

Vanderlei Constantino de Souza

**NANOCRISTAIS DE CELULOSE COMO FASE DE REFORÇO
PARA FILMES DE QUITOSANA:
OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Mara Gabriela Novy Quadri.

Florianópolis
2015

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

Souza, Vanderlei Constantino de
Nanocristais de celulose como fase de reforço para
filmes de quitosana : Obtenção, caracterização e aplicação /
Vanderlei Constantino de Souza ; orientadora, Mara
Gabriela Novy Quadri - Florianópolis, SC, 2015.
112 p.

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

Inclui referências

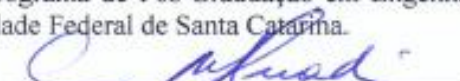
1. Engenharia Química. 2. Biomassa lignocelulósica. 3.
Bionanopartículas. 4. Permeabilidade ao vapor de água. I.
Novy Quadri, Mara Gabriela. II. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. III. Título.

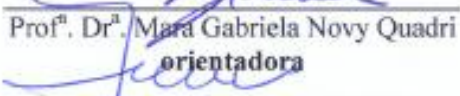
**Nanocristais de Celulose como Fase de Reforço para Filmes
de Quitosana: Obtenção, Caracterização e Aplicação**

por

Vanderlei Constantino de Souza

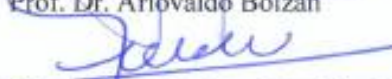
Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.


Prof. Dr.^a Mara Gabriela Novy Quadri
orientadora


Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
coordenador

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan


Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado


Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold


Prof. Dr. Léo Serpa


Prof. Dr. Eduardo Huber


Prof. Dr. Nei Fronza

Florianópolis, 26 de fevereiro de 2015.

Dedico este trabalho à minha família,
principalmente, a meu pai José e
minha mãe Ana.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à toda minha família (Alemar, Dirceu, Emily, Gisley, Hebert, Helena, Herika, Heverton, Nedina, Roberto, Urânio, Valdeci, Vanderléia, Wellington, Wellington e Wesllan) pelo apoio, principalmente, aos dois grandes alicerces da minha vida, pai (José), mãe (Ana) sem vocês não teria conseguido, obrigado por tudo!

À minha orientadora, Professora Dr.^a Mara Gabriela Novy Quadri, pelo acolhimento, dedicação e por não ter medido esforços para que eu pudesse concluir o meu trabalho com êxito e qualidade.

Aos professores que tive durante todo o curso de Pós-Graduação.

Ao Professor Dr. Ivan H. Bechtold do Laboratório de Sistemas Anisotrópicos (LSA), Departamento de Física – UFSC, pela disponibilidade do laboratório e pelo suporte técnico durante os ensaios de Anisotropia.

Aos meus colegas, do Laboratório de Sistemas Porosos (LASIPO), que compartilharam comigo os momentos iniciais e finais de minha Pós-Graduação.

Ao supervisor da Central de Análises do EQA/UFSC, Professor Dr. Marco Di Luccio, pelo apoio durante o uso dos equipamentos do laboratório, tais como moinho e centrífugas.

A coordenação do Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI) – UFSC pela disponibilidade do texturômetro para ensaios mecânicos.

A coordenação do Laboratório de Controle de Processos (LCP) – UFSC pela disponibilidade dos equipamentos das análises termogravimétricas e de infravermelho.

A coordenação do Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) – UFSC pela disponibilidade dos equipamentos para as análises de cristalinidade.

Aos técnicos do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) – UFSC pelo suporte técnico durante as análises microscópicas.

A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – SC, pela formação profissional, e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de doutorado que permitiu a realização deste trabalho.

A originalidade é impossível. No máximo, podemos variar muito ligeiramente o passado, dar-lhe um novo matiz, uma nova entonação. Cada geração escreve o mesmo poema, conta o mesmo conto. Com uma pequena diferença, a voz.

(Jorge Luís Borges)

RESUMO

Devido às preocupações com recursos naturais limitados e impactos ambientais causados pelo uso de polímeros sintéticos, tem havido grande interesse nos últimos anos no uso e desenvolvimento de materiais poliméricos obtidos da biomassa. Neste trabalho, nanocristais de celulose (NC) foram extraídos a partir do sabugo de milho (SM), um rejeito agroindustrial abundante, e utilizados como fase de reforço mecânico e de barreira de filmes bionanocompósitos baseados em quitosana. Antes do isolamento dos NC, os SM foram submetidos a um processo de purificação, através de uma etapa de polpação química (NaOH) e branqueamento (H₂O₂), a fim de remover constituintes não celulósicos. Foram realizadas análises da composição química, morfológicas e de cristalinidade após cada etapa do processo de purificação, visando avaliar a eficiência do processo na remoção, principalmente, de hemiceluloses e lignina. O material resultante da purificação foi denominado de fibras do sabugo de milho branqueado (SMB), o qual foi submetido a uma hidrólise com ácido sulfúrico 64% (m/m) (45 °C, 60 minutos) para a solubilização das regiões amorfas e liberação das regiões cristalinas em suspensão. Como método alternativo à hidrólise ácida e à funcionalização química tradicional de NC, foi realizada uma oxidação mediada por radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO) diretamente nas fibras celulósicas. A comprovação do isolamento dos NC obtidos via hidrólise (NCH) e via oxidação (NCO) foi realizada por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análises de birrefringência. Além disso, análises de difração de raios x, foram realizadas para comprovar a sua natureza cristalina, e análises termogravimétricas para verificar a sua estabilidade térmica. Os filmes bionanocompósitos foram preparados pela técnica “*casting*”, através da adição dos NCH ou NCO em uma solução de quitosana 1% (m/v), e caracterizados quanto as suas propriedades de permeabilidade, solubilidade, hidrofiliidade/hidrofobicidade, energia de superfície, mecânicas, morfológica e térmica. Como propósito secundário, os filmes foram aplicados como interfoliadores de queijo fatiado e a sua eficiência como tal foi avaliada através da investigação da adesão entre as superfícies e, também, pela comparação das suas propriedades (mecânicas, hidrofiliidade/hidrofobicidade e permeabilidade ao vapor de água) com a de dois interfoliadores comerciais (polietileno, PE e papel *greasepel*, PG). Após o processo de purificação do SM, os percentuais de celulose, hemiceluloses e lignina foram de 89,3±5,3%, 4,1±0,5% e 1,2±0,3%, respectivamente. Pode-se

dizer que o processo de purificação foi eficiente, de modo que a composição do SMB é sustentável para a extração de NC. O rendimento de purificação foi de aproximadamente 50,8% (base seca). Sob as condições de hidrólise e oxidação empregadas foi possível a obtenção de suspensões aquosas estáveis e homogêneas de NCH e NCO. Análises de birrefringência, sob polarizadores cruzados, indicaram a presença dos nanocristais isolados nas suspensões, o que foi confirmado por análise de MET. O rendimento dos NCH e NCO foi de 43% (base seca) e 60% (base seca), respectivamente. O comprimento, diâmetro e aspecto de raio dos NCH variaram de 5 a 40 nm, 3 a 22 nm e de 1 a 2,4, respectivamente, enquanto que dos NCO variaram de 5 a 25 nm, 3 a 17 nm e de 1 a 1,7, respectivamente. Os nanocristais apresentaram uma elevada cristalinidade, sendo de 78,0% para os NCH e de 92,4% para os NCO. A incorporação dessas nanopartículas em diferentes proporções (quitosana:NC (15:1 ou 7:1)) na matriz filmogênica de quitosana proporcionou a obtenção de bionanocompósitos com propriedades melhoradas em comparação aos filmes monofásicos de quitosana. A permeabilidade foi reduzida em até 70%, a resistência à tração e o módulo de Young aumentaram em até 136% e 224%, respectivamente, o que demonstra a boa capacidade de reforço mecânico e de barreira dessas bionanopartículas para a matriz de quitosana. Através de estudos de ângulo de contato de gotas de água sobre a superfície dos filmes, verificou-se que a incorporação dos NCH ou NCO à matriz do filme proporcionou aumento dos valores médios de ângulo de contato, indicando uma menor molhabilidade e, conseqüentemente, uma maior hidrofobicidade dos filmes bionanocompósitos. Resultados de testes de descascamento mostram que os filmes bionanocompósitos desenvolvidos apresentaram os menores valores de resistência ao descascamento, ou seja, a menor adesão com as superfícies do queijo fatiado, quando comparados aos filmes monofásicos de quitosana e aos filmes de PE e PG.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica. Bionanopartículas. Permeabilidade ao vapor de água.

ABSTRACT

Due to concerns on limited natural resources and environmental impacts caused by the use of synthetic polymers, there has been great interest recently in the use and development of polymer materials obtained from biomass. In this research, cellulose nanocrystals (CN) were extracted from corn cob (CC), an abundant agroindustrial waste, and used as the mechanical reinforcement phase and barrier of chitosan based bio-nanocomposite films. Before the isolation of CN, CC were subjected to a purification process by a chemical pulping step (NaOH) and bleaching (H_2O_2), to remove non-cellulose constituents. Analysis of chemical composition, crystallinity and morphology were performed after each step of the purification process in order to verify the efficiency of the removal process, mainly of hemicellulose and lignin. The material resulting from purification was referred to as fibers of bleached corn cob (BCC), which was subjected to hydrolysis with sulfuric acid 64% (m/m) (45 °C, 60 minutes) to solubilize the amorphous regions and release crystalline regions in suspension. As an alternative method to traditional acid hydrolysis and chemical functionalization of CN, an oxidation mediated by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) was performed directly on the cellulosic fibers. The proof of the isolation of CN obtained via hydrolysis (CNH) and via oxidation (CNO) was performed by transmission electron microscopy (TEM) and birefringence analysis. In addition, analyses of X-ray diffraction were carried out to show its crystalline nature, and thermogravimetric analyses to verify its thermal stability. The bio-nanocomposite films were prepared by the casting technique by the addition of CNH or CNO in a 1% chitosan solution w/v and characterized according to their permeability, solubility, hydrophilicity/hydrophobicity, surface energy, mechanical, morphological and thermal properties. As a secondary goal, the films were applied as interleaving of sliced cheese and its efficiency as such was assessed by investigation of adhesion between the surfaces and also, by comparing its properties (mechanical, hydrophilicity/hydrophobicity and water vapor permeability) with two commercial interleaving products (polyethylene, PE and greasepel paper, GP). After the purification process of CC, the cellulose percentage, hemicellulose and lignin were $89.3\pm 5.3\%$, $4.1\pm 0.5\%$ and $1.2\pm 0.3\%$ respectively. It can be said that the purification process was efficient, since the composition of the BCC is sustainable for CN extraction. The purification yield was approximately 50.8% (dry basis). Under the employed hydrolysis and oxidation conditions it was possible

to obtain stable and homogeneous aqueous suspensions of CNO and CNH. Birefringence analyses under crossed polarizers indicated the presence of isolated nanocrystals in the suspension, which was confirmed by TEM analysis. The yield of the CNO and CNH was 43% (dry basis) and 60% (dry basis), respectively. The length, diameter and CNH aspect radius ranged from 5 to 40 nm, 3 to 22nm and from 1 to 2.4, respectively, while the CNO ranged from 5 to 25 nm, 3 to 17 nm and 1 to 1.7, respectively. The nanocrystals had high crystallinity, being 78.0% for the CNH and 92.4% for the CNO. The incorporation of these nanoparticles at different ratios (chitosan:CN (15:1 or 7:1)) in the filmogenic matrix of chitosan made it possible to obtain bio-nanocomposite films with improved properties in comparison with the single-phase chitosan films. The permeability was reduced by 70%, the tensile strength and Young's modulus increased by up to 136% and 224% respectively, showing good mechanical reinforcement and barrier capability for these bio-nanoparticles of chitosan matrix. Through studies of contact angle of water droplets on the surface of the films, it was found that the incorporation of the CNO and CNH in the film matrix provided an increase in the mean contact angle, indicating a low wettability and, consequently, a greater hydrophobicity of the bio-nanocomposite films. Peel tests results showed that the developed bio-nanocomposite films had lower resistance after peeling, i.e., lower adhesion with the sliced cheese surfaces, when compared to single-phase chitosan, PE and PG films.

Keywords: Lignocellulosic biomass. Bio-nanoparticles. Water vapor permeability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da celulose, mostrando uma unidade de repetição de celobiose composta por duas subunidades de anidroglicose.....	32
Figura 2 – Polimorfos de celulose e as principais etapas para obtê-los.....	32
Figura 3 – Células unitárias de uma estrutura cristalina (a) triclinica e (b) monoclinica.....	33
Figura 4 – Estrutura molecular dos principais monômeros encontrados nas hemiceluloses.....	34
Figura 5 – Principais constituintes de hemiceluloses.....	35
Figura 6 – Os três principais precursores de lignina (monolignóis) e as suas estruturas correspondentes em polímeros de lignina.....	36
Figura 7 – (a) Organização básica da parede celular da madeira. A parede celular é dividida em lamela média, parede primária e parede secundária. A parede secundária é dividida em camadas S1, S2 e S3; (b) Esquema ilustrativo de uma das microfibrilas de celulose consistindo de regiões cristalinas e amorfas.....	38
Figura 8 – Micrografias MET obtidas para NC isolados de diferentes fontes celulósicas: (a) resíduo de batata doce, (b) pele de alho, (c) algodão, (d) bacteriana, (e) tunicado.....	42
Figura 9 – Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis a hidrólise ácida.....	43
Figura 10 – Introdução de grupos éster-sulfatos nas cadeias de celulose durante a preparação dos nanocristais via ácido sulfúrico.....	44
Figura 11 – Estrutura química da quitosana.....	48
Figura 12 – Monômero da quitosana.....	49
Figura 13 – Esquema da célula de difusão utilizada para determinar a permeabilidade ao vapor de água dos filmes bionanocompósitos.....	53
Figura 14 – Fluxograma das etapas para extração das fibras de celulose.....	55
Figura 15 – Fluxograma das etapas para o isolamento dos nanocristais de celulose.....	57
Figura 16 – Fluxograma das etapas para preparação dos filmes bionanocompósitos.....	58
Figura 17 – Ilustração esquemática da intercalação das fatias de queijo com os filmes.....	60
Figura 18 – Esquema do ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície sólida: (a) baixo ângulo de contato ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) corresponde a uma superfície predominantemente hidrofílica, e (b) grande ângulo de	

contato ($90^\circ < \theta < 180^\circ$) corresponde a uma superfície predominantemente hidrofóbica	65
Figura 19 – Espectros de infravermelho (IV) do SM, SMB, NCH e dos NCO	68
Figura 20 – Evolução macroscópica visual (a e c) e micrografias de MEV (b e d) do SM moído (a e b) e SMB (c e d).....	70
Figura 21 – (a) e (b) Fotografias das suspensões coloidais de NCH e NCO, respectivamente, colocadas entre polarizadores paralelos (esquerda) e polarizadores cruzados (direita), (c) e (d) micrografias MET dos NCH e NCO, respectivamente, (e) e (f) micrografias MET dos nanocristais com forma forma cilíndrica (ampliação (x 200000)), (g) micrografia MET com vista de topo do cilindro ou de partículas com forma esférica (ampliação (x 200000))	72
Figura 22 – (a) Comprimento, l e diâmetro, d e (b) distribuição de aspecto de raio dos NCH, (c) comprimento, l e diâmetro, d e (d) distribuição de aspecto de raio dos NCO	73
Figura 23 – Difratogramas de raios x do SM, SMB, NCH e dos NCO..	74
Figura 24 – Curvas TG (a e c) e DTG (b e d) do SM, SMB, NCH, NCO, QTS, QTS-NCH (15:1), QTS-NCH (7:1), QTS-NCO (15:1) e QTS-NCO (7:1).....	76
Figura 25 – Aspecto visual dos filmes de polietileno (PE), papel <i>greasepel</i> (PG), quitosana (QTS) e bionanocompósitos	78
Figura 26 – Micrografias MET dos filmes: (a) QTS-NCH (15:1); (b) QTS-NCH (7:1); (c) QTS-NCO (15:1); (d) QTS-NCO (7:1); (e) QTS.....	79
Figura 27 – Gotas de água sobre as superfícies dos filmes de (a) QTS, (b) QTS-NCO (15:1), (c) QTS-NCO (7:1), (d) QTS-NCH (15:1), (e) QTS-NCH (7:1), (f) PE, (g) PG, e (h) queijo fatiado.....	84
Figura 28 – Resistência ao descascamento do queijo fatiado com os filmes de QTS, QTS-NC, PG e PE	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de comprimento (l) e diâmetro (d) de NC de diferentes origens.....	41
Tabela 2 – Trabalhos relacionados com a preparação de bionanocompósitos com NC.....	47
Tabela 3 – Composição química do sabugo de milho <i>in natura</i> (SM) e após o tratamento de purificação (SMB).....	67
Tabela 4 – Propriedades dos filmes bionanocompósitos de QTS-NC....	80
Tabela 5 – Ângulos de contato e energia de superfície dos filmes.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A: Área da superfície exposta do filme, (m^2);
- A: Área da seção transversal da amostra de filme, (m^2);
- DTG: Derivada primeira da curva termogravimétrica;
- DRX: Difração de raios x;
- d: Diâmetro dos nanocristais, (nm);
- d_i : Distância inicial de separação, (cm);
- d_r : distância no momento da ruptura, (cm);
- F_m : Força máxima no momento da ruptura do filme, (N);
- I_c : Índice de cristalinidade, (%);
- I_{200} : Intensidade do pico do difratograma de raios x no plano 002;
- I_{am} : Intensidade mínima do difratograma de raios x no vale entre o plano 002 e 110;
- l: Comprimento dos nanocristais, (nm);
- l/d: Aspecto de raio, (adimensional);
- IV: Infravermelho;
- m_{ab} : Massa de umidade absorvida, (g);
- m_i : Massa seca inicial do filme, (g);
- m_f : Massa seca final do filme, (g);
- MET: Microscopia eletrônica de transmissão;
- MEV: Microscopia eletrônica de varredura;
- NC: Nanocristais de celulose;
- NCH: Nanocristais de celulose obtidos via hidrólise;
- NCO: Nanocristais de celulose obtidos via oxidação;
- PE: Polietileno;
- PG: Papel *Greasepel*;
- PVA: Permeabilidade ao vapor de água, ($g\ m^{-1}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$);

QTS: Quitosana;

QTS-NC: Quitosana-nanocristais de celulose;

QTS-NCH: Quitosana-nanocristais de celulose obtidos via hidrólise;

QTS-NCH: Quitosana-nanocristais de celulose obtidos via oxidação;

SA: Solubilidade em água, (%);

SM: Sabugo de milho;

SMB: Sabugo de milho branqueado;

t: Tempo de duração do teste de permeabilidade, (dias);

TEMPO: 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil;

TG: Análise termogravimétrica;

UR: Umidade relativa, (%);

Y: Módulo de Young, (MPa)

LISTA DE SÍMBOLOS

ε : Elongação no ponto de ruptura, (%);

ΔP : Diferença de pressão parcial de vapor de água através do filme, (Pa);

$\Delta m/\Delta t$: Massa de umidade absorvida por por unidade de tempo, (g s^{-1});

\varnothing : Diâmetro das amostras de filmes, (mm);

γ_L : Tensão superficial total do líquido, (mJ/m^2);

γ_L^d : Coordenada dispersiva da tensão superficial do líquido, (mJ/m^2);

γ_L^p : Coordenada polar da tensão superficial do líquido, (mJ/m^2);

γ_S^d : Coordenada dispersiva da tensão superficial do sólido, (mJ/m^2);

γ_S^p : Coordenada polar da tensão superficial do sólido, (mJ/m^2);

σ : Resistência à tração, (MPa);

θ : Ângulo, ($^\circ$);

e : Espessura média do filme, (mm).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	JUSTIFICATIVAS	27
1.2	OBJETIVOS	28
1.2.1	Objetivo Geral	28
1.2.2	Objetivos Específicos	28
1.3	ESTRUTURA DA TESE	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	31
2.1.1	Celulose	31
2.1.2	Hemiceluloses	34
2.1.3	Lignina	36
2.1.4	Estrutura hierárquica das fibras lignocelulósicas	37
2.2	EXTRAÇÃO DA CELULOSE	38
2.2.1	Sabugo de milho	39
2.3	NANOCRISTAIS DE CELULOSE	40
2.3.1	Métodos de extração	43
2.4	(BIO)NANOCOMPÓSITOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE	45
2.5	QUITOSANA E FILMES DE BIOPOLÍMEROS	48
2.6	PROPRIEDADES DOS FILMES DE BIOPOLÍMEROS	51
2.6.1	Espessura	51
2.6.2	Propriedades mecânicas	51
2.6.3	Permeabilidade ao vapor de água	52
2.6.4	Análise térmica	54
3	MATERIAL E MÉTODOS	55
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS	55
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
3.2.1	Extração das fibras de celulose	55
3.2.2	Isolamento dos nanocristais de celulose	56
3.2.3	Preparação dos filmes bionanocompósitos	58
3.2.4	Aplicação dos filmes como interfoliador de queijo fatiado	59
3.3	METODOLOGIA ANALÍTICA	60
3.3.1	Determinação da composição química	60
3.3.2	Morfologia estrutural	61
3.3.3	Análise elementar	61
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
3.3.5	Difração de raios x	61
3.3.6	Birrefringência	62
3.3.7	Microscopia eletrônica de transmissão	62
3.3.8	Análise termogravimétrica	62
3.3.9	Solubilidade	62
3.3.10	Permeabilidade ao vapor de água	63
3.3.11	Propriedades mecânicas	64

3.3.12	Medidas de ângulo de contato e energia de superfície	64
3.3.13	Adesão.....	65
3.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	PURIFICAÇÃO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	67
4.2	MORFOLOGIA DAS FIBRAS DO SABUGO E DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE	69
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	75
4.4	ASPECTO VISUAL E MORFOLOGIA DOS FILMES BIONANOCOMPÓSITOS	78
4.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS, SOLUBILIDADE E PERMEABILIDADE DOS BIONANOCOMPÓSITOS	80
4.6	HIDROFOBICIDADE/HIDROFILICIDADE, ENERGIA DE SUPERFÍCIE E ADESÃO	83
5	CONCLUSÕES	87
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
	REFERÊNCIAS	89
	ANEXO.....	111

1 INTRODUÇÃO

Devido às preocupações com o esgotamento do petróleo e com os impactos ambientais causados pelo uso de seus derivados sintéticos, tem havido grande interesse nos últimos anos no uso e desenvolvimento de materiais poliméricos obtidos de recursos naturais renováveis, como a biomassa, criando uma possibilidade tanto para minimizar os impactos ambientais resultantes do seu uso, quanto para reduzir a dependência do petróleo (FISEROVA et al., 2006). Em particular, a celulose e a quitosana são importantes polímeros da biomassa, os quais têm recebido uma atenção especial nos últimos anos, não só por serem sustentáveis, mas também por causa das suas interessantes propriedades e funcionalidades que possibilitam a obtenção de diferentes biomateriais (FERNANDES et al., 2009).

A celulose é o polímero natural mais abundante da crosta terrestre e a sua estrutura é tal que pode ser utilizada para a obtenção de cristais simples, conhecidos como nanocristais de celulose (NC) (RANBY, 1951; ROWLAND; ROBERTS, 1972). Esses nanocristais possuem propriedades químicas e físicas por excelência insuperáveis (como ficará evidente no transcorrer do trabalho), o que tem levado vários pesquisadores contemporâneos dos campos da Engenharia, Nanotecnologia e Ciência dos Materiais a se dedicarem ao estudo do seu isolamento e aplicação.

O processo mais comum de isolamento dos NC é a hidrólise com ácido sulfúrico, durante o qual regiões amorfas da celulose são hidrolisadas e, conseqüentemente, nanocristais são liberados com superfícies carregadas negativamente devido à esterificação de grupos hidroxilas por íons sulfato (CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005). As condições sob as quais a hidrólise é realizada, o tipo de processo, assim como a origem da fonte celulósica influenciam a morfologia, o rendimento, as propriedades e o desempenho dos NC para diferentes aplicações (CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005, LIMA; BORSALI, 2004). Por isso, o seu isolamento a partir de diferentes fontes, bem como o uso de diferentes processos é oportuno.

Vários recursos de celulose, como bactérias, tunicados (animais marinhos), algas, madeiras e fibras não-madeireiras foram usados para isolar nanopartículas celulósicas (MARTÍNEZ-SANZ; LOPEZ-RUBIO; LAGARON, 2011; CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005). No entanto, no que diz respeito à biomassa lignocelulósica, o uso de rejeitos de culturas agrícolas como precursores dessas nanoestruturas ainda é escasso, devido seu baixo custo e pronta disponibilidade. Estes rejeitos

podem ser melhores aproveitados, ajudando na diversificação da agroindústria e permitindo uma redução do volume de rejeitos acumulados no meio ambiente.

O interesse na bioconversão de biomassa lignocelulósica, associado com as características extraordinárias dos NC, como grande área de superfície específica, superfície altamente reativa (SAMIR et al., 2005) e propriedades mecânicas comparáveis a de materiais como o aço (O'SULLIVAN,1997) e fibras de aramida DuPont™ (Kevlar) (BENCOMO-CISNEROS et al., 2012; TASHIRO; KOBAYASHI, 1991) fez com que esses biomateriais ganhassem considerável interesse na última década como fase de reforço de matrizes poliméricas, onde ambos, nanocristais e matriz, conservam suas identidades química e física e, ainda, podem produzir uma combinação de propriedades que não podem ser conseguidas com um dos constituintes agindo sozinho (SAMIR et al., 2005).

