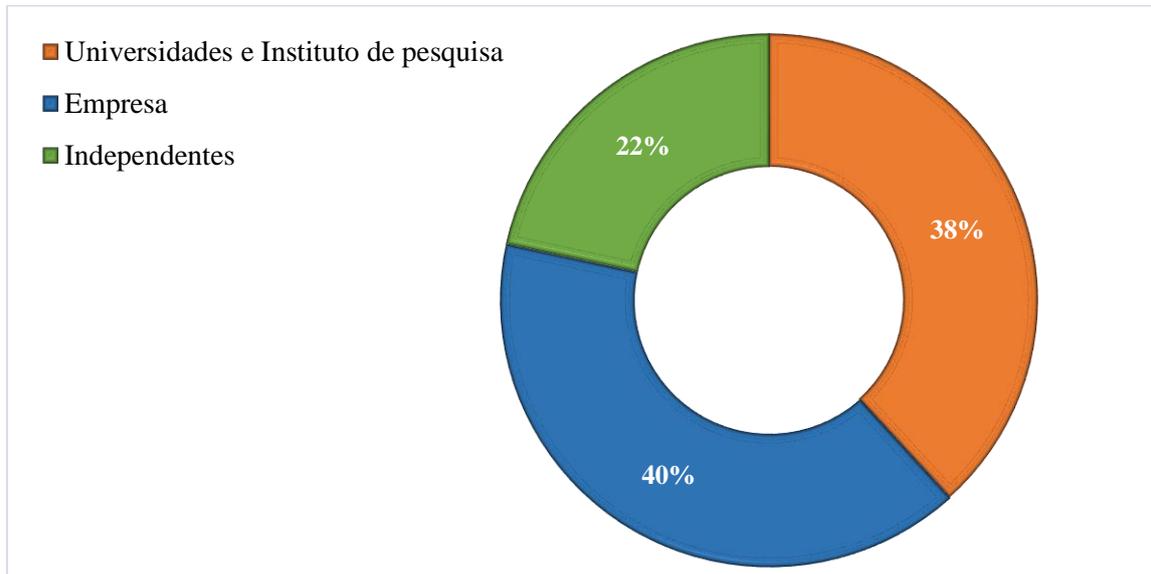
De todas as grandes empresas, a BASF é a aquela que apresenta o maior portfólio de patentes e aplicações industriais e vem trabalhando em parceria com o meio acadêmico (PLECHKOVA; SEDDON, 2008; COSTA, 2012). Um exemplo de tecnologia implementada em 2002 na Alemanha pela BASF é o processo BASIL™ (Limpeza de Ácido Bifásico Utilizando Líquidos Iônicos), que em 2004 ganhou o prêmio “Inovação para o Crescimento” com o processo em escala industrial, que surgiu ao tentar melhorar o uso desfavorável do ácido clorídrico (HCl) (PLECHKOVA; SEDDON, 2008). A tecnologia BASIL™ para ácidos

eliminadores, foi aplicada pela BASF para esterificações, acilações, sililações, fosforilações, sulfurilações, eliminações, desprotonações e remoções de ácidos em geral em ensaios de laboratório. Atualmente, esse processo é considerado de escala comercial (MAASE; MASSONNE; VAGT, 2020). Os documentos de patentes avaliados, relatam métodos de dissolução de celulose em líquido iônico, sililação e acilação de polissacarídeo (celulose), dissolvidas em líquidos iônicos para diversas aplicações, produção de acetais de celulose e polímeros. A empresa concentrou os seus depósitos de patentes em processos de acetalização e acilação de açúcares. O líquido iônico, neste caso, é utilizado como solvente dos respectivos açúcares. Ainda aproveitando a eficiência das propriedades de solvente dos líquidos iônicos, depósitos descrevendo a dissolução de celulose foram feitos (SPEZIALI; SINISTERRA, 2015).

A Eastman Chemical Company é uma empresa global sediada em Kingsport, Tennessee, nos Estados Unidos, especializada em produtos químicos que produz uma ampla gama de materiais avançados, aditivos, produtos funcionais, produtos químicos especiais e fibras. A Eastman investe em açúcar de celulose para a formação de plásticos (EASTMAN, 2018). O principal inventor da Empresa Eastman é Buchanan Norma Lindsey com 05 documentos de patentes depositados. A maioria dos documentos desta empresa são sobre produção de éster de celulose utilizando líquido iônico (US2016108137 (A1); EP3239179(A1); EP3216806 (A1); JP2014012852 (A)).

Na Figura 7 está apresentado a distribuição de patentes por tipo de depositantes. No período de 1961 a 2019, as empresas representaram 40% das patentes depositadas, seguida pelas Universidades e Institutos de pesquisa com 38% e autores independentes com 22%. O interesse das Universidades em obter derivados de celulose a partir de líquidos iônicos, começou a ter um aumento a partir do ano de 2015, como pode ser observado nas invenções avaliadas, onde a maioria das proteções inventivas estão nos métodos de dissolução de celulose, justificando também o pico no gráfico anual. Dentre os derivados de celulose obtidos com líquidos iônicos mais citados estão: a hemicelulose e lignina, filmes renováveis lignocelulósicos, filme nanocristalino, membrana celulósica, aerogel de celulose e nanocristais de celulose. Métodos para melhorar o desempenho da dissolução de celulose com 1-butil-3-metilimidazol, melhoria em desempenho mecânico em material celulósico, como também, produção de nanocristais altamente resistentes foram relatados. A maioria dos documentos de patentes depositados são com parcerias de empresas e Universidades.

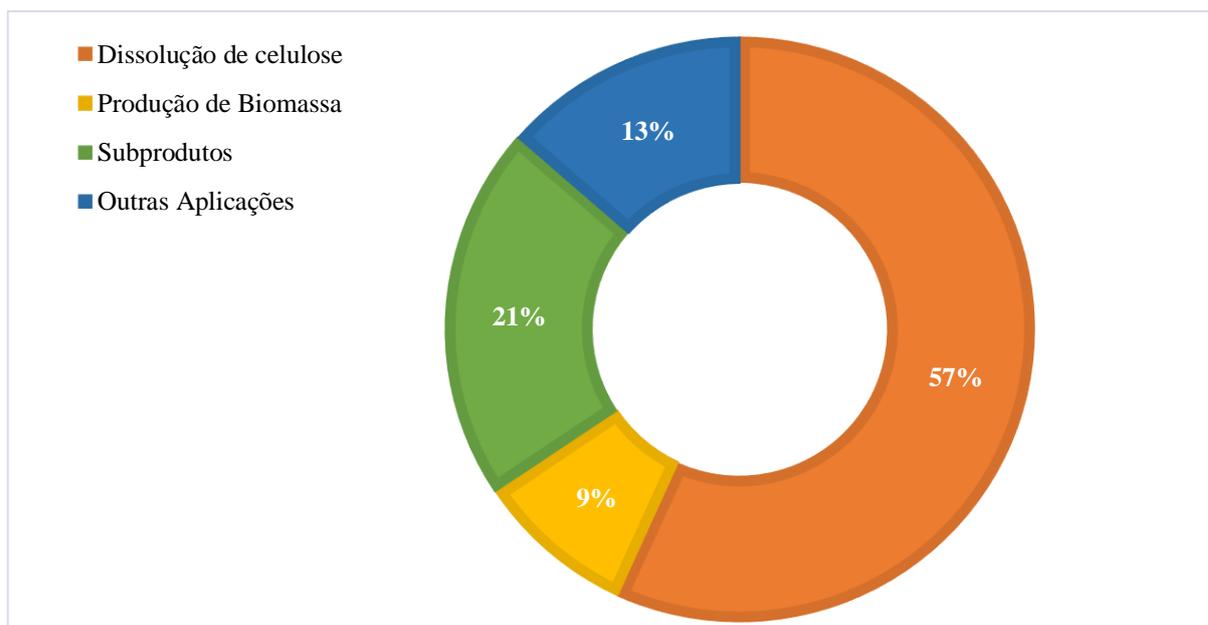
Figura 7. Distribuição das patentes por tipo de depositantes no período de 1961-2019.



Fonte: Próprio autor (2020).

Na Figura 8, está demonstrada a distribuição de patentes por área de aplicação, onde 57% das patentes estudadas foram sobre os métodos de dissolução de celulose com líquido iônico, seguida por uso de líquidos iônicos para produção de subprodutos da celulose (21%), métodos de produção de biomassa de celulose (9%) e o uso do líquido para outras aplicações.

Figura 8 - Distribuição das patentes por área de aplicação no período de 1962-2019.

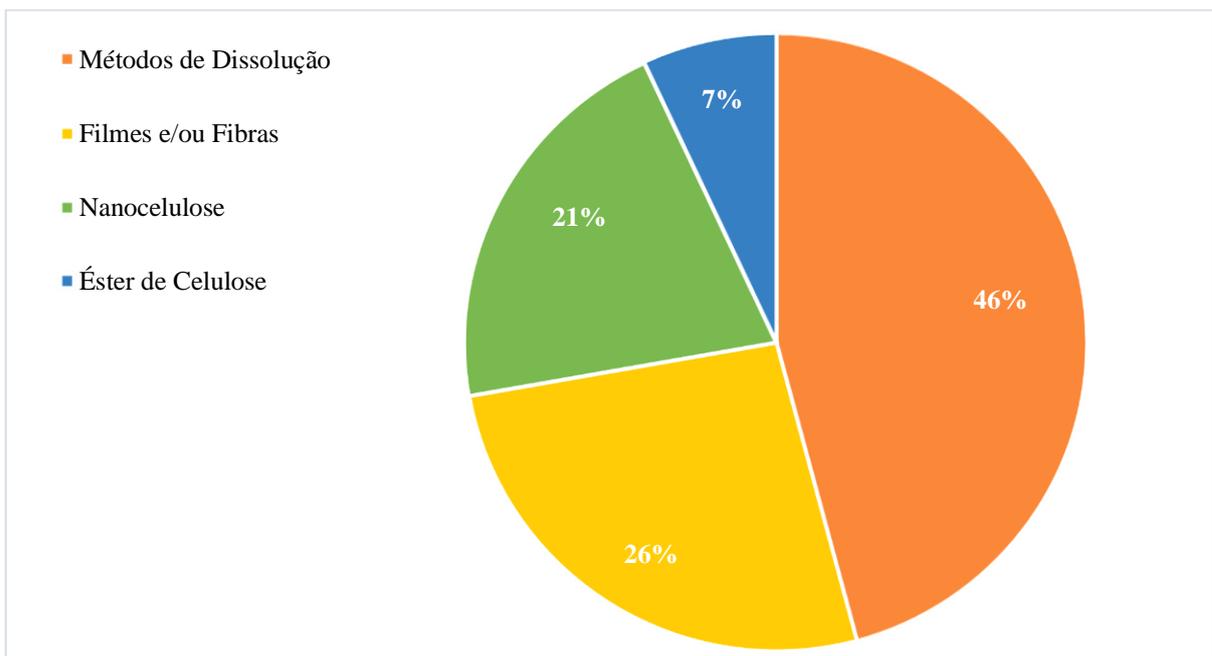


Fonte: Próprio autor (2020).

Os líquidos iônicos são considerados solventes eficientes e ambientalmente “amigável” para dissolução de polissacarídeos (DING *et al.*, 2012; VERMA *et al.*, 2019). A dissolução de celulose usando líquidos iônicos, além de promover um processo “verde”, oferece produção de materiais lignocelulósicos, derivados de celulose e compósitos de celulose, com uma gama de aplicações industriais (ZHU *et al.*, 2006).

Dentre os documentos de patentes relacionados à dissolução da celulose, 46% abordam os métodos empregados, 21% a produção de nanocelulose, 26% a produção de filmes e/ou fibras e 7% ésteres de celulose. Para a produção desses derivados utilizam-se agentes de dissolução como os de acetilação e líquidos da família Imidazólio. Com o objetivo de aplicação em artigos plásticos, subprodutos e aumento de propriedades mecânicas (Figura 9).

Figura 9 - Distribuição de documentos de patente por aplicação de dissolução de celulose.



Fonte: Próprio autor (2020).

As invenções com métodos para dissolução de celulose (US2009088564 (A1), US10316373 (B2), HK1108165 (A1), JP2018123120 (A), KR101981365 (B1) entre outros) são predominantes entre os documentos de patentes. Algumas patentes tratam dos métodos de dissolução de celulose com líquido iônico Imidazol (NZ560914 (A)), cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (CN105801884 (A), CN108623823 (A)), cloreto de 1-alil-3-metilimidazol (60-120 °C) (CN105949482 (A)) e quaternário de amônio (temperatura menor que 100 °C)

(KR100889373 (B1)), que são capazes de dissolver a celulose em temperatura e tempo reduzidos.

Os líquidos iônicos possuem a capacidade de dissolver a celulose sem a derivatização em altas concentrações. Além disso, os componentes dos líquidos (cátion e ânion) podem ser ajustados para melhorar as propriedades físico-químicas que afetam o desempenho das interações com a celulose (DING *et al.*, 2012).

Swatloski *et al.* (2002) verificaram que o líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazol poderia ser utilizado como solvente de celulose. Os autores verificaram que com o aquecimento entre 100-110°C, a celulose pode ser dissolvida lentamente em líquidos iônicos contendo alguns ânions, e diferentes subprodutos da celulose podem ser obtidas.

Métodos de produção de filmes e/ou fibras de celulose utilizando líquido iônico foram relatados por alguns documentos (CN108641102 (A), CN106519269 (A), KR20140127456 (A), CN108484953 (A), CN109280088 (A) e outras), onde a sua maioria apresentam capacidade antibacteriana e excelentes propriedades mecânicas, como resistência a tração e porcentagem de alongamento.

