



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Tese de Doutorado

“Desenvolvimento de Bionanocompósitos Utilizando Nanofibras Celulósicas de Bambu como Agente de Reforço em Matriz de Amido e Álcool Polivinílico”



Autor: Prof. Mario Guimarães Junior, Msc.

Orientador: Prof. Vagner Roberto Botaro, Dsc.

Co-orientadora: Prof^a. Kátia Monteiro Novack, Dsc.

Co-orientador: Prof. Dr. Gustavo H. D. Tonoli, Dsc.



Outubro de 2015



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Mario Guimarães Junior

“Desenvolvimento de Bionanocompósitos Utilizando Nanofibras Celulósicas de Bambu como Agente de reforço em Matriz de Amido e Álcool Polivinílico”

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: PROCESSO DE FABRICAÇÃO
Orientador: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro – UFSCar-SP
Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Kátia Monteiro Novack – UFOP-MG
Co-orientador: Prof. Dr. Gustavo H. D. Tonoli – UFLA-MG

Ouro Preto, 23 de outubro de 2015

FICHA CARTOGRÁFICA

G963d Guimarães Junior, Mario.
Desenvolvimento de bionanocompósitos utilizando nanofibras celulósicas de bambu como agente de reforço em matriz de amido e álcool polivinílico [manuscrito] / Mario Guimarães Junior. - 2015.
234f. il.: color, graf.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro.
Coorientadora: Profa. Dra. Kátia Monteiro Novack.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.
Área de Concentração: Processos de Fabricação.

1. Soluções poliméricas. 2. Nanotecnologia. 3. Bambu na produção de celulose. I. Botaro, Vagner Roberto. II. Novack, Kátia Monteiro. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 620.3:633.584.5

Catálogo: www.sisbin.ufop.br

FICHA APROVAÇÃO BANCA



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP - CETEC - UEMG
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



“Desenvolvimento de Bionanocompósitos Utilizando Nanofibras Celulósicas de Bambu como Agente de Reforço em Matriz de Amido e Álcool Polivinílico”

Autor: Mário Guimarães Júnior

Tese defendida e aprovada, em 23 de outubro de 2015, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Wagner Roberto Botaro (Doutor) - Orientador
Universidade Federal de São Carlos/REDEMAT

Prof. Viviane Martins Rebelo dos Santos (Doutora)
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Alfredo Napoli (Doutor)
Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento /
BioWood- Unidade de Pesquisa de Biomassa, Energia de Madeira e Bio-Produtos-Montpellier França.

Prof. Lourival Maranhão Mendes (Doutor)
Universidade Federal de Lavras

Prof. Kátia Muniz Novack (Doutora) - Co-orientadora
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Gustavo Henrique Denzin Tonoli (Doutor) - Co-Orientador
Universidade Federal de Lavras

REDEMAT / Escola de Minas / Universidade Federal de Ouro Preto
Praça Tiradentes, 20 - Centro - CEP 35.400-000 - Ouro Preto - MG
Tel./Fax: 31 3559-1596 - Home page: www.redemat.ufop.br - E-mail: redemat@redemat.em.ufop.br

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa e às minhas filhas, dádivas preciosas com quem fui presenteado, e também aos meus pais, que de uma forma carinhosa e incentivadora, sempre estiveram presentes.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, o cientista maior e grande criador que provê todas as coisas e em quem estão escondidos todos os tesouros da sabedoria e da ciência;

Aos orientadores, prof. Dr. Vagner Roberto Botaro, profa. Dra. Kátia Monteiro Novack e prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli, pela prontidão, confiança e assistência necessária durante a pesquisa;

À coordenação da REDEMAT, prof. Dr. Carlos Antônio Silva e prof. Dr. Paulo Santos Assis, e à secretaria, na pessoa da Sra. Ana Maria S. Alves e Silva, pela solicitude, cordialidade, prontidão e objetividade indispensáveis;

Às Empresa e Universidades citadas pela realização dos mais variados tipos de ensaios, bem como fornecimento das matérias primas: CEFET-MG, UFSJ-MG, UFOP-MG, UNISINOS-RS, UPF-RS, UFLA-MG, UFU-MG, UNESP-SP, UFSCar-SP, UCS-RS, UFG, ULTRAFINE-SP e EMBRAPA-SP, CARGIL S/A, ITAL/CETEA, CORN PRODUCTS BRASIL, CANDON e CEPASA S/A;

Aos amigos e amigas com quem tive a oportunidade de conviver, sempre dispostos a ajudar em todos os tipos de situações. Obrigado a todos por fazerem parte desta etapa da minha vida. Ney Robson, Alessandra (Amazonas), Janyelle, Thiago Protásio, Allan, Édson, Rafael, Danilo, Alessandra (Lavras), Lina, Claudinéia, Selma, Máira, Isabel, Wilson (melão), Amanda, Tatiane, Ricardo, Jaimy (Colômbia), Mohamad (Irã), Mario Vanoli, Bárbara, Thamyres, Thaís, Joabel (Piauí), Antônio Claret, Lucinéia, Kéllen, Ana Carolina.

Aos professores da UFLA-MG Lourival Marin Mendes, Paulo Fernando Trugilho, José Reinaldo, José Tarcísio, Fábio Akira (Depto. Ciências Florestais); Fabiana Queiróz, Joelma Pereira, Soraia Vilela (Depto. Ciência dos Alimentos); João José e José Maria Lima (Depto. Ciência dos Solos e Zuy Magriotis (Depto. Química) e Alfredo Napoli (CIRAD-França); pela prestatividade e pelo carinho com que sempre nos recebeu em seus gabinetes e também pelo apoio nas realizações de alguns ensaios;

Ao meu estimado amigo prof. Dr. Natal Pires (Araxá), pelas sugestões e ensinamento de química; à profa. Dra. Adriana Akemi (Depto. Química) do CEFET-MG pela presteza, carinho e realização dos ensaios de FTIR; ao querido amigo prof. Dr. Augusto Bezerra (CEFET-MG) pela ajuda na realização de alguns ensaios e pelos preciosos momentos de convivência no campus Araxá;

Àqueles que mesmo anonimamente buscaram ajudar;

AOS FAMILIARES E AMIGOS pelo apoio e compreensão em nossa ausência.

EPÍGRAFE

*“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que
você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo”.*

Martin Luther King

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	V
AGRADECIMENTOS.....	VI
EPÍGRAFE.....	VII
SUMÁRIO	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABELAS	XIX
RESUMO	XX
ABSTRACT	XXII
APRESENTAÇÃO	XXIV
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Contribuição do trabalho	5
1.2. Originalidade do trabalho	5
CAPÍTULO 2	7
2. OBJETIVOS.....	7
2.1. Objetivo geral.....	7
2.2. Objetivos específicos.....	7
CAPÍTULO 3	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1. Embalagens plásticas	8
3.2. Plástico no setor agrícola	9
3.3. Plásticos e Polímeros	9
3.4. Polímeros biodegradáveis.....	11
3.5. Amido de mandioca.....	15
3.5.1. Composição e estrutura.....	16
3.5.2. Gelatinização e retrogradação.....	18
3.6. Amido termoplástico (TPS).....	19
3.7. Amidos modificados.....	21
3.8. Álcool Polivinílico (PVA).....	22

3.8.1.	Aspectos gerais e características	22
3.8.2.	Aplicações	24
3.9.	Filmes e biofilmes.....	24
3.9.1.	Aspectos gerais e características	24
3.9.2.	Aplicações.....	25
3.10.	Blendas	26
3.10.1.	Aspectos gerais e características	26
3.10.2.	Estado de mistura de blendas poliméricas	26
3.10.3.	Blendas polissacarídeos/PVA	27
3.11.	Bambu.....	29
3.12.	Ultraestrutura da parede celular – celulose.....	30
3.13.	Nanociência e nanotecnologia	32
3.13.1.	Conceitos gerais	32
3.13.2.	Nanofibras e nanocristais de celulose	34
3.13.3.	Potencial de reforço e fontes para extração	35
3.13.3.1.	Aplicação	35
3.13.3.2.	Pré-tratamentos	36
3.13.3.3.	Processos de obtenção.....	36
3.13.4.	Potenciais riscos da nanotecnologia.....	36
3.14.	Compósitos e nanocompósitos	38
3.15.	Bionanocompósitos.....	39
CAPÍTULO 4		42
4.	PARTE EXPERIMENTAL.....	42
4.1.	Obtenção e preparação das matérias-primas.....	42
4.2.	Metodologia de branqueamento da polpa refinada de bambu	43
4.3.	Composição química das polpas de <i>Bambusa Vulgaris</i> Schrad antes e após pré-tratamentos.....	45
4.4.	Obtenção e caracterização de nanofibras celulósicas de polpa refinada/branqueada de bambu.....	45
4.5.	Preparação, obtenção e seleção de biofilmes de polissacarídeos e álcool polivinílico.	48
4.6.	Preparação, obtenção e seleção de blenda para formação da matriz	49
4.7.	Preparação e obtenção de bionanocompósitos.	50
4.8.	Planejamento das análises.....	51
4.9.	Descrição das análises	53
4.9.1.	Análise química.	53
4.9.2.	Difração de raios-x.....	54
4.9.3.	Microscopia ótica (MO).....	55
4.9.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	56
4.9.5.	Análise de infravermelho com transformada de fourier (FTIR).	57
4.9.6.	Microscopia de força atômica (MFA).....	58
4.9.7.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).	59
4.9.8.	Análises térmicas por termogravimetria (TGA/DTG).	59
4.9.9.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).	59
4.9.10.	Inspeção visual das suspensões de nanofibras	60

4.9.11.	Transmitância ótica (TO).....	60
4.9.12.	Propriedades mecânicas.....	61
4.9.13.	Absorção de água (AA) dos biofilmes de polissacarídeos.....	62
4.9.14.	Solubilidade em água (SOL).....	63
4.9.15.	Permeabilidade ao vapor de água (PER).....	63
4.9.16.	Granulometria a laser dos grânulos de polissacarídeos.....	65
4.9.17.	Teores de amilose e amilopectina dos polissacarídeos.....	65
4.9.18.	Propriedades viscoamilográficas dos polissacarídeos.....	66
4.9.19.	Viscosidade intrínseca das suspensões de nanofibras.....	67
4.9.20.	Avaliação subjetiva dos biofilmes de polissacarídeos (análises preliminares).....	67
4.9.21.	Análise Estatística.....	67
CAPÍTULO 5.....		68
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
5.1.	Metodologia de branqueamento da polpa refinada de bambu.....	68
5.2.	Caracterização das polpas de <i>Bambusa Vulgaris</i> Schrad.....	72
5.3.	Produção e caracterização de nanofibras celulósicas de polpa refinada/branqueada de bambu.....	81
5.4.	Caracterização dos grânulos de polissacarídeos.....	91
5.5.	Caracterização dos biofilmes de polissacarídeos e álcool polivinílico.....	102
5.6.	Caracterização das blendas obtidas de polissacarídeos e álcool polivinílico.....	116
5.7.	Caracterização dos bionanocompósitos.....	137
CAPÍTULO 6.....		157
6.	CONCLUSÕES.....	157
CAPÍTULO 7.....		160
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	160
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		162
PUBLICAÇÕES DO AUTOR NO PERÍODO.....		205
	Revistas indexadas.....	205
	Capítulo de Livros.....	206
	Entrevistas e mesa redonda.....	206
	Congressos.....	206