A quitosana é o único polímero pseudo natural com caráter catiônico, sendo utilizado como matriz polimérica para síntese de diferentes materiais (SOUZA; MONTE; PINTO, 2011; RINAUDO, 2006). No que tange a obtenção de filmes poliméricos, a quitosana possui vantagens, como atividade antimicrobiana, não-toxicidade, biocompatibilidade, capacidade de formar película e grupos amino, NH_2 , que podem ser protonados para NH_3^+ e formar interações eletrostáticas com grupos aniônicos em um ambiente ácido (RINAUDO, 2006). No entanto, filmes monofásicos de quitosana possuem pobres propriedades mecânicas e baixa resistência à difusão de vapor de água em comparação com os filmes sintéticos o que limita suas aplicações, principalmente em ambientes úmidos (SOUZA; MONTE; PINTO, 2013). Tendo em vista, as limitações dos filmes monofásicos de quitosana, a incorporação de NC como fase reforço é de interesse para o aumento da sua gama de aplicações.

As características semelhantes, tais como hidrofiliabilidade e biocompatibilidade dos NC e da quitosana, associadas à disponibilidade de grupos reativos da quitosana e de grupos aniônicos dos nanocristais, poderiam maximizar a compatibilidade entre esses materiais no bionanocompósito proporcionando um melhor desempenho dos filmes resultantes. Com o intuito de preparar um bionanocompósito que possa ser utilizado como embalagem de produtos alimentícios, neste trabalho propõe-se isolar NC a partir do sabugo de milho e utilizá-los como fase de reforço mecânico e de barreira de filmes baseados em quitosana, proporcionando explorar o potencial das nanopartículas obtidas a partir de rejeitos agroindustriais e dos bionanocompósitos resultantes.

1.1 JUSTIFICATIVAS

A poluição ambiental causada pela deposição de materiais sintéticos demanda alternativas para o seu controle e/ou eliminação, diante disso, se faz necessário a busca de fontes renováveis e biodegradáveis para obtenção de materiais que satisfaçam as propriedades requeridas, mas que retornem ao ciclo biológico depois do uso. Pesquisas direcionadas neste sentido podem gerar novas perspectivas de produção no setor de materiais poliméricos, como uso em filmes bionanocompósitos.

Tendo em vista que a celulose pode ser obtida da biomassa lignocelulósica (MAHESWARI et al., 2012), e as agroindústrias apresentam altas produções de rejeitos da cultura do milho, torna-se oportuno estudar o aproveitamento de tal na extração da celulose para posterior obtenção de seus nanocristais, já que estes também possuem um grande valor agregado e sua utilização como fase de reforço em filmes bionanocompósitos aumenta este valor.

Normalmente, as fases de reforço usadas para preparar nanocompósitos são inorgânicas e a sua processabilidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade são muito mais limitadas do que aquelas de natureza orgânica (ARMENTANO et al., 2013). Além do efeito ecológico positivo, os NC possuem várias vantagens, como baixa densidade, baixo consumo de energia na fabricação, facilidade para reciclagem pela combustão e processabilidade relativamente fácil devido a sua natureza não abrasiva, resultando em significativas economias de custo (ARMENTANO et al., 2013; ARMENTANO et al., 2010).

Nossa hipótese é que a incorporação de NC como fase de reforço de matriz polimérica baseada em quitosana pode melhorar as propriedades dos filmes de quitosana resultantes, através de interações intermoleculares benéficas, entre os grupos altamente reativos dos nanocristais e da quitosana, sem a necessidade de uma etapa adicional de modificação química ou física da superfície das nanopartículas e sem a adição de aditivos, resultando em filmes bionanocompósitos com melhores propriedades mecânicas e de permeabilidade, distintas daquelas dos filmes monofásicos de quitosana que limitam a sua aplicação.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo isolar nanocristais de celulose a partir das fibras do sabugo de milho (*Zea mays* L.) e utilizá-los como fase de reforço mecânico e de barreira de filmes bionanocompósitos baseados em quitosana.

1.2.2 Objetivos Específicos

Extrair as fibras de celulose a partir do sabugo de milho, um rejeito agroindustrial abundante, através de uma etapa polpação química e branqueamento;

Caracterizar o sabugo de milho e suas fibras celulósicas quanto à sua composição química, propriedades morfológicas, térmicas e de cristalinidade;

Isolar os nanocristais de celulose das fibras do sabugo de milho utilizando diferentes metodologias, sendo uma baseada na hidrólise ácida e a outra através da oxidação direta das fibras de celulose;

Caracterizar os nanocristais quanto as suas propriedades de birrefringência, morfológicas, térmicas e de cristalinidade;

Preparar filmes bionanocompósitos de quitosana com os nanocristais de celulose através da técnica “*casting*”;

Caracterizar os filmes quanto as suas propriedades de permeabilidade (ao vapor de água), solubilidade (em água), mecânicas (resistência à tração, alongação no ponto de ruptura, módulo de Young), morfológica, térmica, energia de superfície e hidrofobicidade/hidrofilicidade de superfície;

Aplicar os filmes desenvolvidos como interfoliador em alimento lácteo (queijo fatiado) e avaliar a sua eficiência como tal, através da investigação da adesão entre as superfícies;

Caracterizar interfoliadores disponíveis comercialmente (baseados em polietileno, PE e papel *greasepel*, PG), quanto as suas propriedades mecânicas (resistência à tração, alongação no ponto de ruptura e módulo de Young), permeabilidade (ao vapor de água) e hidrofobicidade/hidrofilicidade e energia de superfície.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A tese está organizada em 6 capítulos. No Capítulo 1, Introdução, são explicitados os motivos e propósitos do estudo que nortearam o desenvolvimento do trabalho. No Capítulo 2, Revisão Bibliográfica, são apresentadas as características da biomassa lignocelulósica, da celulose e de seus nanocristais e da quitosana, assim como os seus processos de isolamento. Além disso, são apresentados os aspectos relacionados à obtenção de filmes bionanocompósitos e os principais métodos utilizados para avaliação das suas propriedades. No Capítulo 3, são apresentados os materiais e a descrição completa dos procedimentos metodológicos utilizados neste trabalho. No Capítulo 4 são apresentados os resultados, assim como, a sua discussão, interpretação e análise. No Capítulo 5, Conclusões, é apresentado o conjunto das conclusões mais importantes discutidas na tese, respondendo aos objetivos propostos. Finalizando, as Referências Bibliográficas estão apresentadas no Capítulo 6, seguidas do Anexo. No Anexo são apresentados os artigos publicados durante o desenvolvimento desta pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

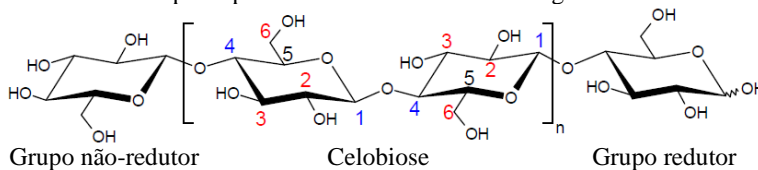
2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A maior parte da biomassa de baixo valor, principalmente aquela oriunda de atividades agrícolas é denominado lignocelulósica, referindo-se aos seus principais constituintes biopoliméricos: celulose (35–83% em base seca), hemicelulose (0–30% em base seca) e lignina (1–43% em base seca) (BRINCHI et al., 2013; BALAT; BALAT; ÖZ, 2008; LIN; DENGE, 1998). Além destes componentes são encontrados na biomassa compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como graxas, resinas, gorduras, carboidratos simples, polifenólicos, pectinas, terpenos, alcalóides, gomas, saponinas, entre outros (SILVA et al., 2009).

2.1.1 Celulose

A celulose é o composto orgânico mais abundante obtido da biomassa, a sua produção mundial é estimada entre 10^{10} – 10^{11} t por ano (UMMARTYOTIN; MANUSPIYA, 2015), por isso é considerada uma fonte quase inesgotável de matéria-prima para a crescente demanda por produtos sustentáveis e biocompatíveis. A principal fonte de celulose é a madeira. No entanto, outras fontes de celulose, incluem resíduos agrícolas, tunicados (animais marinhos), algas, fungos, invertebrados e bactérias (MARTÍNEZ-SANZ; LOPEZ-RUBIO; LAGARON, 2011). Independentemente da fonte, a celulose consiste de um homopolissacarídeo linear composto de unidades de D-glucopiranosose (unidade anidroglicose, AGU) ligadas por ligações β -1,4-glicosídicas ($C_{6n}H_{10n+2}O_{5n+1}$ [n = grau de polimerização de glucose]). A unidade de repetição é um dímero de glicose, conhecido como celobiose (KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012) (Figura 1). O grau de polimerização para celulose varia de 200 a 15000 unidades de glucopiranosose, no caso de lignocelulósicos o valor é de aproximadamente 10000 unidades, para celulose de algodão de cerca de 15000 unidades e para fibras regeneradas de celulose de 250 a 500 unidades por cadeia (SJOSTRÖM, 1993).

Figura 1 – Estrutura química da celulose, mostrando uma unidade de repetição de celobiose composta por duas subunidades de anidroglicose.

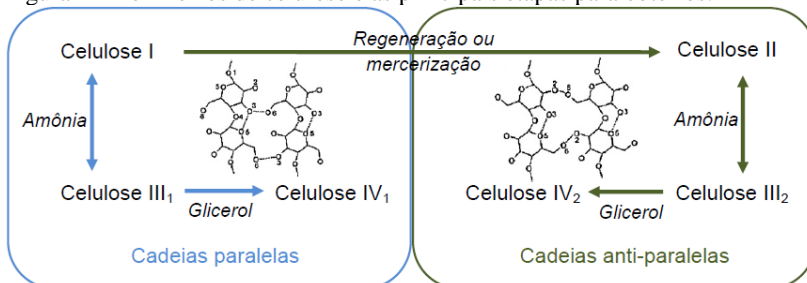


Fonte: Adaptado de Navarro (2010).

O monômero, denominado unidade de anidroglicose, possui três grupos hidroxila livres, localizados nas posições C2 e C3 (hidroxilas secundárias) e C6 (hidroxila primária). Estes grupos hidroxila tendem a formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. As ligações intramoleculares ocorrem entre os grupos hidroxila de uma mesma cadeia. Já as ligações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes. Essas ligações de hidrogênio conferem à celulose as suas características mais importantes, em particular a sua (1) organização hierárquica (regiões cristalina vs. regiões amorfas), (2) estrutura microfibrilada multi-escala e (3) natureza altamente coesiva (com uma temperatura de transição vítrea maior que sua temperatura de degradação) (KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012; LAVOINE et al., 2012, MESQUITA et al., 2012).

Existem quatro polimorfos diferentes de celulose, celulose I, II, III, e IV (Figura 2) com possibilidade de conversão de uma forma para outra.

Figura 2 – Polimorfos de celulose e as principais etapas para obtê-los.

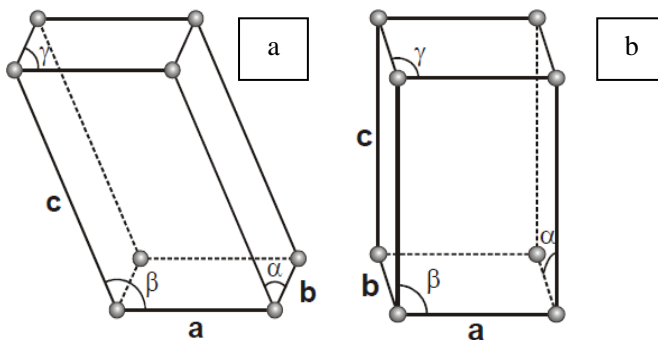


Fonte: Adaptado de Lavoine et al. (2012).

A celulose I, celulose nativa, é a forma encontrada na natureza, e ocorre em duas formas diferentes (alomorfos), I_α (celulose de algas e bactérias) e I_β (celulose de plantas e árvores), coexistentes em porções

variáveis, dependendo da origem da celulose. Enquanto celulose I_α ocorre em algas e bactérias e consiste de células unitárias triclinicas, o I_β ocorre na maioria das plantas e árvores e exibe um tipo de células unitárias monoclinica. As células unitárias monoclinica e triclinica estão representadas na Figura 3.

Figura 3 – Células unitárias de uma estrutura cristalina (a) triclinica e (b) monoclinica.



Fonte: Navarro (2010).

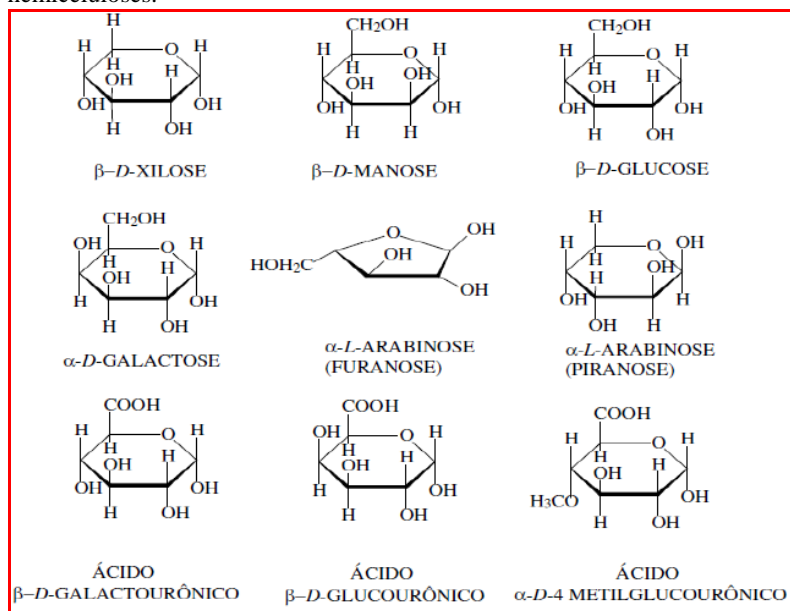
A unidade celular de uma estrutura de cristal monoclinica de celulose (I_β), contendo duas cadeias paralelas tem dimensões de $a = 7.760 \text{ \AA}$, $b = 8.200 \text{ \AA}$, $c = 10.370 \text{ \AA}$ (eixo da fibra), $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 96.62^\circ$, e a unidade celular da estrutura triclinica (I_α), contendo somente uma cadeia, de $a = 6.717 \text{ \AA}$, $b = 5.962 \text{ \AA}$, $c = 10.400 \text{ \AA}$, $\alpha = 118.08^\circ$, $\beta = 114.80^\circ$, $\gamma = 80.37^\circ$ (RÅNBY, 1949; NAVARRO, 2010). As cadeias de celulose em cada um dos alomorfos são densamente compactadas e dispostas em folhas, sendo que a principal diferença entre celulose I_α e I_β é o deslocamento espacial das folhas na direção da cadeia (MARCHESSAULT et al., 1961; NAVARRO, 2010). A celulose II tem sido raramente encontrada na natureza (por exemplo, algas marinhas *Halicystis*) mas pode ser produzida artificialmente de celulose I por regeneração ou mercerização com hidróxido de sódio aquoso. O processo de regeneração envolve a dissolução da celulose em um solvente específico (por exemplo, N-metilmorfolina-N-óxido), enquanto que no processo de mercerização a celulose é tratada com solução aquosa de hidróxido de sódio. Em ambos os processos, um passo final de re-cristalização leva definitivamente à celulose final II, que é termodinamicamente mais estável do que a celulose I, sendo a de maior relevância técnica (KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012; LAVOINE et al.,

2012). A principal diferença entre a celulose I e II está na disposição de seus átomos: a celulose II possui cadeias anti-paralelas, enquanto a celulose I possui cadeias paralelas. As cadeias paralelas têm os grupos redutor e não-redutor da cadeia de celulose na mesma posição e as cadeias anti-paralelas apresentam os grupos redutor e não-redutor localizados de forma alternada (AULIN, 2009; NISHIYAMAN et al., 2000). Celulose III₁ e III₂ são obtidas após o tratamento de celulose I e II com amônia, respectivamente, e com a modificação de celulose III, celulose IV é finalmente produzida (LAVOINE et al., 2012).

2.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos, com os seus componentes monoméricos consistindo de anidrohexases (D-glucose, D-manose e D-galactose), anidropentoses (D-xylose e L-arabinose) e ácidos anidrorurônicos (ácido D-glucurônico e ácido D-galacturônico) (SAXENA, 2013). Algumas unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses podem ser observadas na Figura 4.

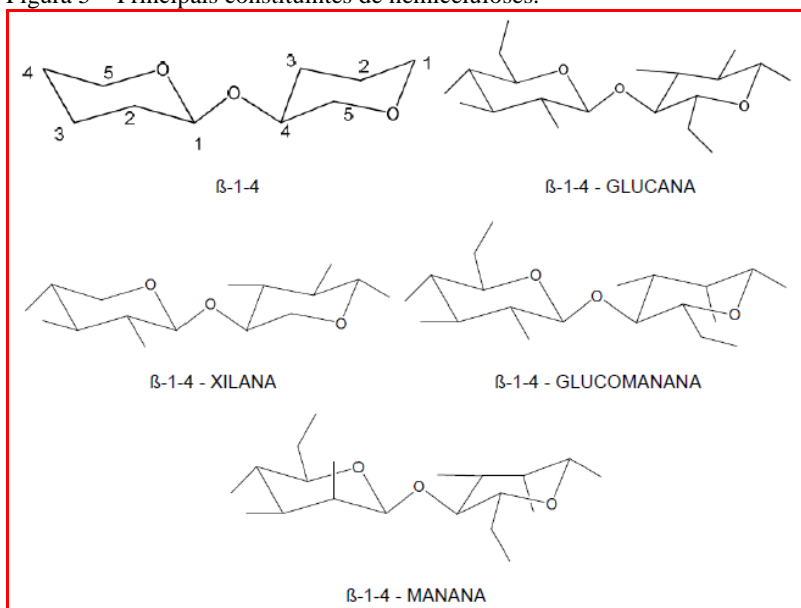
Figura 4 – Estrutura molecular dos principais monômeros encontrados nas hemiceluloses.



Fonte: Adaptado de Cruz (2011).

A maioria das hemiceluloses possui um grau de polimerização na faixa de 50 a 300, sendo bastante inferior ao da celulose e são essencialmente amorfas. Quatro grupos principais de hemiceluloses podem ser definidos de acordo com a sua estrutura primária: xiloglicanas (xilanas), manoglicanas (mananas), β -glucanas e xiloglucanas (NATANYA; DAVID, 2008). Os principais constituintes de hemiceluloses estão representados na Figura 5.

Figura 5 – Principais constituintes de hemiceluloses.



Fonte: Adaptado de Saxena (2013).

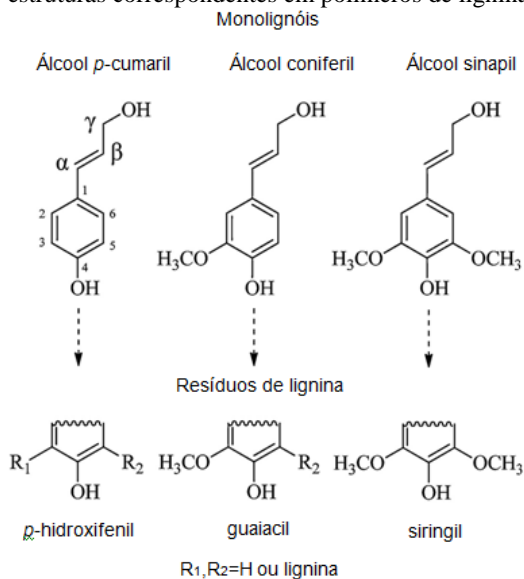
A principal função das hemiceluloses é a de reticular as fibrilas de celulose, com a matriz de lignina, mas tem pouca contribuição sobre a resistência mecânica das fibras. As xilanas, presentes na hemicelulose, acabam servindo como a principal interface nesta complexa associação que forma a parede celular das fibras lignocelulósicas (MALHERB; CLOETE, 2002). Em meio alcalino, as ligações entre lignina (por meio do ácido ferulico) e hemicelulose são saponificadas e ligações ésteres intermoleculares que mantém as xilanas juntas são rompidas causando a despolimerização da hemicelulose, aumentando sua solubilidade em meio aquoso (OBERMEIERA et al., 2012). Devido à baixa massa molar e a estrutura amorfa as hemiceluloses são mais facilmente hidrolisáveis

em relação à celulose, desta forma, a grande importância das hemiceluloses reside em vários processos industriais como a produção de açúcares fermentáveis e combustíveis como etanol (MOREIRA, 2010; PASQUINI, 2004).

2.1.3 Lignina

A lignina confere rigidez à parede celular das fibras, atuando como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras, além disso aumenta a resistência à permeação de água através das paredes das fibras vegetais, por ser um material hidrofóbico (MOREIRA, 2010). Sua estrutura química é composta por unidades de fenilpropano, provenientes de três precursores alcoóis aromáticos (monolignóis): *p*-cumaril, coniferil e sinapil. As subestruturas fenólicas que resultam destes monolignóis são chamadas de *p*-hidroxifenil (H, a partir do álcool cumaril), guaicil (G, a partir do álcool coniferil) e siringil (S, a partir do álcool sinapil) (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; DORRESTIJN et al., 2000), apresentadas na Figura 6.

Figura 6 – Os três principais precursores de lignina (monolignóis) e as suas estruturas correspondentes em polímeros de lignina.



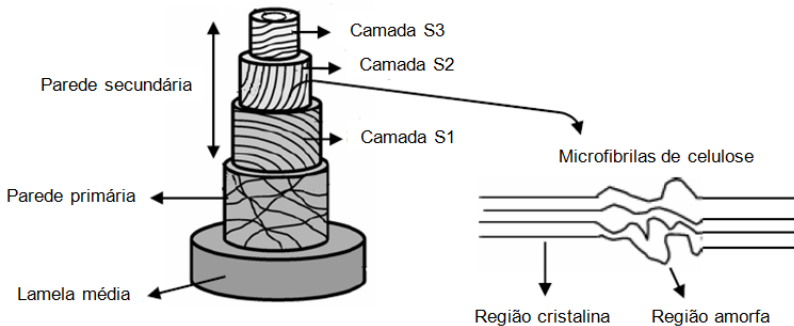
Fonte: Adaptado de Laurichesse e Avérous (2014).

Durante o processo de lignificação biológica, as unidades monolignóis são ligadas entre si por meio de reações de acoplamento de radicais, formando uma arquitetura molecular tridimensional complexa, amorfa, altamente ramificada e com uma grande variedade de ligações, principalmente do tipo éter e carbono-carbono (DORRESTIJN et al., 2000; FREUDENBERG; NASH, 1969; FREUDENBERG, 1959). Além disso, a lignina possui uma variedade de grupos funcionais em sua estrutura molecular, como hidroxilas alifáticas e fenólicas, carboxílicos, carbonilas e metoxílicos. Esses grupos funcionais atuam, juntamente, como um complexo policromofórico que absorve comprimentos de onda (ultravioleta até o visível) conferindo tonalidades de cor escura às fibras vegetais (MOREIRA, 2010; PASQUINI, 2004). Devido a grande disponibilidade de sítios químicos a lignina pode ser utilizada como uma matéria-prima, principalmente na formação de arquitetura supramolecular e produtos químicos aromáticos (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

2.1.4 Estrutura hierárquica das fibras lignocelulósicas

Na biossíntese da fibra vegetal, uma associação paralela das cadeias de celulose resulta em subestruturas denominadas de microfibrilas. Essas fibrilas tem um elevado aspecto de raio e são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e amorfas, desordenadas (SABET, 2013). As regiões cristalinas resultam da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultados da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização (MESQUITA, 2012; MOON et al., 2011). Essas fibrilas têm cerca de 2 - 5 nm de diâmetro até alguns micrômetros de comprimento. As cadeias de celulose presentes em uma microfibrila são estabilizadas por ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, o que possibilita a formação de agregados, ou seja, feixes de fibrilas maiores (macrofibrilas) e finalmente, as fibras celulósicas (SABET, 2013). A Figura 7 mostra a organização básica da parede celular de um tecido vegetal e um esquema das microfibrilas de celulose.

Figura 7 – (a) Organização básica da parede celular da madeira. A parede celular é dividida em lamela média, parede primária e parede secundária. A parede secundária é dividida em camadas S1, S2 e S3; (b) Esquema ilustrativo de uma das microfibrilas de celulose consistindo de regiões cristalinas e amorfas.



Fonte: Adaptado de Sabet (2013).

A parede celular das fibras vegetais que constituem a biomassa consiste de microfibrilas de celulose que estão rodeadas por uma matriz amorfa de hemiceluloses e lignina. A parede celular pode ser dividida em diferentes camadas: lamela média, parede celular primária e parede celular secundária. A lamela media é constituído principalmente por lignina. A parede primária consiste principalmente de hemiceluloses e lignina, contendo também pectina, celulose e proteínas. A parede secundária, é subdividida em camadas S1, S2 e S3. A camada S2 é a mais espessa, responsável pela resistência mecânica da fibra, pois é constituída basicamente de 90% de celulose na forma de micro/macrofibrilas (SABET, 2013; FENGEL; WEGENER, 1984).

2.2 EXTRAÇÃO DA CELULOSE

Tendo em vista que as fibras lignocelulósicas são constituídas principalmente de celulose, hemiceluloses e lignina, e que estes biopolímeros apresentam distintas propriedades químicas e físicas, que os proporcionam diferentes aplicações é comum o isolamento de um componente para ser aplicado em sua forma pura.