Os líquidos iônicos são utilizados como solventes e catalisadores na síntese de nanocristais. Onde, a presença de cátions e ânions ajudam na dissolução da celulose (SAMSUDIN *et al.*, 2020). Os documentos de patentes CN108774288 (A) e CN107236048 (A) são relacionados à obtenção de nanocristais de celulose utilizando BminHSO₄ e cloreto de 1-butil-3-metilimidazol respectivamente, seguida de ultrassonização. As patentes CN106674357 (A) e CN106800604 (A), relatam a produção de nanocelulose, utilizando celulose microcristalina e líquido iônico (EmimOAc e BmimCl respectivamente). A celulose nanocristalina pode ser chamada de nanocristais de celulose e/ou nanocelulose. Os nanocristais apresentam propriedades como grande área superficial, alto módulo de elasticidade e aspecto. Possuem capacidade de reforço em polímeros no setor de nanocompósitos e apresentam aplicação na medicina, engenharia, catálise, têxteis, farmacêutica, revestimentos e embalagens de alimentos (DEEPA *et al.*, 2015).

A dissolução da celulose, podem ocasionar derivados como ésteres de celulose que possuem aplicação de escala industrial em indústrias de papeis, filmes, fibras, têxteis, polímeros, revestimentos, membranas, compósitos entre outros (ETA; MIKKOLA, 2016). As patentes MX2009002345 (A), KR101700106 (B1) e outras, se referem ao processo de produção desses ésteres. JP2014012852 (A) descreve um processo para dissolução de celulose em líquido iônico de carboxilação para produção de éster de celulose, que consiste no uso de um reagente de acilação na presença de um catalisador, onde o éster de celulose é separado do líquido iônico.

US2011306760 (A1), também traz o método de esterificação da celulose para obtenção de ésteres em um meio de reação compreendendo um ou mais líquidos iônicos halogenatos. A síntese de ésteres de ácidos orgânicos é cada vez mais relevante devido aos requisitos das indústrias química e farmacêutica. Então, o método tradicional de esterificação deu origem a inúmeras variantes nas quais a natureza do ácido catalisador e/ou as condições experimentais são modificadas (VAKARIYA, 2017).

Os subprodutos são compostos por documentos que trazem produção de membrana de celulose, materiais eletrolíticos, materiais funcionais, biocompósitos e biopolímeros de celulose (Figura 8). Outros documentos trazem o uso da celulose para produção de líquidos iônicos, acetais de celulose, celulose para troca iônica, tratamento de polímeros e separação de hemiceluloses. Diante do que se protege com essas patentes, a maioria aborda métodos de preparação e diluição com líquidos iônicos, a fim de buscar uma tecnologia “verde” para os processamentos e aplicação.

Os documentos de patentes DE102006030696 (A1), US2009182138 (A1), DE102006042892 (A1), DE102006042891 (A1) e outros se referem a métodos para acilação de poli ou oligossacarídeos envolvendo o uso de líquidos iônicos, com opcionalmente o uso de água e altas temperaturas. DE102006054213 (A1), produziram acetais de celulose utilizando líquido iônico. Barthel e Heinze (2006), realizaram reações como acilação e carbonilação de celulose em BmimCl sem catalisadores em curto tempo de reação e menor concentração.

Vários métodos de pré-tratamento de biomassa são empregados para remoção de lignina, hemiceluloses, redução de cristalinidade e aumento de celulose. Esse processo pode ser realizado via clivagem de grupos éster e ligações de hidrogênio que possuem a capacidade de liberar a lignina, hemiceluloses e celulose degradada (ETA; MIKKOLA, 2016).

Métodos de pré-tratamento e tratamento de biomassa celulósica (NZ702870 (A), US2013252285 (A1) e outras) foram relatados. A invenção US2017369918 (A1) relata o método de fermentação de biomassa, contendo um polissacarídeo e um líquido iônico, com ajuste de pH e pré-tratamento usando dióxido de carbono para integração da sacarificação e fermentação. A patente EP3095789 (A1) trata-se de um método empregado para a hidrólise de um substrato de polissacarídeo de biomassa, que consiste em utilizar a celulose e um líquido iônico solúvel na presença de um catalítico e alta temperatura. O documento US2016002358 (A1) é um processo para dissolver biomassa em líquido iônico, desconstruir celulose, hemicelulose e lignina em derivados incluindo açúcares fermentáveis. US2015368371 (A1) é a produção de biopolímero utilizando uma biomassa fonte de quitina com um líquido iônico e CO₂.

O documento de patente CN105017541 (A) traz método de preparação de aerogel de cristais de celulose de banana e ácido polilático, compreendendo na dissolução de celulose. CN105131317 (A) relata um método para preparar membrana de hidrogel a partir de resíduos de broto de bambu, as membranas de hidrogel preparadas possuem melhores propriedades mecânicas, poros compactos e valor potencial de aplicação de uma membrana permeável, e pode ser aplicada a campos de permeação, medicamentos e cosméticos. Alguns documentos trazem método de produção do líquido iônico clorídrico de 1-arginil metil-3-vinil Imidazol, que é capaz de reagir com a celulose (CN109627216 (A)).

4 CONCLUSÃO

Com base na análise dos resultados dessa prospecção, verificou-se que a utilização de líquido iônico para dissolução de celulose está na fase de maturidade, espera-se que os próximos anos haja mais avanços no uso de líquidos iônicos como alternativa “verde” na produção de derivados de celulose, como nanocelulose, microcristais de celulose entre outros. O ápice do estudo foi em 2010, a empresa BASF é a que possui mais documentos de proteção inventiva, a maioria das publicações de patentes foram publicadas nos Estados Unidos e 40,1% dos pedidos de patentes são de Empresas. Com o presente estudo percebe-se o interesse da utilização de líquidos iônicos para dissolução de celulose e tendo em vista métodos mais sustentáveis.

REFERÊNCIAS

AMARASEKARA, A. S., & OWEREH, O. S. Hydrolysis and decomposition of cellulose in Bronsted acidic ionic liquids under mild conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.48, n.22, p.10152–10155, 2009.

AMPARO, K. K. S.; RIBEIRO, M. C. O.; GUARIEIRO, L. L. N. Estudo de caso utilizando mapeamento de prospecção tecnológica como principal ferramenta de busca científica. **Perspectivas em ciência da informação**. v. 17, n. 4, p. 195-209, 2012.

BARTHEL, S.; HEINZE, T. Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 8, n.3, p. 301–306, 2006.

BASF - Relatório intercalar 1º trimestre de 2006. Disponível em: file:///C:/Users/Cliente/Downloads/BASF_Zwischenbericht_01_2006.pdf

BASF – Disponível em: <https://www.basf.com/br/pt.html>. Acesso em 01 de Dezembro de 2019.

BASF, Moldando o Futuro - Relatório Financeiro 2006. Disponível em: file:///C:/Users/Cliente/Downloads/BASF_Financial_Report_2006.pdf

BIAZUS, A.; HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. Panorama de mercado: celulose. **BNDES Setorial**, v. 32, p. 311-370, 2010.

CARDOSO, M. V.; SOARES, P. R. C.; SILVA, J. C. G. L.; TIMOFEICZYK, R. Jr. Estudo da sazonalidade do preço da celulose brasileira no mercado dos Estados Unidos em períodos cíclicos como apoio a estratégias empresarias. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 97, p. 47-55, 2013.

COSTA, R. B. **Influência da Estrutura dos Iões de Líquidos Iônicos na Dupla Camada Elétrica das Interfaces Eléctrodo/Líquido Iónico**. Tese submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto para obtenção do grau de Doutor em Química Elaborada, Dezembro, 2012.

DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CORDEIRO, N.; MOZETIC, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; FARIA, M.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p.1075–1090, 2015.

DING, Z. D.; CHI, Z.; GU, W. X.; GU, S.M.; LIU, J. H.; WANG, H. J. Theoretical and experimental investigation on dissolution and regeneration of cellulose in ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 7–16, 2012.

EASTMAN – Disponível em: <https://www.eastman.com/Pages/Home.aspx>. Acessado em 01 de Dezembro de 2019.

ESPACENET - European Patent Office – Espacenet Patent Search. Disponível em: https://worldwide.espacenet.com/advancedSearch?locale=en_EP. Acesso em 01 de Dezembro de 2019.

ETA, V.; MIKKOLA, J. P. Deconstruction of Nordic hardwood in switchable ionic liquids and acylation of the dissolved cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 459–465, 2016.

FAO – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (s.d.): Disponibiliza dados estatísticos referente ao cenário mundial de celulose e papel; 2016.

FIEP. Panorama setorial: indústria de celulose, papel, embalagens e artefatos de papel. **FIEP**, Paraná, v. 236, p.236, 2016.

GADILOHAR, B. L.; SHANKARLING, G. S. Review: Choline based ionic liquids and their applications in organic transformation. **Journal of Molecular Liquids** v. 227, p. 234–261, 2017.

HORA, A. B. Panoramas setoriais 2030: papel e celulose. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **BNDES**, p. 225, 2017.

INPI- Instituto Nacional da Propriedade Industrial – Patente. Disponível em: <https://gru.inpi.gov.br/pePI/jsp/patentes/PatenteSearchBasico.jsp>. Acesso em 01 de Dezembro de 2019.

JUNIOR, S. S. G.; LOUREIRO, R. N. A.; ELOY, B. R.; DOS SANTOS, J. A. B.; DA SILVA, G. F. A Lei de Inovação Alagoana e sua Necessária Reformulação Diante do Advento do Novo Marco Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação. **Cadernos de Prospecção**, v. 11, n.3, 799, 2018.

MAASE, M.; MASSONE, K.; VAGT, U. **BASIL™ - Processos da BASF baseados em líquidos iônicos**. Chemfiles v.5 Artigo 6, 2020. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/basil.html>

MONIRUZZAMAN, M.; ONO, T. Separation and characterization of cellulose fibers from cypress wood treated with ionic liquid prior to laccase treatment. **Bioresource Technology**, v.127, p.132–137, 2013.

MOURA, J. M.; SOUZA, T. M.; LOURENÇO, G. Z.; VILLEGAS, T. A.; PINZÓN, F. M. Análise da eficiência energética em segmentos industriais selecionados: segmento celulose e papel. **Qualitec-Appplus**, p.105, 2018.

MUSSAGY, C. U.; TABANEZ, N. T.; FARIAS, F. O.; KURNIA, K. A.; MAFRA, M. R.; PEREIRA, J. F. B. Determination, characterization and modeling of aqueous biphasic systems composed of propylammonium-based ionic liquids and phosphate salts. **Chemical Physics Letters**, v. 754, 137623, 2020.

NEGRI, F.; SQUEFF, F. H. S. Investimentos em P&D do governo norte-americano: evolução e principais características. **IPEA**, 2014. Disponível em: http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/3316/1/Radar_n36.pdf

PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 123-150, 2008.

SANTOS, A. M. C. M.; ARAÚJO, W. S.; MENDONÇA, S. J. R.; NASCIMENTO, U. M. MACIEL, A. P.; SILVA, F. C. Prospecção para obtenção de biodiesel empregando óleo de

babaçu (*Orbignya martiniana*) e de óleo de soja (*Glycine max*) utilizando líquido iônico como catalisador. **Geintec**, v.7, n. 3, p. 3956-3969, 2017.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v.2, p.728-765, 2010.

SOUZA, D.T.; CARVALHO, L. A.; VALADARES, L. F. Celulose: pontos de vista, **Embrapa**, p. 1-42, Julho, 2015.

SPEZIALI, M. G.; SINISTERRA, R. D. Buscas de informações tecnológicas com base em dados de patentes: estudo de caso dos líquidos iônicos no Brasil. **Química Nova** [online]. v. 38, n. 8, p.1132-1138, 2015. DOI: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150126>.

SWATLOSKI, R. P.; SPEAR, S. K.; HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D. Dissolution of Cellose with Ionic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n.18, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja025790m>

UNECE-FAO. Forest Products: annual market review 2012-2013. Geneva, 2013.

VEKARIYA, R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 227, p. 44–60, 2017.

VERMA, C.; MISHRA, A.; CHAUHAN, S.; VERMA, P.; SRIVASTAVA, V.; QURAIISHI, M. A.; EBENSO, E. E. Dissolution of cellulose in ionic liquids and their mixed cosolvents: A review. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 13, 100162, 2019.

VIDAL, A. C. F.; HORA, A. B. A indústria de papel e celulose. **BNDES** – perspectivas setoriais, p. 335-381, 2012.

XU, H.; BRONNER, T.; YAMAMOTO, M.; YAMANE, H. Regeneration of cellulose dissolved in ionic liquid using laser-heated meltelectrospinning. **Carbohydrate Polymers**, v. 201, p.182–188, 2018.

ZHU, S.; WU, Y.; CHEN, Q.; YU, Z.; WANG, C.; JIN, S.; DINGA, Y.; WU, G. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. **Green Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 325, 2006.

CAPÍTULO III

Nanopartículas de celulose obtidas com líquido iônico: incorporação e caracterização de bionanocompósitos de diferentes matrizes biopoliméricas

Nanopartículas de celulose obtidas com líquido iônico: incorporação e caracterização de bionanocompósitos de diferentes matrizes biopoliméricas

RESUMO

A produção e caracterização de nanopartículas de celulose (NPC-DM) utilizando líquido iônico (Hexanoato de 3-dimetilamino-1-propilamônio – DMAPA_[Hex]), e o efeito da sua incorporação em filmes bionanocompósitos de amido e quitosana foi estudado. As NPC-DM foram avaliadas quanto ao potencial Zeta, difração de raio X, microscopia eletrônica de transmissão, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho. As NPC-DM foram incorporadas às matrizes de amido (4% m/v) e quitosana (2% m/v) nas concentrações (0; 0,1; 0,2 e 0,3%), e como plastificante utilizou-se o glicerol (25% m/m de amido e 30% m/m de quitosana). Os bionanocompósitos foram elaborados por *casting* e caracterizados quanto a espessura, umidade, teor de sólidos totais, propriedades ópticas, permeabilidade ao vapor de água (PVA), análise mecânica e termogravimétrica. As NPC apresentaram rendimento de 27,82%, índice de cristalinidade de 67,66% e estabilidade térmica. A adição de 0,2% de NPC-DM reduziu significativamente ($p < 0,05$) a PVA nas duas matrizes (49,1% amido e 25,6% quitosana), não afetou as características visuais e apresentou estabilidade térmica. As análises mecânicas mostraram que os resultados foram mais expressivos com a incorporação das NPC-DM na matriz de amido. A incorporação de 0,2 e 0,3% de NPC-DM na matriz de amido, aumentou a resistência a tração e no módulo de Young, porém, reduziu o alongamento na ruptura, comparado a menor concentração de 0,1%. Para a matriz de quitosana, a adição de 0,1 e 0,2% de NPC-DM não afetou a resistência a tração e alongamento na ruptura, comparados ao controle. A incorporação de NPC-DM nas duas matrizes poliméricas, não influenciou a estabilidade térmica dos bionanocompósitos. O uso do líquido iônico DMAPA_[Hex] para produção de NPC é considerado eficiente, e o uso dessas na preparação de bionanocompósitos proporciona nova opção para a indústria de embalagens.