LISTA DE FIGURAS

Fig.1.1: Distribuição percentual mundial da produção de polímeros sintéticos. PEMRG/Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH, 2013.	1
Fig.1.2: Capacidade mundial de produção de bioplásticos.	3
Fig.1.3: Quantidade de citações de nano insumo em patentes.	4
Fig.3.1: Esquema da fase inicial do processo de degradação. Geração de radicais livres causados pelo rompimento das ligações covalentes. Innocentini-Mei & Mariani (2005).	12
Fig.3.2: Fluxograma esquemático dos principais polímeros biodegradáveis Adaptado de Corradini (2004)	14
Fig.3.3: (a) Representação da estrutura helicoidal da amilose (Voet <i>et al.</i> 2000) e (b) representação genérica da molécula de amilose (Bello-Pérez <i>et al.</i> 2006).	16
Fig.3.4: (a) Estrutura da amilopectina (Wurzburg, 1989) e (b) representação genérica da molécula de amilopectina (Bello-Pérez <i>et al.</i> 2006).	17
Fig.3.5: Difractogramas de raios-x de diferentes tipos de cristalinidade para os amidos/féculas granulares (Jayakody, 2001).	17
Fig.3.6: Representação das fases de transição do amido/fécula durante o processo de gelatinização e retrogradação. (a-d) gelatinização; (d-f) retrogradação (adaptado de Liu <i>et al.</i> 2009 e Lai & Kokini, 1991)	19
Fig.3.7: Obtenção do amido termoplástico. (a) Micrografia de grânulos de amido de mandioca; (b) micrografia da superfície de filme de amido de mandioca após processo termomecânico com adição de plastificante; (c) pó de amido de mandioca e (d) filme produzido de amido de mandioca após processo de gelatinização e secagem em sala com 20°C e 60% umidade relativa.	20
Fig.3.8: Representação esquemática da reação de acetilação do amido (adaptado de Lepeniotis & Feuer, 1997).	22
Fig.3.9: Rota sintética para síntese de um PVA através da hidrólise alcalina do poli (acetato de vinila). (Oliveira, 2010)	23
Fig.3.10: Morfologia de uma blenda constituída por dois polímeros (A e B), (a) miscíveis; (b) imiscíveis e (c) parcialmente miscíveis (Grande, 2010 e Hage & Pessan, 2001).	27
Fig.3.11: Mecanismo de interação proposto entre as moléculas de amido modificado (grupo acetil incorporado) e o PVA. A macromolécula de amido está representada por ambas as moléculas que compõe o mesmo: amilopectina e amilose.	28

Fig.3.12: Disposição e forma de ocorrência da celulose na parede celular do bambu. (a) *Bambusa vulgaris* Schrad (www.ecomaniablog.blogspot.com.br/2009/11/es-el-bambu-sostenible.htm); (b) colmo da parte central da haste de bambu (Guimarães Junior, et al. 2010); (c) variação dos feixes de fibras da parede do colmo (Liese, 2002); (d) feixes vasculares da seção interior (Zaragoza-Hernandez *et al.* 2014) – 500µm ; (e) modelo com paredes espessas da parede celular do bambu (Liese, 2002); (f) microestrutura polilamelar da parede celular da fibra de bambu vista em MET – escala de 1µm (Gritsh & Murphy, 2005); (g) estrutura fibrilar – macrofibrila (Moon *et al.* 2011); (h) estrutura microfibrilar (Moon *et al.* 2011); (i) microfibrila de celulose com partes cristalinas e amorfas (Moon *et al.* 2011); (j) cadeia de celulose (Moon *et al.* 2011); (k) cadeias (duas) de celulose com ligações inter e intramoleculares (Sena, 2011). Figura (d): a- metaxilema, b- tecido que compõe as fibras ou “esclerênquima”, c- floema, d- protoxilema, h- parênquima. Figura (e): ML – lamela média, P – parede primária, So – lamela de transição, S1 a S8 – camadas da parede secundária, t e l – orientação transversal e longitudinal. Figura f: CML – lamela média, S1 a S6 – camadas da parede secundária. 32

Fig.3.13: Dimensões representativas de algumas espécies típicas em suas várias escalas. O diâmetro do DNA é dez mil vezes menor do que o diâmetro de um fio de cabelo, mais é a mais comprida de todas as moléculas, chegando a ter um comprimento médio de 5 cm quando completamente desenrolada (adaptado de Brito & castro, 2012). 34

Fig.3.14: Micrografias de (a) nanofibras de polpa branqueada e refinada de bambu realizada através de MET – *Bambusa vulgaris* Schrad; (b) nanofibras de polpa branqueada e refinada de bambu através de MFA – *Bambusa vulgaris* Schrad (área varredura de 25 µm², modo amplitude) e (c) nanocristais ou nanowhiskers de polpa branqueada de bambu através de MET - *Phyllostachys heterocycla* (hidrólise enzimática utilizando celulase por 3h a 60°C) (Ma *et al.* 2014). 35

Fig.3 15: Exemplos de aplicações práticas de nanocompósitos de base poliméricas (adaptado de Sanchez *et al.* 2011 e Pinto, 2012). 38

Fig.3.16: Números de publicações anuais dos trabalhos versando sobre (a) nanocompósitos a base de biopolímeros e (b) nanocompósitos poliméricos. (Adaptado de Pinto, 2012). 39

Fig.3.17: Mecanismo de interação proposto entre as moléculas de amido de mandioca modificado (grupo acetil incorporado), PVA e nanofibras celulósicas de bambu.....40

Fig.4.1: Metodologias utilizadas para a obtenção da polpa branqueada de bambu.....45

Fig.4.2: Fluxograma do processamento mecânico para obtenção de nanofibras a partir de polpa de bambu branqueada/refinada para análises e produção de bionanocompósitos.....	47
Fig.4.3: Vista frontal do desfibrilador mecânico (a) e aproximada (b); com destaque para a região onde os discos de carbetto de silício se encaixam (c); disco inferior (d); disco superior (e) e detalhes do sonificador utilizado para realização da cavitação nas amostras (f).	47
Fig.4.4: Diagrama ilustrativo das etapas utilizadas na obtenção dos biofilmes de polissacarídeo e PVA	49
Fig.4.5: Diagrama ilustrativo das etapas utilizadas na obtenção das blendas a partir das soluções de polissacarídeo e álcool polivinílico.....	50
Fig.4.6: Diagrama ilustrativo das etapas utilizadas na obtenção dos bionanocompósitos.	51
Fig.4.7: Distribuição das análises para as amostras de diferentes etapas do trabalho.....	52
Fig.4.8: Esquema para amostragem das soluções individuais de polissacarídeos e PVA, bem como de suas blendas e das suspensões de bionanocompósitos. (a) corpo de prova para ensaio de permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água; (b) absorção de água; (c) propriedades mecânicas; (d) DRX, FTIR e MEV; (e) transmitância ótica; (f) TG/TGA.	53
Fig.4.9: Difratoograma de raios-x utilizados nas amostras de (a) fibra e polpas pelo método de Segal et al. (1959) e (b) biofilmes, blendas e bionanocompósitos pelo método de Nara & Komiya (1983).....	55
Fig.4.10: Preparação da célula de permeabilidade a vapor de água. a) Abertura na tampa para difusão de moléculas de água na amostra; b) parte plana onde o ressalto da tampa se apoia para não haver interferências entre as pressões criadas; c) ressalto para pressionar a amostra na parte plana do vidro e d) elementos da célula.....	64
Fig.4.11: Curva viscoamilográfica obtida do RVA com identificação dos parâmetros avaliados.....	66
Fig.5.1: Composição química da fibra “in natura” e das polpas celulósicas de bambu (<i>Bambusa vulgaris</i> Schrad) antes dos tratamentos de polpação, refino, alcalino e branqueamento e após cada estágio de pré-tratamento.....	72
Fig.5.2: Espectro da fibra “in natura” e das polpas tratadas quimicamente: (a) na faixa de 1800 a 400 cm^{-1} com três tratamentos; (b) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com três tratamentos; (c) na faixa de 1700 a 1120 cm^{-1} com um tratamento e (d) na faixa de 1140 a 370 cm^{-1} com um tratamento.	74
Fig.5.3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV da (a) serragem nativa do colmo do bambu; (b) polpa obtida através do processo de polpação industrial soda	

antraquinona (PSR); (c) polpa refinada através de moinho de disco (PRST); (d) polpa refinada e tratada com NaOH 2x (PRM2); (e) polpa refinada tratada com NaOH 2x e branqueada com H ₂ O ₂ 1x (PRM2B); (f) polpa refinada tratada com NaOH 2x e branqueada com H ₂ O ₂ 2x (PRM2B2).....	77
Fig.5.4: Imagens de microscopia ótica – MO obtidas da (a) fibra “in natura” (FNA); (b) polpa obtida através do processo de polpação industrial soda antraquinona (PSR); (c) polpa refinada através de moinho de disco (PRST); (d) polpa refinada tratada com NaOH 2x e branqueada com H ₂ O ₂ 2x (PRM2B2).....	78
Fig.5.5: Difrátogramas de raios-x obtidos das amostras de bambu contendo (a) FNAT: fibra “in natura”, PRM2: polpa refinada submetida ao tratamento alcalino 2x, PRM2B1: polpa refinada submetida ao tratamento alcalino 2x e branqueada 1x e PRM2B2: polpa refinada submetida ao tratamento alcalino 2x e branqueada 2x e (b) comparação da cristalinidade entre as amostras PRM2B2 e FNAT..	79
Fig.5.6: Curvas TGA (a) e DTG (b) das amostras de <i>Bambusa Vulgaris</i> Schrad em atmosfera de nitrogênio.....	80
Fig.5.7: Quatro mecanismos envolvidos na produção de nanofibras de celulose pelo método mecânico de cisalhamento e refino. (a) Fibrilação interna, “afrouxamento”; (b) fibrilação externa da superfície da fibra, (c) geração de finos e (d) quebra das fibras.....	83
Fig.5.8: Sedimentação em função do tempo de suspensões aquosas formadas por nanofibras branqueadas de celulose de bambu refinadas, pré-tratadas quimicamente após várias passagens em desfibrilador mecânico, com concentração de 0,25% (m/m). (a) 0 horas, (b) 48 horas e (d) 72 horas..	83
Fig.5.9: Aspecto visual das polpas utilizadas: (a) polpa sem refino sem branqueamento (PSR); (b) polpa refinada sem branqueamento (PRST); (c) polpa refinada branqueada (PRM2B2); e (d) gel espesso formado durante 30 passagens das suspensões de nanofibras branqueadas pelo desfibrilador (1,0% m/v).....	84
Fig.5.10: Imagens de microscopia ótica – MO obtidas da (a) fibra “in natura” (FNA); (b) polpa refinada tratada com NaOH 2x e branqueada com H ₂ O ₂ 2x (PRM2B2); (c) aglomerados de nanofibras gerados da polpa refinada tratada com NaOH 2x e branqueada com H ₂ O ₂ 2x (PRM2B); (d); (e); (f) e (g) nanofibras obtidas de polpas refinadas e branqueadas após 5, 15, 20 e 30 passagens pelo desfibrilador, respectivamente.....	86
Fig.5.11: Imagens em topografia de MFA obtidas de nanofibras de polpas refinadas e branqueadas de bambu após a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 25 e f) 30 passagens pelo desfibrilador mecânico..	87

Fig.5.12: Distribuição das dimensões de diâmetro para nanofibras obtidas de polpas refinadas e branqueadas de bambu após a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 25 e f) 30 passagens pelo desfibrilador mecânico, obtidas através das imagens de MFA.	88
Fig.5.13: Imagens de MET obtidas de nanofibras de polpas refinadas e branqueadas de bambu após a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 25 e f) 30 passagens pelo desfibrilador mecânico.....	89
Fig.5.14: Espectro de transmitância visível das suspensões de nanofibras de celulose sem centrifugação..	90
Fig.5.15: Espectro de infravermelho dos polissacarídeos nativos e modificados quimicamente: (a) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e (b) na região espectral de 2000 a 400 cm^{-1} . 92	92
Fig.5.16: Micrografia eletrônica de varredura dos grânulos de amido de (a e b) mandioca modificada; (c e d) milho nativo, (e, f e g) arroz modificado. As figuras do lado esquerdo estão em magnitude de 1000x e as do lado direito em magnitude de 2000x. A micrografia com 50 μm apresenta magnitude de 1000x.	96
Fig.5.17: Difrátogramas de raios-x obtidos das amostras de polissacarídeos nativo e modificados: (a) AAM: Amido de arroz modificado; (b) AMN: amido de milho nativo e (c) FMM: Fécula de mandioca modificada e (d) três amostras em conjunto após aplicação da deconvolução com ajuste lorentziano (10 a 40°).	98
Fig.5.18: Curvas TGA (a) e DTG (b) das amostras de polissacarídeos em atmosfera de nitrogênio.....	101
Fig.5.19: Imagens obtidas dos biofilmes produzidos para formação da matriz do bionanocompósitos. Biofilmes não selecionados	103
Fig.5.20: Imagens obtidas dos biofilmes produzidos para formação da matriz dos bionanocompósitos. Biofilmes selecionados.....	105
Fig.5.21: Propriedades mecânicas de resistência a tração e alongamento na ruptura dos biofilmes de amido de arroz modificado (AAM), amido de mandioca modificado (FMM) e amido de milho nativo (AMN).	108
Fig.5.22: Difrátogramas de raios-x obtidos dos biofilmes de polissacarídeos. AAM: Amido de arroz modificado; AMN: amido de milho nativo e FMM: amido de mandioca modificado. Ângulo 2θ de 3 a 50°. (a) Difrátogramas originais obtido sem modificações e (b) difratogramas suavizados usando método Savitzky-Golay (polynome = 2 e points = 25) e analisados através do software Origin pro 9.0.	110
Fig.5.23: Curvas TGA (a) e DTG (b) dos biofilmes em atmosfera de nitrogênio. O segundo estágio de perda de massa, aumentado na parte superior direita do gráfico de TGA (a), apresenta os valores de temperatura inicial de degradação para cada biofilme, enquanto o	