A extração da celulose, a partir de biomassa vegetal, consiste principalmente de duas etapas. A primeira etapa é denominada de polpação química, cuja finalidade é a de remover lignina o mais amplamente possível, a fim de facilitar a separação das fibras. Durante este processo é possível remover grande parte da lignina através de reações que levam à despolimerização desta macromolécula, liberando as fibras de celulose. Os reagentes químicos utilizados durante o tratamento não só despolimeriza a lignina e as polioses, mas também servem como solvente para os produtos dessa decomposição. Desta

forma, obtêm-se uma polpa com um teor de celulose que é dependente do tipo e da quantidade de reagente e também das condições de temperatura do meio reacional. Os processos convencionais de polpação química envolvem a utilização de diferentes reagentes químicos, como NaOH, NH₄OH, Ca(OH)₂, H₃PO₄, CH₃COOH, H₂SO₄, etc (BRINCHI et al., 2013; ELANTHIKKAL et al., 2010). A segunda etapa é denominada de branqueamento, e é o estágio de preparação da polpa em que a fibra de celulose é tratada com agentes químicos para aumentar a sua alvura. Durante esta etapa lignina residual e outros cromóforos (extrativos), os quais conferem uma coloração escura à polpa celulósica são oxidados e tornam-se solúvel no meio alcalino. A maioria dos agentes oxidantes utilizados durante o branqueamento são baseados em cloro, tais como Cl, ClO₂, NaClO e NaClO₂, os quais apresentam o inconveniente da formação, especialmente, de dioxinas e furanos, de toxidez elevada. Por isso, novos reagentes têm sido utilizados para substituir total ou parcialmente o cloro dos processos industriais. Essas tecnologias alternativas, consideradas "limpas" ou ambientalmente corretas, envolvem o uso de oxigênio e seus derivados (por exemplo, O, H₂O₂, O₃ e perácidos) para branqueamento de polpas celulósicas, sendo que o peróxido de hidrogênio conquistou uma posição de destaque, pois permite bons índices de deslignificação, promovendo assim baixas reversões de alvura após o branqueamento e possibilitando menor degradação da celulose (BRINCHI et al., 2013; SILVA et al., 2009). Ao término deste processo, a celulose é obtida praticamente pura, ou seja, livre dos demais componentes da parede celular.

2.2.1 Sabugo de milho

Sabe-se que a biomassa residual agrícola, se não utilizada, representa um problema de poluição potencial. Por isso, uma utilização eficiente desses rejeitos é de grande importância não só para minimizar o impacto ambiental, mas também para a obtenção de um maior lucro. Na verdade, de acordo com os conceitos de biorrefinaria atuais, esses resíduos orgânicos têm um potencial considerável como matérias-primas renováveis e vastas para a produção de materiais de celulose, combustível e energia, fornecendo simplificada disposição de fim de vida (LI et al., 2009).

O sabugo (SM), por exemplo, é uma biomassa residual agrícola do processamento do milho para a qual são necessárias novas utilizações. Cerca de 18 kg de sabugo são produzidas para cada 100 kg de grãos de milho (ZIGLIO et al., 2007). O Brasil é o terceiro maior

produtor mundial de milho, totalizando 80 milhões de toneladas na safra 2013/4 (7% da produção mundial) (BRASIL, 2014). Com base nesses dados, estima-se que 14,4 milhões de toneladas de sabugo foram gerados durante este período. Grandes quantidades de sabugos gerados a partir do processamento do milho tem um valor insignificante e a maioria é descartada, com pequenas quantidades vendidas a preços muito baixos para suplementação de alimentação animal (PINTO et al., 2012). Os SM podem ser investigados no campo de materiais poliméricos devido à sua densidade - cerca de $0,21 \text{ g cm}^{-3}$ (SATYANARAYANA et al., 2007), muito menor que de outras fibras naturais como o sisal ($1,26 \text{ g cm}^{-3}$), cânhamo ($1,48 \text{ g cm}^{-3}$), rami ($1,5 \text{ g cm}^{-3}$) e algodão ($1,51 \text{ g cm}^{-3}$) (SIQUEIRA et al. 2010b). Além disso, o SM tem um baixo teor de cinzas (<2% em base seca) em comparação com outros resíduos agrícolas (EBELING; JENKINS, 1985). Como outros materiais lignocelulósicos, o SM pode ser fracionado usando uma sequência de tratamentos químicos (polpação química e branqueamento) que permitem a separação da celulose, hemiceluloses e lignina em correntes separadas (RIVAS et al., 2002). Com esta abordagem, as várias frações provenientes do processo, como a celulose, podem ser utilizadas para diferentes aplicações, tais como a obtenção de NC.

2.3 NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Após extração das fibras celulósicas, processos químicos e/ou físicos podem ser utilizados para alterar a sua estrutura. Geralmente processos mecânicos são utilizados para obtenção de celulose nanofibrilada, enquanto que processos envolvendo tratamentos químicos controlados são utilizados para obtenção de NC.

Nanocristais de celulose (NC), comumente referidos na literatura como celulose nanocristalina, microcristais ou whiskers, são os domínios cristalinos das fibras celulósicas isolados, geralmente, por hidrólise ácida (SOUZA; BORSALI, 2004). Devido suas dimensões em nanoescala e a sua elevada rigidez, se mostram extremamente atraentes para uso como fase de reforço em compósitos poliméricos. O módulo de Young é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido (SARANTÓPOULOS et al., 2002), de acordo com a literatura, o valor do Módulo de Young de um NC (densidade $\sim 1,6 \text{ g cm}^{-3}$) é estimado em 150 GPa que é muito maior que o de fibras de vidro (70 GPa com uma densidade de $2,6 \text{ g cm}^{-3}$) que são tradicionalmente utilizadas em materiais compósitos. Além disso, são comparáveis as fibras de alta performance de aramida DuPont™

(Kevlar) (60–125 GPa e densidade $\sim 1,45 \text{ g cm}^{-3}$) e potencialmente fortes como o aço (200–220 GPa, densidade $\sim 8 \text{ g cm}^{-3}$) (DUFRESNE, 2013; RENNECKAR et al., 2006; TASHIRO; KOBAYASHI, 1991). Essas nanopartículas possuem várias vantagens adicionais, como efeitos ecológicos positivos, grande variedade de cargas disponíveis em todo o mundo, baixa densidade, grande área superficial específica (estimada em várias centenas de $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), baixo coeficiente de expansão térmica, natureza altamente cristalina (54-88%), baixo consumo de energia na fabricação, processabilidade relativamente fácil devido à sua natureza não-abrasiva e uma capacidade de reforço significativo em baixos níveis de carga de enchimento (MOON et al., 2011; EICHHORN et al., 2010; HABIBI et al., 2010; SAMIR et al., 2005).

As características geométricas (forma e tamanho) dos NC dependem da fonte celulósica e das condições de processo (ANGLÈS; DUFRESNE, 2000). Na Tabela 1 são apresentados o comprimento e o diâmetro de NC, enquanto que na Figura 8 as micrografias, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), de NC isolados de diferentes origens.

Tabela 1 – Exemplos de comprimento (l) e diâmetro (d) de NC de diferentes origens.

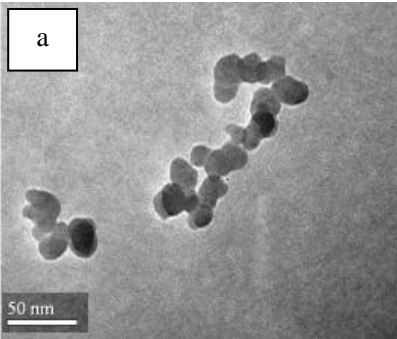
Fonte	l (nm)	d (nm)	Referências
Algodão	100-150	5-10	Araki et al. (2001)
Linter de algodão	25-320	6-70	Elazzouzi-Hafraoui et al. (2008)
Madeira macia	100-150	4-5	Candanedo, Roman e Gray (2005)
Madeira dura	140-150	4-5	Candanedo et al. (2005)
Palha de arroz	117 \pm 39	8-14	Ping e Hsieh (2012)
Bacteriana	100-1000	10-50	Araki et al. (2001)
Tunicado	100-1000	15-30	Kimura et al. (2005)
Valonia	> 1000	10-20	Revol (1982)

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

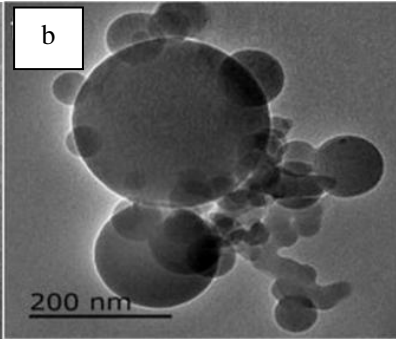
Conforme a Tabela 1, os NC obtidos de tunicado, celulose bacteriana e valonia apresentam maiores dimensões em comparação com os NC obtidos de madeira, palha de arroz e algodão. Isto é devido a maior cristalinidade da celulose de tunicado e da celulose bacteriana (75-80%, contra 68-69% de algodão e 60-62% de madeira macia/dura) (IOELOVICH, 2009; GRUNERT; WINTER, 2002), as quais possuem uma quantidade menor de domínios amorfos a serem clivados, o que

resulta na obtenção de nanocristais maiores (HABIBI et al., 2010; MOON et al., 2011).

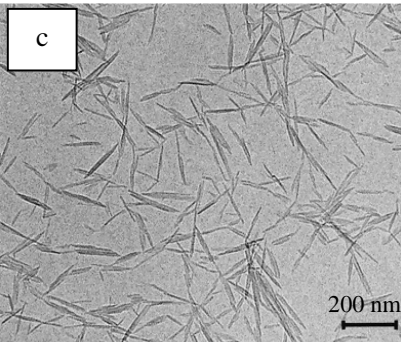
Figura 8 – Micrografias MET obtidas para NC isolados de diferentes fontes celulósicas: (a) resíduo de batata doce, (b) pele de alho, (c) algodão, (d) bacteriana, (e) tunicado.



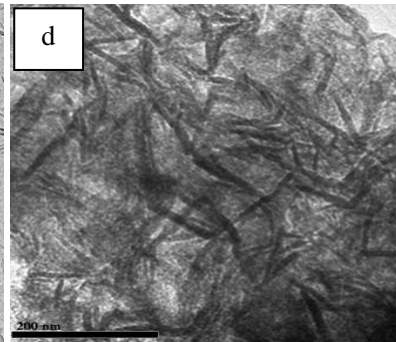
Fonte: Lu et al. (2013).



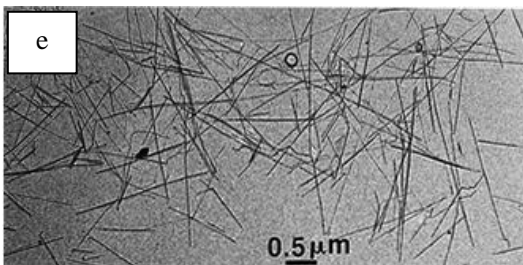
Fonte: Reddy e Rhim (2014).



Fonte: Dong et al. (1998).



Fonte: George et al. (2011).

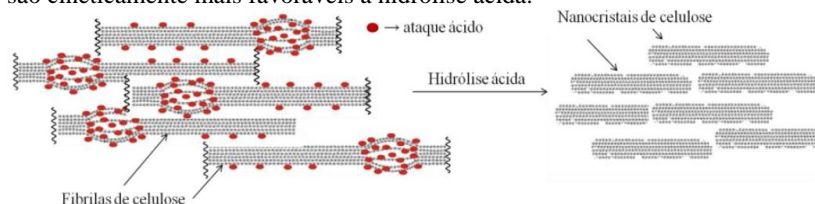


Fonte: Eichhorn (2011).

2.3.1 Métodos de extração

A hidrólise ácida é o método mais utilizado para isolar as regiões cristalinas da celulose, isso é devido à insolubilidade destas em meio ácido. Estes domínios apresentam certa inacessibilidade por causa da elevada organização das moléculas de celulose na sua nanoestrutura. Ao contrário, as regiões amorfas possuem uma desorganização natural das suas moléculas o que favorece a acessibilidade de ácidos fortes, e assim, a hidrólise das cadeias de celulose presentes em seus domínios. Diante disso, o isolamento de cristais de celulose é facilitado pela cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas em comparação com as regiões cristalinas (SAMIR et al., 2005). Na Figura 9 é apresentado um esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis a hidrólise ácida.

Figura 9 – Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis a hidrólise ácida.



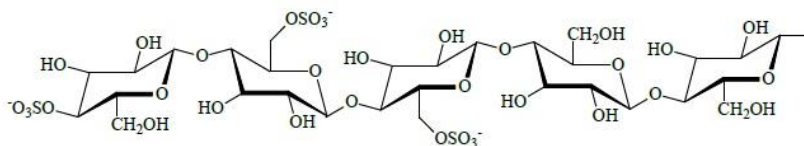
Fonte: Podsiadlo et al. (2005).

De maneira geral, as fibras celulósicas são submetidas à hidrólise com um ácido forte sob condições controladas (tempo e temperatura), os quais destroem as regiões amorfas entre as microfibrilas de celulose e ao redor delas. Após o tempo estipulado de hidrólise, a suspensão resultante é diluída e submetida à centrifugação com posterior descarte do sobrenadante. Posteriormente, o material é submetido a uma etapa de diálise contínua ou descontínua com água para remoção de moléculas residuais de ácido. Um tratamento mecânico, geralmente sonicação é utilizado para dispersar os nanocristais mantendo uma suspensão uniforme. As variáveis para as condições de hidrólise são: concentração do ácido, relação ácido/fibra celulósica, assim como o tempo e a temperatura da reação. A concentração de ácido varia entre 64-65% em massa (HABIBI et al., 2007). A relação ácido/fibra celulósica encontradas variam de 10-20 mL/g (PODSIADLO et al., 2005). As temperaturas, geralmente, variam da ambiente até 70°C, enquanto que o tempo da hidrólise varia de 10 minutos a 12 horas (ELAZZOUZI-

HAFRAOUI et al., 2008; HABIBI et al., 2007; PODSIADLO et al., 2005). Em geral, o aumento do tempo e/ou da temperatura de hidrólise da celulose provoca uma diminuição no comprimento dos nanocristais.

Os ácidos sulfúrico e clorídrico são os mais frequentemente utilizados para o isolamento dos domínios cristalinos (HABIBI et al., 2010). A hidrólise via ácido sulfúrico proporciona a obtenção de suspensões altamente estáveis, devido à esterificação de grupos hidroxil, formando éster-sulfatos (Figura 10) carregados negativamente na superfície (LU et al., 2013; CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005). Esses grupos proporcionam uma repulsão eletrostática entre as nanopartículas, facilitando a dispersão em água (MESQUITA, 2012).

Figura 10 – Introdução de grupos éster-sulfatos nas cadeias de celulose durante a preparação dos nanocristais via ácido sulfúrico.



Fonte: Mesquita et al. (2012).

Nanocristais isolados por hidrólise com ácido clorídrico são termicamente mais estáveis, que os isolados com ácido sulfúrico, devido à ausência de grupos sulfato na superfície da celulose, cuja presença pode interferir no processo de degradação (ROMAN; WINTER, 2004). No entanto, não formam suspensão estável, uma vez que as partículas tendem a se agregar por meio de ligações de hidrogênio.

A hidrólise enzimática é um método que pode ser melhor explorado para o isolamento de NC. Atualmente, o mesmo tem sido amplamente utilizado para a obtenção de celulose nanofibrilada (DURAN et al., 2011; PAAKKO et al., 2007). Ao melhor de nosso conhecimento, existe apenas um trabalho publicado (SIQUEIRA et al., 2010a) sobre o isolamento de NC por hidrólise enzimática, onde os resultados mostraram que os nanocristais em suspensão coexistem com celulose nanofibrilada. Em comparação com hidrólise ácida, a hidrólise enzimática tem como vantagem o fato de não gerar resíduos ácidos, os quais são os principais inconvenientes ambientais do método de extração por via ácida. Por outro lado, a via enzimática necessita de maior tempo para o isolamento dos nanocristais, conseqüentemente, de um maior consumo de energia. Além disso, as enzimas são consideradas

relativamente caras e uma significativa redução dos custos seria importante para a extração dos NC.

Além dos métodos de hidrólise ácida e enzimática, os NC podem ser obtidos por dissolução em N,N-dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl) (OKSMAN et al., 2006) ou dissolução em líquidos iônicos (MAN et al., 2011). Esses sistemas possuem algumas limitações, alguns são corrosivos, caros ou difíceis de reciclar. Além disso, as nanoestruturas de celulose regeneradas obtidas a partir destes solventes muitas das vezes perdem algumas das suas excelentes propriedades, tais como redução da sua cristalinidade e das propriedades mecânicas que são imprescindíveis para o uso como agente de reforço de materiais bionanocompósitos.

2.4 (BIO)NANOCOMPÓSITOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Nanocompósitos referem-se a materiais multifásicos onde pelo menos uma das fases constituintes possui uma dimensão menor que 100 nm. Quando comparados aos compósitos tradicionais, os nanocompósitos poliméricos possuem a vantagem de alcançarem excelentes propriedades mecânicas sem a necessidade da incorporação de elevadas quantidades de material de enchimento em sua matriz polimérica. Bionanocompósito é o termo usado para indicar nanocompósitos cuja matriz e/ou material de reforço são bio-baseados (KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012; DUFRESNE, 2008).

Os NC tem sido considerado como materiais bio-baseados potenciais para serem utilizados como fase de reforço de bionanocompósitos poliméricos. No entanto, como a maioria dos polímeros possui um caráter predominantemente hidrofóbico, a dispersão nestas matrizes é dificultada, devido à agregação das nanopartículas e a fraca interação com a matriz. Como já mencionado, os NC possuem uma grande área superficial específica o que implica em grandes quantidades de grupos hidroxila disponíveis na sua superfície e, conseqüentemente, proporciona grandes possibilidades para a sua modificação química (DUFRESNE, 2012). Por isso, NC funcionalizados têm sido utilizados como agente de reforço, principalmente, de matrizes poliméricas hidrofóbicas, para melhorar a dispersão e, conseqüentemente, as transferências de propriedades da carga para a matriz (EICHHORN, 2011; LJUNGBERG et al., 2005).

As modificações químicas na superfície de NC podem ser realizadas de duas maneiras: modificação covalente ou não-covalente. A

abordagem não-covalente baseia-se na adsorção do agente modificador (surfactante) na superfície do material celulósico e pode ser realizada através de interações iônicas ou não-iônicas (SALAJKOVÁ et al., 2012; BEN et al., 2011). Na abordagem covalente, polímeros ou pequenas moléculas são inseridas covalentemente à superfície da celulose através de reações com os grupos hidroxila das unidades de glucose. Por exemplo, esterificação da superfície dos nanocristais (BOUJEMAOUI et al., 2015), reações com silanos (SIQUEIRA et al., 2009), acetilação (LIN et al., 2011), carboxilação (FOLLAIN et al., 2010) e grafitação (YONG; QIN, 2014). No entanto, as modificações químicas são trabalhosas, envolvendo várias etapas de reação e gerando resíduos químicos adicionais. Em um procedimento típico, NC não modificados são preparados em uma etapa inicial, geralmente por hidrólise com ácido sulfúrico; seguida por incessantes trocas de líquidos (entre água e um solvente de reação adequado); purificação e re-dispersão. Durante este processo, a morfologia original dos nanocristais, muitas das vezes não é preservada, podendo ocorrer conversões polimórficas, não mantendo a integridade das nanopartículas (HABIBI et al., 2010). Por exemplo, Gopalan et al. (2003) testaram diferentes agentes de acoplamento em nanocristais e observaram uma perda da performance mecânica, a qual foi atribuída a destruição parcial da rede tridimensional dos nanocristais que estavam presentes no compósito não modificado. Grunert e Winter (2002) funcionalizaram NC com silanos, afim de melhorar a compatibilidade com a matriz de acetato butirato de celulose. O tratamento químico não alterou a cristalinidade ou a morfologia dos NC, no entanto, ele reduziu a sua capacidade de reforço.

Recentemente foi mostrado que nanocristais de fibras de juta podem ser obtidos por uma oxidação mediada por radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO) e combinada com homogeneização mecânica (CAO et al., 2012). Neste trabalho não foi utilizada uma etapa inicial de hidrólise, a oxidação se deu diretamente na fibra celulósica, resultando em nanocristais com grupos carbonilas em sua superfície. Este resultado sugere uma abordagem alternativa a funcionalização tradicional e ao método de hidrólise, por se tratar de um procedimento simples e de uma única etapa. Cabe ressaltar que a hidrólise ácida também pode ser considerada uma forma de modificação de superfície, uma vez que os grupos sulfato se ligam na superfície da celulose, causando sua esterificação.

Dada a natureza hidrofílica dos NC, várias pesquisas visam a sua incorporação como material de reforço em matrizes poliméricas polares, como polímeros naturais, devido às características hidrofílicas, fatores

ambientais e as propriedades mecânicas baixas destas matrizes quando comparadas com as poliméricas provenientes das poliolefinas. Por apresentarem características semelhantes, a incorporação de NC com boa dispersão em matrizes de biopolímeros pode ser favorecida. Bionanocompósitos cuja matriz e material de reforço são bio-baseados é um campo científico relativamente novo e tem atraído a atenção da comunidade científica mundial na última década, devido principalmente às preocupações com as questões ambientais. Na Tabela 2 são apresentados alguns trabalhos relacionados a preparação de bionanocompósitos com NC.

Tabela 2 – Trabalhos relacionados com a preparação de bionanocompósitos com NC.

Matrizes poliméricas	Referências
Alginato	Abdollahi et al. (2013a), Abdollahi et al. (2013b), Azeredo et al. (2012).
Amido	Nasseri & Mohammadi (2014), Agustin et al. (2013), Yasmine et al. (2013).
Borracha natural	Bitinis et al. (2013a), Bitinis et al. (2013b), Visakh et al. (2012)
Dextrana	Yang et al. (2013), Candanedo, Viet e Gray (2006).
Estireno	Annamalai et al. (2014).
Polibutadieno	Rosilo et al. (2013).
Poliestireno	Lin et al. (2013), Zhang et al. (2013), Rojas et al. (2009)
Polietileno	Menezes et al. (2009).
Polipropileno	Khoshkava & Kamal (2013), Ljungberg et al. (2005).
Poliuretano	Saralegi et al. (2014), Liu et al. (2013), Cao, Dong e Li (2007).
Policloreto de Vinila	Chazeau et al. (1999a), Chazeau et al. (1999b).
Polivinil álcool	Han et al. (2013), Medeiros et al. (2008), Paralikar et al. (2008).
Quitosana	Pereda et al. (2014), Li et al. (2013), Mesquita et al. (2012), Mesquita et al. (2010).
Xilana	Koehnke et al. (2014), Dammak et al. (2013), Saxena et al. (2011).

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

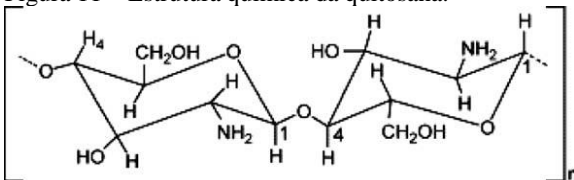
De maneira geral, um reforço significativo no (bio)nanocompósito tem sido alcançado quando os NC são incorporados

e se apresentam bem dispersos na matriz do polímero. Por exemplo, Pasquini et al. (2010) relataram um aumento significativo no módulo de Young de nanocompósitos baseados em borracha natural, quando 10% de NC de mandioca foi incorporado a matriz filmogênica. Do mesmo modo, Cao, Dong e Li (2007) relataram um aumento significativo no módulo de Young e na resistência à tração de uma matriz de poliuretano, quando a carga de NC de linho excedia 10%. Melhorias nas propriedades de barreiras (vapores de água e de tricloroetileno) de uma membrana de álcool polivinílico com a adição de 10% de NC foram demonstradas por Paralikar et al. (2008). Similarmente, Pereda et al. (2011) verificaram uma redução na transmissão de vapor de água ao incorporar NC em filmes de caseinato. O reforço mecânico observada nestes materiais tem sido atribuído a um efeito de percolação dos nanocristais de celulose e a formação de uma rede contínua de nanocristais, provavelmente, causada por ligações de hidrogênio entre as próprias nanopartículas, o que indica uma boa interação entre os componentes do (bio)nanocompósito (DUFRESENE, 2008; SAMIR et al., 2005). No entanto, a formação do (bio)nanocompósito e a melhoria de suas propriedades resultantes não dependem somente da compatibilidade entre o agente de reforço e a matriz polimérica, mas também do tipo dos NC e dos seus métodos de obtenção (SAMIR et al., 2005).

2.5 QUITOSANA E FILMES DE QUITOSANA

A quitosana (Figura 11) é um atrativo aminopolissacarídeo linear e é composto principalmente de unidades repetidas de β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxi-D-glucose (D-glucosamina), sendo o produto N-desacetilado da quitina, que é o principal componente estrutural dos crustáceos, além disso, pode ser isolada de moluscos, insetos, parede celular de fungos e leveduras (AL SAGHEER et al., 2009; VASNEV et al., 2006).

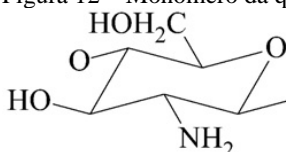
Figura 11 – Estrutura química da quitosana.



Fonte: Van Der Merwe et al. (2004).

Conforme Crini e Badot (2008), quimicamente, a quitosana é um polímero de alta massa molar, sendo uma poliamina, composta por três tipos de grupos funcionais reativos, um grupo amina, uma hidroxila primária e uma secundária nas posições C2, C6, C3, respectivamente. Onde, principalmente, os grupos amina (C2) estão disponíveis para reações químicas e formação de sais com ácidos. A massa molar da quitosana comercializada varia entre 10-1000 kDa (GEORGE; ABRAHAM, 2006). O monômero de quitosana pode ser observado na Figura 12:

Figura 12 – Monômero da quitosana.



Fonte: Du et al. (2009).