Palavras-chave: Nanopartículas, celulose, filmes, embalagens, amido, quitosana.

ABSTRACT

The production and characterization of cellulose nanoparticles (NPC-DM) using ionic liquid (3-dimethylamino-1-propylammonium hexanoate - DMAPA [Hex]), and the effect of their incorporation in starch and chitosan bionanocomposite films was studied. NPC-DM were evaluated for Zeta potential, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. As NPC-DM, starch (4% w/v) and chitosan (2% w/v) matrices were incorporated in the appropriate ones (0; 0.1; 0.2 and 0.3%), and as a plasticizer, glycerol (25% w/w of starch and 30% w/w of chitosan). Bionanocomposites were made by casting and characterized in terms of thickness, humidity, total solids content, optical properties, water vapor permeability (PVA), mechanical and thermogravimetric analysis. As NPC yield of 27.82%, crystallinity index of 67.66% and high thermal stability. The addition of 0.2% of NPC-DM reduced complementary ($p < 0.05$) to PVA in the two matrices (49.1% starch and 25.6% chitosan), did not affect visual characteristics and resistant thermal stability. The mechanical analyzes showed that among the formulations with NPC-DM, with the increase of the practices (0.2 and 0.3%), there was an increase in the tensile strength and in the Young's modulus, however, there was a reduction of the elongation in the break. For the chitosan matrix, the addition of 0.1 and 0.2% NPC-DM did not affect the tensile strength and elongation at break between the bionanocomposites and decreased the Young's modulus with the addition of 0.2%. Thus, the use of DMAPA [Hex] ionic liquid for the production of NPC is considered efficient, and the use of this type in the preparation of bionanocomposites offers a new option for the packaging industry.

Keywords: nanoparticles, cellulose, films, packaging, starch, chitosan.

1 INTRODUÇÃO

O avanço no campo de polímeros sintéticos resultou em muitos benefícios importantes na sociedade, esses materiais são utilizados devido ao baixo custo, baixo peso, facilidade de manuseio e excelentes propriedades mecânicas e de barreira (GOUDARZI; GHAFHARROKHI, 2017). No entanto, atualmente existe uma grande preocupação com o aumento do uso desses polímeros derivados de petróleo para aplicação em embalagens. Pois, a crescente utilização, vem resultando em problemas ambientais, devido principalmente a não biodegradabilidade (CHAICHI *et al.*, 2017; ROY *et al.*, 2019).

Assim, a substituição dos polímeros sintéticos por polímeros naturais é altamente promissora. Esses polímeros apresentam vantagens, pois são, biodegradáveis, biocompatíveis, atóxicos, obtidos de fontes renováveis, de baixo custo e com propriedade para formação de filmes (CHAICHI *et al.*, 2017). Dessa forma, polissacarídeos provenientes de fontes renováveis com propriedades termoplásticas como celulose, amido, quitosana, hidroxipropilmetilcelulose, carragena e ágar, veem recebendo uma atenção considerável para a elaboração de filmes biodegradáveis e revestimentos comestíveis (SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012; ROY *et al.*, 2019; THAKUR *et al.*, 2019).

Dentre os polissacarídeos o amido e a quitosana recebem destaque. O amido é considerado o polissacarídeo vegetal mais popular para formação de bioplástico devido à abundância, custo-efetividade e excelentes habilidades para a formação de filmes flexíveis. O amido apresenta uma estrutura granular, e na presença de plastificantes, altas temperaturas, pressão e cisalhamento, pode ser transformado em amido termoplástico (AGUSTIN *et al.*, 2013; THAKUR *et al.*, 2019). A quitosana é o segundo polissacarídeo natural mais abundante sendo obtida pela desacetilação da quitina, que é o principal componente estrutural dos crustáceos. Esse biopolímero possui alta massa molar e apresenta diversas aplicações devido a sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, bioatividade, atoxicidade e atividade antimicrobiana (HPS *et al.*, 2016; AHSAN *et al.*, 2018; ROY *et al.*, 2019).

Entretanto, filmes a base de amido ou quitosana, ainda apresentam limitações, incluindo a alta permeabilidade ao vapor de água, e fracas propriedades mecânicas. Assim, na tentativa de melhorar essas características, as nanopartículas de celulose se destacam como materiais promissores para o incremento das propriedades desses materiais. As regiões cristalinas altamente ordenadas das nanopartículas, apresentam fortes interações com as moléculas dos polímeros, o que as tornam ótimos agentes de reforço, além da capacidade de produzirem filmes mais hidrofóbicos e melhorarem as propriedades de barreira (SANTANA *et al.*, 2016; SOGUT;

SEYDIM, 2018). O método mais utilizado para obtenção de nanopartículas de celulose tem sido a hidrólise ácida (sulfúrico e clorídrico). No entanto, este processo é considerado ambientalmente prejudicial (ABUSHAMMALA; KROSSING; LABORIE, 2015). Conseqüentemente, processos verdes (ecológicos), menos tóxicos, mais eficientes e de baixo custo, estão despertando interesse em novas pesquisas. Neste contexto, estão inseridos os líquidos iônicos (LI), que podem atuar como solventes e catalisadores para a síntese de nanopartículas de celulose (SAMSUDIN *et al.*, 2020).

Os líquidos iônicos são sais fundidos, compostos de íons e ponto de fusão abaixo de 100 °C (VERMA *et al.*, 2019). São considerados “solventes verdes”, devido ao fato de não serem inflamáveis, possuírem alta estabilidade térmica e química e, baixa pressão de vapor, o que permite a reciclagem após processamento (XU *et al.*, 2018; MUGADZA *et al.*, 2019).

Os LI são extensivamente utilizados devido principalmente à facilidade de síntese a partir de recursos de baixo custo e alto rendimento. Essa classe de solventes foi identificada para a dissolução de celulose e produção de nanopartículas (VERMA *et al.*, 2019; MUGADZA *et al.*, 2019; SAMSUDIN *et al.*, 2020). Autores como Man *et al.*, (2011), Mao; Osorio-Madrado e Laborie (2013), Gonçalves *et al.* (2018) e Samsudin *et al.* (2020), produziram nanopartículas de celulose com o uso de líquido iônico e verificaram que as nanopartículas produzidas não apresentaram alterações estruturais, havendo um aumento no índice de cristalinidade. Em adição, os líquidos iônicos se mostraram capazes para recuperação e reutilização.

Bionanocompósitos incorporados com nanopartículas de celulose foram extensivamente investigados (SANTANA *et al.*, 2016; CHAICHI *et al.*, 2017; SALARI *et al.*, 2018; ROY *et al.*, 2019; BAGDE; NADANATHANGAM, 2019; CHEN *et al.*, 2020). Mas são escassos os estudos que relatam o uso de nanopartículas de celulose produzidas com solventes menos tóxicos para adição em filmes. Considerando este cenário, o objetivo principal da presente investigação foi a caracterização de nanopartículas de celulose (NPC), obtidas com líquido iônico e o efeito da incorporação dessas NPC nas propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas e de barreira de filmes bionanocompósitos de amido de mandioca e quitosana.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O líquido iônico Hexanoato de 3-dimetilamino-1-propilamônio (DMAPA_[Hex]) (pH 5,55) com pureza de 99,3%, foi sintetizado (MUSSAGY *et al.*, 2019; MUSSAGY *et al.*, 2020)

e doado pelo grupo de pesquisa BioPPul (Bioproducts Production and Purification Lab) (UNESP, Araraquara-SP, Brasil). A celulose microcristalina (MCC) e o glicerol P.A. foram adquiridos da Synth (Mingtai, Taiwan). Quitosana de baixo peso molecular (50.000 a 190.000 daltons) da Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA) e amido de mandioca (17% de amilose e 83% de amilopectina) da Yoki Alimentos (São Paulo-SP, Brasil).

2.2 Obtenção das Nanopartículas de Celulose

Para a preparação das nanopartículas de celulose (NPC-DM) foi seguida a metodologia proposta por Gonçalves *et al.* (2018) com modificações. Dessa forma, a celulose microcristalina foi misturada na proporção de 1:9 (m:m) com o líquido iônico (Hexanoato de 3-dimetilamino-1-propilamônio – DMAPA_[Hex]), e submetida a agitação em placa magnética com aquecimento (IKA[®], C-MAG HS7, Staufen, Alemanha), a 80 ± 2 ° C por 3 horas. Em seguida a suspensão foi centrifugada (Centrifuge 5702R, Eppendorf, Hamburg, Alemanha) a $2.900 \times g$ por 30 min, por três vezes consecutivas, para a recuperação do líquido iônico. Posteriormente o precipitado foi lavado com água destilada e submetido a sucessivas centrifugações ($2.900 \times g$ por 15 min), os sobrenadantes obtidos das lavagens (dispersão de nanopartículas) foram recolhidos, até a água apresentar-se límpida.

Para a caracterização das NPC-DM por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raio-X (DRX), a dispersão de nanopartículas foi previamente liofilizada (24 h) (Liotop[®], liofilizador L101, São Paulo, Brasil). Para as demais análises e incorporação nos filmes, utilizou-se as nanopartículas em dispersão aquosa.

2.3 Caracterização das Nanopartículas de Celulose

2.3.1 Rendimento

O rendimento foi determinado por secagem em estufa (Nova Ética, 410ND, São Paulo, Brasil), de acordo com a metodologia proposta por Santana *et al.* (2018) onde 10 mL da dispersão de nanopartículas foi submetida a secagem a 105 °C, até peso constante. O resultado foi calculado de acordo com a Equação (1).

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde, M_i é a massa inicial de celulose microcristalina e M_f é a massa final de nanopartículas de celulose. Por fim, foi realizada uma proporção entre a massa de nanopartículas encontrada em 10 mL e o volume total da dispersão de nanopartículas obtidas.

2.3.2 Determinação do Potencial Zeta

O potencial Zeta (z) da dispersão de nanopartículas foi determinado utilizando o equipamento Zetasizer (Nano ZS Series, Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido). A análise foi determinada a temperatura de 25 °C e alíquotas da dispersão de nanopartículas na concentração de 0,3% (m/v) foram adicionadas em cubetas de 4 mL.

2.3.3 Análise por Difração de Raio-X (DRX)

Para determinar o índice de cristalinidade e o tamanho médio dos cristais das nanopartículas, utilizou-se um difratômetro de raio-X (Bruker, D8 Advance ECO, Massachusetts, EUA), com detector de alta velocidade modelo SSD 160, equipado com radiação $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA} / 8,047 \text{ keV}$ ($\text{Cu-K}\alpha_1$), na faixa de 2θ de 5-50 ° com passo de 0,01° e taxa de 1 ° min^{-1} , operando a 1,0 kW (40 kV e 25 mA).

O índice de cristalinidade (I_c) foi determinado, de acordo com o método de Segal (1959) como mostrado na Equação (2).

$$I_c (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (2)$$

Onde, I_{002} é a intensidade máxima do pico de difração (002) da rede em $2\theta = 22^\circ$ e I_{am} é a intensidade da linha de base em $2\theta = 18^\circ$.

O tamanho dos cristais (w) da amostra perpendicular a (002) planos, foi calculado usando a Equação (3) de Scherrer de acordo com Gonçalves *et al.* (2018).

$$w (\text{nm}) = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Onde, θ é o ângulo de difração, $K = 0,94$ (fator de correção), $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ e β é a largura angular corrigida em radianos à meia intensidade máxima do (002) pico 6.

2.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para avaliar a morfologia das nanopartículas de celulose, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão (FEI Tecnai G2-Spirit, República Tcheca) com tensão de aceleração de 120 kV. Uma alíquota da dispersão das nanopartículas (0,01% m/v) foi depositada em uma grade de cobre revestida com carbono/formvar (300 mesh). As amostras foram subsequentemente coradas com uma solução de acetato de uranil a 2% (SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012).

2.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para avaliar a estabilidade térmica das nanopartículas de celulose e dos bionanocompósitos utilizou-se um Analisador Termogravimétrico (Perkin Elmer, Pyres TGA, Shelton, USA), onde os ensaios foram realizados em uma faixa de temperatura de 25 a 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, com um fluxo de nitrogênio de 40 mL min⁻¹. As massas das amostras variaram de 2 a 5 mg.

2.3.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a obtenção do espectro de absorção do líquido iônico, celulose microcristalina e das nanopartículas de celulose, utilizou-se um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (IRPrestige - 21, Shimadzu, Quioto, JP), na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. Os espectros foram registados utilizando uma alíquota da amostra dispersa em brometo de potássio (KBr).