mesmo aumento no gráfico de DTG (b), apresenta os valores de temperatura máxima de degradação	111
Fig.5.24: Micrografia eletrônica de varredura dos biofilmes de polissacarídeos. Amido de arroz modificado (a, b e c); amido de mandioca modificado (d, e e f) e amido de milho natural (g, h e i). As magnitudes das figuras com barras de escala de 100, 20 e 10 μm , correspondem as magnificações de 300x, 1000x e 2000x, respectivamente.	113
Fig.5.25: Absorção de vapor de água em umidade relativa controlada de 65%, utilizando sais de NaNO_2 (Nitrito de sódio).....	114
Fig.5.26: Espectro de FTIR dos biofilmes de FMM e PVA e das blendas de FMM/PVA: (a e c) biofilmes e blendas com elevações nas proporções de FMM (50, 60 e 80%) na faixa de 1181 cm^{-1} a 302 cm^{-1} e 4079 cm^{-1} a 1193 cm^{-1} , respectivamente; (b e d) com elevações nas proporções de PVA (50, 60 e 80%) na faixa de 1184 cm^{-1} a 386 cm^{-1} e 4079 cm^{-1} a 1193 cm^{-1} , respectivamente e (e) biofilmes e blendas 80P/20A e 80A/20P na faixa de 1821 cm^{-1} a 733 cm^{-1}	117
Fig.5.27: Micrografias (MEV) da superfície dos biofilmes de FMM e PVA e das blendas FMM/PVA com ampliação de 500x (escala de $20\mu\text{m}$) e 2000x. (a,b) biofilmes de PVA; (c,d) biofilmes de FMM; (e,f) 80P20A e (g,h) 60P40A.	120
Fig.5.28: Micrografias (MEV) da superfície dos biofilmes de FMM e PVA e das blendas FMM/PVA com ampliação de 500x (escala de $20\mu\text{m}$) e 2000x. (a,b) 50P50A; (c,d) 40P60A e (e,f) 20P80A.....	122
Fig.5.29: Valores médios e desvio padrão das propriedades de tração: (a) resistência máxima a tração; (b) alongamento na ruptura; (c) módulo elástico de biofilmes e blendas com diferentes proporções de FMM e PVA.....	124
Fig.5.30: Curvas de TG para PVA, FMM e Blendas de PVA/FMM com elevação nas proporções de FMM (50, 60 e 80%); (b) curvas de TG para o PVA, FMM e Blendas de PVA/FMM com elevação nas proporções de PVA (50, 60 e 80%); primeira derivada da curva de TG (DTG) para todas as blendas obtidas e (d) primeira derivada da curva de TG (DTG) para os biofilmes de PVA e FMM.....	127
Fig.5.31: Valores médios e de desvio-padrão de transmitância obtidos de biofilmes e blendas com FMM/PVA na faixa de 400 a 800 nm; (a) maiores proporções de FMM; e (b) maiores proporções de PVA nas blendas.	130
Fig.5.32: Aspecto visual de (a) biofilme de PVA; (b-f) blendas obtidas com diferentes proporções de FMM e PVA e (g) biofilme de FMM.	132

- Fig.5.33: Valores médios e desvio padrão das propriedades de tração: (a) Tensão na ruptura - TR; (b) alongamento na ruptura - AL; (c) módulo de elasticidade – ME de blenda e bionanocompósitos com diferentes teores de nanofibras (0,5; 1,5; 4,5 e 6,5%) após 5 passagens pelo desfibrilador mecânico. (d) TR; (e) AL; (f) ME de blenda e bionanocompósitos com diferentes teores de nanofibras (0,5; 1,5; 4,5 e 6,5%) após 30 passagens pelo desfibrilador.....138
- Fig.5.34: Microscopia eletrônica de varredura típica (MEV). Micrografias de: (a) e (b) blendas de controle (80P20A - 80% de PVA e 20% de fécula), com uma ampliação de 300x e 1000x, respectivamente; e bionanocompósitos reforçado com diferentes teores de nanofibras de bambu obtidos com cinco passagens através do desfibrilador: (c) 0,5%; (d) 1,5%, (e) 4,5% e (f) 6,5%, com uma ampliação de 500x. Setas e círculos indicam fissuras e a formação de clusters.....141
- Fig.5.35: Microscopia eletrônica de varredura típica (MEV). Micrografias de bionanocompósitos reforçados com diferentes teores de nanofibras de bambu obtidos com 30 passagens através de desfibrilador mecânico: (a) 0,5%, (b) 1,5%, (c) 4,5%; e (d) 6,5%.....141
- Fig.5.36: Difração de raios-x (XRD) de bionanocompósitos reforçados com: (a) nanofibras de bambu em diferentes conteúdos (0,5%, 1,5%, 4,5% e 6,5% base seca) obtidos com cinco passagens através do desfibrilador; e (b) nanofibras de bambu em diferentes teores obtido com 30 passagens..142
- Fig.5.37: Valores médios e desvio-padrão de transmitância de luz na faixa de 400-800 nm de comprimento de onda, através da blenda de controle e bionanocompósitos: a) contendo nanofibras celulósicas de bambu (em diferentes concentrações) obtidas com 5 (cinco) passagens pelo desfibrilador mecânico; b) obtidas com 30 (trinta) passagens.....144
- Fig.5.38: (a) Valores médios e desvio-padrão de TPER (taxa de transmissão de vapor de água) e (b) PER (permeabilidade ao vapor de água) da mistura 80P20A reforçado com diferentes concentrações de nanofibras de polpa celulósica de bambu. Concentração de nanofibras em peso seco.....146
- Fig.5.39: Valores médios e desvio-padrão de SOL (solubilidade em água) da blenda 80P20A reforçado com diferentes concentrações de nanofibras de polpa celulósica de bambu. Concentração de nanofibras em peso seco.....148
- Fig.5.40: Curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento para (a) blenda 80P20A e bionanocompósitos com várias concentrações de nanofibras celulósicas de bambu com 30 passagens pelo desfibrilador mecânico e (b) blenda 80P20A e bionanocompósitos com

varias concentrações de nanofibras celulósicas de bambu com 5 passagens pelo desfibrilador.....	150
Fig.5.41: Curvas de DSC obtidas durante o primeiro resfriamento para (a) blenda 80P20A e bionanocompósitos com várias concentrações de nanofibras celulósicas de bambu com 5 passagens pelo desfibrilador mecânico e (b) blenda 80P20A e bionanocompósitos com varias concentrações de nanofibras celulósicas de bambu com 30 passagens pelo desfibrilador.....	153
Fig.5.42: Espectros de FTIR dos bionanocompósitos. (a) Nanofibras inseridas a blenda 80P20A em diversas concentrações após 5 e 30 passagens pelo desfibrilador mecânico, no intervalo de 400 a 4000 cm ⁻¹ . (b) Região ampliada de vibração do grupo OH, com picos em 3250 cm ⁻¹ , com destaque para as principais concentrações de nanofibras obtidas com 5 e 30 passagens pelo desfibrilador, no intervalo de 1500 a 3750 cm ⁻¹	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Metodologias empregadas durante a realização dos pré-tratamentos químicos alcalino e de branqueamento na polpa refinada	44
Tabela 5.1: Resultados dos parâmetros encontrados para as polpas de bambu após as realizações dos pré-tratamentos, incluindo as imagens obtidas de cada etapa	69
Tabela 5.2: Viscosidade intrínseca (η) e grau de polimerização (GP) da polpa de bambu em função do número de passagens pelo desfibrilador mecânico.....	91
Tabela 5.3: Distribuição de tamanho e diâmetro médio dos grânulos de amido de arroz modificado, milho nativo e mandioca modificado	94
Tabela 5.4: Propriedades viscoamilográficas dos amidos de arroz modificado, milho nativo e mandioca modificado	99
Tabela 5.5: Propriedades mecânicas de tração de biofilmes com diferentes concentrações de álcool polivinílico (PVA) e teores de plastificante.....	106
Tabela 5.6: Propriedades físicas de permeabilidade ao vapor de água (PER) e solubilidade em água (SOL) de biofilmes com diferentes concentrações de PVA e tores de plastificante.	107
Tabela 5.7: Propriedades físicas de permeabilidade ao vapor de água (PER) e solubilidade em água (SOL) dos biofilmes de polissacarídeos.....	115
Tabela 5.8: Dados obtidos das curvas de TG e DTG de biofilmes de PVA e FMM e das blendas de PVA/FMM.....	128
Tabela 5.9: Valores médios e desvio padrão de TPER (taxa de permeabilidade ao vapor de água) e PER (permeabilidade ao vapor de água) das blendas de PVA/FMM.....	133
Tabela 5.10: Valores médios e desvio padrão de SOL (solubilidade em água em água) das blendas de PVA/FMM.....	135

RESUMO

Diante da necessidade de produtos mais sustentáveis, nanofibras de materiais lignocelulósicos podem ser uma alternativa para o desenvolvimento de novos materiais a serem utilizados em diferentes aplicações. Neste sentido, bionanocompósitos a partir da mistura de polímeros biodegradáveis reforçados com nanofibras de polpa de bambu, para aplicações na indústria de embalagens plásticas e setor agrícola, utilizando o método “casting”, foram confeccionados. As polpas de bambu foram obtidas industrialmente através do processo químico soda/antraquinona, seguido de refino em moinho de disco, a partir de bambu com dois anos de idade. O primeiro estudo teve como meta determinar a metodologia de branqueamento da polpa. Os resultados mostraram que a solução com 4% de hidróxido de sódio e 24% de peróxido de hidrogênio, na proporção de 1:1, proporcionou melhores rendimento e alvura. A eficiência promovida pelos pré-tratamentos químicos e mecânico foi avaliada através dos resultados de suas análises químicas durante o segundo estudo experimental. As análises confirmaram a eficiência ao revelar um aumento gradativo do teor de alfa-celulose, após o primeiro branqueamento, em relação a fibra “in natura”. No terceiro estudo, a polpa branqueada foi utilizada na obtenção de nanofibras através de um desfibrilador mecânico Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-3, seguido de cavitação em sonicador de 450W. A influência do número de passagens das suspensões de nanofibras pelo desfibrilador nas suas propriedades morfológicas, estruturais, óticas, térmicas e viscosimétricas foi analisada e avaliada após sua diluição e sonicação. Após 30 passagens, a suspensão se mostrou mais dispersa e transparente na faixa compreendida entre 400 e 800 nm, tornando-se mais estável que as demais. A análise de microscopia de força atômica revelou uma redução de 87,2% nos valores médios das larguras das nanofibras destas suspensões em relação àquelas com 5 passagens. O quarto estudo foi norteado para averiguar as propriedades morfológicas, viscoamilográficas, térmicas, microestruturais e funcionais dos grânulos de polissacarídeos. Por apresentar baixos valores de setback e viscosidade de quebra, aliado a elevados valores de viscosidade máxima, viscosidade final e temperatura de pasta, os grânulos de amido de modificado de mandioca (FMM) exibiram um alto potencial para formação de biofilmes. O quinto estudo foi dirigido a produção e seleção de biofilmes para a formação da blenda. Após a definição das concentrações de solução filmogênica e plastificantes dos biofilmes de polissacarídeo e álcool polivinílico (PVA), fundamentado nas suas propriedades subjetivas, morfológicas, mecânicas, térmicas, microestruturais e físicas, foram escolhidas as formulações com 3% de FMM e 12% de glicerol e com 4% de PVA e 25% de glicerol. O sexto estudo foi

conduzido para a elaboração da blenda. Cinco formulações foram elaboradas e avaliadas em função de suas propriedades funcionais, morfológicas, mecânicas, térmicas e físicas. A blenda com 80% de PVA e 20% de FMM se mostrou mais eficiente exibindo características almejadas para a formação da matriz do bionanocompósito. No sétimo estudo, a blenda selecionada foi reforçada com nanofibras obtidas após 5 e 30 passagens pelo desfibrilador nas concentrações de 0,5; 1,5; 4,5 e 6,5% (b.s). Os bionanocompósitos foram avaliados segundo suas propriedades mecânicas, estruturais, morfológicas, físicas e térmicas. O bionanocompósito com 6,5% de nanofibras com 30 passagens apresentou um aumento de 24 e 51% em seus valores médios de tensão e alongamento máximo na ruptura, respectivamente, em relação a blenda de controle. O contrário aconteceu com os valores médios de permeabilidade ao vapor de água e solubilidade. Houve uma redução de 20 e 30%, respectivamente.