A quitosana é um grupo de polímeros parcialmente desacetilados, dos quais, os que apresentam grau de desacetilação de cerca de 50% (dependendo da origem do polímero), já podem ser considerados quitosana (DU et al., 2009; RINAUDO, 2006), sendo que as aplicações e características do polímero dependem do grau de desacetilação, da distribuição dos grupos acetil, além da massa molar (ZIANI et al., 2008). Conforme Fan et al. (2009), o grupo amina confere a quitosana solubilidade em $\text{pH} < 6,5$ (faixa de desprotonação) em solventes, tais como, ácidos orgânicos diluídos como: ácido acético, ácido fórmico e ácidos inorgânicos, para originar soluções viscosas. De acordo com Rinaudo (2006), em meio ácido, os grupos aminos presentes no polímero, na posição do C-2 da unidade de repetição D-glucosamina, captam íons hidrogênio do meio, resultando em uma carga global positiva à quitosana que proporciona atração e ligação iônica às moléculas carregadas negativamente, nas quais estão incluídas, ácido graxos (lipídios), corantes, íons de metais de transição, proteínas, entre outros.

A quitosana quando comparada com outros polissacarídeos, possui vantagens como, biocompatibilidade, bioatividade, atoxicidade e propriedades antimicrobianas, que conjugado com seu caráter catiônico e suas propriedades formadoras de película faz com que seja um dos materiais com maior potencial para obtenção de embalagens de alimentos, em especial como filmes biopoliméricos (SOUZA; MONTE;

PINTO, 2013). No entanto, apesar dos filmes de quitosana terem, reconhecidamente, propriedades que possibilitam a sua aplicação em sistemas de alimentos, eles possuem alguns inconvenientes que restringem a sua utilização em condições específicas, que são à sua baixa resistência à tração e a baixa resistência à difusão de vapor de água, especialmente em ambientes úmidos (SOUZA; MONTE; PINTO, 2011). Estas são as questões-chave de pesquisa que devem ser resolvidas para permitir a aplicação de filmes de quitosana como embalagens.

Várias estratégias têm sido utilizadas para melhorar as propriedades físico-químicas dos filmes baseados em quitosana. Por exemplo, Souza, Monte e Pinto (2011) incorporaram ácidos graxos em uma matriz polimérica baseada em quitosana de média massa molar e obtiveram um aumento na resistência à difusão de vapor de água dos filmes compósitos resultantes. Porém uma redução na resistência à tração e na elongação foi observada. Em um outro trabalho, Souza, Monte e Pinto (2013) obtiveram uma redução de 65% na permeabilidade ao vapor de água de filmes de quitosana através da incorporação de óleo de peixe na matriz filmogênica. No entanto, esses componentes, muitas das vezes comprometem a resistência à tração e os atributos organolépticos dos filmes resultantes. A reticulação também tem sido demonstrada como uma boa estratégia para melhorar a sua resistência mecânica, no entanto pode diminuir a resistência a migração de água (RIVERO et al., 2010). Uma estratégia alternativa promissora para melhorar as propriedades dos filmes biopoliméricos é a incorporação de NC (DUFRESNE, 2008; DUFRESNE, 2008b). A presença dessas nanopartículas na matriz polimérica pode proporcionar bionanocompósitos com desempenhos superiores, tais como propriedades mecânicas e de barreira, levando a próxima geração de materiais biodegradáveis. Ao melhor de nosso conhecimento, poucos trabalhos relatam a incorporação de NC em uma matriz polimérica de quitosana. De maneira geral, os sistemas são trifásicos, com uso de lipídios, plastificantes (PEREDA et al., 2014), ou com nanocristais modificados em multi etapas (MESQUITA et al., 2012).

Embora o número de pesquisas relacionadas a preparação de bionanocompósitos com NC tem aumentando, vale ressaltar, que ainda não há uma aplicação industrial destas nanopartículas e/ou dos bionanocompósitos. Uma das possíveis aplicações dos bionanocompósitos é como filmes para separação (interfoliadores) de produtos alimentícios, tais como de fatias de queijo, onde o interfoliador deve agir entre a superfície do produto, impedindo a adesão entre os

mesmos e facilitar a sua posterior separação. Para isso, os interfoliadores devem possuir uma elevada resistência à difusão de vapor de água e uma boa resistência mecânica a fim de impedir danos ao material durante o manuseio (OLIVARES et al., 2012, SOUZA; MONTE; PINTO, 2011). Ao melhor de nosso conhecimento não existem aplicações para este fim.

2.6 PROPRIEDADES DOS FILMES DE BIOPOLÍMEROS

Os métodos utilizados para avaliação das propriedades dos filmes biopoliméricos são adaptados dos métodos tradicionais aplicados aos materiais sintéticos (GUILBERT; BIQUET, 1995). As diferentes características e propriedades dependem dos componentes e do processo de obtenção, entre as quais se destacam a espessura, propriedades mecânicas, térmicas e de permeabilidade ao vapor de água.

2.6.1 Espessura

A fim de conferir uniformidade ao filme, o controle da espessura é de fundamental importância. Esse controle garante uma adequada repetitividade das medidas das propriedades dos filmes (GENNADIOS et al., 1993). A espessura deve ser instituída de acordo com a aplicação requerida do filme (SARMENTO, 1999).

2.6.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes (bio)poliméricos são muito estudadas, pois estão relacionadas diretamente com a sua aplicação. Essas propriedades determinam a resposta às influências mecânicas externas, estando associadas à capacidade de desenvolver deformações reversíveis e irreversíveis e de apresentar resistência à fratura. Os filmes obtidos devem ser resistentes à ruptura e a abrasão, principalmente em aplicações como embalagens, fazendo com que o produto a ser embalado não perca sua integridade e proteção durante o manuseio e transporte. Além disso, esta deve possuir flexibilidade o suficiente para se adaptar a eventuais deformações no produto sem dano mecânico (GONTARD et al., 1994).

As principais propriedades mecânicas de filmes são a resistência à tração e a alongação na ruptura. O módulo de Young também tem sido analisado. A resistência à tração é a resistência oferecida pelo material no ponto da ruptura. A alongação é a relação percentual entre a alongação do corpo de prova no teste e seu comprimento inicial. O

módulo de Young é a relação entre a resistência e a deformação na região elástica, em que a resposta do corpo de prova a elongação é crescente e linearmente proporcional à tração imposta (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A relaxação mecânica é outra propriedade mecânica, porém pouco estudada, onde a partir de curvas de relaxação é possível determinar propriedades viscoelásticas. De acordo com Ferry (1980), a viscoelasticidade é importante, pois fornece informações relacionadas à conformação de macromoléculas e ao fenômeno de relaxação molecular.

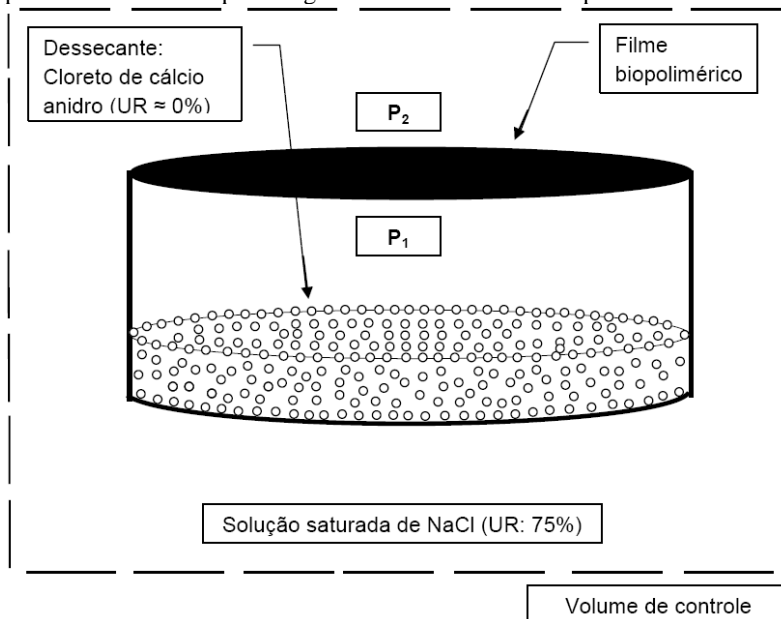
2.6.3 Permeabilidade ao vapor de água

A American Society for Testing and Materials, norma E96-95 define a permeabilidade ao vapor de água (PVA) e a gases como a taxa de transmissão de vapor de água ou gases por unidade de área e espessura do material, e por unidade de diferença de pressão parcial entre duas superfícies, sob condições específicas de temperatura e umidade relativa (ASTM, 1995).

A permeabilidade consiste em um processo de dissolução e difusão e não transporte através de poros. De acordo com Rogers (1985), o soluto dissolve-se em um lado do filme e se difunde até o lado oposto devido a um gradiente de potencial químico. Segundo Roy et al. (2000), a transferência de vapor de água através de filmes envolve etapas de adsorção do vapor de água na superfície do filme, solubilização do vapor na matriz polimérica, difusão do vapor através do filme e dessorção do vapor na outra superfície do filme.

Vários produtos requerem embalagens que possuem boa resistência à difusão de vapor de água para evitar ganho ou perda de umidade. Em produtos alimentícios, a PVA é um dos principais fatores que contribuem para alteração das suas características físico-químicas e microbiológicas durante o armazenamento, por isso é de grande importância no desenvolvimento de embalagens a fim de obter a vida útil desejada (FELDMAN, 2001). A escolha de uma embalagem adequada depende das propriedades de permeabilidade que esta pode oferecer (VICENTINI, 2003). De acordo com Garcia et al. (1989), uma embalagem pode ser considerada como de alta resistência ao vapor de água, quando os valores forem menores que $8 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e de altíssima resistência quando for menor que $0,8 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. O método gravimétrico é o mais utilizado na determinação da PVA. Um esquema de célula utilizada nos ensaios de permeabilidade é apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Esquema da célula de difusão utilizada para determinar a permeabilidade ao vapor de água dos filmes bionanocompósitos.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Conforme a Figura 13, o filme em forma de disco é fixado a célula, onde um dessecante preenche o fundo da mesma e a umidade relativa (UR) no seu interior é assumida como 0%. A célula esta armazenada em um ambiente cujo UR é de 75% (ASTM, 1995). A pressão de vapor na superfície interna do filme, a qual é a mesma da superfície do dessecante é definida como P₁ e a pressão de vapor na superfície externa do filme, a qual é a mesma do interior do ambiente produzida pela solução saturada de cloreto de sódio é definida como P₂. A permeabilidade ao vapor de água pode ser determinada conforme a Equação 1.

$$PVA = \frac{m_{ab.}}{t} \frac{e}{A \cdot \Delta P} \quad (1)$$

onde, m_{ab} é a massa de umidade absorvida (g); t é o tempo de duração do teste (dias); e é a espessura média do filme (mm); A é a área da

superfície exposta do filme (m^2) e ΔP é a diferença de pressão parcial através do filme (kPa).

2.6.4 Análise térmica

Análise térmica é um conjunto de técnicas utilizadas para descrever as alterações físicas ou químicas associadas a materiais como uma função da temperatura. A estabilidade térmica de filmes é determinada por análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A TG pode ser usada para monitorar a perda de massa das amostras, uma vez que é aquecido, arrefecido, ou realizada isotermicamente, enquanto a DSC é realizada para determinar a temperatura de fusão e entalpia do material. DSC é a análise mais amplamente aceita para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) de materiais biopoliméricos (LUCAS et al., 2001; JR, 2006). Tanto para TG, quanto para a DSC a taxa de aquecimento é geralmente entre 5 e 10°C. Os testes são realizados em atmosfera de nitrogênio e ar entre a temperatura ambiente de 25 e 30°C até 600 e 800 °C (JR, 2006).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

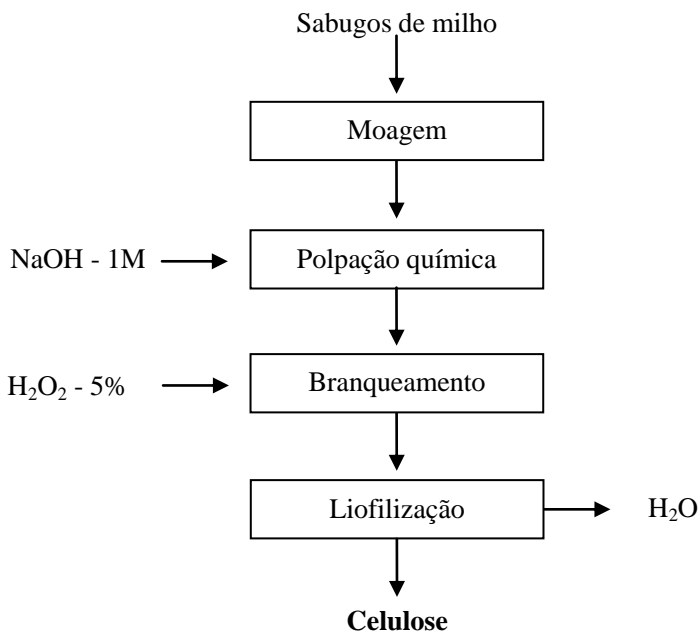
As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram: sabugos de milho (*Zea mays* L.), cedidos pela Empresa de Pesquisa Agrícola e Extensão Rural de Santa Catarina (Epagri, Santa Catarina) e quitosana de alta massa molar com um grau de desacetilação de 98%, fornecida pela Polymar, Fortaleza, Ceará, e extraída de carapaças de camarão (*Farfantepenaeus brasiliensis*).

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Extração das fibras de celulose

A extração das fibras celulósicas foi realizada por meio das etapas de polpação química e de branqueamento, conforme representadas na Figura 14.

Figura 14 – Fluxograma das etapas para extração das fibras de celulose.



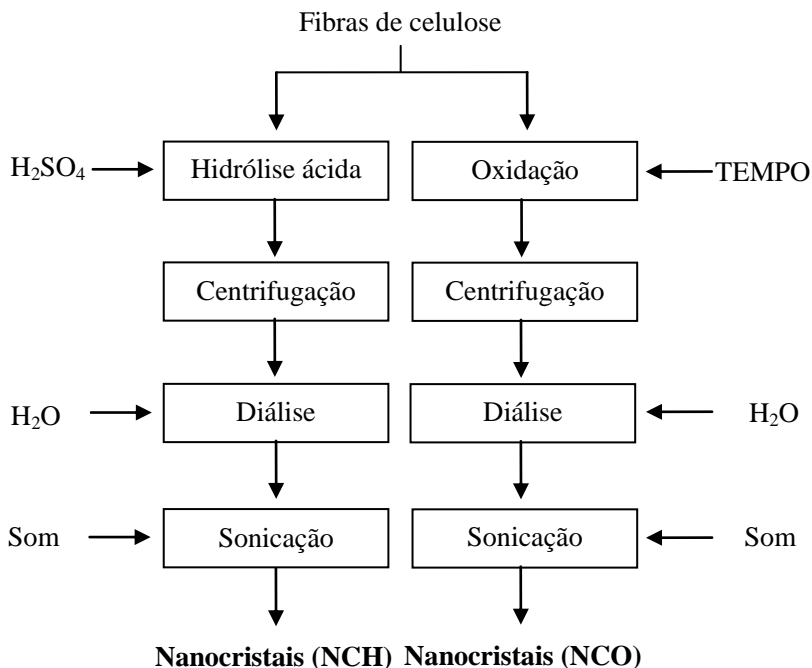
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Inicialmente, os sabugos de milho foram triturados em um moinho de facas (RetschGmbH SM1, Germany) para obtenção de um fino particulado. O material foi classificado em um conjunto de peneiras (20, 40, 60 *mesh*) até se obter uma granulometria máxima de 425 μm em peneira de 40 *mesh*. O material classificado foi tratado com uma solução (1:20 $m_{\text{fibra}}/V_{\text{solução}}$) de NaOH 1M durante 4 horas a 80 °C sob agitação mecânica (ELANTHIKKAL et al., 2010). Em seguida, os componentes solubilizados (lignina, hemiceluloses e pectina) foram removidos por lavagem com água destilada. Após este tratamento, as fibras foram branqueadas com uma solução de H₂O₂ a 5% em uma temperatura de 30 °C durante 3 horas. As fibras branqueadas (polpa celulósica) foram lavadas com água destilada até que o efluído atingisse um nível de pH 7 e posteriormente liofilizadas (liofilizador LIOTOP 101, São Paulo, Brasil) (MARIO et al., 2005). O material resultante desta extração foi denominado de fibras do sabugo de milho branqueado (SMB).

3.2.2 Isolamento dos nanocristais de celulose

O isolamento dos NC foi possível após a eliminação parcial das regiões amorfas presentes nas fibras de celulose branqueadas. Para isso, foram realizadas duas vias de tratamento: hidrólise (CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005) e oxidação (CAO et al., 2012), conforme etapas representadas na Figura 15.

Figura 15 – Fluxograma das etapas para o isolamento dos nanocristais de celulose.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

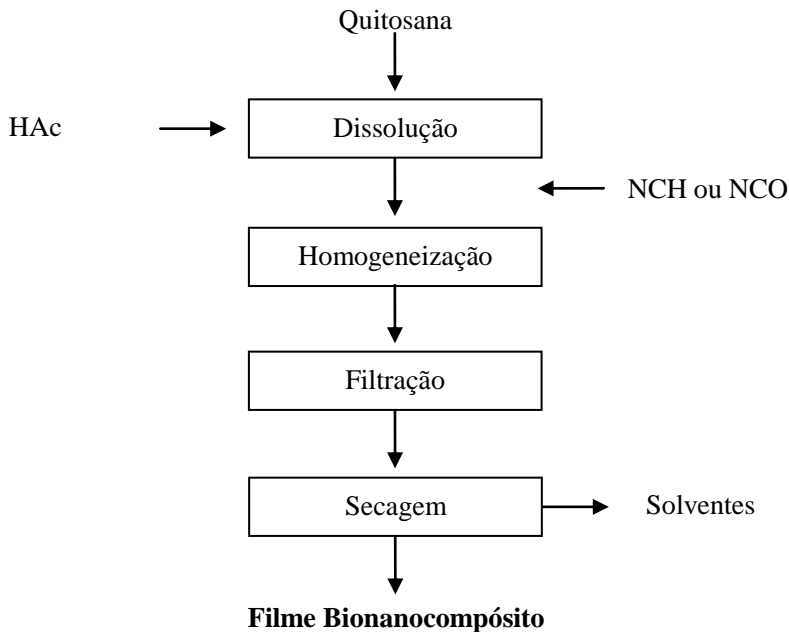
A reação de hidrólise foi realizada com uma solução aquosa de ácido sulfúrico 64% (m/m) a 45 °C, sob agitação constante durante 60 minutos, com relação SMB:solução (1 g: 8,75 mL), e parada após ser diluída 10 vezes com água fria (4 °C). Por outro lado, para a reação de oxidação, 10 g de SMB foram dispersos em água (192 g); brometo de sódio (0,20 g) e radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO) (0,02 g) foram dissolvidos na suspensão. A reação foi iniciada pela adição de uma solução aquosa de NaClO 12% (18g), sob agitação, durante 24 horas. O valor do pH da mistura foi mantido constante em 10,5 pelo ajuste com solução aquosa de NaOH 0,5 M. A reação foi parada pela adição de 5 mL de etanol, seguido por agitação durante 20 minutos. As suspensões resultantes, da hidrólise ou oxidação foram lavadas por centrifugação a 10000 rpm durante 10 minutos e em seguida, dialisadas com água da torneira até um pH neutro. Após a etapa de diálise, as suspensões foram submetidas a tratamento com o uso de

energia sonora, através de uma sonda ultrassônica (sonicador Unique, 19 kHz, 500 W, modelo DES500, São Paulo, Brasil) por 7 minutos com um controle de saída de 60%. Ao término, os NC em suspensão foram armazenados em um refrigerador a uma temperatura de 4 °C. Gotas de clorofórmio foram adicionadas às suspensões para proteger as amostras contra o crescimento microbiano. As suspensões de nanocristais resultantes foram denominadas de NCH (nanocristais de celulose obtidos via hidrólise ácida) e NCO (nanocristais de celulose obtidos via oxidação).

3.2.3 Preparação dos filmes bionanocompósitos

A preparação dos filmes bionanocompósitos de quitosana com utilização de NCH ou NCO foi realizada por meio das etapas representadas na Figura 16.

Figura 16 – Fluxograma das etapas para preparação dos filmes bionanocompósitos.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Na etapa de dissolução, o pó de quitosana (1% m/v) foi dissolvido em uma solução de ácido acético (1% m/v) a 30 °C e sob agitação constante (SOUZA; MONTE; PINTO, 2011). A seguir, as suspensões de NCH ou NCO foram adicionadas, e as dispersões filme formadoras homogeneizadas (homogeneizador Ultra-Turrax, modelo 252-21, Quimis, Diadema, Brasil). A velocidade, o tempo de emulsificação e a relação em massa de quitosana/nanocristais foram de 22000 rpm, 30 minutos e 7:1 ou 15:1, respectivamente, os quais foram definidos em estudos prévios e também baseados em faixas de valores mencionados na literatura (FERNANDES et al., 2010; SOUZA; MONTE; POINTO, 2013). Após a homogeneização, as dispersões resultantes foram filtradas através de um papel filtro Millipore (poro 0,4 µm) em um sistema a vácuo visando a retirada de ar adsorvido. O controle da espessura foi efetuado através do volume (150 ml) da solução filmogênica vertido sobre placas de *petri*. Os filmes foram obtidos por evaporação do solvente em estufa de secagem com circulação e renovação forçada de ar (modelo NT 513-D, Nova Técnica) a 30 °C por 48 horas garantindo a evaporação lenta do solvente e formação do filme. Posteriormente, os filmes foram retirados das placas e acondicionados em dessecadores mantidos a 25 °C e 55% de umidade relativa, durante pelo menos 48 horas antes das análises. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas. Os filmes bionanocompósitos desenvolvidos foram denominados de QTS (filme de quitosana puro), QTS-NCH (filmes de quitosana com NC obtidos via hidrólise) e QTS-NCO (filmes de quitosana com NC obtidos via oxidação).

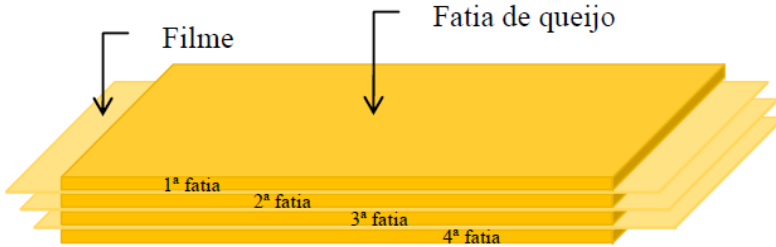
3.2.4 Aplicação dos filmes como interfoliador de queijo fatiado

Um dos fatores de perda de qualidade do queijo, quando fatiado, é a adesão entre as fatias ou entre as fatias e o interfoliador após o acondicionamento, o que dificulta a utilização do produto pelo consumidor. Para avaliar a eficiência dos filmes desenvolvidos como interfoliador, a adesão entre a sua superfície e a de queijo fatiado foi avaliada.

Os filmes foram utilizados como interfoliadores de queijo fatiado do tipo prato (umidade 44%, gordura 27%, proteína 26%, teor de sal 1,7%) o qual foi adquirido no comércio local, em Florianópolis, SC. O filme selecionado foi intercalado entre as fatias de queijo (seções 100 x 25 x 1,6 mm) (Figura 17), e o conjunto queijo/interfaliador submetido à

refrigeração (4 °C) durante 24 horas antes que a adesão entre as superfícies fosse avaliada.

Figura 17 – Ilustração esquemática da intercalação das fatias de queijo com os filmes.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A adesão dos filmes sobre a 2ª, 3ª e 4ª fatia de queijo foi avaliada pelo teste de descascamento (*peel test*) descrito na seção de metodologia analítica (seção 3.3.13), e comparada com a adesão de interfoliadores comerciais, um com base em polietileno (PE) (SRC Manufaturados LTDA, São José, SC, Brasil) e outro em papel *greasepel* (PG) (Fardo Embalagens LTDA, Criciúma, SC, Brasil). Além disso, as propriedades de resistência à tração, alongação no ponto de ruptura, módulo de Young e permeabilidade ao vapor de água dos interfoliadores foram avaliadas.

3.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

3.3.1 Determinação da composição química

Os métodos analíticos empregados na caracterização do SM e do SMB foram: cinzas, teor de extrativos, celulose, lignina e hemicelulose. O teor de cinzas foi determinado pelo método 925.46 da Association of Official Analytical Chemistry (AOAC, 1995). Para determinação do teor de extrativos realizou-se uma extração com etanol/tolueno (1:2) por 8 h de acordo com o método T204 cm-97 (TAPPI, 1997). O teor de lignina foi determinado pelo método T249 cm-85 (TAPPI, 1999), denominada lignina KLASON. Os teores de celulose e hemicelulose foram determinados de acordo com a abordagem Kurschner-Hoffner (BROWNING, 1967).

3.3.2 Morfologia estrutural

Um espectrofotômetro de infravermelho (modelo IR Prestige-21, Shimadzu) foi utilizado para obter os espectros do SM, SMB, NCH e dos NCO. As amostras foram misturadas com KBr (relação amostra/KBr= 1/10), a seguir prensadas para obtenção de filmes finos e analisadas. Os espectros foram obtidos na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução digital de 8 cm^{-1} (ASTM, 2007).

3.3.3 Análise elementar

A análise elementar foi realizada para determinar o conteúdo de enxofre total antes e depois da hidrólise ácida. O equipamento utilizado foi um analisador elementar EA 1100 CHNS da CE Instrumentos. A análise foi realizada em triplicata a partir de 2 mg de amostra, por combustão a 1000 °C (THOMPSON, 2008).