2.4 Elaboração dos Filmes Bionanocompósitos

Os bionanocompósitos na forma de filmes flexíveis a base de amido de mandioca e quitosana, foram obtidos pela técnica de evaporação de solvente (*casting*), segundo a metodologia descrita por Souza et al. (2011) e Kurek et al. (2019), respectivamente. Os bionanocompósitos de amido foram elaborados com amido de mandioca (4% m/v), glicerol (25% m/m de amido), diferentes concentrações da dispersão de NPC-DM (0,1; 0,2 e 0,3% m/v) e, sem adição de NPC-DM consideradas como amostra controle (AC). As soluções foram

aquecidas até a temperatura de gelatinização do amido (70 °C) com agitação manual em banho de aquecimento. As soluções filmogênicas de quitosana foram preparadas dissolvendo a quitosana P.A. (2% m/v) em solução aquosa de ácido acético a 1% (v/v) contendo diferentes concentrações da dispersão de NPC-DM (0,1; 0,2 e 0,3% m/v), a amostra sem a adição de NPC-DM foi considerada como amostra controle (QC). As soluções foram homogeneizadas em placa magnética (IKA[®], C-MAG HS7, Staufen, Alemanha), por 24 horas a 25 ± 2 °C. Como plastificante foi adicionado 30% de glicerol (m/m quitosana), seguindo de homogeneização por 10 min. Para ambas as matrizes poliméricas foram elaboradas formulações controle sem a adição das nanopartículas de celulose.

Em placa de vidro de 600 cm² foram espalhadas 167 g das soluções filmogênicas (amido e quitosana). Para as soluções de amido, a placa de vidro foi revestida com folha de poliéster ultra-clear para facilitar a remoção posterior dos filmes. Posteriormente as soluções foram secas a 30 °C (50% UR) por 24 h, em estufa com circulação de ar (Nova Ética, 410ND, São Paulo, Brasil). Todos bionanocompósitos foram produzidos em triplicata.

2.5 Caracterização dos Filmes Bionanocompósitos

2.5.1 Espessura

As espessuras dos filmes foram medidas usando um micrômetro digital (Mitutoyo, Tokyo, Japão) com resolução de 0,001 mm. O valor médio de dez medições realizadas em 10 diferentes posições de cada filme, foi calculado e utilizado para as análises.

Y9

2.5.1 Umidade

A umidade dos filmes foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Zhang et al. (2020) onde 500 mg dos filmes foram pesados em balança analítica (Shimadzu, AY 220, Kuito, Japão) e secas em estufa a 105 °C por 24 horas. Os resultados foram calculados de acordo com a Equação (4).

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (4)$$

Onde, W_0 é o peso inicial da amostra e W_1 é o peso final da amostra após as 24 horas.

2.5.2 Propriedades Ópticas

2.5.2.1 Transmitância e Opacidade

A transmitância dos filmes bionanocompósitos foi medida através da porcentagem de transmitância no comprimento de onda de 600 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Bel Engineering[®], UV- M51 UV- Visível, Monza, Milano, Itália) (LEE; KIM; PARK, 2018). A opacidade foi calculada através da absorbância (600 nm), de acordo com a Equação (5) (SALARI *et al.*, 2018).

$$\text{Opacidade (nm/mm)} = \frac{\text{Abs}_{600\text{nm}}}{x} \quad (5)$$

Onde, Abs_{600} é a absorbância em 600 nm e x é a espessura do filme (mm). Todas as leituras foram feitas em triplicata.

2.5.3 Permeabilidade ao Vapor d'água (PVA)

A permeabilidade ao vapor d'água (PVA) dos filmes bionanocompósitos de amido e quitosana, foram determinadas segundo o método gravimétrico descrito pela ASTM E96M-12 (ASTM, 2012). Amostras dos filmes em formato circular (4,3 cm de diâmetro) foram selados em cápsulas de plástico contendo 10 g de CaCl_2 , utilizado como material dessecante. As cápsulas foram colocadas em um dessecador contendo solução saturada de NaCl com umidade relativa (UR) de 75% a 25 °C. A migração do vapor de água foi determinada com o ganho de massa da permeação, medido a cada 1 hora durante 8 horas. A taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) ($\text{g s}^{-1} \text{m}^{-2}$) foi calculada de acordo com a Equação (6) e a PVA ($\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$), foi calculada segundo a Equação (7).

$$\text{TPVA} = \frac{m}{t.A} \quad (6)$$

Onde, $m.t^{-1}$ é o coeficiente angular da reta, obtido por regressão linear da curva do ganho de massa ao longo das pesagens (g) em função do tempo (s) e A é a área de permeação (m^2).

$$\text{PVA} = \frac{\text{TPVA}.e}{P_s(\text{UR}_1 - \text{UR}_2)} \quad (7)$$

Onde, e é a espessura da amostra (m), P_s é a pressão de saturação do vapor a 25 °C (Pa), UR_1 é a umidade relativa dentro do dessecador e UR_2 é a umidade relativa dentro da cápsula. Os testes de PVA foram realizados com três corpos de prova para cada formulação.

2.5.4 Análise Mecânica

O procedimento para teste de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios (EMIC, DL-200 MF, Chicago, USA), com velocidade de 5 mm min⁻¹ e carga de célula de 100 N, conforme a ASTM D 882-10 (ASTM, 2010). Os filmes foram cortados em formato retangular de 10 cm x 2,5 cm e ajustadas as garras em uma distância de 50 mm, antes dos testes as amostras foram acondicionadas ($50 \pm 5\%$ UR/ 23 ± 2 °C) por 48 horas. Os testes foram realizados com 10 corpos de prova por formulação, sendo as espessuras médias mensuradas com o auxílio de um micrômetro digital em 10 pontos aleatórios para cada amostra.

Os parâmetros mecânicos avaliados foram: resistência máxima a tração (MPa), módulo de Young (MPa) e alongamento na ruptura (%).

2.6 Análise Estatística

A análise de variância (ANOVA) foi realizada usando o software Statistica (sistema de software de análise de dados), versão 8.0, para analisar os dados experimentais em um nível de significância de 95%. O teste de Dunnett ($p < 0,05$) foi realizado para comparar a média dos bionanocompósitos com seus respectivos controles. O teste de Tukey foi empregado para comparar as médias dos bionanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanopartículas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das nanopartículas de celulose

3.1.1 Rendimento, Potencial Zeta, Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As NPC-DM apresentaram um rendimento médio de 27,82% (Tabela 1), valor inferior ao reportado por Mao; Osorio-Madrado e Laborie (2013), que obtiveram 48% para *nanowhiskers* de celulose obtidos utilizando o líquido iônico 1-butil-3-hidrogenossulfato de metilimidazólio ([Bmim] HSO₄), a 120 °C por 24 h. Abushammala; Krossing e Laborie (2015),

extraíram nanocristais de celulose com 1-etil-3-metilimidazólio acetato ([C2mim] [Ac]), a 60 °C por 2 h e obtiveram rendimento de 44%. Segundo Bhat *et al.* (2018) a dissolução da celulose depende da quantidade de água, condições de reação (temperatura e tempo) e da acidez dos líquidos iônicos, o que pode influenciar no rendimento dos subprodutos. O baixo rendimento das NPC-DM em comparação aos reportados na literatura, pode ser devido à combinação de tempo e temperatura de reação, além da estrutura química do líquido iônico (tamanho do cátion e ânion), que influenciam na viscosidade, ponto de fusão, condutividade iônica, eletronegatividade e miscibilidade em água (YASUDA *et al.*, 2013).

Os LIs [Bmim] HSO₄ e [C2mim] [Ac] usados por Mao; Osorio-Madrazo e Laborie (2013) e Abushammala; Krossing e Laborie (2015), respectivamente, possuem cátions menores que a do LI estudado ([DMAPA] [Hex]). Sendo assim, segundo Arvela *et al.*, (2010) os cátions relativamente pequenos costumam ser mais eficientes na dissolução da celulose, devido o seu menor tamanho, pois quando o cátion é muito grande, a capacidade de formar ligações de hidrogênio com a celulose diminui, o que corroboram com o resultado encontrado para o rendimento. Outro fator importante é a temperatura de dissolução que afeta a viscosidade e condutividade dos LIs. Onde, mais celulose é dissolvida devido o aumento de temperatura que conseqüentemente aumenta a condutividade do LI.

Tabela 1 - Rendimento (%), potencial Zeta (mV), índice de cristalinidade (%), tamanho médio dos cristais (nm), comprimento (nm) e diâmetro (nm) das nanopartículas de celulose obtidas pelo líquido iônico DMAPA (NPC-DM).

	Rendimento (%)	Potencial Zeta (mV)	Ic (%)	w (nm)	L (nm)	D (nm)
NPC-DM	27,82	-9,9 ± 1,68	67,66	5,01	320 ± 24	35 ± 15

Ic: índice de cristalinidade (%); w: tamanho dos cristais (nm); L: comprimento; D: diâmetro.

A medida do potencial Zeta para as NPC-DM foi de $-9,9 \pm 1,68$ mV (Tabela 1), considerada instável, de baixa repulsão eletrostática, e forte tendência à aglomeração (valores menores que -15 mV apresentam instabilidade e maiores que -30 mV são estáveis) (TANG *et al.*, 2016; GONÇALVES *et al.*, 2018). Isso ocorre quando as forças de atração de *Van der Waals* das partículas são maiores que as forças de repulsão da dupla camada elétrica, formando agregados no lugar de partículas dispersas, indicando uma forte tendência à agregação. As características elétricas dependem do tipo e da concentração das espécies carregadas presentes,

assim como as propriedades físicas e composição iônica do líquido circundante (BHATTACHARJEE, 2016).

Mao; Osorio-Madrazo e Laborie (2017), encontraram valores de potencial Zeta para nanocelulose produzidas com o líquido iônico da família Imidazol de $z = -30$ mV, sendo considerado estável. Gonçalves *et al.* (2018), encontraram valor estável ($z = -19,1$ mV) para *nanowhiskers* de celulose obtidos com o hidrogenossulfato de 2-hidroxietilamônio ([2-HEA] [HSO₄]) a 70 °C por 1,5 h.

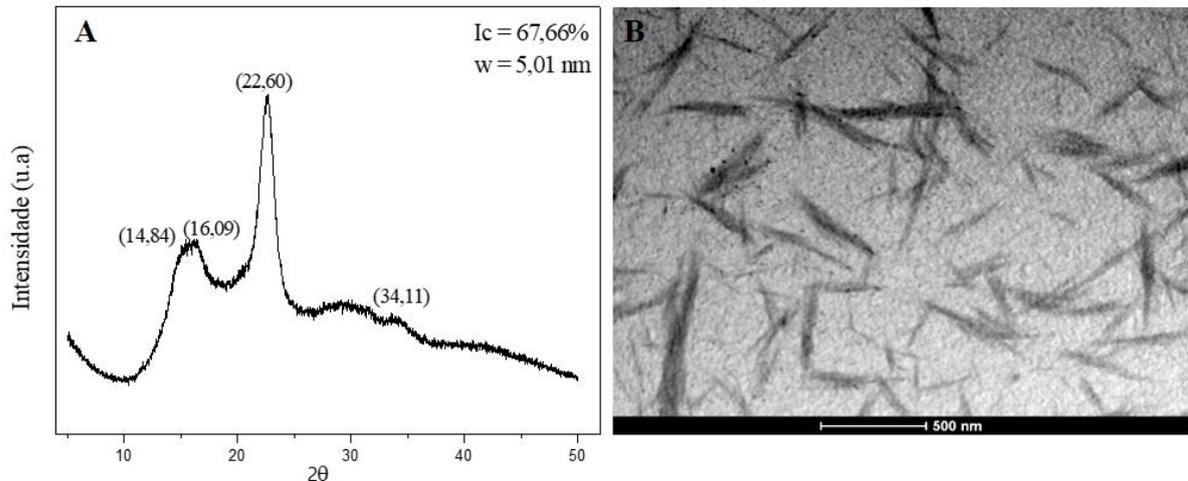
Samsudin *et al.* (2020) avaliaram o efeito da temperatura na produção de nanopartícula de celulose utilizando 1-butil-3-metimidazólio acetato (BmimOAc), os autores verificaram que o aumento da temperatura alterou o potencial Zeta das nanopartículas ($z = -19,7$ a 70 °C por 1,5 h e $-25,2$ mV a 110 °C por 1,5 h). Segundo os autores, este comportamento é devido ao enfraquecimento das interações entre o cátion e o ânion do líquido iônico, indicando que a alta temperatura favorece o enfraquecimento do processo de solvatação do líquido em estado de supersaturação, ocasionando um aumento nos valores do potencial Zeta. A instabilidade da NPC-DM obtida, pode ser resultado de um menor tempo de reação e/ou baixa temperatura para o líquido iônico estudado (DMAPA), provavelmente a temperatura utilizada no processo (80 °C) não foi suficiente para produzir uma solução de NPC estável, levando a uma forte tendência de floculação.

O difratograma das NPC-DM é apresentado na Figura 1A. Picos característicos da celulose do tipo I aparecem em $2\theta = 14,84^\circ$, $16,09^\circ$, $22,60^\circ$ e $34,11^\circ$, indicando que a integridade dos cristais foi mantida (XU *et al.*, 2018) e, a dissolução da parte amorfa é mais susceptível que a parte cristalina da celulose microcristalina (TAN; HAMID; LAI, 2015). Perfil cristalino similar foi relatado por outros autores: Mao *et al.* (2017) ao produzirem nanocelulose ($2\theta = 14,1^\circ$, $16,4^\circ$, $22,5^\circ$ e $34,5^\circ$) utilizando Imidazol, Tan; Hamid e Lai (2015) para nanocristais de celulose ($2\theta = 14,9^\circ$, $16,4^\circ$ e $22,6^\circ$), utilizando o hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BmimHSO₄) e Low *et al.* (2020) para nanopartículas de celulose ($2\theta = 14,7^\circ$, $16,5^\circ$, $22,5^\circ$, e $34,5^\circ$) produzidas por Bmim HSO₄.

As NPC-DM apresentaram índice de cristalinidade (Ic) de 67,66%. Gonçalves *et al.* (2018) encontraram valor inferior (58,0%) para *nanowhiskers* de celulose obtidos com hidrogenossulfato de 2-hidroxietilamônio ([2-HEA] [HSO₄]) e Samsudin *et al.* (2020) encontraram valor superior (Ic = 78,8%) para nanopartículas de celulose obtidas por 1-butil-3-metimidazólio acetato (BmimOAc) a 80 °C. A alta cristalinidade é consequência de um processo eficiente de remoção de polissacarídeos não celulósicos e da dissolução de regiões amorfas que são constituídas por hemiceluloses e lignina (CHEN *et al.*, 2011). A cristalinidade

percentual aumenta gradativamente com a redução do halo amorfo a partir da celulose para nanocelulose (MANDAL *et al.*, 2011). O resultado encontrado sugere eficiência do líquido iônico (DMAPA) e boa seletividade para diluição da parte amorfa da celulose microcristalina.