Palavras-chave: Bionanocompósito; Nanofibras celulósicas, Polpa de bambu, Blendas poliméricas; Desfibrilação mecânica.

ABSTRACT

Considering the need to more sustainable products, nanofibrils from lignocellulosic materials can be an alternative for developing of new materials for different applications. In this sense, bionanocomposites were made using the casting method from the mixture of biodegradable polymers reinforced with nanofibrils of bamboo pulp for applications on the industry of plastic packages and agricultural sector. The bamboo pulp were obtained industrially by the soda-anthraquinone chemical process followed by refining in a disk mill from bamboo with two years of age. The first study aimed to determine the methodology of pulp whitening. Results showed that the solution with 4% of sodium hydroxide and 24% of hydrogen peroxide in the proportion 1:1 provided the best income and whiteness. The efficiency promoted by the chemical and mechanical pre-treatments was evaluated through the results of chemical analysis during the second study. Analyses have confirmed the efficiency when revealing a gradual increase on the content of alpha-cellulose after the first whitening in relation to the native fiber. In the third experimental study, the bleached pulp was used to obtain the nanofibrils in a mechanical defibrillator super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-3, followed by cavitation in sonicator of 450W. The influence of number of passages of the nanofibril suspensions through the mechanical defibrillator under the morphological, structural, optical and viscosimetric properties was analyzed and assessed after dilution and sonication. After 30 passages the suspension was more disperse and transparent in the range between 400 and 800 nm, thus becoming more stable than others. The analysis at atomic force microscopy revealed a reduction of 87.2% on mean values of the nanofibril width of these suspensions in relation to those with 5 passages. The fourth study was conducted in order to verify the morphological, viscoamylographic, thermal, microstructural and functional properties of the polysaccharide granules. Due to the low values of setback and breaking viscosity allied to the high values of maximum and final viscosity and paste temperature, the granules of modified cassava starch (FMM) exhibited a high potential to form biofilms. The fifth study was directed to the production and selection of biofilms for the blend formation. After defining the concentrations of the filmogenic solution and plasticizers for biofilms of polysaccharide and polyvinyl alcohol (PVA) based on their subjective, morphological, mechanical, thermal, microstructural and physical properties, the formulations with 3% of FMM and 12% of glycerol and 4% of PVA and 25% of glycerol were chosen. The sixth study was conducted to make the blend. Five formulations were made and assessed according to their functional, morphological, mechanical, thermal and physical properties. The blend with 80% of PVA and 20% of FMM was more efficient, exhibiting desirable characteristics for the formation of the

bionanocomposite matrix. In the seventh study, the selected blend was reinforced with nanofibrils obtained after 5 and 30 passages by the defibrillator in the concentrations 0.5, 1.5, 4.5 and 6.5% (dry weight). The produced bionanocomposites were assessed according to their mechanical, structural, morphological, physical and thermal properties. The bionanocomposite with 6.5% of nanofibrils and 30 passages presented an increase of 24 and 51% on mean values of maximum tensile strength and maximum elongation at break, respectively, in relation to the control blend. The opposite was observed with mean values of water vapor permeability and water solubility. There was a reduction of 20 and 30%, respectively.

Keywords: Bionanocomposite; Cellulose nanofibrils; Bamboo pulp; Polymer blend; Mechanical defibrillation.

APRESENTAÇÃO

Nos últimos anos tem aumentado o número de pesquisadores interessados em estudar a viabilidade de utilização dos recursos naturais renováveis nas mais diversas áreas. Fontes com características e propriedades que ofereçam alternativas de aplicação em diferentes áreas e que atendam à crescente necessidade de se preservar o meio ambiente, são cada vez mais postuladas e exploradas. Neste cenário, a busca pela sustentabilidade tem motivado vários grupos de pesquisas e pesquisadores, na área de materiais poliméricos e compósitos, a realizarem trabalhos que venham a garantir a preservação ambiental proporcionando um melhor padrão de vida à sociedade. Dentre as pesquisas nesta área, aquelas que utilizam fibras naturais na preparação de novos materiais, são as que mais se destacam. Além das fibras, os polissacarídeos e as proteínas, também aparecem como fontes renováveis bastante promissoras para confecção destes materiais. Trabalhos recentes de produção e caracterização de novos materiais utilizando estas fontes renováveis têm mostrado o grande potencial de aplicação destes produtos em diversas áreas, aumentando, por conseguinte, a demanda e a motivação por novas pesquisas. Diante disso, este estudo pretende ir ao encontro destas novas e promissoras demandas a fim de explorar os potenciais destas fontes naturais a partir da produção de blendas com polímeros biodegradáveis na produção de bionanocompósitos reforçados com nanoestruturas celulósicas de bambu. Assim, este trabalho está dividido em sete capítulos descritos a seguir:

- **Capítulo 1:** apresenta os motivos e a importância da realização do estudo destacando sua relevância para os tempos atuais, fornecendo informações, comparações e antecedentes, que se coadunam para a sua realização.
- **Capítulo 2:** apresenta o objetivo principal do estudo, seguido dos objetivos específicos.
- **Capítulo 3:** exhibe a revisão bibliográfica sobre os tópicos abordados na pesquisa.
- **Capítulo 4:** aborda a parte experimental. Aqui são apresentados todos os procedimentos utilizados na pesquisa, desde a aquisição das matérias-primas, até a confecção do produto final. Os planejamentos específicos e comuns para cada análise proposta também são evidenciados e discutidos.
- **Capítulo 5:** apresenta a análise e a discussão dos resultados. Neste capítulo, retratam-se os principais resultados obtidos seguidos das respectivas análises. O capítulo está dividido em *sete etapas*. A *primeira* está centrada nas metodologias aplicadas no branqueamento da polpa refinada de bambu. São avaliados vários parâmetros, como temperatura, tipos e concentração de reagentes, perda de massa e tempo de reações químicas, para maximização da alvura e rendimento das amostras. Comentários sobre os tipos de tratamentos, bem como a seleção do mesmo, encerram esta primeira etapa. A *segunda*

etapa converge para a caracterização das polpas de bambu tratadas mecânica e quimicamente para determinação de parâmetros ligados a purificação da celulose, que é a matéria prima para a obtenção do material nanofibrilado utilizado neste trabalho. A apresentação e discussão dos resultados obtidos nesta etapa é de fundamental importância para o sucesso da produção de nanofibras. A produção de nanofibras celulósicas, como agente de reforço, através do processo de desfibrilação mecânica, bem como sua caracterização, compõe a *terceira* etapa. Os parâmetros de controle para obtenção de material nanofibrilado mais estável e com maior área específica são apresentados e discutidos nesta etapa, que mostra também uma série de caracterizações que comprovam a obtenção de materiais nanofibrilados advindos de fibras lignocelulósicas. A *quarta* etapa trata da caracterização dos polissacarídeos que compõe, juntamente com o álcool polivinílico, a matriz do bionanocompósito. Comentários e análises a respeito de cada tipo de ensaio, bem como de seus resultados, são relatados nesta etapa, que incluem também pareceres e análises a respeito da seleção do polissacarídeo a ser utilizado. A caracterização dos biofilmes de polissacarídeos e álcool polivinílico levando-se em consideração as concentrações de solução filmogênica e de plastificante é abordada na *quinta* etapa. Esclarecimentos e ponderações a respeito da escolha da melhor concentração de solução filmogênica e de plastificante para a formação dos biofilmes, após análises de vários parâmetros, são evidenciados nesta etapa. Com o propósito de se obter a matriz do bionanocompósito, a *sexta* etapa trata da caracterização das blendas formadas de polissacarídeo e álcool polivinílico. As considerações e as análises dos resultados obtidos para cada tipo de ensaio são descritas nesta etapa, que também apresenta, além das proporções de cada polímero na formação final da blenda, as especificidades para a escolha da proporção mais adequada para a mistura. A *sétima* e última etapa apresenta o resultado final do trabalho. Nesta etapa os bionanocompósitos formados por blendas de polissacarídeo e álcool polivinílico, reforçados com material nanofibrilado obtido de celulose de bambu, são caracterizados quanto as propriedades morfológicas, mecânicas, estruturais, térmicas e físicas, que após serem analisadas, são comparadas as propriedades de outros materiais utilizados nas indústrias de embalagens plásticas e setor agrícola. As discussões e considerações são apresentadas em função da concentração de nanofibras utilizadas nas matrizes biodegradáveis e de acordo com o número de passagens das suspensões através dos discos do desfibrilador mecânico.

- **Capítulo 6:** apresenta as conclusões resultantes de todo o trabalho realizado.

- **Capítulo 7:** apresenta sugestões para trabalhos futuros que surgiram a partir dos resultados deste estudo.

1. INTRODUÇÃO

Tudo começou em meados de 1860 quando o inglês Alexander Parkers descobre um material orgânico derivado da celulose denominado de parkesina, considerado hoje como o antecessor do plástico. A partir de então inicia-se o desenvolvimento acelerado de monômeros, onde o importante era descobrir materiais cada vez mais resistentes e duráveis para aplicações diárias. Surge então os plásticos, com grandes variedades de aplicações devido as suas propriedades, versatilidade de uso e preço (Huang, 1995). Porém o crescimento dos materiais poliméricos de base petroquímica trouxe consigo a diminuição do uso de recursos não renováveis acarretando para a sociedade um acúmulo de grande quantidade de lixo não biodegradável. No ano de 2013, segundo dados do Plastics Europe Market Research Group (PEMRG), foram produzidos cerca de 233 milhões de toneladas de polímeros sintéticos em todo o mundo (Fig. 1.1). Segundo a PEMRG/Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH (2013), uma produção de aproximadamente 328 milhões de toneladas de polímeros sintéticos está prevista para o final de 2015. O plástico responde por 34% de todas as embalagens fabricadas no mundo, atrás apenas do papel, que responde por 38% (World Packaging Organization, 2008). No Brasil, apenas em 2012, foi produzido cerca de 6,66 milhões de toneladas de plástico (ABIPLAST, 2012), dos quais 53% corresponderam aos setores de embalagens e descartáveis, que por apresentarem vida útil curta, são descartados imediatamente após o uso.

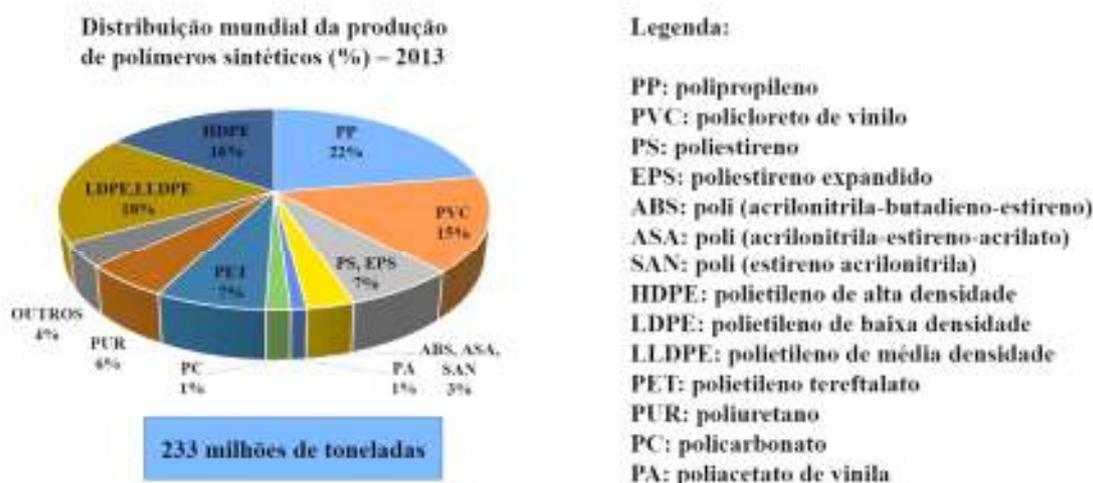


Fig.1.1 – Distribuição percentual mundial da produção de polímeros sintéticos. PEMRG/Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH, 2013

A maioria das resinas plásticas utilizadas atualmente pelos setores industriais são de origem petrolífera e não biodegradáveis. Estas resinas levam em média, mais de um século para se decompor no meio ambiente, tornando-se desta forma, responsáveis pela produção de grande parte dos resíduos que se acumulam na natureza. Desta forma, vários Países do mundo já reconhecem que a redução destes tipos de produtos é imprescindível, principalmente dos plásticos sintéticos, estimulando e respaldando o desenvolvimento de pesquisas para a produção de novos materiais.