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das superfícies do SM e do SMB foram examinadas usando um Microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JEOL, modelo JSM-6390LV, Japão), utilizando uma voltagem de aceleração de 10 kV. As amostras foram montadas em porta amostras metálicos com fita adesiva dupla face e revestidas com ouro por pulverização catódica a vácuo antes dos ensaios.

3.3.5 Difração de raios x

A cristalinidade do SM, SMB, NCH e dos NCO foi examinada através de um difratômetro de raios x na faixa de 2θ 10-50°. O índice de cristalinidade foi calculado a partir das alturas do pico de 200 (I_{002} , $2\theta = 22,6^\circ$) e a intensidade mínima que varia entre os picos de 200 e 110 (I_{am} , $2\theta = 18^\circ$), usando o método de Segal et al. (1959) (Eq. (2)).

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

onde, I_{200} é a intensidade do pico no plano (002) ($2\theta = 22,6^\circ$) e I_{am} é a intensidade mínima no vale entre o plano (002) e (110) ($2\theta = 18,7^\circ$).

3.3.6 Birrefringência

Análise de birrefringência foi utilizada para verificar a presença de NC isolados em suspensão. Para este propósito, as suspensões de NCH e NCO foram observadas através de um conjunto de dois filtros de luz polarizada em uma câmara escura. Fotografias foram tiradas e analisadas.

3.3.7 Microscopia eletrônica de transmissão

Gotas de suspensões NC foram colocadas em grades de MET revestidas de carbono. As amostras foram contrastadas negativamente com 2% de acetato de uranila, durante um período de 10 minutos, e lavadas três vezes antes da completa secagem. As amostras foram observadas através de um MET (modelo JEM-2100, TEM, do Japão) operando a 80 kV (ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008). As dimensões (comprimento e diâmetro) dos nanocristais foram determinadas por um programa de análise de imagem (UTHSCSA Image Tool). Um mínimo de 140 medições foi usado para determinar as dimensões. Gotas das dispersões filmogênicas, também foram colocadas em grades de MET e deixadas a evaporar e a seguir observadas no microscópio.

3.3.8 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma analisador termogravimétrico (TA instruments TGA 2050), com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de N_2 (vazão de 20 mL min^{-1}), a quantidade de amostra utilizada foi de 5 mg em cadinho de platina no intervalo de temperatura de 25-600 $^{\circ}\text{C}$. As curvas TG possibilitaram verificar o perfil de decomposição térmica das amostras de SM, SMB, NCH, NCO e dos filmes bionanocompósitos (HENRIQUE et al., 2013). Para determinar os intervalos de temperatura correspondente às percentagens de hidratação, decomposição de material orgânico e resíduo formado foi utilizada as curvas DTG, correspondente à derivada primeira das curvas de TG.

3.3.9 Solubilidade

A solubilidade em água dos diferentes filmes bionanocompósitos foi determinada em triplicata, de acordo com Gontard et al. (1993). A

massa inicial do filme foi quantificada e o material imerso em 100 mL de água destilada sob agitação branda durante 1 h a 25 °C ou 100 °C. As partes restantes da película após a imersão foram submetidas à secagem a 105 °C, durante 24 h, para determinar a massa seca final da amostra. A solubilidade foi expressa em termos de massa solúvel do filme (% de solubilidade), de acordo com a Equação (3):

$$\% SA = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

onde, SA é a solubilidade em água (%); m_i é a massa seca inicial e m_f é a massa seca final.

3.3.10 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi determinada gravimetricamente, de acordo com o método E96-95 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 1995).

O filme em forma de discos ($\varnothing = 7$ cm) é fixado em uma célula de alumínio utilizando parafina, conforme proposto por Carvalho (2002). O fundo da célula é preenchido com cloreto de cálcio anidro granulado, assumindo umidade relativa no inteiro da célula 0%. A seguir a massa do sistema é mensurada e o conjunto é transferido para um dessecador com umidade relativa de 74,9%. Em intervalos de 24 horas e durante 7 dias, determina-se a massa do sistema. Para cada tipo de filme (QTS, QTS-NCH, QTS-NCO, PE, PG), as medições de PVA foram replicadas três vezes. Calcula-se a permeabilidade ao vapor de água de acordo com a Equação 4.

$$PVA = \frac{\Delta m}{\Delta t \times \Delta p \times A} \times e \quad (4)$$

onde, $\Delta m/\Delta t$ é a massa de umidade absorvida por unidade de tempo (g s^{-1}); A é a área da superfície exposta do filme; e é a espessura média do filme (m) e ΔP é a diferença de pressão parcial de vapor de água entre os dois lados do filme (Pa).

3.3.11 Propriedades mecânicas

Para determinação da resistência à tração (σ) e alongação na ruptura (ε) dos filmes foi utilizado um texturômetro TA.XP (Stable Microsystems SMD) de acordo com o método padrão da American Society for Testing and Materials, ASTM-D 882 (ASTM, 2001), com célula de carga de 50 N. As amostras de filmes foram cortadas, com 100 mm de comprimento e 25 mm de largura. Como parâmetros de execução de ensaios foram adotados uma distância inicial entre as garras de 50 mm e uma velocidade de 50 mm min⁻¹. Calcula-se a σ e a ε , utilizando-se as equações 5 e 6, respectivamente. O módulo de Young (Y) é obtido da razão entre a σ e a ε .

$$\sigma = \frac{F_m}{A} \quad (5)$$

onde, F_m é a força máxima no momento da ruptura do filme (N) e A é a área da seção transversal da amostra de filme (m²).

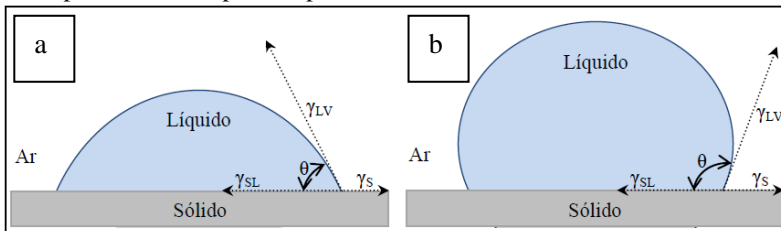
$$\varepsilon = \frac{d_r}{d_i} \times 100 \quad (6)$$

sendo, d_i é a distância inicial de separação (cm) e d_r é a distância no momento da ruptura (cm) [diferença entre a distância de separação no momento da ruptura e a distância inicial].

3.3.12 Medidas de ângulo de contato e energia de superfície

Medidas de ângulos de contato (θ) a nível macroscópico foram determinadas pelo método da gota séssil, onde uma gota do líquido testado é colocada sobre a superfície do filme (Figura 18) e a imagem da gota capturada por uma câmera digital conectada a um goniômetro (Ramé-Hart, modelo 250, Succasunna, NJ). O θ foi medido e registrado automaticamente por um computador ligado ao equipamento. As medições foram conduzidas por 10 segundos. Os resultados apresentados foram os valores médios de três medidas independentes.

Figura 18 – Esquema do ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície sólida: (a) baixo ângulo de contato ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) corresponde a uma superfície predominantemente hidrofílica, e (b) grande ângulo de contato ($90^\circ < \theta < 180^\circ$) corresponde a uma superfície predominantemente hidrofóbica.



Fonte: Adaptado de Chan (1994).

A energia de superfície (tensão superficial) das amostras de filme foi estimada pelo método da média geométrica (FOWKES, 1962). De acordo com a equação de Fowkes (Equação 7) existe uma relação linear do co-seno θ , com as coordenadas da tensão superficial do líquido com ar e as coordenadas da tensão do sólido (neste caso, filme) com o líquido.

$$\left(\frac{1 + \cos \theta}{2} \right) \left(\frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} \right) = \left(\sqrt{\gamma_s^p} \right) \left(\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L}} \right) + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (7)$$

em que, γ_L é a energia de superficial total do líquido; γ_L^d é a coordenada dispersiva da tensão superficial do líquido; γ_L^p é a coordenada polar da tensão superficial do líquido; γ_s^d é a coordenada dispersiva da tensão superficial do sólido e γ_s^p é a coordenada polar da tensão superficial do sólido.

Conforme recomenda a técnica, nos testes foram utilizados dois líquidos, água ($\gamma_L=72,8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_L^p= 51,0 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_L^d=21,8 \text{ mJ/m}^2$) e formamida ($\gamma_L=58,0 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_L^p= 19,0 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_L^d=39,0 \text{ mJ/m}^2$), com as suas coordenadas (energia superficial), polar e dispersiva, conhecidas (GOOD; VAN OSS, 1992).

3.3.13 Adesão

O teste de descascamento permite avaliar a adesão de acordo com o ângulo de descasque (θ) e a largura (25 mm) do filme. Os testes foram realizados em um ângulo de 180° com uma taxa de descasque de 300

mm/min sob condições ambientes (24 °C, 50% de umidade relativa) de acordo com a norma ASTM D-3330 (ASTM, 2010).

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para determinar diferenças estatisticamente significativas ($p \leq 0,05$) entre médias, foram realizadas análises *One-way* de variância e teste de Tukey, usando o software Statistic 6.0 (Statsoft, USA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PURIFICAÇÃO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química do sabugo de milho antes e após o processo de purificação é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química do sabugo de milho *in natura* (SM) e após o processo de purificação (SMB).

Amostra	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lignina Klason (%)	Extrativos (%)	Cinzas (%)
SM	40,6±1,8 ^a	28,0±0,8 ^a	16,0±0,9 ^a	15,0±0,6 ^a	2,0±0,7 ^a
SMB	89,3±5,3 ^b	4,1±0,5 ^b	1,2±0,3 ^b	-	<1,0 ^b

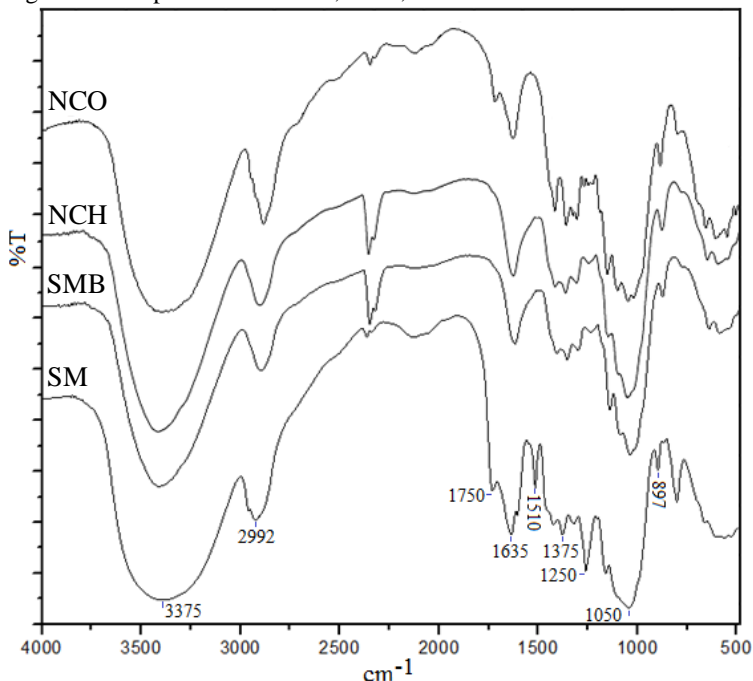
Valor médio ± desvio padrão (triplicata). Letras sobrescritas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre a composição das fibras.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os valores encontrados estão de acordo com os encontrados na literatura (KALIYAN; MOREY, 2010; HEINZE; LIEBERT, 2001). Como mostrado na Tabela 3, após o processo de purificação o percentual de lignina foi reduzido para aproximadamente 1%. O percentual de celulose aumentou como esperado, enquanto o percentual de hemiceluloses foi reduzido para mais que um quinto do conteúdo inicial, esta redução foi causada pela clivagem das ligações éster de hemiceluloses (WONG; SHANKS, 2009). O processo de purificação removeu extensivamente hemiceluloses e lignina, resultando em fibras com elevada porcentagem de celulose (cerca de 90%). O rendimento de purificação foi de aproximadamente 50,8% (em base seca). Pode-se dizer que o processo de purificação foi eficiente, de modo que a composição do SMB é sustentável para a extração de NC.

As mudanças na composição química do SM nos diferentes estágios de tratamento, assim como dos NCH e NCO foram também observadas por espectroscopia de infravermelho (IV). A Figura 19 mostra os espectros de IV obtidos para o SM, SMB, NCH e NCO.

Figura 19 – Espectros IV do SM, SMB, NCH e dos NCO.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os picos nas regiões de 3300-3400 cm^{-1} são atribuídos à água adsorvida. O pico em cerca de 2990 cm^{-1} reflete o estiramento de C-H. Os picos em 1050 cm^{-1} e 897 cm^{-1} estão associados com a celulose, estiramento C-O e vibrações C-H da celulose (LI et al., 2009), que apareceu em todos os espectros. A lignina presente no SM apresenta picos característicos em 1250 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} , que correspondem às vibrações esqueléticas aromática e grupo carbonila (SUN et al., 2005). A banda observada em 1250 cm^{-1} corresponde a ligações C-O-C do alquil aril éter. A banda em 1510 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=C de anéis aromáticos na lignina. O pico presente em 1635 cm^{-1} é devido à presença de ligação C=O. A banda localizada em 1750 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O de grupo éster acetil e urônicos de hemicelulose ou ligações éster dos grupos carboxilas de ácidos ferúlico e *p*-cumárico presentes na lignina e/ou hemiceluloses (LI et al., 2009; SAIN; PANTHAPULAKKAL, 2006). Estes picos quase desaparecem após o tratamento de branqueamento e a obtenção dos NCH, o que sugere, principalmente, a remoção da lignina e uma

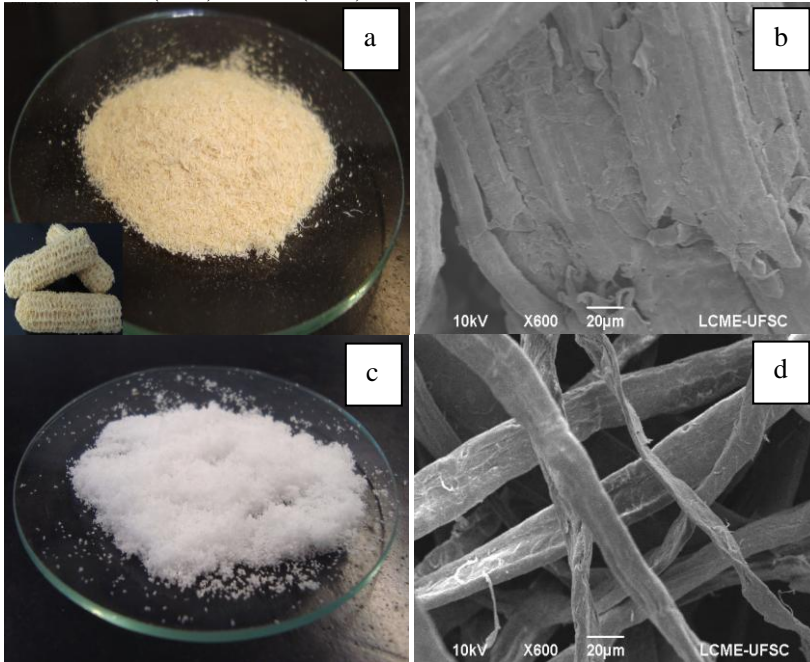
remoção parcial de hemiceluloses após o tratamento químico. Resultados similares foram encontrados por Sheltami et al. (2012) e Johar et al. (2012), ao extraírem NCH a partir de folhas de *mengkuang* e casca de arroz, respectivamente. A banda em 1750 cm^{-1} no espectro dos NCO está relacionada ao alongamento C=O de grupos carboxilato (BENHAMOU et al., 2014; CAO et al., 2012), indicando que após a oxidação da celulose, grupos carboxilato carregados negativamente foram introduzidos (CAO et al., 2012), o que é particularmente útil para aplicações deste material em nanocompósitos. Os resultados de IV indicam que as amostras de NCH e NCO possuem um elevado conteúdo de celulose, o que sugere que se trata de celulose quase pura, o que está de acordo com os resultados da composição química.

Os valores encontrados através da análise elementar para a concentração de grupos sulfato carregados negativamente foram 0 e $97\text{ mmol SO}_4^- \text{ kg}^{-1}$ de celulose, para o SM e NCH, respectivamente. Estes valores confirmam a incorporação de grupos sulfato nas cadeias de celulose após a hidrólise com ácido sulfúrico. A presença das cargas na superfície gera repulsão eletrostática entre os nanocristais que facilitam a dispersão em água (HENRIQUE et al., 2013; CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005).

4.2 MORFOLOGIA DAS FIBRAS DO SABUGO E DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

A evolução macroscópica visual e as micrografias de MEV do SM e SMB são mostradas na Figura 20.

Figura 20 – Evolução macroscópica visual (a e c) e micrografias de ME (b e d) do SM moído (a e b) e SMB (c e d).



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A cor da fibra mudou de ocre claro (Figura 20a) para branco (Figura 20c), após o processo de purificação. Esta mudança de cor ocorre devido à remoção de material não-celulósico, bem como a remoção de outras impurezas, incluindo lignina, hemiceluloses e pectina, após o tratamento químico que os sabugos foram submetidos. A cor branca do produto final é uma clara indicação da presença de material celulósico puro e corrobora com os dados de composição química.

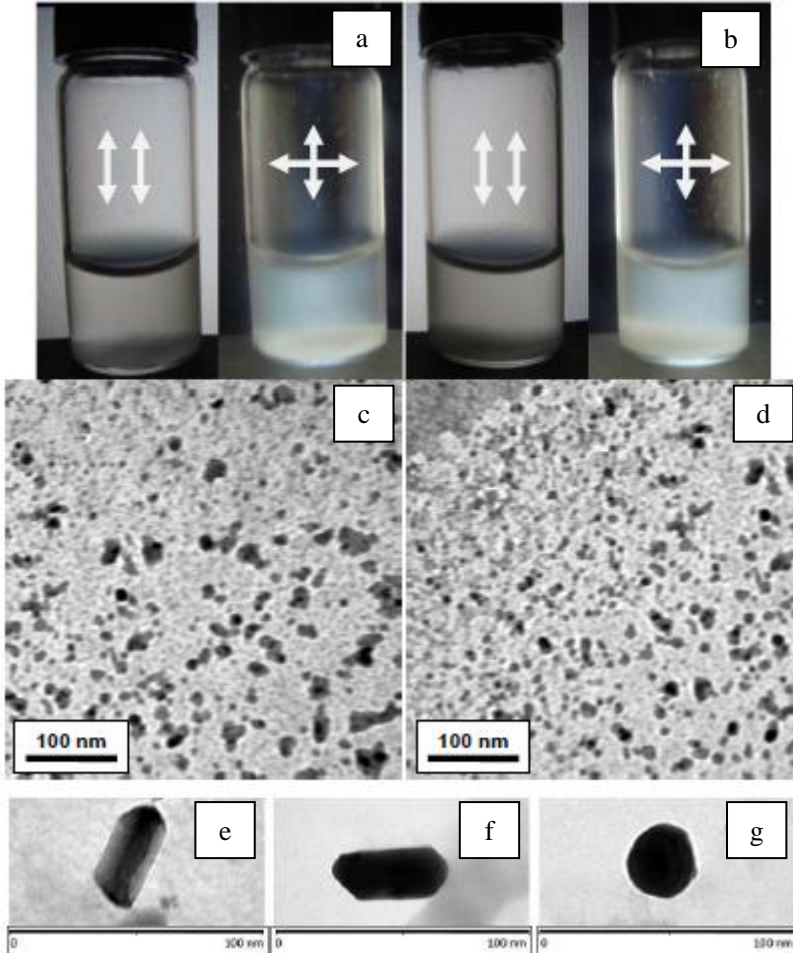
A Figura 20b mostra a micrografia de MEV do SM. Devido a presença de uma camada não-celulósica exterior, composto de cera, óleo, pectina, hemiceluloses e lignina a superfície da fibra parece ser lisa. A cera e a pectina são conhecidas por circundar a superfície de fibras naturais e atuam como uma camada protetora. A remoção de materiais de cimentação, tais como cera, pectina e as hemiceluloses a partir da superfície das fibras *in natura* ocorre durante o tratamento alcalino. Resultados anteriores sugerem que a lignina forma uma ligação

éster com a celulose, e atua como um ligante nos componentes da fibra (BATRA, 1981), preservando a formação de feixe que ocorre após o tratamento em questão. A Figura 20d mostra a micrografia de MEV do SM após branqueamento. Neste estágio, a lignina se despolimeriza e é dissolvida, o que foi evidente a partir da análise química. A lignina é rapidamente oxidada pelo agente de branqueamento. Essa oxidação conduz a sua degradação e a de grupos hidroxila, carbonila e carboxílicos, facilitando a sua solubilização (LAWTHER; SUN, 1996). O efeito do tratamento de branqueamento foi evidente a partir da comparação das micrografias nas Figuras 20b e 20d. Após o branqueamento, os feixes de fibras foram dispersos em fibras individuais. As imagens da Figura 20 mostram mudanças na morfologia das fibras.

O rendimento dos nanocristais foi medido como uma porcentagem do produto branqueado. O rendimento pelo método de hidrólise ácida foi de 43% (base seca), que é comparável ao rendimento de 44% para NC de algodão relatado na literatura (DONG et al., 1998). O rendimento dos nanocristais oxidados foi de 60% (base seca), que é inferior ao rendimento de 80% dos NCO de fibras de juta (CAO et al., 2012), isto pode estar relacionado a uma maior cristalinidade das fibras de juta (66%), isto é, possuem uma menor quantidade de domínios amorfos a serem clivados.

Sob as condições de hidrólise e oxidação empregadas foi possível a obtenção de suspensões aquosas estáveis e homogêneas de NC por meio da estabilização aniônica via forças de atração/repulsão (MESQUITA, 2012; LIMA; BORSALI, 2004), devido à introdução dos grupos sulfato e carboxilato, carregados negativamente, na superfície dos NCH e NCO, respectivamente. A Figura 21a e 21b mostra o fluxo de birrefringência para as suspensões de NCH e NCO. A birrefringência (também chamada de anisotropia óptica ou dupla refração) é considerada por alguns autores como um bom critério de dispersibilidade em suspensões (CRANSTON; GRAY, 2008).

Figura 21 – (a) e (b) Fotografias das suspensões coloidais de NCH e NCO, respectivamente, colocadas entre polarizadores paralelos (esquerda) e polarizadores cruzados (direita), (c) e (d) micrografias MET dos NCH e NCO, respectivamente, (e) e (f) micrografias MET dos nanocristais com forma cilíndrica (ampliação (x200000)), (g) micrografia MET com vista de topo do cilindro ou de partículas com forma esférica (ampliação (x 200000)).

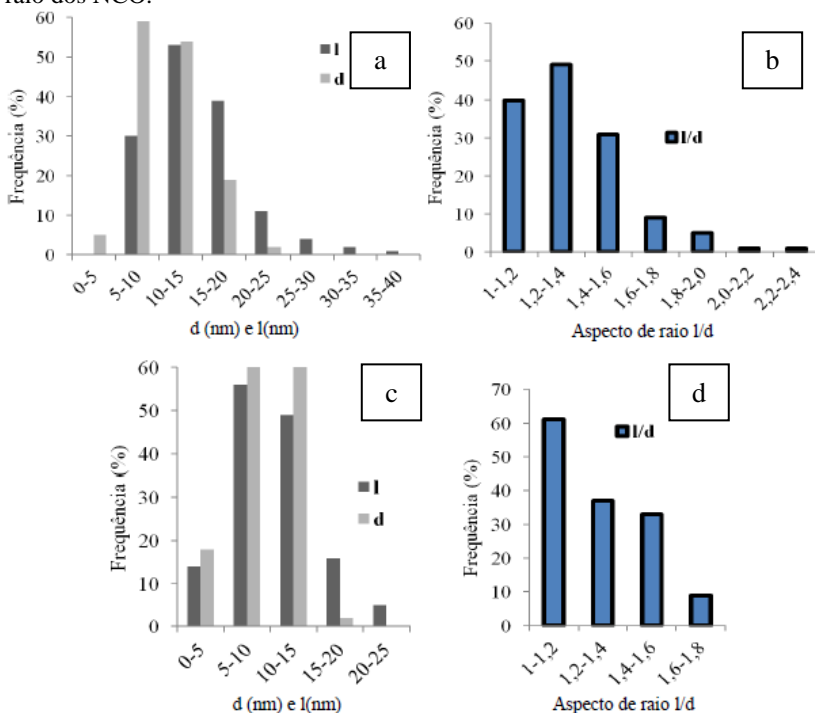


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A birrefringência (Figura 21a e 21b) foi causada pela anisotropia do cristal líquido formada por NC dispersos em água (HENRIQUE et al., 2013). Sob polarizadores cruzados, os NCH e NCO mostraram cor mais brilhante e contraste intenso, quando comparados com a observação sob polarizadores paralelos, o que é uma clara indicação de anisotropia. Ela mostra o carácter birrefringente de NC obtidos por tratamento ácido e por via de oxidação, destacando a capacidade dos NC para formar uma fase líquida cristalina nemática quiral em equilíbrio com a fase isotrópica (MARCHESSAULT et al., 1959). Isto indicou a

presença de NC isolados, o que foi confirmado por análise de MET (Figura 21c e 21d). As micrografias MET dos NC (Figuras 21c - 21g) fornecem informações de suporte sobre a morfologia dos NC. As Figuras 21e e 21f mostram uma forma cilíndrica para ambos nanocristais, a Figura 21g pode ser interpretada como a vista de topo do cilindro ou uma partícula com a forma esférica. Algumas formas irregulares observadas na Figura 21c e 21d podem ser atribuídas a aglomerados de partículas (LU et al., 2013). O comprimento (l), diâmetro (d) (Figura 22a) e aspecto de raio (22b) dos NCH variaram de 5 a 40 nm, 3 a 22 nm e de 1 a 2,4, respectivamente, enquanto dos NCO variaram de 5 a 25 nm, 3 a 17 nm (Figura 22c) e de 1 a 1,7 (Figura 22d), respectivamente.