Figura 1 - A) Difração de Raio-X (DRX) das NPC-DM; B) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das NPC-DM.



Ic: Índice de cristalinidade; w: tamanho médio dos cristais.

As NPC-DM apresentaram índice de cristalinidade (Ic) de 67,66%. Gonçalves *et al.* (2018) encontraram valor inferior (58,0%) para *nanowhiskers* de celulose obtidos com hidrogenossulfato de 2-hidroxietilamônio ([2-HEA] [HSO₄]) e Samsudin *et al.* (2020) encontraram valor superior (Ic = 78,8%) para nanopartículas de celulose obtidas por 1-butil-3-metimidazólio acetato (BmimOAc) a 80 °C. A alta cristalinidade é consequência de um processo eficiente de remoção de polissacarídeos não celulósicos e da dissolução de regiões amorfas que são constituídas por hemiceluloses e lignina (CHEN *et al.*, 2011). A cristalinidade percentual aumenta gradativamente com a redução do halo amorfo a partir da celulose para nanocelulose (MANDAL *et al.*, 2011). O resultado encontrado sugere eficiência do líquido iônico (DMAPA) e boa seletividade para diluição da parte amorfa da celulose microcristalina.

O tamanho médio dos cristais (w) das NPC-DM foi de aproximadamente 5,01 nm. Este resultado foi menor quando comparado aos encontrados por Gonçalves *et al.* (2018) (w = 17,2 nm) e Man *et al.* (2011) para nanocristais de celulose com 1-butil-3-metilimidazólio hidrogenossulfato ([Bmim] HSO₄) (w = 19,9 nm), e maior que aos encontrados por Samsudin *et al.* (2020) (w = 2,7 nm) e Tan; Hamid e Lai (2015) (w = 4,6 nm). A origem da celulose e as

condições de reação (concentração do solvente, tempo e temperatura), influenciam fortemente nas características dos cristais (LIMA; BORSALI, 2004).

A micrografia das NPC-DM (Figura 1B), revela estruturas agregadas e alongadas em formas de agulhas. A presença das regiões aglomeradas pode ser justificada devido ao baixo valor de carga negativa na superfície das nanopartículas,⁴² corroborando com resultado encontrado no potencial Zeta (-9,9 mV). Segundo Elazzouzi-Hafraoui *et al.* (2008), as regiões aglomeradas são observadas na maioria das microscopias de nanopartículas de celulose, atribuída a fortes interações superficiais e ligações de hidrogênio.

As NPC-DM apresentaram morfologia com padrão de nanopartículas de celulose, com comprimento médio (L) de 320 ± 24 nm e diâmetro médio (D) de 35 ± 15 nm e razão de aspecto (RA) de 9,14. A razão de aspecto corresponde a um parâmetro importante, pois determina o valor limiar de percolação e uso potencial das nanopartículas como reforço mecânico. Segundo Winter *et al.* (2020) quanto maior a RA das NPC, maior é a capacidade de reforço, além de maior rigidez e diminuição do limite de percolação. A RA é influenciada pelas condições de hidrólise e o tipo de fonte celulósica, no mesmo modo que o tamanho dos cristais também são afetados (GONÇALVES *et al.*, 2018). Segundo Moon *et al.* (2011) a aglomeração de nanopartículas de modo a provocar um empilhamento paralelo, ocasiona um aumento no diâmetro das partículas e conseqüentemente uma redução na razão de aspecto, o que pode justificar o baixo valor da RA encontrada neste estudo.

Man *et al.* (2011) relataram comprimento entre 50-300 nm, diâmetro entre 14-22 nm e RA no intervalo de 7,5-17,0 para nanocristais de celulose. Gonçalves *et al.* (2018) encontraram para nanowhiskers de celulose, comprimento entre 101-150 nm, diâmetro de 0-3 nm e RA de 156,89, 4,59 e 50,23.

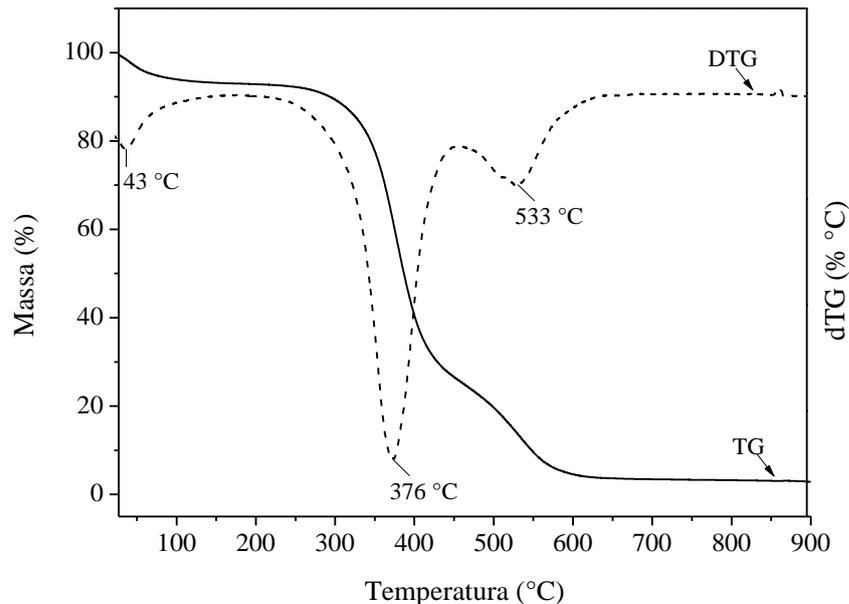
3.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas TG/DTG das NPC-DM são apresentadas na Figura 2. A curva DTG mostra três eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorreu na faixa de 31 °C – 137 °C (perda de massa de 6,72%), atribuído a umidade da amostra (XU *et al.*, 2018).

A principal decomposição das NPC-DM ocorreu no segundo evento térmico (LOW *et al.*, 2020), com 66,87% de perda de massa, T_{onset} 219 °C, T_{endset} 451 °C e T_{max} 376 °C. Esse evento correspondente a degradação da celulose, que consiste em vários processos como despolimerização, desidratação e decomposição de unidades glicosídicas (HENRIQUE *et al.*, 2015). O terceiro evento ocorreu na faixa de 468 °C – 627 °C (perda de massa de 22,54%),

atribuído à oxidação e decomposição de resíduos carbonizados para formação de produtos gasosos de baixo peso molecular, resultando em resíduo de 3,87% (GURGEL *et al.*, 2012; HENRIQUE *et al.*, 2015).

Figura 2 - Curva TG e DTG das nanopartículas de celulose (NPC-DM) obtidas com líquido iônico DMAPA.



Segundo Xu *et al.* (2018) amostras de celulose começam a se decompor acima de 250 °C. Em estudo para avaliação da estabilidade térmica de *nanowhiskers* de celulose obtidas com líquido iônico (hidrogenossulfato de 2-hidroxi-etilamônio), Gonçalves *et al.* (2018) observaram três eventos térmico ($T_{máx}$ 88 °C, $T_{máx}$ 234 °C e $T_{máx}$ 323 °C). Os autores verificaram que a degradação da celulose ocorreu em duas etapas distintas, mas sem a presença de resíduos carbonáceos. O primeiro evento de degradação ocorreu em temperatura (T_{onset} 205 °C) inferior à observada no presente estudo, o que se deve provavelmente à presença de grupos sulfato no líquido iônico utilizado pelos autores (hidrogenossulfato de 2-hidroxi-etilamônio). Pois a introdução de grupos sulfato na celulose, diminui a estabilidade térmica dos cristais obtidos (TEIXEIRA *et al.*, 2011; GONÇALVES *et al.*, 2018). Teixeira *et al.* (2011) ao avaliarem a estabilidade térmica de nanofibras de celulose, encontraram a degradação dos resíduos carbonáceos em torno de 400 °C – 530 °C.

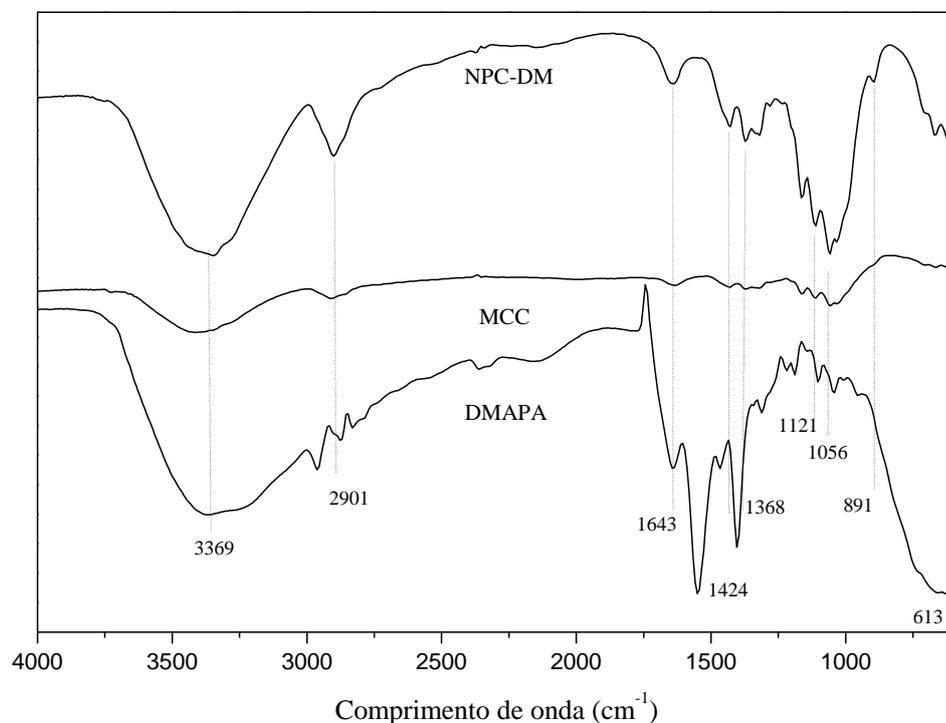
Mao; Osorio-Madrado e Laborie (2013), avaliaram a estabilidade térmica de *nanowhiskers* de celulose obtidos com hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim] HSO₄) e observaram dois eventos de perda de massa ($T_{máx}$ em 285 °C e 346 °C). Segundo os autores, os *nanowhiskers* foram termicamente mais estáveis do que os extraídos com ácido

sulfúrico concentrado (hidrólise ácida), mostrando degradação em temperaturas mais altas. A hidrólise ácida da celulose consiste em um processo heterogêneo, envolvendo a difusão do ácido na fibra, em seguida a clivagem das ligações glicosídicas que ocorre em uma taxa mais rápida na fração amorfa e mais lenta em regiões cristalinas. Enquanto o uso do líquido iônico (levemente ácido), permite uma catálise eficiente e maior acessibilidade aos domínios amorfos, assim, preservando os domínios cristalinos e formando nanocristais menores e mais homogêneos (MAO; OSORIO-MADRAZO; LABORIE, 2013).

3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 3 apresenta os espectros obtidos da NPC-DM, celulose microcristalina (MCC), e do líquido iônico DMAPA. As NPC-DM e a MCC apresentaram espectros similares, indicando a mesma base estrutural.

Figura 3 - Espectro de FTIR das nanopartículas de celulose (NPC-DM), celulose microcristalina (MCC) e do líquido iônico (DMAPA).



A NPC-DM apresentou banda característica de absorção na região de 3513 a 3243 cm⁻¹, sendo atribuída ao alongamento das vibrações de O-H dos grupos OH das moléculas de celulose (DEEPA *et al.*, 2015; LOW *et al.*, 2020; TAHERI *et al.*, 2020). A banda de absorção

em 2901 cm^{-1} refere-se às vibrações de alongamento de C-H dos grupos CH_2 e CH_3 (SHEM; KAMDEM, 2015; SALARI *et al.*, 2018; LOW *et al.*, 2020; TAHERI *et al.*, 2020). Em 1643 cm^{-1} , a banda é referente a flexão de O-H da absorção de água do polímero (MAN *et al.*, 2011; LOW *et al.*, 2020), a banda existente em 1424 cm^{-1} são as deformações angulares e simétricas de grupos de metileno constituintes da celulose e 1368 cm^{-1} é a flexão de C-H. A banda 1121 cm^{-1} é referente à vibração do grupo C-OH, a absorção em 1056 e 891 cm^{-1} consiste nas vibrações dos anéis presentes na celulose e a banda em 613 cm^{-1} é referente as ligações glicosídicas entre as unidades de glicose da celulose (DEEPA *et al.*, 2015; GONÇALVES *et al.*, 2018).

Man *et al.* (2011), Gonçalves *et al.* (2018) e Samsudin *et al.* (2020) obtiveram eficiência do líquido iônico no processo de dissolução e lavagem. Este comportamento também foi verificado nesse estudo, sugerindo eficácia no processo da dissolução da celulose com o LI, sendo que este não deixou resíduos nas nanopartículas produzidas.

3.2 Caracterização dos Filmes Bionanocompósitos

3.2.1 Propriedades ópticas

A menor taxa de transmissão ou maior absorção de luz em filmes, pode indicar uma barreira para o controle de reações de degradação, quando esses são aplicados para alimentos, garantindo proteção a luz e radiação UV. A propriedade de barreira à luz é um fator importante para a preservação de alimentos, uma vez que esse podem degradar e sua qualidade pode ser deteriorada por oxidação lipídica, perda de nutrientes e descoloração (LEE; KIM; PARK, 2018). Os valores de transmitância e opacidade dos filmes bionanocompósitos de amido e quitosana incorporados com diferentes concentrações de nanopartículas de celulose estão apresentados na Tabela 2.