No desenvolvimento destes materiais alternativos, segundo Heliodoro (2013), os pesquisadores vêm investindo na busca por novas fontes de matéria-prima, principalmente aquelas que permitem a extração de polímeros naturais e a preparação de matrizes biodegradáveis, que combinadas, segundo Rouilly et al. (2004), devem permitir a preparação de matrizes que apresentem desempenho igual ou superior aos polímeros que estas venham a substituir. Neste sentido, diversos pesquisadores têm buscado alternativas para substituir os polímeros petroquímicos tradicionais por polímeros biodegradáveis, advindos de fontes renováveis (Nakamura *et al.* 2005; Averous & Bouquillon, 2004; Walker *et al.* 2007; Heliodoro, 2013).

No Brasil, o desenvolvimento de tecnologias para produção de plásticos biodegradáveis, inicia-se na década de 90 com a produção do PHB industrial a partir da fermentação da sacarose da cana-de-açúcar (Squio & Aragão, 2004). Estes polímeros apresentam propriedades semelhantes aos plásticos petroquímicos com a vantagem de serem degradados por micro-organismos presentes no meio ambiente em curto espaço de tempo, após descarte (Chandra & Rustgi, 1998). Porém estes plásticos biodegradáveis, apesar de “*amigos*” do meio ambiente, são mais caros e apresentam limitações em suas aplicações, quando comparados aos sintéticos. Ao contrário dos polímeros sintéticos, os bioplásticos, como são chamados os polímeros biodegradáveis e os que apresentam origem biológica, não sendo biodegradáveis, exibem uma capacidade de produção muito baixa, com grande perspectiva de crescimento futuro. Segundo relatório da World Packaging Organization (2008), a produção de bioplásticos no mundo girava em torno de 0,3% naquele ano. Em pesquisas mais recentes sobre tecnologias e mercados globais de biopolímeros, Doug (2010) estima que os biopolímeros, incluindo aqueles de origem biológica, mas não degradáveis, serão responsáveis por pouco mais que 1% da produção mundial de polímeros no ano de 2015. A figura 1.2 mostra a capacidade e a produção destes bioplásticos em 2011, ano em que a produção de plásticos sintéticos foi de 235 milhões de toneladas, segundo o Doutor Christian Bonten, do Instituto de Engenharia de Plásticos da Universidade de Estugarda.

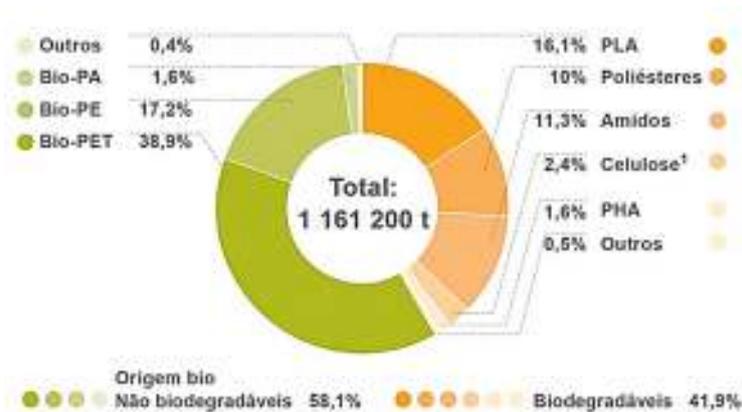


Fig.1.2 – Capacidade mundial de produção de bioplásticos. International Trade Fair for Plastics and Rubber worldwide, 2013

Uma exceção a essas limitações é o amido, um tipo de polissacarídeo que pode ser obtido de diversas fontes botânicas disponíveis em todo o mundo a um custo extremamente baixo. Uma de suas fontes, a mandioca, teve em 2011 uma produção mundial de 128 milhões de toneladas, sendo o Brasil, o seu segundo produtor mundial, responsável por uma produção de 25,4 milhões de toneladas no mesmo ano (Agrolink, 2013). Entretanto, a aplicação do amido para a formação de biofilmes é limitada devido ao forte caráter hidrofílico e as pobres propriedades mecânicas desenvolvidas pelo mesmo.

Várias estratégias vêm sendo pesquisadas objetivando melhorias nestas propriedades, sendo a blendagem, a mais utilizada (Olabarrieta, 2005). A grande atenção dada às blendas, tanto do ponto de vista acadêmico, quanto industrial, é devido a relativa facilidade na obtenção de materiais com propriedades desejadas sem altos investimentos ou grandes modificações no processo. Desta maneira, as blendas poliméricas são uma versátil solução tecnológica para se obter materiais poliméricos com as mais diversas especificações a um custo relativamente baixo por meio de combinações de polímeros com as propriedades de interesse (Utracki 1989; Ishiaku *et al.* 2002; Vert *et al.* 2002; Rouilly *et al.* 2004).

Muitas vezes o amido tem sido misturado aos polímeros de alto desempenho (poliésteres alifáticos) para se alcançar as propriedades necessárias às diferentes aplicações. No entanto, estes materiais continuam mantendo suas propriedades não-biodegradáveis. Assim, a melhor alternativa é a utilização de um polímero sintético que seja também biodegradável, tal como o álcool polivinílico (PVA), que é um material cristalino com boa capacidade de formação de filmes, solúvel em água e com caráter polar, assim como o amido. Muitos tipos de compósitos biodegradáveis à base de PVA têm sido preparados através da mistura com polímeros naturais, tais como o amido (Follain *et al.* 2005; Lawton, 1996; Siddaramaiah *et al.* 2004; Cinelli *et al.* 2006; Khan *et al.* 2006).

Nos últimos anos, nanoreforços obtidos a partir de base biológica sob a forma de nanofibras e nanocristais, vêm sendo utilizados para processar bionanocompósitos a base de amido. Recentemente, a utilização destes dois tipos de nanoreforços celulósicos em matrizes de polissacarídeos, com destaque para o amido, tem chamado muita atenção por apresentar um grande potencial na melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira dos nanocompósitos produzidos, mas que ainda carecem de vários estudos e investimentos em novas tecnologias para se tornarem mais competitivos e mais difundidos no mercado de insumos manométricos.

Segundo pesquisa realizada pela NanoBusiness, com base em 1002 pedidos de patentes para novos produtos na área de embalagens no ano de 2011, apenas 2,2% se referiram a utilização de nanofibras (Fig. 1.3). No Brasil, segundo a mesma pesquisa, apenas 3% dos pedidos para registros de patentes relacionaram produtos contendo algum tipo de nanomaterial (NanoBusiness, 2011)

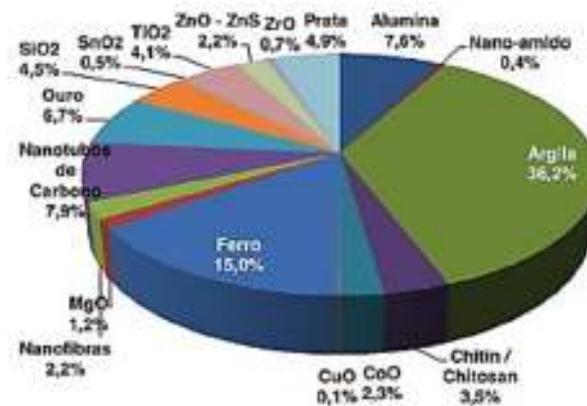


Fig.1.3 – Quantidade de citações de nano insumo em patentes 2011. NanoBusiness Informação e Inovação, 2012

A grande área superficial específica, aliada a elevada relação de aspecto e alta capacidade de formação de rede, torna as nanofibras celulósicas um excelente agente de reforço de baixo custo e não tóxico (Chang *et al.* 2010; Petersson *et al.* 2007). Esta classe de materiais que apresenta comprimentos micrométricos e larguras nanométricas tem apresentado um grande potencial em diversas aplicações, incluindo reforços em fármacos (Villanova *et al.* 2011), alimentos dietéticos (Okiyama *et al.* 1993), embalagens e filmes (Siró & Plackett, 2010; Syverud *et al.* 2011), papéis especiais (Nguyen & Tan, 2009) e especialmente, como reforço em matrizes poliméricas bio ou não-biodegradáveis (Orts *et al.* 2005; Samir *et al.* 2004; Siqueira *et al.* 2010).

Considerando os aspectos expostos acima, o objetivo geral do trabalho é desenvolver bionanocompósitos a partir da blendagem de polissacarídeo e PVA reforçados com nanofibras celulósicas de bambu para aplicações na indústria de embalagens plásticas e setor agrícola.

1.1. Contribuição do trabalho

O interesse na melhoria da qualidade de vida aliado ao acúmulo de lixo não biodegradável tem estimulado pesquisas no sentido de impulsionar o desenvolvimento de materiais biodegradáveis originados de fontes renováveis. A preparação de biofilmes provindos de fontes renováveis pode reduzir as taxas de poluição e o volume de material descartado no meio ambiente, colaborando sobremaneira para a desenvolvimento sustentável. O estudo é uma contribuição para o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis para aplicações na indústria de embalagens plásticas e setor agrícola. Neste sentido, amidos e celulose são polissacarídeos provenientes de fontes renováveis de grande disponibilidade e encontrados em abundância no Brasil, que é um dos maiores produtores agrícolas do planeta. O estudo também contribui com a inserção de material nanofibrilado na produção de blendas, que por ser um campo relativamente novo da nanotecnologia, tem despertado grande interesse na última década (Goetz *et al.* 2009).

1.2. Originalidade do trabalho

Apesar dos bionanocompósitos estarem frequentes na literatura (Guohua *et al.* 2006; Dicharry *et al.* 2006; Chiellini *et al.* 2001; Ibrahim *et al.* 2010; Shi *et al.* 2008), não se encontrou nenhum trabalho que apresentasse informações sobre biofilmes formados pela mistura de PVA/amido, reforçados com nanofibras celulósicas. A originalidade deste trabalho baseia-se no fato de que a incorporação de agentes de reforço biodegradáveis em escala manométrica confere diferentes propriedades aos biofilmes. Outros fatores de originalidade estão relacionados ao processo de obtenção destes tipos de agentes de reforço, bem diferente daqueles relatados na literatura: oxidação (Saito & Isogai, 2006), enzimático (Paakko *et al.* 2007), carboximetilação (Minelli *et al.* 2010), acetilação (Okahisa *et al.* 2009) e hidrólise ácida (Siqueira *et al.* 2011). A preparação da matéria-prima (fibra de bambu) se dá através do processo químico soda-antraquinona seguida de refino, com posterior tratamento alcalino e branqueamento.

O amido de mandioca modificado quimicamente com a introdução do grupo acetil em suas cadeias, também traz certa originalidade ao projeto, uma vez que a formação de blendas é

citada na literatura utilizando-se amido e/ou féculas “in natura” em conjunto com o PVA (Sin *et al.* 2010a; Sin *et al.* 2010b; Russo *et al.* 2009; Zhou *et al.* 2009; Chai *et al.* 2009).

Outro fator importante é a não utilização de agentes reticulantes durante a formação das blendas de amido/PVA, mencionados por alguns pesquisadores, a exemplo da epícloridrina (Sreedhar *et al.* 2006), glutaraldeído (Yoon *et al.* 2007), ácido bórico (Yin *et al.* 2005) e ácido cítrico (Reddy & Yang, 2010).