Figura 22 – (a) Comprimento, l e diâmetro, d e (b) distribuição de aspecto de raio dos NCH, (c) comprimento, l e diâmetro, d e (d) distribuição de aspecto de raio dos NCO.

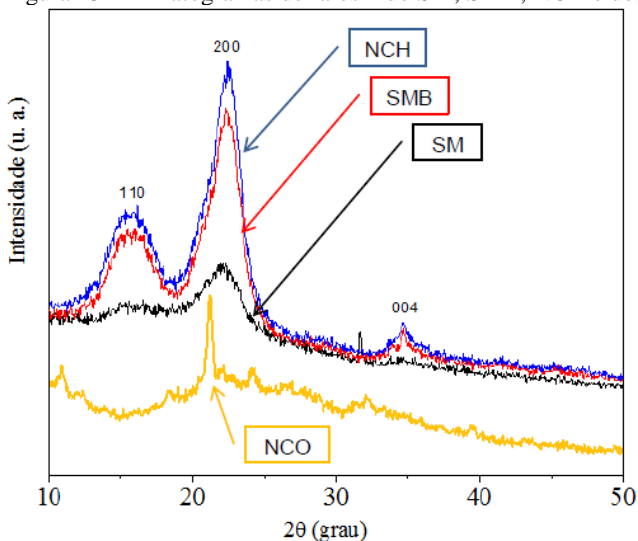


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

De acordo com Mutjé et al. (2007), o valor mínimo de aspecto de raio para que os NC atinjam um reforço significativo é igual a 10. No entanto, as melhorias nas características de reforço não estão relacionadas apenas as características inerentes dos NC, como aspecto de raio, grande área superficial específica e elevado módulo de Young, mas especialmente com o estado de dispersão das nanopartículas e mais precisamente com as interações fortes entre o material de enchimento/matriz polimérica (MESQUITA et al., 2012; SAMIR et al., 2005). Embora tenham apresentado diferenças no comprimento e no aspecto de raio quando comparado com outras fontes, os NCH e NCO apresentaram o diâmetro na mesma faixa que os relatados para resíduos de batata doce (20 a 40 nm) (LU et al., 2013) e casca de uva (10 a 100 nm) (LU; HSIEH, 2012) tendo grande potencial para serem usados como agente de reforço em nanocompósitos. As características geométricas (forma e tamanho) dos nanocristais dependem da fonte e das condições de preparação (LU et al., 2013; DONG et al., 1998). Tendo em vista que as características geométricas dos NC obtidos a partir dos diferentes processos foram similares, presumimos que isso pode ser devido à fonte celulósica.

Os padrões de difração de raio-X (DRX) do SM, SMB, NCH e NCO são mostrados na Figura 23.

Figura 23 – Difratoogramas de raios x do SM, SMB, NCH e dos NCO.



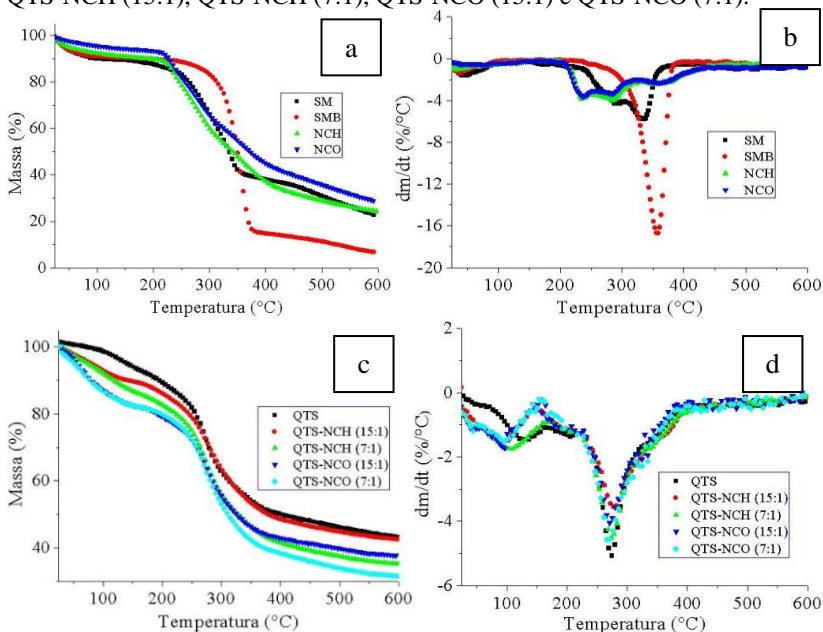
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Esses padrões são típicos de materiais semicristalinos com uma região amorfa e picos cristalinos. Os difratogramas de DRX mostram que o pico de maior intensidade está localizado em cerca de $22,6^\circ$ (pico 200), o qual está relacionado com a estrutura cristalina de celulose I para todas as amostras, uma vez que não houve duplete no pico principal ($2\theta=22,6^\circ$), enquanto a região amorfa é caracterizada pela baixa intensidade difratada em um valor 2θ de cerca de 18° (SEGAL et al., 1959). O tratamento com ácido ou oxidante induz um estreitamento e um aumento da magnitude dos dois picos, devido à maior cristalinidade dos nanocristais em comparação com o SM. O pico de $22,6^\circ$ do plano (200) dos NCH e NCO torna-se mais nítido, indicando um elevado teor de celulose cristalina nas amostras do que a celulose original. O I_C do SM, SMB, NCH e NCO foram de 36,9%, 69,0%, 78,0% e 92,4% respectivamente. O maior valor do I_C do SMB quando comparado com o SM pode ser compreendido pela redução e remoção dos compostos não-celulósicos amorfos induzida pelos tratamentos alcalino e de branqueamento realizados no processo de purificação. O aumento do valor do I_C mediante a hidrólise ácida ou oxidação do sabugo de milho purificado é um indicativo da dissolução de domínios amorfos ainda presentes na celulose (JOHAR et al., 2012; LIMA; BORSALI, 2004), sendo que uma maior dissolução aconteceu no processo de oxidação, o qual proporcionou o isolamento de NC com maior cristalinidade. Este aumento na cristalinidade da fibra de celulose tem sido relatado por vários autores (LU et al., 2013; JOHAR et al., 2012). De acordo com estes, esses nanocristais podem ser eficazes no reforço de materiais compósitos.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A determinação da estabilidade térmica de NC é um fator importante para sua utilização como fase de reforço. Na verdade, a maioria dos polímeros termoplásticos são processados a temperaturas que variam entre 150°C e 250°C (JOHAR et al., 2012; ROMAN; WINTER, 2004). As curvas TG e DTG do SM, SMB, NCH, NCO e dos filmes de QTS e QTS-NC são mostradas na Figura 24.

Figura 24 – Curvas TG (a e c) e DTG (b e d) do SM, SMB, NCH, NCO, QTS, QTS-NCH (15:1), QTS-NCH (7:1), QTS-NCO (15:1) e QTS-NCO (7:1).



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Todos os materiais (Figuras 24a, 24b, 24c e 24d) foram capazes de manter pelo menos 80,0% da sua massa à uma temperatura de 200 °C. A perda de massa antes da temperatura de 150 °C está relacionada com o teor de umidade desses materiais. A temperatura inicial de degradação após o tratamento de branqueamento (Figuras 24a e 24b) é de cerca de 250 °C, a qual é maior que a do SM. Isto é atribuído à eliminação progressiva da hemicelulose, lignina e pectina (MORÁN et al., 2008). Este valor é similar ao relatado por Sheltami et al. (2012) e menor do que o relatado por Yang et al. (2007) para celulose extraída de folhas de mengkuang (arbusto do gênero *Pandanus*). A curva TG do SMB começou a cair rapidamente quando a temperatura atingiu cerca de 300 °C. Isto pode ser devido ao componente de hemicelulose, que permaneceu após os tratamentos químicos (Tabela 1). A hemicelulose é localizada dentro e entre as fibrilas de celulose. Esta forte associação entre hemiceluloses e fibrilas de celulose pode diminuir a cristalinidade das fibrilas de celulose e acelerar o início do processo de degradação térmica (SHELTAMI et al., 2012). Ombros são observados nas curvas de DTG (Fig. 24b) obtidas para o SM, NCH e NCO, o que sugere que

existem dois estágios de degradação (MAREN; WILLIAM, 2004). Um ombro é observado na curva DTG do SM a cerca de 280 °C antes do pico principal de decomposição em 330 °C. A primeira etapa de decomposição é devido à decomposição de hemiceluloses e a segunda etapa é devido à lignina (YANG et al., 2007). Os nanocristais (NCH e NCO), por outro lado, apresentaram picos de decomposição em 230 °C e 280 °C, que estão relacionados com a degradação de regiões amorfas mais sulfatadas ou carboxilatadas e com o colapso do interior de cristal não sulfatado ou não carboxilado, respectivamente (LI et al., 2009). Os NCH e NCO apresentaram temperatura de degradação menor que o SM e SMB. Este comportamento era esperado dado que a introdução de grupos sulfato e carboxilato na celulose induz a uma diminuição da estabilidade térmica dos NCH e NCO, respectivamente (ROMAN; WINTER, 2004; CAO et al., 2012). A eliminação de ácido sulfúrico em unidades de anidroglicose sulfatadas, assim como do carboxilato requer menos energia (JULIEN et al., 1993; CAO et al., 2012), assim, durante o processo de degradação térmica, moléculas de ácido sulfúrico ou de carboxilato poderiam ser libertadas a temperaturas muito mais baixas. O ácido sulfúrico liberado facilita ainda mais a decomposição ou despolimerização da celulose (GEORGE et al., 2011). Estes resultados são muito consistentes com os resultados obtidos da composição química, DRX, IV e análise elementar.

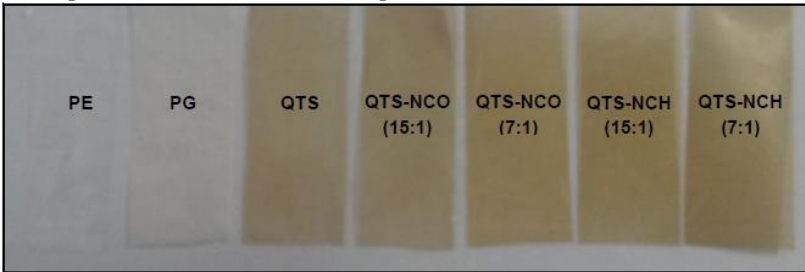
O processo de decomposição térmica dos filmes de QTS, QTS-NCH (15:1), QTS-NCH (7:1), QTS-NCO (15:1) e QTS-NCO (17:1) apresentou três estágios principais (Figura 24c). O primeiro estágio corresponde à volatilização da água, e o segundo e terceiro estágios são devido à degradação dos bionanocompósitos. As curvas DTG (Fig. 24d) também evidenciaram estes estágios: o primeiro pico, que apareceu em torno de 50-150 °C, pode ser explicado como o máximo da taxa de perda de água. O estágio predominante de degradação térmica ocorreu na gama de 150-400 °C durante o qual a perda máxima de massa para os filmes de QTS, QTS-NCH (15:1), QTS-NCO (15:1), QTS-NCH (7:1) e QTS-NCO (7:1) foram 51%, 53%, 57%, 59%, 63%, respectivamente. A maior perda de massa encontrada neste estágio está relacionada com a volatilização rápida de segmentos de polímero, devido à cisão térmica do esqueleto do polímero (ZAWADZKI; KACZMAREK, 2010). O terceiro estágio de degradação (400-600 °C) corresponde à oxidação térmica de quitosana e dos NC (JOHAR et al., 2012). Os traçados de TG/DTG dos bionanocompósitos de QTS-NC foram, em geral, uma combinação daqueles dos materiais de QTS e NC. No entanto, os nanocompósitos não apresentaram estabilidade térmica melhorada em

relação ao filme de QTS puro e isso sugere uma despolimerização das principais cadeias de quitosana.

4.4 ASPECTO VISUAL E MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE DOS FILMES BIONANOCOMPÓSITOS

Os filmes bionanocompósitos apresentaram uma cor ligeiramente amarelada que é uma cor típica da quitosana e foram capazes de ser facilmente dobrados sem se quebrar, os filmes comerciais de polietileno e papel eram transparente e branco, respectivamente, conforme apresentado na Figura 25.

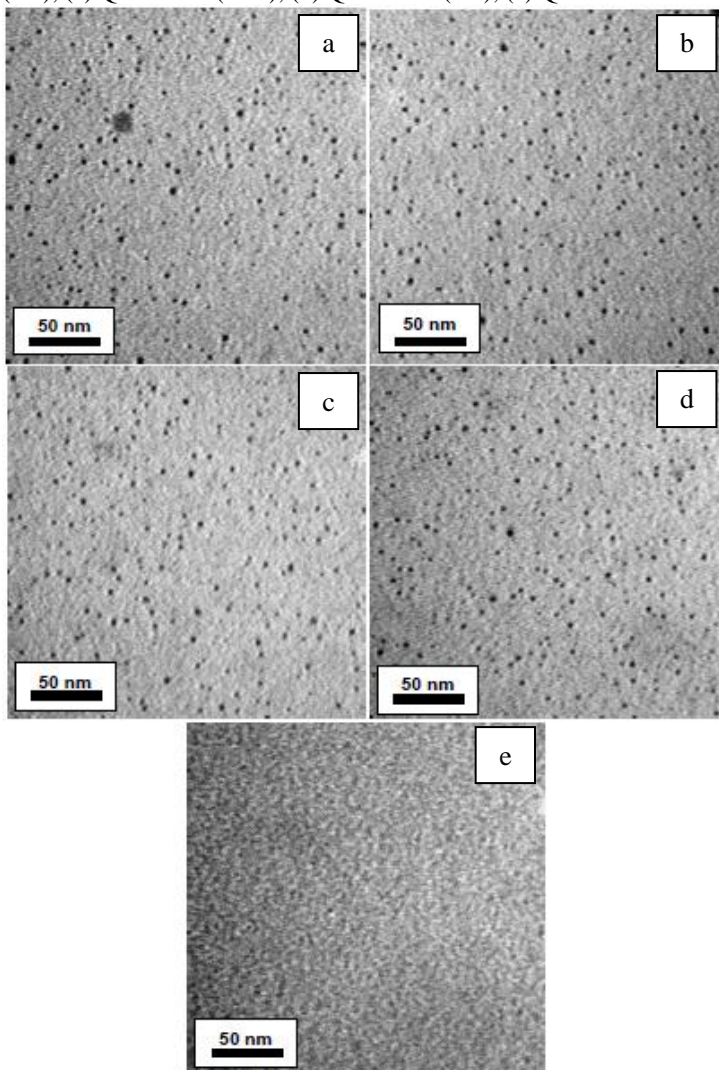
Figura 25 – Aspecto visual dos filmes de polietileno (PE), papel *greasepel* (PG), quitosana (QTS) e bionanocompósitos.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão MET dos filmes de QTS e QTS-NC são mostradas na Figura 26.

Figura 26 – Micrografias MET dos filmes: (a) QTS-NCH (15:1); (b) QTS-NCH (7:1); (c) QTS-NCO (15:1); (d) QTS-NCO (7:1); (e) QTS.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Como mostrado nas micrografias, o filme de QTS (Fig. 26e) apresentou uma estrutura homogênea e contínua (para a finalidade de embalagem), sem poros e grânulos e livres de bolhas de ar. Os filmes bionanocompósitos (Figuras 26a - 26d) apresentaram uma estrutura de

duas fases, em que os nanocristais ficaram bem dispersos na matriz de quitosana. Os NCH e NCO apresentaram uma certa orientação aleatória na matriz. Estes resultados são uma boa indicação da excelente compatibilidade entre os dois componentes dos filmes bionanocompósitos (FERNANDES et al., 2010).

4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS, SOLUBILIDADE E PERMEABILIDADE DOS FILMES BIONANOCOMPÓSITOS

Os filmes apresentaram uma espessura média de $0,028 \pm 0,001$ mm, e foram caracterizados em termos de permeabilidade ao vapor de água (PVA), solubilidade em água (SA) e propriedades mecânicas (resistência à tração, σ ; alongação no ponto de ruptura, ϵ ; e módulo de Young, Y) conforme resultados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades dos filmes bionanocompósitos de QTS-NC.

Propriedades*	Filme de QTS	Filmes bionanocompósitos			
		QTS-NCH (15:1)	QTS-NCH (7:1)	QTS-NCO (15:1)	QTS-NCO (7:1)
σ (MPa)	$32,4 \pm 0,8^a$	$49,7 \pm 0,4^b$	$68,3 \pm 0,5^c$	$57,6 \pm 0,9^d$	$76,3 \pm 0,6^e$
ϵ (%)	$17,1 \pm 0,5^a$	$5,1 \pm 0,4^b$	$1,4 \pm 0,4^c$	$4,9 \pm 0,5^b$	$1,3 \pm 0,5^c$
Y (MPa)	2500 ± 494^a	3600 ± 387^b	6400 ± 654^c	4365 ± 347^d	8100 ± 596^e
PVA $\times 10^{-11}$ ($\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	$4,28 \pm 0,06^a$	$2,88 \pm 0,04^b$	$2,19 \pm 0,07^c$	$1,88 \pm 0,06^d$	$1,28 \pm 0,06^e$
SA (%) a 25 °C	$8,00 \pm 0,16^a$	$4,97 \pm 0,11^b$	$0,72 \pm 0,18^c$	$4,91 \pm 0,26^b$	$0,81 \pm 0,16^c$
SA (%) a 100 °C	$15,0 \pm 0,13^a$	$7,50 \pm 0,21^b$	$1,80 \pm 0,17^c$	$5,11 \pm 0,10^d$	$1,52 \pm 0,18^e$

*Valores médios \pm desvio padrão (em triplicata). Letras sobrescritas diferentes na mesma linha indica diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as propriedades dos filmes. σ : resistência à tração; ϵ : alongação no ponto de ruptura; Y: módulo de Young; PVA: permeabilidade ao vapor de água; SA: solubilidade em água; QTS-NC: quitosana-nanocristais de celulose.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Tabela 4 mostra diferenças estatisticamente significativas ($p \leq 0,05$), entre as propriedades dos filmes, através do teste de Tukey. As propriedades mecânicas refletem a durabilidade dos filmes e a sua capacidade para aumentar a integridade dos alimentos (SOUZA; MONTE; PINTO, 2011). Os valores das propriedades mecânicas (Y e σ) dos filmes, que são apresentados na Tabela 4, aumentaram significativamente com a adição dos NC na matriz filmogênica. Com o aumento do teor de NCH e NCO a σ e o Y aumentaram em até 110% e 156% e 136% e 224%, respectivamente, o que demonstra a boa

capacidade de reforço desses nanocristais para a matriz de QTS. No entanto, como é de costume com muitos outros materiais de enchimento, a alongação diminuiu com o aumento do teor de NC. A melhoria nas propriedades mecânicas pode ser devido ao estado de dispersão das nanopartículas e às fortes interações entre os grupos sulfato ou carboxilato aniônicos dos NCH e NCO, respectivamente, e grupos amina catiónicos presentes na quitosana (MESQUITA et al., 2012; SAMIR et al., 2005). Neste sentido, os resultados obtidos indicam que estas interações favorecem uma boa interface entre a matriz e as nanopartículas, melhorando a rigidez e, assim, aumentando o Y e o σ . Por outro lado, isto restringe o movimento da matriz e, conseqüentemente, causa uma diminuição da ϵ . Os valores do Y e do σ foram superiores aos de trabalhos anteriores relacionados a incorporação de NCH em diferentes matrizes poliméricas, tais como polipropileno (LJUNGBERG et al., 2005), poli (ácido láctico) (XIANG et al., 2009) e alginato (ABDOLLAHI et al., 2013a), e são comparáveis a filmes comerciais, tais como de polietileno de alta densidade (σ : 22-31 MPa) e poliestireno (σ : 45-83 MPa) (HERNANDEZ et al., 2000). O interfoliador baseado em PE avaliado foi significativamente menos resistente ($\sigma=11,9\pm 2,1$ MPa), menos rígido ($Y= 83,5\pm 17,7$ MPa) e mais extensível ($\epsilon= 1100,6\pm 62,7\%$) do que os filmes de QTS-NC. Por outro lado, os valores de σ , ϵ e Y dos filmes de QTS-NCH e QTS-NCO foram comparáveis aos do PG ($\sigma= 63,4\pm 5,1$ MPa, $\epsilon= 2,1\pm 0,3\%$ e $Y= 3760\pm 619$ MPa).

Os valores de SA dos filmes de QTS foram inferiores àqueles encontrados na literatura para filmes de polissacarídeos (PINOTTI et al., 2007); como esperado, após 1h de imersão em água, a solubilidade aumenta com a temperatura. A solubilidade dos filmes diminuiu significativamente ($p\leq 0,05$) quando os NCH ou NCO foram incorporados. Sendo que quanto maior a porção de nanocristais incorporados, menor foi a solubilidade dos filmes. Essa redução pode ser devido à formação de ligações fortes de hidrogênio entre os NC e a matriz filmogênica. Interações fortes através de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas podem ocorrer entre a superfície dos grupos dos NCH, especialmente $-OH$ e $-O-SO_3^-$ (devido ao processo de hidrólise da celulose durante a extração dos nanocristais) ou a superfície dos grupos dos NCO, como $-OH$ e $-COO^-$, e os grupos funcionais, $-OH$, $-NH_2$ e $-NH_3^+$, naturais e característicos das cadeias de quitosana (MESQUITA, 2012). Além disso, a alta cristalinidade dos NCH e NCO dificulta o acesso da água à sua estrutura interna, que é bem empacotada, devido às intensas ligações de hidrogênio. As suas semelhanças estruturais com a

quitosana, facilita a interação entre os materiais. Como consequência, os nanocristais impedem que as moléculas de água se liguem à estrutura do biopolímero (MESQUITA, 2012; CAO; CHEN; CHANG, 2008). A SA dos filmes bionanocompósitos, levando em consideração o desvio padrão, variou de 0,54-8,21%, dependendo do tipo e do teor de NC. A menor resistência à água pode ser uma vantagem, por exemplo, nas saquetas solúveis que são utilizadas como revestimento comestível em várias aplicações, como no revestimento de chicletes, onde são menos perceptíveis na boca. Entretanto, quando o produto a ser revestido é líquido ou aquoso, filmes biopoliméricos de elevada solubilidade não são indicados (GONTARD et al., 1994).

A incorporação dos NC na matriz polimérica teve um grande impacto na redução da PVA dos filmes. Os resultados mostraram que os valores de PVA dos filmes bionanocompósitos diminuíram com o aumento da concentração de NC (Tabela 4). A baixa transferência de vapor de água entre as cadeias poliméricas dos filmes bionanocompósitos pode ser atribuída à presença das regiões cristalinas. Neste sentido, os resultados obtidos indicam que, quanto maior a proporção de nanocristais e maior o índice de cristalinidade, menor a permeabilidade dos filmes. O vapor de água migra preferencialmente através das áreas amorfas da matriz contínua (hidrofílica), e a fase dispersa (nanocristais) aumenta a tortuosidade nas cadeias do polímero, aumentando assim o caminho efetivo para a difusão e decrescendo a PVA (SOUZA; MONTE; PINTO, 2011). A maior resistência à difusão de vapor de água dos filmes bionanocompósitos aumenta a sua gama de aplicação, especialmente para o uso em embalagens de alimentos, revestimentos protetores e outras aplicações onde é necessária a redução de troca de umidade com a atmosfera externa. Os valores de permeabilidade dos filmes bionanocompósitos foram maiores do que os de filmes comerciais de polipropileno ($6,5 \times 10^{-13} \text{ g mm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) e cloreto de polivinila ($7,1 \times 10^{-13} \text{ g mm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) (ROBERTSON, 1993). Quando comparados com os interfoliadores comerciais de polietileno (PE) (PVA= $2,91 \pm 0,08 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) e papel *greasepel* (PG) (PVA= $3,89 \pm 0,09 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$), caracterizados neste trabalho, os filmes bionanocompósitos desenvolvidos apresentaram menores valores de PVA, no entanto, na mesma ordem de grandeza ($\times 10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$). A PVA dos interfoliadores de PE e PG pode variar de $2,0 \times 10^{-13}$ a $3,0 \times 10^{-11} \text{ (g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$ (DIAS et al, 2013;. KROCHTA, 2003; KROCHTA; JOHNSTON, 1997) e de $3,9 \times 10^{-11}$ a $8,6 \times 10^{-10} \text{ (g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$ (LAROTONDA et al, 2003; DEBEAUFORT; VOILLEY, 1994), respectivamente. Estas diferenças podem estar relacionadas à

incorporação de plastificantes ou outros aditivos na matriz do interfoliador durante a sua fabricação, o que pode alterar os valores de PVA. A permeabilidade dos filmes bionanocompósitos foi menor do que a de outros filmes biopoliméricos, tais como filmes de QTS plastificados com glicerol ($7,8 \text{ g mm m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ kPa}^{-1} = 9,1 \times 10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$), sorbitol ($12,3 \text{ g mm m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ kPa}^{-1} = 1,42 \times 10^{-10} \text{ g de m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) (MOURA et al., 2012), e alginato plastificado com glicerol e reforçado com nanocristais de celulose hidrolisados ($1,65 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) (ABDOLLAHI et al., 2013a).