A transmitância da luz através dos filmes de amido controle (AC) e com adição de NPC-DM variou de 69,60 a 80,60% ($p < 0,05$). Entre os bionanocompósitos, a incorporação de 0,3% de NPC-DM resultou nos menores valores de transmitância e em redução significativa quando comparada ao controle. Para os filmes de quitosana, não houve diferença significativas ($p > 0,05$) entre as amostras (0,1 a 0,3% de NPC-DM), que apresentaram valor médio de 88,22%. Entretanto, a incorporação de 0,2% de NPC-DM (87,46%) apresentou um menor valor de transmitância quando comparada ao controle ($p < 0,05$) (Tabela 2).

Tabela 2 - Propriedades ópticas, umidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes bionanocompósitos.

Matriz	NPC-DM (%)	Transmitância (%)	Opacidade (Abs ₆₀₀ /mm)	Umidade (%)	<i>e</i> (mm)	PVA (g Pa ⁻¹ . s ⁻¹ .m ⁻¹) x 10 ⁻¹⁰
Amido	AC	74,80 ± 0,26	1,12 ± 0,01	11,53 ± 0,34	0,09 ± 0,01	2,02 ± 0,03
	0.1	80,60 ± 0,30 * ^a	0,93 ± 0,13 ^b	11,3 ± 1,05 ^a	0,10 ± 0,01 ^a	2,02 ± 0,02 ^a
	0.2	77,05 ± 0,75 * ^b	1,09 ± 0,13 ^{a b}	10,52 ± 0,37 ^a	0,09 ± 0,01 ^a	1,03 ± 0,02 * ^b
	0.3	69,60 ± 1,40 * ^c	1,41 ± 0,14 ^a	10,57 ± 0,38 ^a	0,10 ± 0,01 ^a	1,02 ± 0,02 * ^b
Quitosana	QC	88,50 ± 0,1	0,68 ± 0,04	20,99 ± 0,41	0,09 ± 0,02	1,52 ± 0,01
	0.1	88,26 ± 0,77 ^a	0,61 ± 0,01 ^b	26,30 ± 1,12 * ^a	0,10 ± 0,02 ^a	1,63 ± 0,07 ^a
	0.2	87,46 ± 0,21 * ^a	0,75 ± 0,01 ^a	26,02 ± 0,96 * ^a	0,09 ± 0,01 ^a	1,13 ± 0,01 * ^b
	0.3	88,66 ± 0,35 ^a	0,61 ± 0,01 ^b	25,64 ± 0,89 * ^a	0,09 ± 0,01 ^a	1,11 ± 0,05 * ^b

e: espessura (mm). Médias com (*), diferem do controle pelo teste de Dunnett (p < 0,05). Médias com a mesma letra em cada coluna para uma mesma matriz não apresentam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p < 0,05)

Em estudo realizado por Bagde e Nadanayhangam (2019), a incorporação 1% de nanocelulose em filmes de amido, resultou na redução da transmissão da luz de 74% para 64,4%. No entanto, no presente estudo, os valores de transmitância para os os bionanocompósitos a base de quitosana não foram significativos, o que pode ser justificado pelas baixas concentrações incorporadas. Salari *et al.* (2018) ao adicionarem nanocristais de celulose em filmes de quitosana, só observaram reduções significativas a partir da incorporação de concentrações superiores a 1%.

Os valores de opacidade para os filmes de amido e quitosana variaram de 0,93 a 1,41 A₆₀₀ nm mm⁻¹ e 0,61 a 0,75 A₆₀₀ nm mm⁻¹, respectivamente. Segundo o teste de Tukey, a incorporação de 0,3% de NPC-DM na matriz de amido resultou em valores superiores aos observados com a incorporação de 0,1% de NPC-DM. Para os bionanocompósitos a base de quitosana, o maior valor foi observado na incorporação de 0,2% de NPC-DM (p < 0,05). Entretanto, em comparação aos controles, as adições de NPC-DM aos bionanocompósitos de ambas as matrizes não apresentaram diferenças estatísticas (p > 0,05) (Tabela 2). Santana *et al.* (2016) produziram bionanocompósitos a base de amido adicionados com nanofibras de celulose, os autores verificaram que a adição (0; 1; 3 e 5%), não afetou significativamente (p > 0,05) a transparência dos filmes (2,30; 3,26; 2,49; 3,82 mm⁻¹). A dispersão das

nanopartículas nos materiais poliméricos de forma uniforme é importante e influencia diretamente nas propriedades ópticas dos filmes resultantes (SALARI *et al.*, 2018). Neste estudo, a adição de NPC-DM resultou em reduções na transmitância dos filmes de ambas as matrizes quando comparadas ao controle, mas sem alterações na opacidade.

3.2.2 Umidade

A Tabela 2 mostra o efeito das diferentes concentrações de NPC-DM nos teores de umidade e sólidos totais (ST) dos filmes bionanocompósitos a base de amido e quitosana. O filme controle de amido apresentou teor de umidade menor (11,53%) que o produzido com quitosana (20,99%). Segundo Aljawish *et al.* (2016), o alto teor de umidade nos filmes de quitosana pode ser justificado devido as fortes interações das ligações de hidrogênio entre moléculas de água e grupos funcionais deste polímero.

Entre as formulações dos bionanocompósitos e em comparação ao controle, a incorporação de diferentes concentrações de NPC-DM não afetou significativamente ($p > 0,05$) o teor de umidade dos bionanocompósitos a base de amido, que apresentou valor médio de 10,98% (Tabela 2). No entanto, para os bionanocompósitos a base de quitosana, a adição das NPC-DM afetou o teor de umidade dos bionanocompósitos quando comparado ao controle, mas sem diferenças significativas entre as três formulações, que apresentaram valor médio de 25,80%.

O aumento no teor de umidade dos bionanocompósitos de quitosana com a incorporação de NPC-DM, pode ser explicado pela formação de aglomerados, onde os grupos hidroxilas das nanopartículas fazem ligações de hidrogênio entre si e, as moléculas do polímero ficam livres para interagir com a água, assim, a fraca dispersão pode acelerar a absorção de água (AGUSTIN *et al.*, 2013; CHAICHI *et al.*, 2017). O que não é desejado em materiais de embalagem para alimentos (MATHEW *et al.*, 2019).

3.2.3 Espessura e Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

Os resultados de espessura e permeabilidade ao vapor d'água (PVA) dos bionanocompósitos de amido e quitosana com diferentes concentrações de nanopartículas de celulose (0; 0,1; 0,2 e 0,3%), estão demonstrados na Tabela 2. A espessura dos bionanocompósitos a base de amido e quitosana apresentaram valor médio de 0,101 e 0,097

mm, respectivamente, sem diferenças significativas ($p > 0,05$). Os resultados demonstram, que a adição das NPC-DM nas concentrações estudadas não influenciou nesse parâmetro.

Salari *et al.* (2018), Bagde e Nadanayhangam (2019) também observaram que bionanocompósitos a base de amido (0,183 – 0,199 mm) e quitosana ($0,100 \pm 0,008$ mm) não apresentaram variações significativas nos valores de espessura com a adição de nanopartículas de celulose. A espessura é um parâmetro que deve ser controlado, pois as propriedades de barreiras e mecânicas dependem dela. Segundo Zhang; Song e Sun (2012) o controle da espessura dos filmes é importante para se avaliar a uniformidade dos materiais e repetibilidade.

A PVA é uma propriedade de barreira considerada importante na aplicação de filmes para embalagens de alimentos. De modo que, uma das principais funções dos filmes, é impedir a transferência de umidade entre os alimentos revestidos e a atmosfera ao redor, protegendo contra deteriorações como a oxidação, umidade e crescimento de microrganismos (SANTANA *et al.*, 2018).

A PVA para filmes de amido variou de $1,02$ a $2,02 \times 10^{-10}$ ($\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) e $1,11$ a $1,52 \times 10^{-10}$ ($\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) para os de quitosana (Tabela 2). Em ambas as matrizes poliméricas foi observado que a adição de 0,2% e 0,3% de NPC-DM resultou em reduções significativas ($p < 0,05$) deste parâmetro, quando comparado ao controle. Igualmente, foi possível observar valores significativamente inferiores para os bionanocompósitos contendo 0,2 e 0,3% de NPC-DM em comparação com a incorporação de 0,1% de NPC-DM, para ambas as matrizes. As maiores reduções em comparação ao controle ocorreram com as maiores concentrações de NPC-DM (0,2 e 0,3%), porém mais acentuada para os filmes de amido (49,50%) do que para os filmes de quitosana (26,97%). Este comportamento pode estar associado a maior afinidade química entre o amido e as NPCs, levando a maiores reduções neste parâmetro.

Os valores de PVA dos bionanocompósitos de amido incorporados com NPC-DM foram menores que os reportados por Bagde e Nadanayhangam (2019) que produziram bionanocompósitos de amido com 1% de nanocelulose cristalina e observaram reduções na permeabilidade de $1,9 \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ KPa}^{-1}$ para $1,78 \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ KPa}^{-1}$. Salari *et al.* (2018) ao incorporar nanocristais de celulose bacteriana (0; 2; 4 e 6%) em filmes de quitosana, também verificaram reduções na permeabilidade ($3,65$; $2,93$; $2,68$ e $2,56 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$), no entanto, os valores reportados foram superiores aos do presente estudo.

A diminuição da PVA para as duas matrizes poliméricas ao incorporar as NPCs, pode ser justificada pelo fato que as nanopartículas dificultam o caminho para a difusão da molécula de água devido à formação de domínios cristalinos com alto grau de orientação, formando assim, um material mais compactado (SANTANA *et al.*, 2016; MAHARDIKA *et al.*, 2019).

Os domínios cristalinos atuam como labirinto e evitam a difusão de vapor de água através da matriz, aumentando a tortuosidade, bem como o comprimento da via de difusão, tornando o processo mais lento (KHAN *et al.*, 2012; SANTANA *et al.*, 2016). Os resultados indicaram que a adição de NPC-DM aos filmes de amido e quitosana podem melhorar significativamente a propriedade de barreira ao vapor d'água dos bionanocompósitos desenvolvidos, permitindo assim, uma maior aplicabilidade.

3.2.4 Análise Mecânica

O efeito da adição de NPC-DM nos filmes de amido e quitosana nos parâmetros mecânicos (resistência a tração, alongamento na ruptura e módulo de Young), foram investigados (Tabela 3).

Tabela 3 - Parâmetros mecânicos dos filmes bionanocompósitos.

Matriz	NPC-DM (%)	Resistência a tração (N)	Módulo de Young (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)
Amido	AC	5,6 ± 1,21	164,5 ± 31,67	91,0 ± 19,69
	0.1	2 ± 0 ^{*b}	16,6 ± 3,01 ^{*b}	180,6 ± 8,16 ^{*a}
	0.2	3,5 ± 0,54 ^{*a}	88,3 ± 4,88 ^{*a}	142,0 ± 21,16 ^{*b}
	0.3	3,5 ± 0,83 ^{*a}	91,6 ± 12,05 ^{*a}	128,0 ± 26,13 ^{*b}
Quitosana	QC	23,6 ± 2,94	279,1 ± 20,15	42,0 ± 5,79
	0.1	23,2 ± 2,13 ^a	212,3 ± 36,96 ^{*a}	43,0 ± 10,86 ^a
	0.2	21,6 ± 3,5 ^a	51,0 ± 4,33 ^{*b}	52,6 ± 12,75 ^a
	0.3	19,0 ± 1,89 ^{*a}	43,1 ± 8,84 ^{*b}	61,1 ± 18,44 ^{*a}

Médias com (*), diferem do controle pelo teste de Dunnett. Médias com a mesma letra em cada coluna não apresentam diferenças significativas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Conforme mostrado na Tabela 3 para os filmes de amido, a adição de diferentes concentrações de NPC-DM na matriz promoveu, em comparação ao controle, diferenças significativas nos parâmetros mecânicos avaliados. A adição de 0,1% de NPC-DM reduziu 64,28% a resistência a tração. Diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os bionanocompósitos com NPC-DM foram observadas, mostrando um aumento neste parâmetro com a incorporação de 0,2 e 0,3% de NPC-DM, mas sem diferença entre elas (3,5 MPa). Para o alongamento na

ruptura, houve um aumento significativo de 98,4% com a incorporação 0,1% (NPC-DM) em relação ao controle, indicando maior flexibilidade do filme. Para concentrações de 0,2 e 0,3%, o efeito foi contrário, com redução no alongamento. Segundo Bagde e Nadanathangam (2019), o alongamento é indiretamente proporcional a resistência à tração, sendo assim, a redução do alongamento indica aumento na fragilidade do material. Em corroboração com redução no alongamento o módulo de Young aumentou nos filmes contendo 0,2 e 0,3% (NPC-DM), indicando o aumento na rigidez desses filmes, mas sem diferença entre as duas concentrações (87,45 MPa). Segundo Vilaseca *et al.* (2007), o aumento no módulo é uma função do grau de dispersão e a porcentagem de reforço. Assim, as propriedades mecânicas intrínsecas do reforço e o grau de dispersão na matriz do polímero é essencial para aumentar a rigidez dos bionanocompósitos.

Para a matriz de quitosana (Tabela 3) a adição de 0,1 e 0,2% de NPC-DM, não influenciou na resistência a tração e alongamento na ruptura e, a adição de 0,3% de NPC-DM promoveu uma redução de 19,49% na resistência a tração e um aumento de 45,47% no alongamento, comparado ao controle. Entre os bionanocompósitos com NPC-DM não houve diferença significativa ($p > 0,05$) para resistência a tração e alongamento. O módulo de Young apresentou reduções significativas em todos filmes, em relação ao controle (Tabela 3) e, menor valor médio para os bionanocompósitos com 0,2 e 0,3% de NPC-DM (47,05 MPa).

Taheri *et al.* (2020) produziram filmes de quitosana com 3% de nanocelulose, os autores observaram que não houve diferenças significativas na resistência a tração (99,61 MPa) e no módulo de Young (31,20 MPa) com a incorporação do nanoreforço.