Esta combinação de fatores combinado ao fato de se utilizar o PVA, com alto grau de hidrólise, atribui ao trabalho uma certa singularidade.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Desenvolvimento de bionanocompósitos a partir da blendagem de polissacarídeo e PVA reforçados com nanofibras celulósicas de bambu para aplicações na indústria de embalagens plásticas e setor agrícola

2.2. Objetivos específicos

- ❖ Avaliar os pré-tratamentos químicos das polpas celulósicas refinadas de bambu no desempenho e degradação de suas fibras;
- ❖ Avaliar a performance de produção de nanofibras de polpas celulósicas pré-tratadas, utilizando o processo de desfibrilação mecânica,
- ❖ Avaliar a influência do número de passagens das suspensões de nanofibras pelo desfibrilador mecânico em função de suas propriedades óticas, morfológicas e viscosimétricas;
- ❖ Investigar os grânulos de polissacarídeos quanto as suas propriedades químicas, morfológicas, estruturais, térmicas, viscoamilográficas e granulométricas;
- ❖ Investigar a produção de biofilmes de polissacarídeos e álcool polivinílico (PVA), utilizando a técnica “casting”, variando suas concentrações de solução filmogênica e plastificante e caracterizando-os quanto as suas propriedades subjetivas, mecânicas, físicas, morfológicas, térmicas e estruturais;
- ❖ Avaliar e selecionar biofilmes de polissacarídeo e PVA de acordo com seus desempenhos nos ensaios mecânicos, físicos, morfológicos, térmicos e estruturais;
- ❖ Investigar a produção de blendas poliméricas, por meio da técnica “casting”, variando as proporções de polissacarídeo e PVA, previamente selecionados, avaliando suas performances de acordo com as propriedades morfológicas, funcionais, mecânicas, térmicas e físicas;
- ❖ Investigar e selecionar a blenda com as melhores propriedades desenvolvidas;
- ❖ Investigar o processo de obtenção de bionanocompósitos pela técnica “casting”, variando as concentrações de nanofibras à blenda polimérica selecionada, avaliando suas performances conforme as propriedades físicas, térmicas, mecânicas, morfológicas e microestruturais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Embalagens plásticas

A palavra embalagem está relacionada com invólucro, embrulho, recipiente, acondicionamento ou pacote, tendo assumido ao longo dos séculos uma série de significados próprios. A origem da embalagem remonta há mais de 10 mil anos atrás, aos nossos antepassados. As primeiras embalagens utilizadas foram troncos de árvores, crânios de animais, conchas e, posteriormente, peles e cordas feitas de fibras vegetais (Carr, 2007).

A embalagem como conceito de conter para transportar e armazenar com finalidades comerciais teve início, segundo Carr (2007), em aproximadamente 4000 AC com o intercâmbio de mercadorias entre Egito e Mesopotâmia. As embalagens eram de argila e fibras naturais. A autora relata que por volta de 3000 AC os Egípcios iniciaram a confecção de garrafas de vidro para acondicionar óleos, perfumes e cosméticos e que na Grécia, por volta de 750 AC, vasos cerâmicos eram utilizados para armazenar água, vinho, azeite e mantimentos. Em 1810, na Inglaterra, houve o registro da patente das latas para conservação de alimentos e em 1960 iniciou-se a industrialização do alumínio e do plástico (Carr, 2007).

Nos últimos anos houve uma substituição gradativa dos materiais metálicos, de vidro e de madeira, no setor de embalagem, pelos polímeros oriundos da petroquímica, bem como a difusão de seus derivados em todos os setores de atividade (Bona, 2007). Segundo Bona (2007), o reverso desta transformação é o enorme problema ambiental que o acúmulo destes materiais tem gerado. Apenas o setor de embalagens plásticas flexíveis, por exemplo, vem crescendo a cada ano com taxas médias em torno de 3,5%, segundo a ABIEF (2015) – Associação Brasileira das Indústrias de Embalagens Plásticas Flexíveis. Em 2013 atingiu o volume de 1,88 milhão de toneladas produzidas. Os principais mercados atendidos são o alimentício, bebidas, higiene, limpeza, cosmético, agrícola, medicamentos e farmacêutico.

Apesar de fornecerem uma proteção desejada para os diversos tipos de aplicações, satisfazendo a necessidade de custo, conveniência, formato, marketing, propriedades físicas, químicas e óticas; os materiais plásticos não são biodegradáveis e são responsáveis por grande parte dos resíduos que se acumulam na natureza (Bona, 2007; Gontard & Guilbert, 1994). Esforços vêm sendo empenhados tanto nas pesquisas quanto na tecnologia, no sentido da reciclagem. Estas preocupações impostas e o controle dos resíduos de consumo das populações, reativaram o interesse manifestado em meados dos anos 70, para os materiais biodegradáveis

(Bureau *et al.* 1996). Visando atenuar estes problemas, inúmeros estudos têm sido realizados no sentido de se apresentar materiais plásticos alternativos, como os descritos a seguir: xilana de milho com montmorilonita (Unlu *et al.* 2009); xilana de polpa kraft com nanoargila e vapor de compostos aromáticos (Tajla & Poppius-Levlin, 2011); xilana e nanocelulose (Saxena & Regauskas, 2009); amido e proteínas (Pan & Caballero, 2011); proteína de sorgo (Stading, 2003); zeína (Gillgren & Stading, 2008); látex com surfactantes (Rawlins *et al.* 2009); látex com amido de milho (Klass, 2007); gelatina e lipídeos (Farris *et al.* 2009); PLA com nanoargila (Svagan *et al.* 2012); PVA e PLA com nanocelulose (Cheng *et al.* 2007). Surge então o conceito de plástico biodegradável, um novo campo emergente da ciência e tecnologia.

3.2. Plástico no setor agrícola

Filmes plásticos convencionais como o polietileno e polipropileno, cujas matérias-primas são polímeros sintéticos derivados do petróleo, são utilizados na agricultura para confecção de vários produtos como estufas de solarização, sacos para produção de mudas, coberturas de solo, casas de vegetação, ensacamento de frutos, dentre outros (Bilck, 2010). De forma semelhante às embalagens, estes filmes aplicados a agricultura constituem um sério problema ambiental devido a sua elevada massa molar e propriedades hidrofóbicas (Rutiaga *et al.* 2005). Estes tipos de plásticos apresentam, segundo Bilck (2010), alta sensibilidade química permanecendo no solo por um longo tempo sem se decompor totalmente. Segundo Bilck (2010) não existe estudos no Brasil sobre o impacto ambiental destes materiais no solo e nem tão pouco sobre as formas de descarte empregadas. Na Europa, parte destes materiais são reciclados, mas a maior parte é deixada no solo causando uma contaminação irreversível do mesmo ou são queimados, liberando substâncias tóxicas nocivas no ar (Briassoulis, 2006). Alguns estudos versando sobre a produção, utilização e biodegradação de novos materiais biodegradáveis no setor agrícola foram encontrados na literatura (Kyjchavengkul *et al.* 2008; Malgarim *et al.* 2007; Faoro & Mondardo, 2004; Rocha, 2005; Azzolini *et al.* 2004; Corrêa Junior *et al.* 2008; Mattos & Salis, 2004)

3.3. Plásticos e Polímeros

Nos dias atuais, com a correria do dia a dia, sequer percebemos que vivemos cercados de objetos que são produzidos a partir de diversos materiais como madeira, metais, rochas, cerâmicas, vidros, etc. Neste sentido, os plásticos aparecem como um dos materiais mais consumidos atualmente. A utilização de plásticos e borrachas vêm alcançando a cada dia uma posição de destaque em nossas vidas (Oksman *et al.* 2003). Além de serem utilizados em grande

escala na produção de embalagens e utensílios domésticos, sua diversidade e versatilidade tem propiciado sua utilização em quase todas as atividades industriais, da automobilística à medicina. Esta popularização se deve principalmente pelo baixo custo de produção, peso reduzido, durabilidade, resistência a corrosão, isolamento térmico e elétrico, elevada resistência e facilidade na confecção de produtos das mais variadas formas, cores e tamanhos (Andrady & Neal, 2009; Reddy *et al.* 2007).

É bastante comum hoje em dia a fabricação de produtos que antes eram produzidos a partir de outros materiais, sendo produzidos por meio do plástico. Na maioria das vezes, estes novos produtos apresentam desempenho superior aos dos produtos anteriormente fabricados (Pelicano *et al.* 2009). Um dos maiores exemplos da vantagem desta substituição se encontra na indústria automobilística, onde grande parte dos materiais utilizados na confecção dos acessórios de veículos foram substituídos por plástico, com inúmeras vantagens. Os veículos absorvem impactos com mais eficiência, apresentam uma maior segurança, consomem menos combustíveis, não enferrujam, duram mais e são mais atraentes e baratos.

Apesar dos plásticos oferecerem várias vantagens, alguns inconvenientes passaram a surgir. Ao contrário de outros materiais, os plásticos levam muito tempo para se degradar, permanecendo intactos por muito tempo, o que provoca sérios problemas ambientais (CBIP, 1996). Apesar de todos os produtos de plástico aparentar serem iguais e produzidos do mesmo material, existem vários tipos de plásticos que apresentam propriedades e estruturas químicas diferentes. O plástico é uma molécula sintética produzida pelo homem, chamada de polímero, que são moléculas muito grandes constituídas pela união de moléculas de baixa massa molar, denominadas de monômeros, através de reações químicas. Sendo assim, o polímero que apresenta uma massa molar alta afeta significativamente as propriedades químicas e físicas dessas moléculas. Quanto maior o grau de polimerização, mais elevado será a massa molar.

Além dos polímeros, outras moléculas de alta massa molar podem ser encontradas na natureza, como o diamante e a sílica, de origem inorgânica e a celulose e o amido, de origem orgânica (CBIP, 1996). Essas moléculas, em conjunto com os polímeros, são identificadas como macromoléculas, que são compostos de origem natural ou sintética com elevada massa molar decorrente de sua complexidade química.

Até o início do século passado conhecia-se apenas os materiais naturais constituídos por macromoléculas orgânicas de origem natural, como a lã e a madeira. O primeiro material polimérico que se tem notícia foi produzido por Goodyear em 1830 (CBIP, 1996). Ao aquecer a mistura de borracha natural com enxofre, as propriedades mecânicas desta macromolécula se

modificaram, se tornando rígida e áspera. Este procedimento foi patenteado com o nome de vulcanização.

O surgimento do plástico ocorre por volta de 1862, quando Alexander Parker obteve um material celulósico, a partir do tratamento de resíduos de algodão com ácido nítrico e ácido sulfúrico em presença de óleo de rícino (CBIP, 1996). O material foi chamado de parkesina. Por volta de 1868, John Hyatt aprimora o produto tornando-o mais barato, ao substituir o óleo de rícino por cânfora. Surge então o celuloide (CBIP, 1996). A partir deste composto obteve-se o primeiro material sintético, a bola de bilhar. Outros produtos surgem a exemplo da baquelite em 1907. A partir de 1924 até 1974, vários outros produtos foram encontrados, a exemplo do neopreno, poliésteres, acetato de celulose, PVC, resina uréia-formaldeído, etc. Após a Segunda Guerra Mundial, surgem as primeiras resinas epoxídicas e o ABS, além do poliuretano. Nos anos 60, os plásticos deixam de substituir apenas as madeiras, substituindo também o papelão e o vidro, e, nos anos 70, os plásticos substituem com sucesso algumas ligas leves (CBIP, 1996). Hoje o mundo moderno não é concebível sem a presença dos plásticos e borrachas.

3.4. Polímeros biodegradáveis

O aumento da conscientização ambiental aliado às previsões futuras de escassez de recursos fósseis tem despertado cada vez mais o interesse pela utilização dos polímeros sustentáveis e biodegradáveis, e isso tem motivado o desenvolvimento de novos materiais produzidos a partir de fontes alternativas, biodegradáveis e não tóxicas. Porém o termo biodegradação vem sendo utilizado sem uma definição clara. Vários autores de todas as partes do mundo, bem como entidades normatizadoras, têm se preocupado em definir plástico biodegradável (Rosa & Filho, 2003). Portanto, deve-se distinguir claramente degradação e biodegradação. Degradação é um processo irreversível que pode ser causado por agentes físicos ou agentes químicos. A degradação leva a uma alteração significativa na estrutura do material, sendo caracterizada tipicamente pela alteração nas suas propriedades e/ou pela sua fragmentação (Innocentini-Mei & Mariani, 2005). Segundo Fachine (2010) o termo degradação, no que se refere a polímeros, aplica-se a qualquer mecanismo que leve a danos irreversíveis de algum tipo de propriedades. A degradação por ocorrer de diversas maneiras: fotodegradação, oxidação, termodegradação, degradação mecânica, hidrólise, biodegradação e por meio da combinação de alguns desses tipos de degradação (Fachine, 2010). A figura 3.1 mostra a primeira etapa do processo de degradação, relacionada ao rompimento de ligações covalentes.