4.6 HIDROFOBICIDADE/HIDROFILICIDADE, ENERGIA DE SUPERFÍCIE E ADESÃO

O ângulo de contato de uma gota depositada sobre a superfície de um filme é um indicador para determinação direta da hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade da superfície deste filme. A Tabela 5 mostra os valores médios dos ângulos de contato e os valores de energia de superfície dos filmes bionanocompósito pelo método de *Fowkes*, e a Figura 27 apresenta os perfis de gotas de água com as superfícies dos filmes avaliados

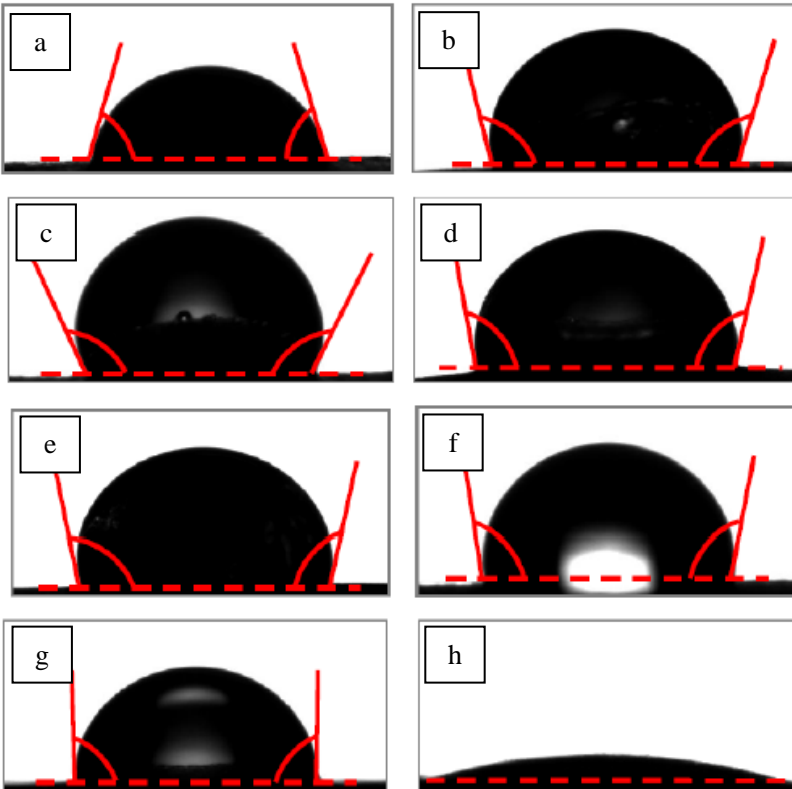
Tabela 5 – Ângulos de contato e energia de superfície dos filmes.

Filmes	Ângulos de contato ($^{\circ}$)*	Componentes da energia de superfície (mJ/m^2)		
		γ_s	γ_s^p	γ_s^d
QTS	$69,0 \pm 0,6^a$	41,7	38,7	3,0
QTS-NCH (15:1)	$103,0 \pm 0,6^b$	38,1	14,3	23,8
QTS-NCH (7:1)	$106,0 \pm 0,4^c$	34,9	13,1	21,8
QTS-NCO (15:1)	$107,8 \pm 0,7^d$	31,9	7,1	24,8
QTS-NCO (7:1)	$115,3 \pm 0,8^e$	29,0	3,4	25,6
PE	$102,0 \pm 0,8^b$	38,8	17,8	21,0
PG	$90,8 \pm 0,9^f$	39,2	19,0	20,2

*Valores médios \pm desvio padrão (em triplicata). Letras sobrescritas diferentes na mesma coluna indica diferenças significativas ($p \leq 0,05$). Abreviações: γ_s é a energia livre de superfície dos filmes, γ_s^d é a coordenada dispersiva da tensão superficial do sólido e γ_s^p é a coordenada polar da tensão superficial do sólido

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 27 – Gotas de água sobre as superfícies dos filmes de (a) QTS, (b) QTS-NCO (15:1), (c) QTS-NCO (7:1), (d) QTS-NCH (15:1), (e) QTS-NCH (7:1), (f) PE, (g) PG, e (h) queijo fatiado.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 5 e Figura 27, observou-se relação inversa entre energia de superfície dos filmes e o ângulo de contato, indicando que, quanto menor a energia de superfície, menor será a molhabilidade da superfície dos filmes e, conseqüentemente, maior será o valor do ângulo de contato.

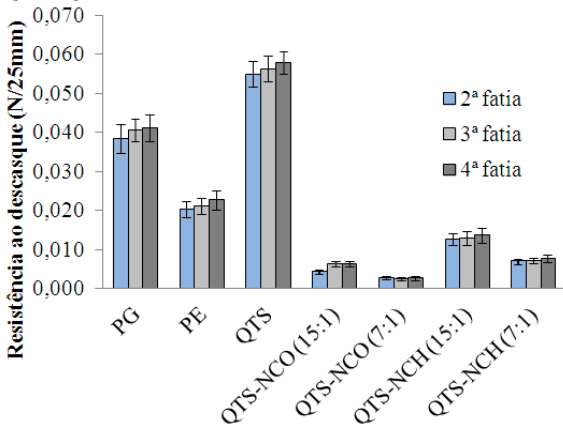
O ângulo de contato dos filmes de QTS foi de $69,0 \pm 0,6^\circ$ (Figura 27a e Tabela 5), o qual está na mesma faixa de valores encontrados na literatura ($65-70^\circ$) (WANICHAPICHART et al., 2009; ASSIS; HOTCHKISS, 2007), e mostra que a superfície do filme foi predominantemente hidrofílica ($\theta < 90^\circ$). A maior hidrofílicidade dos filmes de QTS pode ser atribuída à capacidade dos seus grupos funcionais (grupos amina e hidroxila) se ligarem à água. Os ângulos de

contato de todos os filmes bionanocompósitos (Figuras 27b, 27c, 27d e 27e e Tabela 5) foram maiores que 90° , de modo que a superfície dos filmes de quitosana após a incorporação dos NCH ou NCO é considerada predominantemente hidrofóbica. Isto pode ser devido a elevada cristalinidade desses NC e as interações entre seus grupos aniônicos com os grupos catiônicos presentes nas cadeias da quitosana. Neste sentido, os resultados obtidos indicam que pode existir uma menor quantidade de grupos amina e hidroxila livres na superfície dos filmes bionanocompósitos, ou seja, as interações QTS/NC podem ter mobilizado sítios que eram usados anteriormente pelas moléculas de água, o que implica em uma diminuição do caráter hidrofílico destes materiais. Resultados similares foram mostrados por outros pesquisadores ao estudarem filmes de amido (CAO; CHEN; CHANG, 2008) e alginato (ABDOLLAHI et al., 2013a). Os ângulos de contato dos filmes de PE ($102,0 \pm 0,8^\circ$) e PG ($90,8 \pm 1,1^\circ$) foram maiores que 90° , como esperado, indicando que a superfície desses filmes, assim como dos bionanocompósitos, possuem um caráter hidrofóbico. O ângulo de contato do queijo fatiado (Figura 27h) foi difícil de ser medido, devido a elevada afinidade com a água a gota se espalhou rapidamente sobre a superfície do queijo, e quase formou um filme uniforme. Esses resultados são muito consistentes com os resultados de PVA e solubilidade em água.

Analisando os dados da Tabela 5, observa-se uma variação nos valores das coordenadas, polar e dispersiva, da energia superficial dos filmes de quitosana após incorporação dos NCH e NCO. Os valores das coordenadas polares dos filmes bionanocompósitos diminuíram, enquanto os valores das coordenadas dispersivas aumentaram. Devido à redução dos valores das coordenadas polar, torna-se mais difícil a interação da água, que é um líquido polar, com a superfície dos filmes. Com isso, justifica-se a baixa molhabilidade, e consequentemente a maior hidrofobicidade, apresentada pelos filmes bionanocompósitos desenvolvidos.

A adesão entre as superfícies do queijo e dos filmes desenvolvidos foi avaliada através de teste de descascamento. Os resultados da resistência ao descascamento são apresentados na Figura 28.

Figura 28 – Resistência ao descascamento do queijo fatiado com os filmes de QTS, QTS-NC, PG e PE.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Conforme os dados apresentados na Figura 28, independentemente da fatia, ou seja, 2ª, 3ª ou 4ª não houve diferenças significativas a 95% de confiança ($p > 0,05$) entre os valores de resistência ao descascamento para um mesmo filme. Os filmes comerciais de PG e PE apresentaram valores médios de resistência ao descascamento de $0,03996 \pm 0,0014$ N/25 mm e de $0,02138 \pm 0,0012$ N/25 mm, respectivamente. Os filmes de QTS apresentaram os maiores valores ($0,05634 \pm 0,0014$ N/25 mm) de resistência ao descascamento, ou seja, a maior adesão com as superfícies do queijo. Com a incorporação dos NC à matriz de quitosana, os valores de resistência ao descascamento diminuíram com o aumento do teor de nanocristais. Sendo que os filmes de CH-NCO (7:1) apresentaram os menores valores médios ($0,0027 \pm 0,0001$ N/25 mm), que foi cerca de 21 vezes menor que os valores dos filmes de QTS. Isso pode ser devido a sua maior coordenada dispersiva de energia superficial (Tabela 5), que fez com que a interação entre a superfície dos filmes com grupos polares presentes na superfície do queijo fosse mais difícil. A partir dos resultados de energia superficial e de resistência ao descascamento, pode-se dizer que a adesão está essencialmente relacionada com energia de superfície, quanto menor foi a energia de superfície (QTS-NCO (7:1) < QTS-NCO (15:1) < QTS-NCH (7:1) < QTS-NCH (15:1) < PE < PG < QTS) (Tabela 5), menores foram os valores de resistência ao descascamento, indicando uma redução nas propriedades adesivas da superfície dos filmes.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou que o processo de purificação do sabugo de milho removeu sucessivamente hemiceluloses e lignina. Este fato foi comprovado por análises de composição química, morfologia e cristalinidade. Os resultados obtidos mostram que o sabugo de milho (*Zea mays* L.) pode ser utilizado como recurso para obtenção de NC. Sob as condições de hidrólise e oxidação empregadas foi possível a obtenção, respectivamente, de NCH e NCO isolados em suspensão aquosa, o que foi evidenciado por fluxo de birrefringência e confirmado por MET. A forma e tamanho dos NC obtidos pelos diferentes processos foram similares, por isso, presumimos que as características geométricas resultantes podem ser devido a fonte celulósica. O índice de cristalinidade encontrado para os NCH foi de 78,0% e para os NCO de 92,0%, esses valores elevados permitem concluir que a maioria dos domínios amorfos presentes na celulose foram clivados durante os processos de isolamento. Por micrografias MET, observou-se que os NCH e NCO ficaram bem dispersos na matriz filmogênica de quitosana, indicando uma excelente compatibilidade entre a matriz e a nanopartícula. Com a adição e a boa dispersão dos nanocristais na matriz de quitosana, foram evidenciadas melhorias nas propriedades mecânicas, como a resistência à tração e módulo de Young, além da redução na PVA. Os valores da resistência à tração e o módulo de Young aumentaram proporcionalmente com a concentração dos NC. Para concentração de QTS-NC (7:1) foram observados incrementos de até 136% e 224%, respectivamente. Além disso, a cristalinidade dos NC foram altas o suficiente para aumentar a tortuosidade nas cadeias do polímero, aumentando assim o caminho efetivo para difusão, causando um decréscimo na PVA. Os NCO proporcionaram a maior redução na PVA, cerca de 70%. Essas propriedades mostraram-se superiores às dos interfoliadores comerciais (PE e PG) avaliados neste trabalho. O aumento no ângulo de contato e a redução da energia de superfície dos filmes de quitosana, após incorporação dos NC, indicaram melhoras nas propriedades de hidrofobicidade dos filmes. Além disso, a redução na resistência ao descascamento de fatias de queijo, indicaram menor adesão entre as superfícies das fatias e os filmes bionanocompósitos. Os resultados sugerem que os filmes desenvolvidos podem ser utilizados como embalagens de alimentos, inclusive como interfoliador, devido às suas excelentes propriedades de permeabilidade, mecânicas, solubilidade, hidrofobicidade e baixa adesão de superfície.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após o desenvolvimento desse trabalho são feitas as seguintes sugestões:

Estudar o efeito, especialmente, em nível molecular das interações entre quitosana-nanocristais, as quais podem fornecer dados mais exatos;

Modelar o processo de difusão ao vapor de água, levando em consideração a variação da espessura do filme;

Estudar a rugosidade da superfície dos filmes;

Avaliar as propriedades microbiológicas e de biodegradação dos filmes;

Realizar estudos de cor e transparência dos filmes;

Avaliar o efeito antioxidante em função dos grupos NH_2 e NH_3^+ da quitosana;

Realizar testes do grau de intumescimento dos filmes com o tempo de armazenamento do queijo fatiado;

Estudar a aplicação dos filmes em outros materiais, como por exemplo, na separação de peças mecânicas.

REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHI, M., ALBOOFETILEH, M., BEHROOZ, R., REZAEI, M., MIRAKI, R. (2013a). Reducing water sensitivity of alginate bio-nanocomposite film using cellulose nanoparticles. *Int. J. Biol. Macromol.*, **54**, 166-173.
- ABDOLLAHI, M., ALBOOFETILEH, M., REZAEI, M., BEHROOZ, R. (2013b). Comparing physico-mechanical and thermal properties of alginate nanocomposite films reinforced with organic and/or inorganic nanofillers. *Food Hydrocolloids*, **32**, 416-424.
- AGUSTIN, M. B., AHMMAD, B., DE LEON, E. R. P., BUENAOBRA, J. L., SALAZAR, J. R., HIROSE, F. (2013). Starch-based biocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals from garlic stalks. *Polym. Composite*, **34**, 1325-1332.
- AL SAGHEER, F. A., AL-SUGHAYER, M. A., MUSLIM, S., ELSABEE, Z. M. (2009). Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydr. Polym.*, **77**, 410-419.
- ANGLÈS, M. N., DUFRESNE, A. (2000). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis, *Macromolecules*, **33**, 8344-8353.
- ANNAMALAI, P. K., DAGNON, K. L., MONEMIAN, S., FOSTER, E. J., ROWAN, S. J., WEDER, C. (2014). Water-Responsive Mechanically Adaptive Nanocomposites Based on Styrene-Butadiene Rubber and Cellulose Nanocrystals-Processing Matters. *ACS Appl. Mater. Interf.*, **6**, 967-976.
- ARAKI, J., WADA, M., KUGA, S. (2001). Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting. *Langmuir*, **17**, 21-27.
- ARMENTANO, I., BITINIS, N., FORTUNATI, E., MATTIOLI, S., RESCIGNANO, N., VERDEJO, R., LOPEZ-MANCHADO, M. A., KENNY, J. M. (2013). Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Prog. Polym. Sc.*, **38**, 1720-1747.

ARMENTANO, I., DOTTORI, M., FORTUNATI, E., MATTIOLI, S., KENNY, J. M. (2010). Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: *A review P. Degrad. Stabil*, **95**, 2126–2146.

ASSIS, O. B. G., HOTCHKISS, J. H. (2007). Surface hydrophobic modifications of chitosan thin-films by hexamethyldisilazane plasma deposition, Effects on water vapor, CO₂ and O₂ permeabilites. *J. Pack. Sci. Tecnol.*, **20**, 293-297.

Association of Official Analytical Chemists, AOAC. (1995) (ed. 14). Official methods of analysis, vol. 1. ASTM (1995). Standard test methods for water vapour transmission of materials. Designation E96-95. In: Annual Book of American Standard Testing Methods (edited by ASTM). Pp. 406–413. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

ASTM (2001). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Designation D882. In: Annual Book of American Standard Testing Methods (edited by ASTM). pp. 162–170. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

ASTM (2007). Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis. Designation E1252, United States, 2007.

AULIN, C. (2009). Novel oil resistant cellulosic materials (Pulp and paper technology). Stockholm, Sweden: KTH Chemical Science and Engineering.

AZEREDO, H. M. C., MIRANDA, K. W. E., ROSA, M. F., NASCIMENTO, D. M., MOURA, M. R. (2012). Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers. *LWT - Food Sci. Technol.*, **46**, 294-297.

BALAT, M., BALAT, H., ÖZ, C. (2008). Progress in bioethanol processing. *Prog. Energ. Combust.*, **34**, 551–573.

BATRA, S. K. (1981). Other long vegetables fibres. In: Lewin, M., Pearce, E.M. (Eds.), Handbook of Fiber Science and Technology, Fiber Chemistry, vol. 4. New York, Marcel Dekker Inc.

BEN AZOUZ, K., RAMIRES, E. C., VAN DEN FONTEYNE, W., EL KISSI, N., DUFRESNE, A. (2011). Simple method for the melt extrusion of a cellulose nanocrystal reinforced hydrophobic polymer. *ACS Macro Letters*, **1**, 236–240.

BENCOMO-CISNEROS, J. A., TEJEDA-OCHOA, A., GARCÍA-ESTRADA, J. A., HERRERA-RAMÍREZ, C. A., HURTADO-MACÍAS, A., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, R., HERRERA-RAMÍREZ, J. M. (2012). Characterization of Kevlar-29 fibers by tensile tests and nanoindentation. *J. Alloy. Compd*, **536**, S456-S459.

BENHAMOU, K., DUFRESNE, A., MAGNIN, A., MORTHA, G., KADDAMI, H. (2014). Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time. *Carbohydr. Polym.*, **99**, 74–83.

BOUJEMAOU, A., MONGKHONTREERAT, S., MALMSTRÖM, E., CARLMARK, A. (2015). Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.*, **115**, 457–464.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Animal exportação. Brasília: Mapa. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 18 dezembro 2014.

BRINCHI, L., COTANA, F., FORTUNATI, E., KENNY, J. M. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydr. Polym.*, **94**, 54–169.

BITINIS, N., VERDEJO, R., BRAS, J., FORTUNATI, E., KENNYA, J. M., TORRE, L., LÓPEZ-MANCHADO, M. A. (2013a). Poly(lactic acid)/natural rubber/cellulose nanocrystal bionanocomposites Part I. Processing and morphology. *Carbohydr. Polym.*, **96**, 611–620.

BITINIS, N., FORTUNATI, E., VERDEJO, R., BRAS, J., KENNY, J. M., TORRE, L., LÓPEZ-MANCHADO, M. A. (2013b). Poly(lactic acid)/natural rubber/cellulose nanocrystal bionanocomposites. Part II: Properties evaluation. *Carbohydr. Polym.* **96**, 621-627.

BROWNING, B. L. *Methods of Wood Chemistry*. Interscience/Wiley, New York (1967).

CANDANEDO, B., S., ROMAN, M., GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, **6**, 1048-1054, 2005.

CANDANEDO, B. S., VIET, D., GRAY, D. G. (2006). Induced phase separation in low-ionic-strength cellulose nanocrystal suspensions containing high-molecular-weight blue dextrans. *Langmuir*, **22**, 8690-8695.

CAO, X. D., CHEN, Y., CHANG, P. R., Stumborg, M., Huneault, M. A. (2008). Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 3804-3810.

CAO, X., DING, B., YU, J., AL-DEYABD, S. S. (2012). Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers. *Carbohydr. Polym.*, **90**, 1075– 1080.

CAO, X. D., DONG, H., LI, C. M. (2007). New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane. *Biomacromolecules*, **8**, 899-904.

CHAN, C. M. Polymer surface modification and characterization. New York: Hanser, 1994, p. 57.

CHAZEAU, L., CAVAILLÉ, J. Y., TERECH, P. (1999a). Mechanical behaviour above T_g of a plasticised PVC reinforced with cellulose whiskers; a SANS structural study. *Polymer*, **40**, 5333-5344.

CHAZEAU, L., CAVAILLE, J. Y., CANOVA, G., DENDIEVEL, R., BOUTHERIN, B. (1999b). Viscoelastic properties of plasticed PVC reinforced with cellulose whiskers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1797–1808.

CRINI, G., BADOT, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 399-447.

CRUZ, S. F. Síntese e caracterização da metilcelulose produzida a partir do caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassas. (2011). 131 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química da

Universidade Federal de Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

DAMMAK, A., MOREAU, C., BEURY, N., SCHWIKAL, K., WINTER, H. T., BONNIN, E., SAAKE, B., CATHALA, B. (2013). Elaboration of multilayered thin films based on cellulose nanocrystals and cationic xylans: application to xylanase activity detection. *Olzforschung*, **67**, 579-586.

DEBEAUFORT, F., VOILLEY, A. (1994). Aroma compound and water vapor permeability of edible films and polymeric packagings. *J. Agr. Food Chem.*, **42**, 2871-2875.

DIAS, M. V., MEDEIROS, H. S., SOARES, N. F. F., MELO, N. R., BORGES, S. V., CARNEIRO, J. D. S., PEREIRA, J. M. T. A. K. (2013). Development of low-density polyethylene films with lemon aroma. *LWT - Food Sci. Technol.*, **50**, 167-171.

DONG, X. M., REVOL, J.-F., GRAY, D. G. (1998). Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, **5**, 19-32.

DORRESTIJN E., LAARHOVEN L. J. J., ARENDS I. W. C. E. (2000). The occurrence and reactivity of phenoxy linkages in lignin and low rank coal. *J Anal Appl Pyrolysis*, **54**, 153-92.

DU, Y., ZHAO, Y., DAI, S., YANG, B. (2009). Preparation of water-soluble chitosan from shrimp shell and its antibacterial activity. *Innov. Food Sci. Emerg.*, **10**, 103-107.

DUFRESNE, A. (2013). Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Mat. T*, **16**, 220-227.

Dufresne, A. (2012). Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials. Berlin: Walter de Gruyter GmbH.

DUFRESNE, A. Cellulose-based composites and nanocomposites. In: Belgacem, M.N., Gandini, A. (eds), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, Amsterdam (2008), pp. 401-418.

- DUFRESNE, A. (2008b). Polysaccharide nanocrystals reinforced nanocomposites. *Can. J. Chem.*, **86**, 484–494.
- DURAN, N., LEMES, A. P., DURAN, M., FREER, J., BAEZA, J. (2011). A minireview of cellulose nanocrystals and its potential integration as co-product in bioethanol production. *J. Chil. Chem. Soc.*, **56**, 672–677.
- EBELING, J. M., JENKINS, B. M. (1985). Physical and chemical properties of biomass fuels. *Trans. ASAE*, **28**, 898-902.
- EICHHORN, S. J. (2011). Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. *Soft. Matter*, **7**, 303-315
- EICHHORN, S. J., DUFRESNE, A., ARANGUREN, M., MARCOVICH, N. E., CAPADONA, J. R., ROWAN, S. J., ET AL. (2010). Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.*, **45**, 1–33.
- ELANTHIKKAL, S., VARGHESE, S., GUTHIRE, J. T. (2010). Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization, *Carbohydr. Polym.*, **80**, 852-859.
- ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J.L.; HEUX, L.; DUBREUIL, F.; ROCHAS, C.. (2008). The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, **9**, 57-65.
- FAN, M. HU, Q., SHEN, K. (2009). Preparation and structure of chitosan soluble in wide pH range. *Carbohydr. Polym.*, **78**, 66-71.
- FELDMAN, D. (2001). Polymer Barrier Films. *J. Polym. Environ.*, **9**, 49-55.
- FENGEL, D., WEGENER, G. Wood : chemistry, ultrastructure, reactions. 1984, Berlin; New York: W. de Gruyter.
- FERNANDES, S. C. M., OLIVEIRA, L., FREIRE, C.S.R., SILVESTRE, A. J. D., NETO, C. P., GANDINI, A., DESBRIERES, J. (2009). Novel transparent nanocomposite films based on chitosan and bacterial cellulose. *Green Chem.*, **11**, 2023–2029.

- FERNANDES, S. C. M., FREIRE, C. S. R., SILVESTRE, A. J. D., NETO, C. P., GANDINIA, A., BERGLUND, L. A., SALMÉN, L. (2010). Transparent chitosan films reinforced with a high content of nanofibrillated cellulose. *Carbohydr. Polym.*, **81**, 394–401.
- FERRY, J. D. (1980). Viscoelastic properties of polymers. 3 ed., John Wiley & Sons, 672.
- FISEROVA, M., GIGAC, J., MAJTNEROVA, A., SZEIFFOVA, G. (2006). Evaluation of annual plants (*Amaranthus caudatus* L., *Atriplex hortensis* L., *Helianthus tuberosus* L.) for pulp production. *Cell. Chem. Technol.*, **40**, 405-412.
- FOLLAIN, N., MARAIS, M. F., MONTANARI, S., VIGNON, M. R. (2010). Coupling onto surface carboxylated cellulose nanocrystals. *Polymer*, **51**, 5332-5344.
- FOWKES, F. M. (1962). Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. Determinations of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids. *J. Phys. Chem.*, **66**, 1863–1866.
- FREUDENBERG, K. (1959). Biosynthesis and constitution of lignin. *Nature*, **183**, 1152–1155.
- FREUDENBERG, K., NASH, A. C. (1968). Constitution and biosynthesis of lignin. Berlin: Springer-Verlag; pp. 129.
- GARCIA, E. E. C., PADULA, M., SARANTÓPULOS, C. I. G. L. (1989). Embalagens Plásticas: propriedades de barreira. *Instituto de Tecnologia de Alimentos*, 44.
- GENNADIOS, A., WELLER, C. L., TESTIN, R. F. (1993). Modification of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films. *Cereal chem.*, **70**, 426-429.
- GEORGE, M., ABRAHAM, E. (2006). Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs alginate and chitosan: a review. *J. Control. Release*, **114**, 1-14.

GEORGE, J., RAMANA, K. V., BAWA, A. S., SIDDARAMAIAH. (2011). Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites. *Int. J. Biol. Macromol.*, **48**, 50–57.

GONTARD, N., DUCHEZ, C., CUQ, J. L., GUILBERT, S. (1994). Edible composite films of wheat and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **29**, 39-50.