Silva; Pereira e Druzian (2012) produziram filmes de amido reforçados com nanocristais de celulose (0 - 5%), os autores verificaram que a resistência a tração aumentou significativamente em 90% com a adição de 0,1% de NPC (0,87 a 1,61 MPa) e a adição de 0,2% mostrou um aumento de 92% na tração e 400% no módulo de Young. Mostrando que as propriedades mecânicas dos bionanocompósitos foram melhoradas nas concentrações de 0,1 - 0,3% de NPC, atribuindo esses resultados a boa dispersão dos nanocristais na matriz. O mesmo comportamento não foi observado no presente estudo, a incorporação de NPC-DM resultou em uma menor resistência a tração dos filmes. Isso indica que as concentrações estudadas (0; 0,1; 0,2 e 0,3% de NPC-DM), foram insuficientes para melhorar os parâmetros mecânicos dos filmes (amido e quitosana) e a instabilidade da dispersão das NPC-DM, afetou essas propriedades.

Além disso, Silva; Pereira e Druzian (2012) encontraram uma razão de aspecto (RA) para os nanocristais de celulose de 24, valor superior ao desse estudo (9,14). No entanto, a razão

de aspecto é um fator importante para o reforço mecânico, ou seja, quanto maior a RA, maior será a capacidade de reforço, menor o limite de percolação e fortes ligações de hidrogênio (WINTER *et al.*, 2020). Devido ao baixo valor de RA encontrado, é necessário maiores concentrações do nanoreforço para obtenção da percolação (HABIBI *et al.*, 2010).

O baixo potencial Zeta encontrado nas NPC-DM (-9,9 mV), pode ter dificultado a dispersão das mesmas nas matrizes estudadas, uma vez que a dispersão tinha tendência a formação de agregados (instáveis), o que também reduz a capacidade de reforço mecânico (TANG *et al.*, 2016). Uma má dispersão das NPC na matriz, dificulta a interface carga-matriz, resultando em fracas interações de hidrogênio, formando pontos de rupturas e limitando sua capacidade como material de reforço para esses filmes.

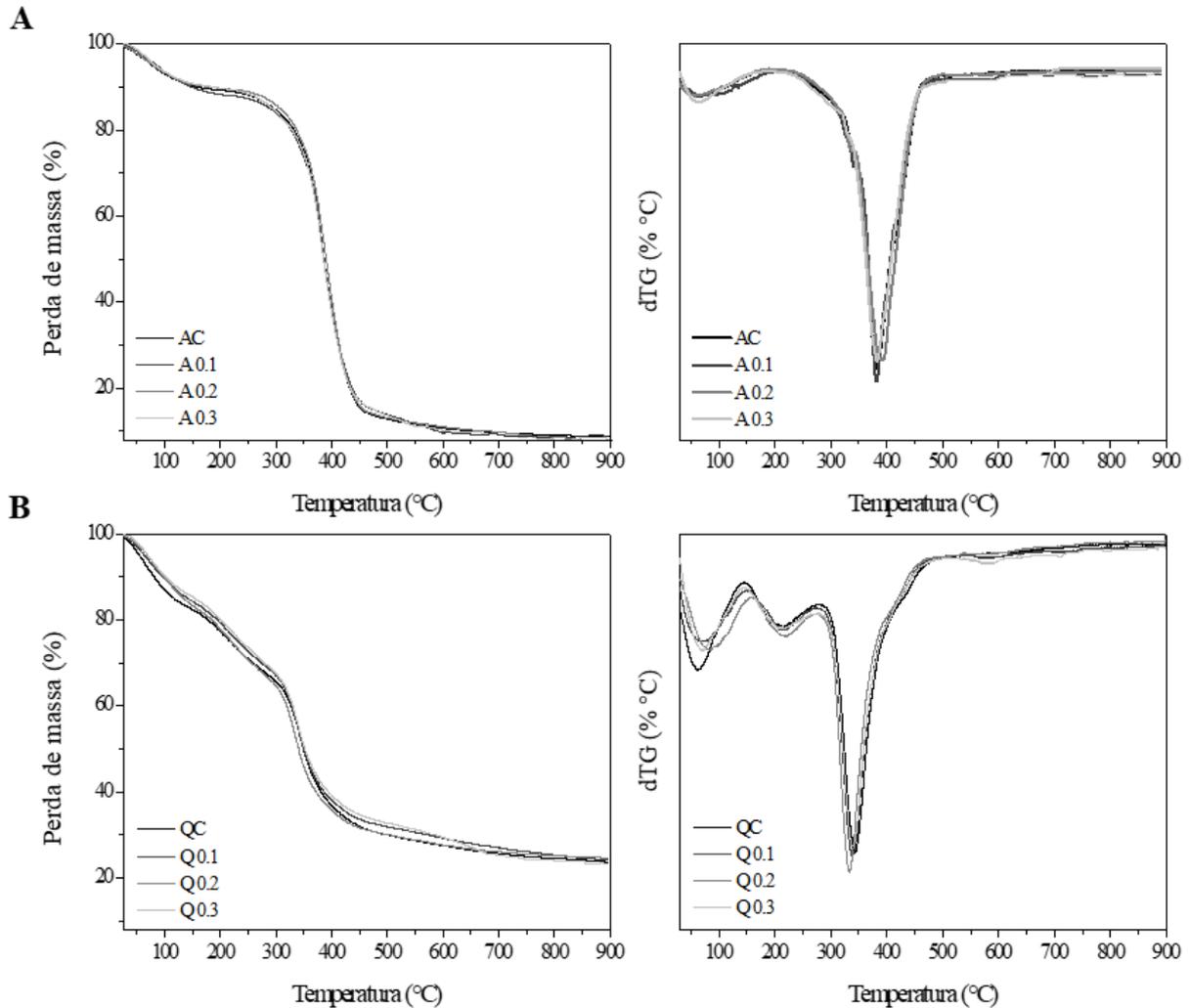
A incorporação das NPC-DM foram mais expressivas na matriz de amido, comparada à de quitosana. Isso ocorreu devido a maior afinidade química das nanopartículas de celulose com o amido, considerando que ambas contêm grupos hidroxilas que podem formar ligações de hidrogênio entre interfaces (AGUSTIN *et al.*, 2013). A adição de 0,1% de NPC-DM na matriz de amido reduziu a resistência a tração do filme, no entanto, aumentou com 0,2 e 0,3%, provavelmente a menor concentração não foi suficiente para adquirir reforço ao material. Com o aumento das concentrações, ocorreu uma maior adesão nas interfaces, formando uma rede rígida devido às fortes ligações de hidrogênio. Segundo Agustin *et al.* (2013), o aumento na resistência é principalmente uma função de dispersão das nanopartículas e adesão entre interfaces (nanopartícula e matriz), desse modo, à proporção que aumenta a concentração do nanoreforço, o tamanho dos domínios cristalinos aumenta ocasionando melhores ligações (KAUSHIK; KAUR, 2016).

3.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas (TG e DTG) dos bionanocompósitos de amido e quitosana estão apresentadas na Figura 4.

Os bionanocompósitos a base de amido apresentaram dois eventos térmicos (Figura 4A). O primeiro evento atribuído a perda de umidade, ocorreu na faixa de 27,9 °C - 192,5 °C, e o segundo, referente à degradação do amido e glicerol (AGUSTIN *et al.*, 2013), iniciou em T_{onset} 221,8 °C e T_{endset} 504,9 °C, com perda de massa de 74,02% – 76,95% (Tabela 4).

Figura 4 - Curvas de TG e DTG dos bionanocompósitos: A) filmes de amido controle (AC) e os bionanocompósitos (A 0.1, A 0.2 e A 0.3); B) filmes de quitosana controle (QC) e os bionanocompósitos (Q 0.1, Q 0.2 e Q 0.3).



Para os filmes de quitosana (Figura 4B), o primeiro evento foi observado entre 28,6 °C – 153,7 °C, relacionado a umidade e volatilização do ácido acético (SHEN; KAMDEM, 2015; GRZABKA-ZASADZINSKA *et al.*, 2017). O segundo evento (147,5 °C - 278,5 °C) é atribuído à decomposição do glicerol (WANG *et al.*, 2018) e apresentou perda de massa variando de 14,37% a 15,11%, o terceiro evento (282,4 °C – 493,4 °C), correspondente à degradação da quitosana, e teve perda de massa de 37,34 - 37,99% (Tabela 4).

Só foi possível observar o evento de degradação térmica do glicerol nas matrizes de quitosana, isso porque parte do glicerol que não interagiu com o polissacarídeo, se decompõe na faixa de temperatura encontrada, pois segundo Castello; Dweck e Aranda (2009) a decomposição do glicerol em fluxo de nitrogênio, ocorre em 199 °C – 249 °C. Para os filmes

de amido, o nível de interação do glicerol com o polissacarídeo é maior. Onde, o amido possui propriedades de natureza hidrofílicas com estrutura em forma helicoidal, na qual seus grupos hidrofílicos expostos promovem interações diretas com o glicerol, por meio de interações de hidrogênio (RAHMAN *et al.*, 2010).

Tabela 4 - Parâmetros extraídos das curvas de TG e DTG dos bionanocompósitos de amido e quitosana.

NPC-DM (%)	$\Delta 1$			$\Delta 2$			$\Delta 3$			Resíduo (%)	
	T_{onset}	T_{endset}	ΔW_1	T_{onset}	T_{endset}	ΔW_2	T_{onset}	T_{endset}	ΔW_2		
AC	29,8	177,6	10,33	230,0	481,8	76,23	-	-	-	13,44	
Amido	0.1	27,9	192,5	11,53	221,8	486,2	74,02	-	-	-	14,45
	0.2	29,8	179,9	9,95	230,0	488,1	76,54	-	-	-	13,51
	0.3	28,6	173,7	9,69	223,8	504,9	76,95	-	-	-	13,36
QC	30,99	142,0	17,0	147,5	278,5	15,02	284,7	481,8	37,34	30,64	
Quitosana	0,1	28,65	144,0	15,16	156,5	269,9	14,37	285,5	483,0	37,99	32,48
	0,2	29,82	153,7	16,98	160,0	269,9	14,6	282,4	475,6	37,58	30,84
	0,3	29,82	142,0	14,0	149,4	272,2	15,11	284,7	492,4	37,79	33,10

Evento térmico (Δ), temperatura inicial de perda de massa (T_{onset} , °C), temperatura no final da degradação (T_{endset} , °C), perda de massa para cada evento (ΔW , %).

Para os bionanocompósitos de amido e em comparação ao controle, a incorporação de 0,1 e 0,3% de NPC-DM resultou em reduções de aproximadamente 7 °C na temperatura T_{onset} do segundo evento térmico (Tabela 4). Santana *et al.* (2016), também avaliaram a estabilidade térmica de filmes de amido incorporados com nanofibras de celulose (1 a 5%) e observaram o principal evento térmico na faixa de temperatura de 257,4 °C a 352,8 °C, com perdas de massa de 75% - 80%. Os autores verificaram que a adição de nanofibras aos filmes de amido, diminuiu a estabilidade térmica, que foi atribuído à diminuição da flexibilidade das cadeias de amilopectina quando a celulose cristalina estava presente. Similar aos resultados deste estudo, Khan *et al.* (2019), também reportam que filmes de quitosana reforçados com nanocristais de celulose (5 e 10%), apresentaram três eventos térmicos com maior perda de massa na faixa de

280 °C – 460 °C. Os autores verificaram que a adição do reforço não alterou o comportamento térmicos dos materiais.

A partir dos resultados obtidos neste estudo é possível observar que a adição de NPC-DM causou deslocamentos nos perfis TG com pouca ou quase nenhuma expressividade. Portanto, os valores similares das estabilidades térmicas foram atribuídos às baixas concentrações de NPC-DM incorporadas às matrizes de amido e quitosana.

O evento térmico de degradação das nanopartículas de celulose, não mostrou efeitos nas curvas TG e DTG para os bionanocompósitos estudados, isso se dá provavelmente pela baixa representatividade das concentrações de nanopartículas incorporadas nas matrizes. Além disso, a temperatura de máxima velocidade de degradação das NPC estudadas (376 °C) encontra-se na faixa de degradação térmica próxima a do amido e da quitosana. Possivelmente uma maior concentração de nanopartículas apresentariam um evento térmico nas curvas de TG e DTG.

4 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o uso do líquido iônico DMAPA_[Hex] (hexanoato de 3-dimetilamino-1-propilamônio), foi eficiente para a produção de nanopartículas de celulose (NPC-DM), mantendo a integridade dos cristais e mostrando seletivo no processo de hidrólise das estruturas amorfas da celulose. As NPC-DM apresentaram boa estabilidade térmica, estruturas alongadas em forma de agulhas e alto índice de cristalinidade. Além do mais, não apresentaram resíduos do líquido iônico utilizado na sua estrutura avaliada pelo FTIR. A incorporação de NPC-DM nos filmes a base de amido e de quitosana, melhoraram as propriedades de permeabilidade ao vapor de água, não afetaram as características visuais e apresentaram estáveis termicamente. A adição de 0,2% das NPC-DM foi suficiente para melhorar significativamente as propriedades de barreiras dos bionanocompósitos. A adição de NPC-DM na matriz de amido diminuiu a resistência a tração (MPa) e o módulo de Young (MPa) e, aumentou o alongamento na ruptura, comparados ao controle. Entre os bionanocompósitos com NPC-DM, o aumento das concentrações 0,2 e 0,3% de NPC-DM), melhoraram a resistência do material. Para a matriz de quitosana, a adição das NPC-DM não afetou a resistência a tração e o alongamento na ruptura entre os bionanocompósitos. Sendo assim, as propriedades mecânicas foram afetadas pela instabilidade dos cristais formados, baixo potencial Zeta e baixa razão de aspecto das NPC-DM, que conseqüentemente diminuem as propriedades de reforço. Esses resultados associados ao baixo custo e baixa toxicidade, faz com que o líquido

iônico DMAPA seja uma alternativa para a produção de nanopartículas de celulose. Assim, estudos devem ser realizados para aprimoramento do tempo e temperatura de reação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESB (APP0091/2016 e BOL0684/2019) e CNPq (313641/2019-6 e 311392/2016-4) pelos apoios financeiros prestados.