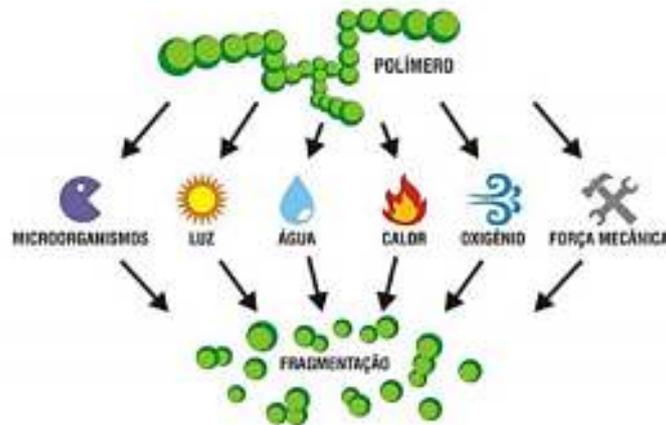


Fig.3.1 – Esquema da fase inicial do processo de degradação. Geração de radicais livres causados pelo rompimento das ligações covalentes. Innocentini-Mei & Mariani (2005).

A biodegradação é uma das variedades da degradação química em que os compostos quimicamente ativos são produzidos por microorganismos. A biodegradação de plásticos segundo, a Japanese Biodegradable Plastic Society consiste na redução da massa molar de materiais poliméricos, por meio da ação do metabolismo dos organismos de ocorrência natural (Fukuda, 1992). Somente a biodegradação elimina por completo o polímero original no meio ambiente por meio da mineralização. O primeiro estágio de degradação é onde acontece a geração dos fragmentos por diferentes formas. No campo de biomateriais o termo biodegradação pressupõe degradação hidrolítica, enzimática e bacteriológica (Li & Vert, 1995). Por outro lado, para plásticos ambientalmente biodegradáveis, o termo biodegradação pode significar fragmentação, perda de propriedades mecânicas ou as vezes, degradação por ação de organismos vivos (Cesarin, 2004). Neste sentido, durante o *Second International Scientific Workshop on Biodegradable Polymers and Plastics*, definiu-se que, para o polímero biodegradável, o processo de degradação deve ser conduzido, pelo menos parcialmente, por um sistema biológico (Li & Vert, 1995).

Segundo o CECAE (2003) existe um certo consenso de que um plástico se torna biodegradável quando possui em sua estrutura ou formulação componentes que acelerem sensivelmente as baixas taxas de degradação observadas na maioria dos polímeros. Este conceito é bastante polêmico e merece alguns questionamentos, uma vez que a biodegradação depende da ação enzimática e não somente da quebra de ligações químicas por outros mecanismos, como acontece por exemplo com a fotodegradação (Juras, 2013). Neste sentido, Fachine (2010) comenta que algumas empresas anunciam a transformação de polímeros não-biodegradáveis em produtos biodegradáveis por meio da inserção de aditivos pró-oxidante. O autor e colaboradores mostraram em uma pesquisa que a adição destes aditivos apenas acelera

o processo degradativo do material, diminuindo mais rapidamente sua massa molar, não alterando, portanto, a biodegradabilidade de um polímero dito não-biodegradável.

Uma boa definição para biodegradabilidade está na capacidade de um material ser degradado sob ação de elementos vivos, sendo necessário levar em consideração o meio onde ocorrem as reações para que a biodegradação aconteça (Souza *et al.* 2012). Neste meio devem ser considerados todos os parâmetros físicos (temperatura, pressão...), a composição química da água, do ar e do solo, além de parâmetros biológicos (ação de animais, vegetais e microorganismos) que se mostram interdependentes (Lima *et al.* 2009). A biodegradação não é, portanto, resultado de uma simples ação de microorganismos, porque as condições nas quais eles atuam estão relacionadas com todas as características do meio. Além destes fatores, características inerentes ao próprio polímero, tais como massa molar, cristalinidade, grupos funcionais e aditivação, influenciam na degradação (Franchetti & Marconato, 2006).

Segundo Innocentini-Mei & Mariani (2005) um plástico ecologicamente correto ou um plástico verde, além de ser biodegradável, precisa ser compostável. Plástico compostável é um plástico que sofre degradação por processos biológicos durante a compostagem para a produção de CO₂, H₂O, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com aquelas de outros materiais compostáveis conhecidos, sem deixar resíduos visíveis distinguíveis ou tóxicos (ASTM D 833-08). Sendo assim, este material deve necessariamente passar por duas etapas: fragmentação e mineralização.

Para ser identificado como compostável e receber o selo de compostabilidade, o plástico deve atender a todos os requisitos descritos na norma ASTM D 6400-04, que dentre outras coisas, prevê a desintegração dentro do período de 12 semanas, devendo sua massa final não ultrapassar 10% de sua massa original após peneiramento em malha de 2 mm. Já a norma ASTM 5338-03, prevê que pelo menos 60% de carbono orgânico deve ser convertido em CO₂ até o final do período de teste. Já a norma Europeia EM 13432-00, apresenta parâmetros mais restritos exigindo 90% de biodegradação em 180 dias de compostagem ao invés de 60% como requerido pela norma ASTM D 5338-03.

Originalmente os polímeros biodegradáveis foram desenvolvidos para serem empregados em indústrias de embalagens, em setores agrícolas e de liberação de fármacos, aplicações estas, que não requerem uma alta resistência mecânica (Mohanty *et al.* 2002). As maiores barreiras para a aceitação destes materiais como substitutos para os tradicionais polímeros não biodegradáveis estão na performance mecânica limitada e no alto custo destes polímeros. Uma exceção a este último tipo de limitação é o amido, o qual apresenta alta disponibilidade e renovabilidade.

Na figura 3.2 é apresentado um fluxograma contendo um resumo dos principais polímeros biodegradáveis, os quais estão divididos em três grupos.

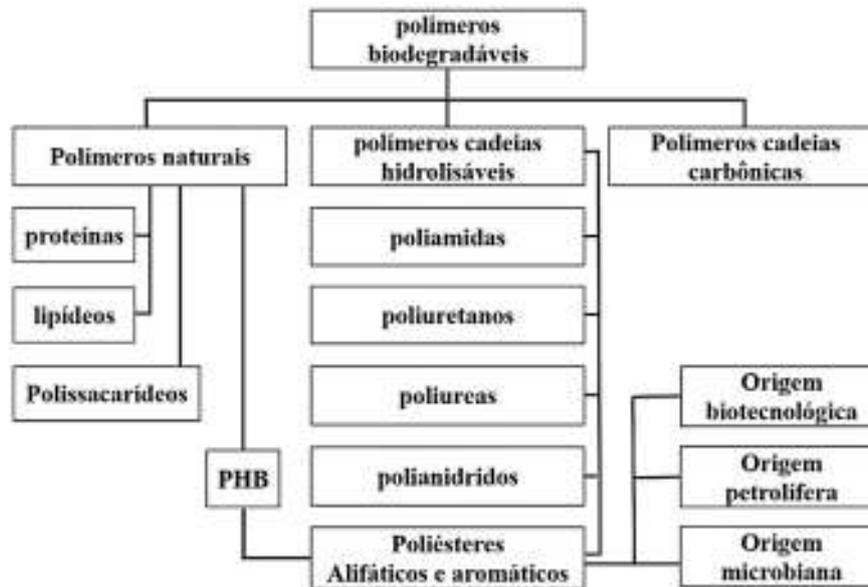


Fig.3 2 – Fluxograma esquemático dos principais polímeros biodegradáveis Adaptado de Corradini (2004)

Polímeros naturais: este grupo é constituído de polímeros extraídos de plantas (agropolímeros/biomassa) e animais, tais como: celulose, amido, quitina, quitosana, gomas (guar, carragena), pectina, zeína, caseína, colágeno, gelatina, glúten, soja, etc. Todos estes polímeros são hidrofílicos e apresentam cristalinidade elevada, dificultando o processamento e afetando a performance do material. Por outro lado, estes polímeros apresentam excelentes propriedades de barreiras a gases.

Polímeros com cadeias hidrolisáveis: Os polímeros com cadeias hidrolisáveis são susceptíveis a degradação. A maior parte dos polímeros biodegradáveis descobertos durante os últimos vinte e cinco anos contém ligações hidrolisáveis de amida, éster, uréia e uretano e suas cadeias poliméricas (Moraes, 2004). Segundo Pacia (2002), as ligações de ésteres são facilmente biodegradáveis e possuem propriedades físico-químicas muito variadas. Por isso os polímeros biodegradáveis mais utilizados são os poliésteres, que por sua vez são divididos em dois grupos: os alifáticos (PBS, PCL, PBSA, PHA, PLA, PHB, PHV, PHH, PHB/PHV e PHB/PHH) e os aromáticos (PET modificado, AAC, PBAT, PBT e PTMAT). O PLA é sintético e advém de fonte renovável. O grupo (PHA, PHB, PHV, PHH, PHB/PHV e PHB/PHH), são produzidos naturalmente de fontes renováveis, enquanto os demais são sintéticos de fontes não renováveis). Ainda dentro deste contexto, os poliésteres podem apresentar origem microbiana

(PHA, PHB, PHV, PHH, PHB/PHV e PHB/PHH), biotecnológica (PLA) e petrolífera (PBS, PCL, PBT, PBSA, PBAT). Poliuretanos, poliureas e polianidridos, assim como os poliésteres, possuem uma cadeia de átomos de carbono interrompida por hetero-átomos tais como nitrogênio e oxigênio, que constituem pontos de ataques para quebra enzimática hidrolítica. Segundo Corradini, (2004), a poliamida contém a mesma ligação amida que é encontrada em polipeptídios, porém a taxa de biodegradação é tão baixa que geralmente são consideradas não biodegradáveis.

Polímeros com cadeias carbônicas: A maioria dos polímeros vinílicos biodegradáveis não é susceptível à hidrólise, sendo que a biodegradação desses polímeros requer um processo de oxidação. Exemplos de polímeros vinílicos biodegradáveis são o poli (álcool vinílico) e o poli (acetato de vinila). O PVA é o único polímero com segmentos de carbono-carbono na cadeia que é biodegradável em condições aeróbias e anaeróbias. Sua degradação foi demonstrada por Matsumura (Matsumura *et al.*1999). A proposta de mecanismo de degradação do PVA em colônias de *Pseudomonas* foi corroborada por Shima (2001), que sugeriram a cooperação de *pirroloquinoline quinone* na biodegradação. Segundo Brandalise (2008), em solução, o maior mecanismo de biodegradação do PVA é representado por uma endoclivagem randômica na cadeia do polímero. Quando comparados aos poliésteres alifáticos, por exemplo, a distribuição e o tipo de microorganismos capazes de degradar o PVA, são limitados (Nishida & Tokida, 1993)

3.5. Amido de mandioca

Fécula e amido são sinônimos. Entretanto, costuma-se chamar de amido à fração amilácea encontrada nos órgãos aéreos, tais como grãos e frutos, e de fécula, a encontrada nas raízes e tubérculos. Não existe diferença de composição química, mas sim na origem do produto (Cereda *et al.* 1994). O termo amido será padronizado e utilizado em todas os capítulos deste trabalho.

O amido constitui, juntamente com a celulose, uma das mais abundantes fontes de carboidratos, podendo ser encontrado em sementes, raízes, fibras de plantas. Ele é armazenado nas plantas na forma de grânulos que se desenvolvem a partir de diminutos pontos denominados de hílum, que crescem em camadas estratificadas até atingirem características particulares. As variações de tamanho, forma, associações e composição são dependentes de sua origem botânica (Corradini, 2007). É encontrado principalmente em cereais, legumes, tubérculos e raízes.

3.5.1. Composição e estrutura

O amido é composto basicamente por dois tipos de polissacarídeos de D-glicose: a amilose e a amilopectina, sendo que a diferença entre estes dois polímeros se encontra no encadeamento das unidades glicosídicas (Rippel & Galembeck, 2009).

A amilose é uma molécula essencialmente linear, constituída por unidades de α -1,4-D-glicopirranose, apresentando um número muito baixo de ramificações em ligações α -1,6. Apesar disto, ela é considerada como sendo somente linear devido a sua susceptibilidade em sofrer hidrólise pela enzima β -amilase pura a qual é capaz de quebrar apenas ligações tipo α -1,4. A massa molar da amilose é da ordem de $1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ g/mol e a representação de sua estrutura química pode ser verificada através da figura 3.3. A amilose apresenta estrutura helicoidal, α -hélice, formada por ligações de hidrogênio entre os radicais hidroxilas das moléculas de glicose (Pérez & Bertoft, 2010).