GONTARD, N., GUILBERT, S., CUQ, J. L. (1993). Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier property of an edible wheat gluten film. *J. Food Sci.*, **58**, 206-211.

GOOD, R. J., VAN OSS, C. J. (1992). The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies. In M. E. Schrader, & G. I. Loeb (Eds.), *Modern approaches to wettability: Theory and applications* (pp. 1e27). New York: Springer Publishing.

GOPALAN, N. K., DUFRESNE, A., GANDINI, A., BELGACEM, M. N. (2003). Crab shell chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. 3. Effect of chemical modification of chitin whiskers. *Biomacromolecules*, **4**, 1835-1842.

GRUNERT, M., WINTER, W. T. (2002). Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *J. Polym. Environ.*, **10**, 27-30.

GUILBERT, S., BIQUET, B. (1995). Películas y envolturas comestibles de los alimentos de gran consumo. *Ed. Acríbia S. A.*, **22**, 331-371.

HABIBI, Y., LUCIA, L. A., ROJAS, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chem. Rev.*, **110**, 3479–3500.

HABIBI, Y., FOULON, L., AGUIÉ-BÉGHIN, V., MOLINARI, M., DOUILLARD, R. (2007). Langmuir-blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. *J. Colloid Interface Sci.*, **316**, 388.

HAN, J. Q., LEI, T. Z., WU, Q. L. (2013). Facile preparation of mouldable polyvinyl alcohol-borax hydrogels reinforced by well-

dispersed cellulose nanoparticles: physical, viscoelastic and mechanical properties. *Cellulose*, **20**, 2947-2958.

HEINZE, T., LIEBERT, T. (2001). Unconventional methods in cellulose functionalization. *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1689-1762.

HENRIQUE, M. A., SILVÉRIO, H. A., NETO, W. P. F. (2013). Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. *J. Environ. Manag.*, **21**, 202-209.

HERNANDEZ, R. J., SELKE, S. E. M., CULTER, J. D. Major plastics in packaging. In *Plastics packaging*. Hanser Gardner Publications, Cincinnati (2000), pp. 89–134.

International standard ASTM-D3330 method A provides a protocol for measuring the peel strength of pressure-sensitive tape when peeled at a 180° peel angle, a peel rate of 300 mm/min, a temperature of 23±1 °C, and a relative humidity of 50±5%, 2010.

IOELOVICH, M. (2009). Accessibility and crystallinity of cellulose. *Bioresources*, **4**, 1168-1177.

Johar, N., Ahmad, I., Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Ind. Crop. Prod.*, **37**, 93-99.

JR, S. C. - Ciências dos Polímeros. UFSCAR/DEMA : Editora Artliber, 2006. ISBN . 277p.

JULIEN, S., CHORNET, E., OVEREND, R. P. (1993). Influence of acid pretreatment (H₂SO₄, HCl, HNO₃) on reaction selectivity in the vacuum pyrolysis of cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **27**, 25–43.

KALIYAN, N., MOREY, R. V. (2010). Densification characteristics of corn cobs. *Fuel Process. Technol.*, **91**, 559-565.

KHALIL, H. P. S. A., BHAT, A. H., YUSRA, A. F. I. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydr. Polym.*, **87**, 963– 979.

- KHOSHKAVA, V., KAMAL, M. R. (2013). Effect of Surface Energy on Dispersion and Mechanical Properties of Polymer/Nanocrystalline Cellulose Nanocomposites. *Biomacromolecules*, **14**, 3155-3163.
- KIMURA, F., KIMURA, T., TAMURA, M., HIRAI, A., IKUNO, M., HORII, F. (2005). Magnetic alignment of the chiral nematic phase of a cellulose microfibril suspension. *Langmuir*, **21**, 2034–2037.
- KOEHNKE, T., ELDER, T., THELIANDER, H., RAGAUSKAS, A. J. (2014). Ice templated and cross-linked xylan/nanocrystalline cellulose hydrogels. *Carbohydr. Polym.*, **100**, 24-30.
- KROCHTA, J. M., 2003. Package permeability. In: Heldman, D.R. (Ed.), *Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering*. Marcel Dekker, Inc., NY, p. 720–726.
- KROCHTA, M., JOHNSTON, C. D. (1997). Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technol.*, **51**, 61–74.
- LAROTONDA, F. D. S., MATSUI, K. S., PAES, S. S., LAURINDO, J. B. (2003). Impregnation of Kraft paper with cassava-starch acetate – analysis of the tensile strength, water absorption and water vapor permeability. *Starch*, **55**, 504–510.
- LAURICHESSE, S., AVÉROUS, L.. (2014). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 1266–1290.
- LAVOINE, N., DESLOGES, I., DUFRESNE, A., BRAS,, J. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.*, **90**, 735– 764.
- LAWTHER, J. M., SUN, R. (1996). The fractional characterisation of polysaccharides and lignin components in alkaline treated and atmospheric refined wheat straw. *Ind. Crop. Prod.*, **5**, 87-95.
- LI, R., FEI, J., CAI, Y., LI, Y., FENG, J., YAO, J. (2009). Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. *Carbohydr. Polym.*, **76**, 94-99.
- LI, F., BIAGIONI, P., FINAZZI, M., TAVAZZI, S., PIERGIOVANNI, L. (2013). Tunable green oxygen barrier through layer-by-layer self-

assembly of chitosan and cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.*, **92**, 2128-2134.

LIMA, M. M. S., BORSALI, R. (2004). Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromol. Rapid Comm.*, **25**, 771–787.

LIN, S. Y., DENCE, C. W. Methods in lignin chemistry. Berlin: Springer-Verlag; 1992, pp. 578.

LIN, N. HUANG, J. CHANG, P. R., FENG, J., YOU, J. (2011). Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid). *Carbohydr. Polym.*, **83**, 1834-1842.

LIN, N., DUFRESNE, A. (2013). Physical and/or Chemical Compatibilization of Extruded Cellulose Nanocrystal Reinforced Polystyrene Nanocomposites. *Macromolecules*, **46**, 5570-5583.

LIU, H., CUI, S., SHANG, S., WANG, D., SONG, J. (2013). Properties of rosin-based waterborne polyurethanes/cellulose nanocrystals composites. *Carbohydr. Polym.*, **96**, 510-515.

LJUNGBERG, N., BONINI, C., BORTOLUSSI, F., BOISSON, C., HEUX, L., CAVAILLÉ, J. Y. (2005). New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics. *Biomacromolecules*, **6**, 2732–2739

LU, H., GUI, Y., ZHENG, L., LIU, X. (2013). Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. *Food Res. Int.*, **50**, 121-128.

LU, P., HSIEH, Y. L. (2012). Cellulose isolation and core-shell nanostructures of cellulose nanocrystals from chardonnay grape skins. *Carbohydr. Polym.*, **87**, 2546–2553.

LU, P., HSIEH, Y. L. (2010). Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. *Carbohydr. Polym.*, **82**, 329–336.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. E. C. Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. UFRJ : E-papers, 2001. 366p.

MAHESWARI, C. U., REDDY, K. O., MUZENDA, E., GUDURI, B. R., RAJULU, A. V. (2012). Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue – *Cocos nucifera L.*. *Biomass and Bioenerg.*, **46**, 555-563.

MALHERBE, S., CLOETE, T. E. (2002). Lignocellulose biodegradation: fundamentals and applications. *Environ. Sci. Bio. Technol.*, **1**, 105-114.

MAN, Z., MUHAMMAD, N., SARWONO, A., BUSTAM, M. A., KUMAR, M. V. (2011). Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. *J. Polym. Environ.*, **19**, 726-731.

MARCHESSAULT, R. H., MOREHEAD, F. F., KOCH, M. J. (1961). Hydrodynamic properties of neutral suspensions of cellulose crystallites as related to size and shape. *J. Colloid Sci.*, **16**, 327-344.

MARCHESSAULT, R. H., MOREHEAD, F. F., WALTER, N. M. (1959). Liquid Crystal Systems from Fibrillar Polysaccharides. *Nature*, **184**, 632-633.

MAREN, R., WILLIAM, T. W. (2004). Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, **5**, 1671-1677.

MARTÍNEZ-SANZ, M., LOPEZ-RUBIO, A., LAGARON, J. M. (2011). Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. *Carbohydr. Polym.*, **85**, 228-236.

MEDEIROS, E. S., MATTOSO, L. H. C., ITO, E. N., GREGORSKI, K. S., ROBERTSON, G. H., OFFEMAN, R. D., Wood, D. F., Orts, W. J., Imam, S. H. (2008). Electrospun Nanofibers of Poly(vinyl alcohol) Reinforced with Cellulose Nanofibrils. *J. Biobased Mater. Bio.*, **2**, 231-242.

MENEZES, A. J. M., SIQUEIRA, G., CURVELO, A. A. S., DUFRESNE, A. (2009). Extrusion and characterization of

functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer*, **50**, 4552-4563.

MESQUITA, J. P. Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte, Brasil, 2012.

MESQUITA, J. P., DONNICI, C. L., TEIXEIRA, I. F., PEREIRA, F. V. (2012). Bio-based nanocomposites obtained through covalent linkage between chitosan and cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.*, **90**, 210–217.

MESQUITA, J. P., DONNICI, C. L., PEREIRA, F. V. (2010). Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan. *Biomacromolecules*, **11**, 473–480.

MOON, R. J., MARTINI, A., NAIRN, J., SIMONSEN, J., YOUNGBLOOD, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3941-3994.

MORÁN, J. I., ALVAREZ, V. A., CYRAS, V. P., VÁZQUEZ, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, **15**, 149–159.

MOREIRA, F. K. V. Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Ufscar, São Carlos, Brasil, 2010.

MOURA, C. M., MOURA, J. M., SANTOS, J. P., KOSINSKI, R. C., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. (2012). Evaluation of Mechanical Properties and Water Vapor Permeability in Chitosan Biofilms Using Sorbitol and Glycerol. *Macromol. Symp.*, **319**, 240–245.

MUTJÉ, P., LOPEZ, A., VALLEJOS, M. E., LOPEZ, J. P., VILASECA, F. (2007). Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials.. *Compos. A. Appl. Sci. Manuf.*, **38**, 369–377.

- NASSERI, R., MOHAMMADI, N. (2014). Starch-based nanocomposites: A comparative performance study of cellulose whiskers and starch nanoparticles. *Carbohydr. Polym.*, In Press, Corrected Proof.
- NATANYA M. L., DAVID, P. (2008). Sustainable Films and Coatings from Hemicelluloses: A review. *Biomacromolecules*, **9**, 1493–1505.
- NAVARRO, F.. Cellulose Nanocrystals: Size Characterization and Controlled Deposition by Inkjet Printing. Dissertation (Doctor of Philosophy In Macromolecular Science and Engineering) – faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA, 2010.
- NISHIYAMAN, Y., KUGA, S., OKANO, T. (2000). Mechanism of mercerization revealed by X-ray diffraction. *J. Wood Sci.*, **46**, 452-457.
- OBERMEIERA, I. J., SIEBERA, V. F. M., SCHIEDERA, D. (2012). Solubilization of hemicellulose and lignin from wheat straw through microwave-assisted alkali treatment. *Ind. Crop. Prod.*, **39**, 198–203.
- OKSMAN, K., MATHEW, A. P., BONDESON, D., KVIEN, I. (2006). Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 2776-2784.
- OLIVARES, M. L., SIHUFÉ, G. A., CAPRA, M. L., RUBIOLO, A. C., ZORRILLA, S. E. (2012). Effect of protective atmospheres on physicochemical, microbiological and rheological characteristics of sliced Mozzarella cheese. *LWT - Food Science and Technology*, **47**, 465–470.
- O'SULLIVAN, A. C. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, **4**, 173-207.
- PAAKKO, M., ANKERFORS, M., KOSONEN, H., NYKÄNEN, A., AHOLA, S., ÖSTERBERG, M., et al. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, **8**, 1934–1941.

PARALIKAR, S. A., SIMONSEN, J., LOMBARDI, J. (2008). Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *J. Membrane Sci.*, **320**, 248-258.

PASQUINI, D. Polpação organossolve/dióxido de carbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar. Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, 2004.

PASQUINI, D., TEIXEIRA, E. M., CURVELO, A. A. S., BELGACEM, M. N., DUFRESNE, A. (2010). Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. *Ind. Crop. Prod.*, **32**, 486-490.

PEREDA, M., DUFRESNE, A., ARANGUREN, M. I., MARCOVICH, N. E. (2014). Polyelectrolyte films based on chitosan/olive oil and reinforced with cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.*, **101**, 1018-1026.

PEREDA, M., AMICA, G., RÁ CZ, I., MARCOVICH, N. E. (2011). Structure and properties of nanocomposite films based on sodium caseinate and nanocellulose fibers. *J. Food Eng.*, **103**, 76–83.

PING, L., HSIEH, Y. L. (2012). Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydr. Polym.*, **87**, 564–573.

PINOTTI, A., GARCÍA, M. A., MARTINO, M., ZARITZKY, N. (2007). Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose. *Food Hydrocolloids*, **21**, 66–72.

PINTO, J., CRUZ, D., PAIVA, A., PEREIRA, S., TAVARES, P., FERNANDES, L., VARUM, H. (2012). Characterization of corn cobs as possible raw building material. *Constr. Build. Mater.*, **34**, 28-33.

PODSIADLO, P., CHOI, S.-Y., SHIM, B., LEE, J., CUDDIHY, M., KOTOV, N. A. (2005). Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules*, **6**, p. 2914-2918.

RÅNBY, B. G. (1949). Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles. *Acta Chem. Scand.*, **3**, 649–650.

- Rånby, B. G. (1951) The colloidal properties of cellulose micelles, *Discussions of the Faraday Society*, **11**, 158-164.
- REDDY, J. P., RHIM, J. W. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from garlic skin. *Mater. Lett.*, **129**, 20–23.
- RENNECKAR, S., ZINK-SHARP, A., ESKER, A. R., JOHNSON, R. K., GLASSER, W. G. (2006). Novel methods for interfacial modification of cellulose-reinforced composites, *ACS Symp. Ser.*, **938**, 78–96.
- REVOL, J. F. (1982). On the cross-sectional shape of cellulose crystallites in *Valonia Ventricosa*. *Carbohydr. Polym.*, **2**, 123–134.
- RINAUDO, M. (2006). Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 603-632.
- RIVAS, B., DOMÍNGUEZ, J. M., DOMÍNGUEZ, H., PARAJÓ, J. C. (2002). Bioconversion of posthydrolysed autohydrolysis liquors: an alternative for xylitol production from corn cobs. *Enzyme Microb. Tech.*, **31**, 431–438.
- RIVERO, S., GARCÍA, M. A., PINOTTI, A. (2010). Crosslinking capacity of tannic acid in plasticized chitosan films. *Carbohydr. Polym.*, **82**, 270–276.
- ROSILO, H., KONTTURI, E., SEITSONEN, J., KOLEHMAINEN, E., IKKALA, O. (2013). Transition to Reinforced State by Percolating Domains of Intercalated Brush-Modified Cellulose Nanocrystals and Poly(butadiene) in Cross-Linked Composites Based on Thiol-ene Click Chemistry. *Biomacromolecules*, **14**, 1547-1554.
- ROBERTSON, G. L. Food Packaging: Principles and Practice. Marcel Dekker, New York (1993).
- ROJAS, O. J., MONTERO, G. A., HABIBI, Y. (2009). Electrospun nanocomposites from polystyrene loaded with cellulose nanowhiskers. *J. Appl. Polym. Sc.*, **113**, 927–935.

ROMAN, M., WINTER, T. (2004). Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, **5**, 1671-1677.

ROY, S., GENNADIOS, A., WELLER, C. L., TESTIN, R. F. (2000). Water vapor transport parameters of a cast wheat gluten film. *Ind. Crop. Prod.*, **22**, 43-50.

ROWLAND, S. P., ROBERTS, E. J. (1972). The nature of accessible surfaces in the microstructure of cotton cellulose. *J. Polym. Sci.*, **10**, 2447-2461.

SABET, S. S. Shear Rheology of Cellulose Nanocrystals (CNC) Aqueous Suspensions. Tese (Doutorado em Química e Engenharia Bioquímica) – University of British Columbia, Vancouver, Canada, 2013.

SAIN, M., PANTHAPULAKKAL, S. (2006). Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. *Ind. Crop. Prod.*, **23**, 1-8.

SALAJKOVÁ, M., BERGLUND, L. A., ZHOU, Q. (2012). Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts. *J. Mater. Chem.*, **22**, 19798-19805.

SAMIR, M. A. S. A., ALLOIN, F., DUFRESNE, A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, **6**, 612-626.

SARALEGI, A., GONZALEZ, M. L., VALEA, A., ECEIZA, A., CORCUERA, M. A. (2014). The role of cellulose nanocrystals in the improvement of the shape-memory properties of castor oil-based segmented thermoplastic polyurethanes. *Compos. Sci Technol.*, **92**, 27-33.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., OLIVEIRA, L. M., PADULA, M., COLTRO, L., ALVES, R. M. V., GARCIA, E. E. (2002). Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. *Cetea/Ital*, 267.

SARMENTO, A. L. S. C. (1999). Elaboração e caracterização de biofilmes a partir de gelatin reticulada. Dissertação de Mestrado,

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas.

SATYANARAYANA, K. G., GUILMARAES, J. L., WYPYCH, F. (2007) Studies on lignocellulosic fibers of Brasil. *Composites*, **38**, 1694–1709.

SAXENA, A. Nanocomposites based on nanocellulose whiskers. Thesis (PhD in Chemistry and Biochemistry) – School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology, Georgia, USA, 2013.

SAXENA, A., ELDER, T. J., KENVIN, J., RAGAUSKAS, A. J., ARTHUR, J. (2011). Moisture barrier properties of xylan composite films. *Carbohydr. Polym.*, **84**, 1371–1377.

SEGAL, L., CREELY, L., MARTIN, A. E., CONRAD, C. M. (1959). An empirical method for estimating the degree of Crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer. *Text. Res. J.*, **29**, 786-794.

SHELTAMI, R. M., ABDULLAH, I., AHMAD, I., DUFRESNE, A., KARGARZADEH, H. (2012). Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydr. Polym.*, **88**, 772–779.

SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F. (2009). Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química nova*, **32**, 661-671.

SIQUEIRA, G., TAPIN-LINGUA, S., BRAS, J., DA SILVA PEREZ, D., DUFRESNE, A. (2010a). Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose*, **17**, 1147–1158.

SIQUEIRA, G., BRAS, J., DUFRESNE, A. (2010b). *Luffa cylindrica* as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose and cellulose nanocrystals. *Bioresources*, **5**, 727–740.

SIQUEIRA, G., BRAS, J., DUFRESNE, A. (2009). Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules*, **10**, 425.

SJOSTRÖM, E. Wood chemistry fundamentals and applications; Academic Press: New York, 1993.

SOUZA, L. M. M., BORSALI, R. (2004). Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromol. Rapid Comm.*, **25**, 771-787.

SOUZA, V. C., MONTE, M. L., PINTO, L. A. A. (2013). Effect of carp (*Cyprinus carpio*) oil incorporation on water vapour permeability, mechanical properties and transparency of chitosan films. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **48**, 1309–1317.

SOUZA, V. C., MONTE, M. L., PINTO, L. A. A. (2011). *Int. J. Food Sci. Technol.*, **46**, 1856–1862.

SUN, X. F., XU, F., SUN, R. C., FOWLER, P., BAIRD, M. S. (2005). Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydr. Res.*, **340**, 97–106.

TAPPI, Preparation of Wood for chemical analysis, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (T 204 cm-97), ed. Tappi Press, Atlanta (1997).

TAPPI, Test methods, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (T 249 cm-85), Atlanta (1999).

TASHIRO, K., KOBAYASHI, M. (1991). Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: Role of hydrogen bonds. *Polymer*, **32**, 1516–1526.

THOMPSON, M. (Ed.) CHNS Elemental Analysers. AMC Technical Briefs The Royal Society of Chemistry, p, AMC Technical Briefs ed. 2008.

UMMARTYOTIN, S., MANUSPIYA, H. (2015). A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **41**, 402–412.

VAN DER MERWE, S. M., VERHOEF, J. C., VERHEJJDEN, J. H. M., KOTZE, A. F., JUNGINGER, H. E. (2004). Trimethylated chitosan as

polymeric absorption enhancer for improved peroral delivery of peptide drugs. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **58**, 225-235.

VASNEV, V. A., TARASOV, A. I., MARKOVA, G. D., VINOGRADOVA, S. V., GARKUSHA, O. G. (2006). Synthesis and properties of acylated chitin and chitosan derivatives. *Carbohydr. Polym.*, **64**, 184-189.

VICENTINI, N. M. (2003). Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. Tese de Doutorado, Universidade do Estado de São Paulo, Faculdade de Ciências Agrônomicas.

VISAKH, P. M., THOMAS, S., OKSMAN, K., MATHEW, A. P. (2012). Cellulose nanofibres and cellulose nanowhiskers based natural rubber composites: Diffusion, sorption, and permeation of aromatic organic solvents. *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 1614-1623.

XIANG, C., JOO, Y. L., FREY, M. W. (2009). Nanocomposite Fibers Electrospun from Poly(lactic acid)/Cellulose Nanocrystals. *J. Biobased Mater. Bio.*, **3**, 147-155.

YANG, X., BAKAIC, E., HOARE, T., CRANSTON, E. D., (2013). Injectable Polysaccharide Hydrogels Reinforced with Cellulose Nanocrystals: Morphology, Rheology, Degradation, and Cytotoxicity. *Biomacromolecules*, **14**, 4447-4455.

YANG, B. Y., DING, Q., MONTGOMERY, R. (2009). Preparation and physical properties of chitin fatty acids esters. *Carbohydr. Res.*, **344**, 336-342.

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D. H., ZHENG, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, **86**, 1781-1788.

YASMINE, S., ZAINUDDIN, Z., AHMAD, I., KARGARZADEH, H., ABDULLAH, I., DUFRESNE, A. (2013). Potential of using multiscale kenaf fibers as reinforcing filler in cassava starch-kenaf biocomposites. *Carbohydr. Polym.*, **92**, 2299-2305.

- YONG, H. Y., QIN, Z. Y. (2014). Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Carbohydr. Polym.*, **101**, 471-478.
- WANICHAPICHART, P., SUNGKUM, R., TAWEEPRED, W., NISOA, M. (2009). Characteristics of Chitosan Membranes Modified by Argon Plasmas. *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 2531-2535.
- WONG, S., SHANKS, R. Biocomposites of natural fibres and poly(3-hydroxybutyrate) and copolymers: Improved mechanical properties through compatibilization at the interface. In Yu, L. (eds), *Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources*. John Wiley & Sons, New Jersey (2009), pp. 303–347.
- ZAWADZKI J., KACZMAREK H. (2010). Thermal treatment of chitosan in various conditions. *Carbohydr. Polym.*, **80**, 394–400.
- ZHANG, N. C., YU, A. X., LIANG, A. H., ZHANG, R. B., XUE, F., DING, E. Y. (2013). Preparation of SiC whisker and application in reinforce of polystyrene resin composite materials. *J. Appl. Polym. Sc.*, **130**, 579-586.
- ZIANI, K., OSES, J., COMA, V., MATE, J. (2008). Effect of the presence of glycerol and tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation. *LWT - Food Sci. Technol.*, **41**, 2159-2165.
- ZIGLIO, R. B., BEZERRA, J. R. M. V., BRANCO, I. G., BASTOS, R., RIGO, M. (2007). Elaboração de pães com adição de farinha de sabugo de milho. *Revista de Ciências Exatas e Naturais*, **9**, 115–128.

ANEXO

Neste capítulo são apresentados alguns dos artigos publicados durante o desenvolvimento desta pesquisa.

VANDERLEI C. SOUZA, MARA G. N. QUADRI. *Preparation and Properties of Cellulose Nanocrystals Derived from Corn Cobs: Application as a Reinforcing Material for "Green Nanocomposite" Films*. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, 8, 495-505 (2014).

SOUZA, V. C., QUADRI, M. G. N.. *Organic-inorganic hybrid membranes in separation processes: a 10-year review*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 30, 683-700 (2013).

BERTOLI, F., SOUZA, V. C., QUADRI, M. G. N.. *Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Cassava Stem (*Monihot esculenta Crantz*) and Cotton Fibers (*Gossypium Hirsutum L.*)*. **XIII Latin American Symposium on Polymers**, 2012, Colômbia. Proceedings of the XIII Latin American Symposium on Polymers.

LAZZARI, F., SOUZA, V. C., QUADRI, M. G. N.. *Preparação de papel a partir de folhas de bananeira (*Musa cavendish ssp.*)*. **XIII Latin American Symposium on Polymers**, 2012, Colômbia. Proceedings of the XIII Latin American Symposium on Polymers.

SOUZA, V. C., QUADRI, M. G. N.. *Extraction of nanocrystalline cellulose from corn cobs, an agro-industrial waste*. **12º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPOL**, 2013, Brasil, Florianópolis/SC. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPOL, 2013.

SOUZA, V. C., LAZZARI, F., QUADRI, M. G. N.. *Preparação de papel a partir de diferentes resíduos agro-industriais..* **12º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPOL**, 2013, Brasil, Florianópolis/SC. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPOL, 2013.

SOUZA, V. C., QUADRI, M. G. N.. *Influência da fonte celulósica e da energia sonora nas características geométricas de nanocristais de celulose*. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ**, 2014.. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, 2014.

SOUZA, V. C., BERTOLI, F., QUADRI, M. G. N.. *Obtenção de nanopartículas de celulose a partir de resíduos vegetais*. **22º Seminário de Iniciação Científica - SIC / Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – SC**, 2012.

SOUZA, V. C., LAZZARI, F., QUADRI, M. G. N.. *Resíduos Agroindustriais e obtenção de filmes celulósicos*. **22º Seminário de Iniciação Científica - SIC** / Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – SC, 2012.