REFERÊNCIAS

- ABUSHAMMALA, H.; KROSSING, I.; LABORIE, M. P. Ionic liquid-mediated technology to produce cellulose nanocrystals directly from wood. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 609–616, 2015.
- AGUSTIN, M. B.; AHMMAD, B.; DE 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**, v. 34, n. 8, p. 1325–1332, 2013.
- AHSAN, S. M.; THOMAS, M.; REDDY, K. K.; SOORAPARAJU, S. G.; ASTHANA, A.; BHATNAGAR, I. Chitosan as biomaterial in drug delivery and tissue engineering. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 110, p. 97–109, 2018.
- ALJAWISH, A.; MUNIGLIA, L.; KLOUJ, A.; JASNIEWSKI, J.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Characterization of films based on enzymatically modified chitosan derivatives with phenol compounds. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 551–558, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate of Materials**. ASTM E96/E96M-12. Philadelphia: ASTM, 2012.
- AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. D 638. Philadelphia: ASTM, 2009.
- BAGDE, P.; NADANATHANGAM, V. Mechanical, antibacterial and biodegradable properties of starch film containing bacteriocin immobilized crystalline nanocellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 222, 115021, 2019.
- BHAT, A. H.; KHAN, I.; USMANI, M. A.; UMAPATHI, R.; AL-KINDY, S. M. Z. Cellulose an ageless renewable green nanomaterial for medical applications: An overview of ionic liquids in extraction, separation and dissolution of cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 750-777, 2018.
- BHATTACHARJEE, S. DLS and Zeta potential – What they are and what they are not?. **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337-351, 2016.
- CASTELLO, M. L.; DWECK, J.; ARANDA, D. A. G. J. Thermal stability and water content determination of glycerol by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 627–630, 2009.
- CHAICHI, M.; HASHEMI, M.; BADII, F.; MOHAMMADI, A. Preparation and characterization of a novel bionanocomposite edible film based on pectin and crystalline nanocellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 167–175, 2017.
- CHEN, Q.; SHI, Y.; CHEN, G.; CAI, M. Enhanced mechanical and hydrophobic properties of composite cassava starch films with stearic acid modified MCC (microcrystalline cellulose)/NCC (nanocellulose) as strength agent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 142, p. 846–854, 2020.

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; HAI, Y.; ZHANG, M.; CHEN, P. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. **Cellulose**, v. 18, n. 2, p. 433–442, 2011.

DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CORDEIRO, N.; MOZETIC, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; FARIA, M.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 1075–1090, 2015.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J. L.; HEUX, L.; DUBREUIL, F.; ROCHAS, C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 1, p. 57-65, 2008.

GONÇALVES, A. P.; OLIVEIRA, E.; MATTEDI, S.; JOSÉ, N. M. Separation of cellulose nanowhiskers from microcrystalline cellulose with an aqueous protic ionic liquid based on ammonium and hydrogensulphate. **Separation and Purification Technology**, v. 196, p. 200–207, 2018.

GOUDARZI, V.; GHAFHARROKHI, I. S. Photo-producible and photo-degradable starch/TiO₂ bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 661-669, 2018.

GRZABKA – ZASADZINSKA, A.; AMIETSZAJEW, T.; BORYSIK, S. J. Thermal and mechanical properties of chitosan nanocomposites with cellulose modified in ionic liquids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 10, n. 3, 2017.

GURGEL, L. V. A.; MARABEZI, K.; RAMOS, L. A.; CURVELO, A. A. S. Characterization of depolymerized residues from extremely low acid hydrolysis (ELA) of sugarcane bagasse cellulose: Effects of degree of polymerization, crystallinity and crystallite size on thermal decomposition. **Industrial Crops and Products**, v. 36, p. 560–571, 2012.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HENRIQUE, M. A.; FLAUZINO N.; PIRES, W.; SILVÉRIO, H. A.; MARTINS, D. F.; GURGEL, L. V. A.; BARUD, H. S.; MORAIS, L. C.; PASQUINI, D. Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different sources and using different types of acids. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 128–140, 2015.

HPS, A.K.; SAURABH, C. K.; A, S. A.; NURUL FAZITA, M. R.; SYAKIR, M. I.; DAVOUDPOUR, Y.; RAFATULLAHA, M.; ABDULLAHA, C. K.; HAAFIZ, M. K. M.; DUNGANI, R. A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 150, p. 216–226, 2016.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 337–345, 2010.

KHAN, A.; KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; LE TIEN, C.; RIEDL, B.; BOUCHARD, J.; CHAUVE, G.; TAN, V.; KAMAL, M. R.; LACROIX, M. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n.4, p. 1601–1608, 2012.

KUREK, M.; HLUPIĆ, L.; ELEZ GAROFULIĆ, I.; DESCOURS, E.; ŠČETAR, M.; GALIĆ, K. Comparison of protective supports and antioxidative capacity of two bio-based films with revalorised fruit pomaces extracted from blueberry and red grape skin. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, 100315, 2019.

LEE, M. H.; KIM, S. Y.; PARK, H. J. Effect of halloysite nanoclay on the physical, mechanical, and antioxidant properties of chitosan films incorporated with clove essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 58–67, 2018.

LIMA, M. M. S. & BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 7, p. 771–787, 2004.

LOW, F. W.; SAMSUDIN, N. A.; YUSOFF, Y.; TAN, X. Y.; LAI, C. W.; AMIN, N.; TIONG, S. K. Hydrolytic Cleavage of Glycosidic Bonds for Cellulose Nanoparticles (CNPs) Production by BmimHSO₄ Ionic Liquid Catalyst. **Thermochimica Acta**, v. 684, 178484, 2020.

MAHARDIKA, M.; ABRAL, H.; KASIM, A.; ARIEF, S.; HAFIZULHAQ, F.; ASROFI, M. Properties of cellulose nanofiber/bengkoang starch bionanocomposites: Effect of fiber loading. **LWT- Food Science and Technology**, v. 116, 108554, 2019.

MAN, Z.; MUHAMMAD, N.; SARWONO, A.; BUSTAM, M. A.; VIGNESH KUMAR, M.; RAFIQ, S. Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 3, p. 726–731, 2011.

MANDAL, A. & CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1291–1299, 2011.

MAO, J.; ABUSHAMMALA, H.; HETTEGGER, H.; ROSENAU, T.; LABORIE, M. P. (2017). Imidazole, a New Tunable Reagent for Producing Nanocellulose, Part I: Xylan-Coated CNCs and CNFs. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 473, 2017.

MAO, J.; OSORIO-MADRAZO, A.; LABORIE, M.-P. Preparation of cellulose I nanowhiskers with a mildly acidic aqueous ionic liquid: reaction efficiency and whiskers attributes. **Cellulose**, v. 20, n. 4, p. 1829–1840, 2013.

MATHEW, S.; SNIGDHA, S.; MATHEW, J.; RADHAKRISHNAN, E. K. Biodegradable and active nanocomposite pouches reinforced with silver nanoparticles for improved packaging of chicken sausages. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, p. 155–166, 2019.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure: properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 3941–3994, 2011.

MUGADZA, K.; NDUNGU, P. G.; STARK, A.; NYAMORI, V. O. Ionic liquids and cellulose: Innovative feedstock for synthesis of carbon nanostructured material. **Materials Chemistry and Physics**, v. 234, p. 201–209, 2019.

MUSSAGY, C. U.; EBINUMA, V. C. S.; GONZALEZ-MIQUEL, M.; COUTINHO, J.A.P.; PEREIRA, J. F. B. Protic Ionic Liquids as Cell-Disrupting Agents for the Recovery of Intracellular Carotenoids from Yeast *Rhodotorula glutinis* CCT-2186ACS. **Sustainable Chemistry e Engineering**, v. 7, p. 16765-16776, 2019.

MUSSAGY, C. U.; TABANEZ, N. T.; FARIAS, F. O.; KURNIA, K. A.; MAFRA, M. R.; PEREIRA, J. F. B. Determination, characterization and modeling of aqueous biphasic systems composed of propylammonium-based ionic liquids and phosphate salts. **Chemical Physics Letters**, v. 754, 137623, 2020.

RAHMAN, W. A. W. A.; SIN, L. T.; RAHMAT, A. R.; SAMAD, A. A. Thermal behaviour and interactions of cassava starch filled with glycerol plasticized polyvinyl alcohol blends **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 805–810, 2010.

ROY, S.; VAN HAI, L.; KIM, H. C.; ZHAI, L.; KIM, J. Preparation and characterization of synthetic melanin-like nanoparticles reinforced chitosan nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 231, n. 115729, 2019.

SALARI, M.; SOWTI KHIABANI, M.; REZAEI MOKARRAM, R.; GHANBARZADEH, B.; SAMADI KAFIL, H. Development and evaluation of chitosan based active nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 414–423, 2018.

SAMSUDIN, N. A.; LOW, F. W.; YUSOFF, Y.; SHAKERI, M.; TAN, X. Y.; LAI, C. W.; ASIM, N.; OON, C. S.; NEWAZ, K. S.; TIONG, S. K.; AMIN, N. Effect of temperature on synthesis of cellulose nanoparticles via ionic liquid hydrolysis process. **Journal of Molecular Liquids**, v. 308, n. 113030, 2020.

SANTANA, J. S.; COSTA, É. K. C.; RODRIGUES, P. R.; CORREIA, P. R. C.; CRUZ, R. S.; DRUZIAN, J. I. Morphological, barrier, and mechanical properties of cassava starch films reinforced with cellulose and starch nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 47001, 2018.

SANTANA, J. S.; DO ROSÁRIO, J. M.; POLA, C. C.; OTONI, C. G.; SOARES, N. F. F.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S. Cassava starch-based nanocomposites reinforced with cellulose nanofibers extracted from sisal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 12, 2016.

SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. Um método empírico para estimar o grau de cristalinidade da celulose nativa usando o difratômetro de raios-X. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SHEN, Z.; KAMDDEM, D. P. Development and characterization of biodegradable chitosan films containing two essential oils. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 289–296, 2015.

SILVA, J. B. A.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 6, p. 14–19, 2012.

SOGUT, E.; SEYDIM, A. C. Development of Chitosan and Polycaprolactone based active bilayer films enhanced with nanocellulose and grape seed extract. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, p. 180–188, 2018.

SOUZA, C. O.; SILVA, L. T.; SILVA, J. R.; LÓPEZ, J. A.; VEIGA-SANTOS, P.; DRUZIAN, J. I. Mango and acerola pulps as antioxidant additives in cassava starch bio-based film. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 2248–2254, 2011.

TAHERI, P.; JAHANMARDI, R.; KOOSHA, M.; ABDI, S. Physical, mechanical and wound healing properties of chitosan/gelatin blend films containing tannic acid and/or bacterial nanocellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 154, p. 421–432, 2020.

TAN, X. Y.; ABD HAMID, S. B.; LAI, C. W. Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 584–591, 2015.

TANG, A.; LIU, Y.; WANG, Q.; CHEN, R.; LIU, W.; FANG, Z.; WANG, L. A new photoelectric ink based on nanocellulose/CdS quantum dots for screen-printing. **Carbohydrate Polymers**, v. 148, p. 29–35, 2016.

TEIXEIRA, E. M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 63–66, 2011.

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.

THAKUR, R.; PRISTIJONO, P.; SCARLETT, C. J.; BOWYER, M.; SINGH, S. P.; VUONG, Q. V. Starch-based films: Major factors affecting their properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1079–1089, 2019.

VERMA, C.; MISHRA, A.; CHAUHAN, S.; VERMA, P.; SRIVASTAVA, V.; QURAIISHI, M. A.; EBENSO, E. E. Dissolution of cellulose in ionic liquids and their mixed cosolvents: A review. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 13, 100162, 2019.

VILASECA, F.; MENDEZ, J. A. F.; PELACH, A.; LLOP, M.; CANIGUERAL, N.; GIRONES, J.; TURON, X.; P. MUTJE, P. Composite materials derived from biodegradable starch polymer and jute strands. **Process Biochemistry**, v. 42, 329, 2007.

WANG, X.; YONG, H.; GAO, L.; LI, L.; JIN, M.; LIU, J. Preparation and characterization of antioxidant and pH-sensitive films based on chitosan and black soybean seed coat extract. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 56–66, 2018.

WINTER, A.; GINDL-ALTMUTTER, W.; MANDLEZ, D.; BAUER, W.; ECKHART, R.; LEITNER, J.; VEIGE, S. L. Reinforcement effect of pulp fines and microfibrillated cellulose

in highly densified binderless paperboards. **Journal of Cleaner Production**, v. 26, 125258, 2020.

XU, H.; BRONNER, T.; YAMAMOTO, M.; YAMANE, H. Regeneration of cellulose dissolved in ionic liquid using laser-heated melt-electrospinning. **Carbohydrate Polymers**, v. 201, p. 182–188, 2018.

YASUDA, T.; KINOSHITA, H.; MIRAN, M. S.; TSUZUKI, S.; WATANABE, M. Comparative Study on Physicochemical Properties of Protic Ionic Liquids Based on Allylammonium and Propylammonium Cations. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 10, p. 2724–2732, 2013.

ZHANG, X. Y.; CHEN, Y. P.; HAN, J.; MO, J.; DONG, P. F.; ZHUO, Y. H.; FENG, Y. Biocompatible silk fibroin/carboxymethyl chitosan/strontium substituted hydroxyapatite/cellulose nanocrystal composite scaffolds for bone tissue engineering. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 136, p. 1247-1257, 2019.

ZHANG, Y.; SONG, Q.; SUN, Z. Research on Thin Film Thickness Uniformity for Deposition of Rectangular Planar Sputtering Target. **Physics Procedia**, v. 32, p. 903–913, 2012.