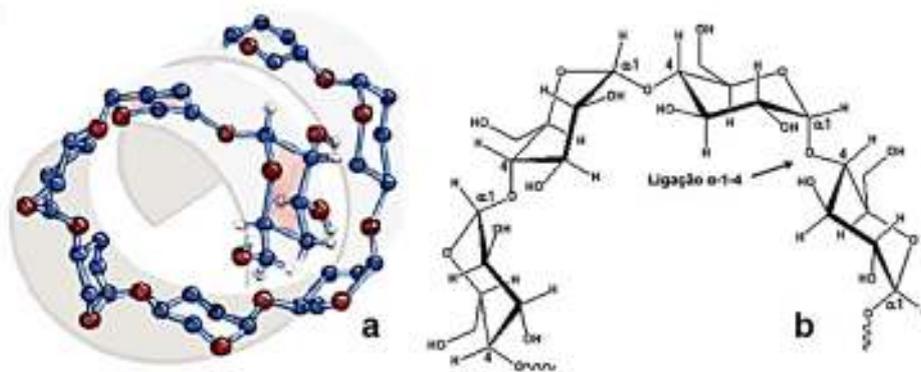


Fig. 3.3 – (a) Representação da estrutura helicoidal da amilose (Voet *et al.*2000) e (b) representação genérica da molécula de amilose (Bello-Pérez *et al.*2006).

A amilopectina (Fig. 3.4) é uma molécula muito maior que a amilose com massa molar na ordem de $1 \times 10^6 - 1 \times 10^9$ g/mol. Ela é o componente do amido mais ramificado e é formado por cadeias contendo ligações α -1,4, mas que apresentam ramificações através de ligações α -1,6. Estas ramificações possuem um comprimento de 20 a 25 cadeias (Pérez & Bertoft, 2010).

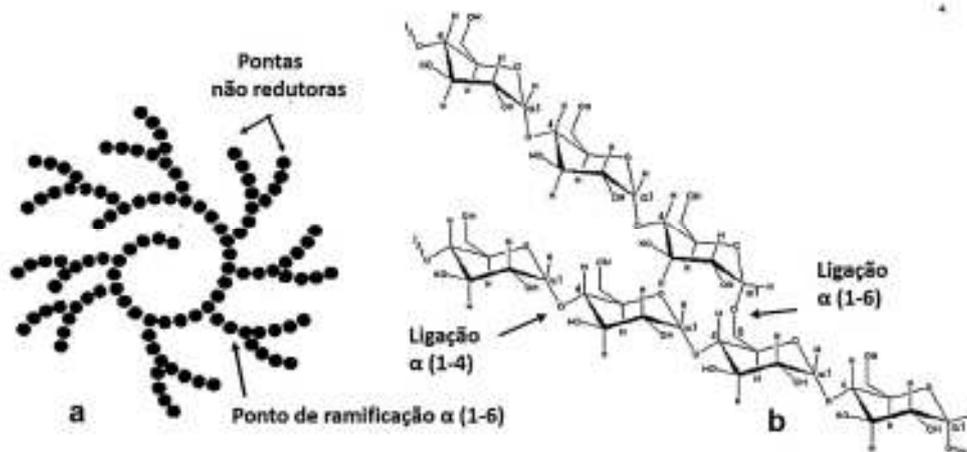


Fig.3.4 – (a) Estrutura da amilopectina (Wurzburg, 1989) e (b) representação genérica da molécula de amilopectina (Bello-Pérez *et al.* 2006).

A cristalinidade do grânulo de amido se deve basicamente à molécula de amilopectina. A estrutura cristalina é caracterizada de acordo com o perfil do difratograma manifestado por difração de raios-x, em três padrões conhecidos como: tipo-A, tipo-B e tipo-C (Fig. 3.5), os quais apresentam ângulos de difração específicos e que se manifestam devido ao empacotamento em dupla hélice das cadeias ramificadas da amilopectina (Denardini & Silva, 2009). O tipo-A é mais comum em cereais, o B em tubérculos, variedades com alto teor de amilose e amidos retrogradados. O tipo-C é uma forma polimórfica, podendo ser considerada como uma mistura dos tipos-A e B, e é típico de leguminosa. O tipo-A consiste de duplas hélices formadas por amilose e amilopectina compactadas, dispostas em arranjo monoclinico; o tipo-B possui uma estrutura aberta e altamente hidratada com duplas hélices dispostas em arranjo hexagonal (Sajilata *et al.* 2006; Pérez & Bertoft, 2010).

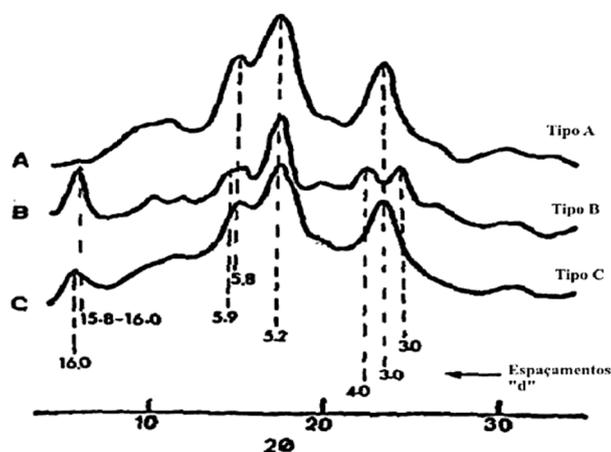


Fig.3.5 – Difratogramas de raios-x de diferentes tipos de cristalinidade para os amidos/féculas granulares (Jayakody, 2001)

3.5.2. Gelatinização e retrogradação

Apesar de sofrer um certo grau de inchamento, o amido é praticamente insolúvel em água fria (Denardini & Da Silva, 2009). Conforme se verifica tanto na figura 3.3b como na figura 3.4b, a presença dos grupos hidroxilas acarreta uma natureza altamente hidrofílica ao amido. Os grupos hidroxilas bem como os átomos de oxigênio existentes no interior das moléculas de amido, originam sítios de ligação de hidrogênio entre a amilose e amilopectina. A insolubilidade do grânulo é ocasionada por fortes ligações intramoleculares de hidrogênio que mantêm as cadeias unidas (Teixeira, 2007). Mas grandes modificações ocorrem na estrutura do amido quando há aquecimento na presença de água. Os grânulos incham até causar uma transição irreversível com o rompimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina. Com o rompimento da estrutura cristalina, as hidroxilas formam ligações de hidrogênio com a água provocando perda de birrefringência, lixiviação da amilose, dissociação das duplas hélices, aumento da viscosidade e solubilização do amido (Peng *et al.* 2007; Copeland *et al.* 2009). Estas mudanças fazem parte de um processo denominado gelatinização e ocorre inicialmente nas regiões amorfas. A medida que os grânulos continuam se expandindo ocorre a lixiviação da amilose para a fase aquosa, resultando no aumento das propriedades reológicas do sistema.

As figuras 3.6a-d mostram de forma esquemática o mecanismo de gelatinização do amido. Os grânulos de amido constituídos de amilose (linear) e amilopectina (ramificada) (Fig. 3.6a) sofrem inchamento (Fig. 3.6b) pelas moléculas de água com destruição da cristalinidade da amilose (Feira, 2010). A inclusão de calor e mais água ao meio promove um inchamento maior e a amilose expande para fora do grânulo (Fig. 3.6c). Os grânulos, agora constituídos em grande parte por moléculas de amilopectina, se colapsam e são mantidos em uma matriz de amilose formando um gel (Fig. 3.6d).

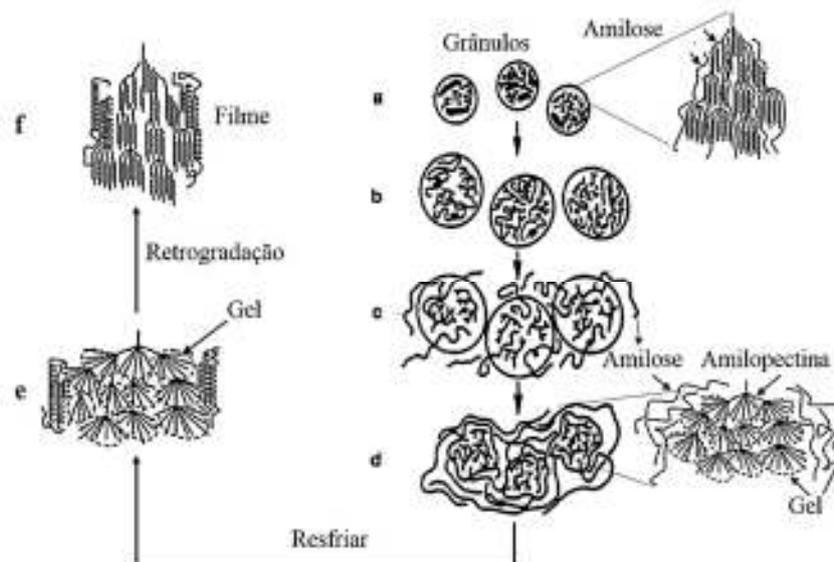


Fig.3.6 – Representação das fases de transição do amido/fécula durante o processo de gelatinização e retrogradação. (a-d) gelatinização; (d-f) retrogradação (adaptado de Liu *et al.* 2009 e Lai & Kokini, 1991)

Quando a pasta ou “gel de amido” permanece em repouso, sem agitação antes ou depois do resfriamento, a tendência é que ocorra o estabelecimento de forma ordenada das ligações intermoleculares (recristalização) com a exudação da água. Este processo é conhecido como “retrogradação do amido” e é específico somente para moléculas de amilose (Figs. 3.6d-e). Segundo Teixeira, (2007) a retrogradação pode ser descrita como uma cristalização da amilose devido à reorganização do gel de amido, ocorrendo em condições de temperatura acima da temperatura de transição vítrea do amido. O amido de mandioca, segundo Swinkels (1985), apresenta maiores valores de grau de polimerização contida nas moléculas de amilose, fato que acarreta o retardamento da movimentação molecular, desfavorecendo as inter-associações destas moléculas e ocasionando uma menor taxa de retrogradação. Segundo Denardin & Da Silva (2009) as características de retrogradação da amilose e da amilopectina são cineticamente diferentes. A amilose retrograda mais rapidamente, tendo forte tendência a reassociar-se por meio da formação de ligações de hidrogênio com outras moléculas de amilose adjacentes, formando estruturas cristalinas de duplas hélices quando a solução esfria (Jaillais et al. 2006)

3.6. Amido termoplástico (TPS)

A utilização de amido para a finalidade de produção de plásticos somente se desenvolveu nas últimas décadas. Filmes de amido tem sido pesquisado desde a década de 50, quando Wolff e colaboradores (1951) confeccionaram filmes de amilose utilizando glicerina como plastificante. Já no início das décadas de 60 e 70, Otey e Westhoff (1979) empregaram o amido como carga para cloreto de polivinila (PVC), enquanto Griffin (1977) utilizou-o como

carga em polietileno de baixa densidade (PEBD) com a finalidade de mudar a textura e a aparência do material, empregando a extrusão a sopro para a obtenção de filmes. Cunningham e colaboradores (1998) estudaram o emprego de blendas de amido com etilenoglicol, polietilenoglicol e propilenoglicol. Já na década de 90, um material processado diretamente por extrusão, onde o amido sofre fusão, foi descrito como um novo material chamado de amido termoplástico (Kokini *et al.* 1992). A partir desta data o TPS foi apresentado como um material em si e não somente como carga (Roper & Koch, 1990). A partir da década de 1990, aumentou o interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente por amido (Mali *et al.* 2005, 2006; Godbillot *et al.* 2006; Alves *et al.* 2007; Shimazu *et al.* 2007).

Para se obter o amido termoplástico é necessário destruir a estrutura semicristalina original dos grânulos. Para isso o amido nativo deve ser aquecido na presença de plastificantes e sob agitação, de forma que, rapidamente seja fundido e adquira características similares a maioria dos termoplásticos sintéticos convencionais (Averous, 2004; Ma & Yu, 2004; Liu, 2005).

A água deve ser adicionada à formulação, pois além de atuar como plastificante, atua também possibilitando o inchamento e a subsequente desestruturação do grânulo através da quebra de ligações de hidrogênio entre as cadeias. Mas há a necessidade de se adicionar um outro tipo de plastificante para tornar os filmes mais flexíveis (Rindlav *et al.* 2001). A resistência e a flexibilidade dos TPS são fortemente dependentes da adição destes plastificantes não aquosos (Teixeira, 2007). Entre os plastificantes mais empregados para o amido, estão os açúcares e os poliois. A figura 3.7b mostra o amido termoplástico obtido dos grânulos de amido (Fig 3.7a) por meio de processo termomecânico com adição de plastificante.

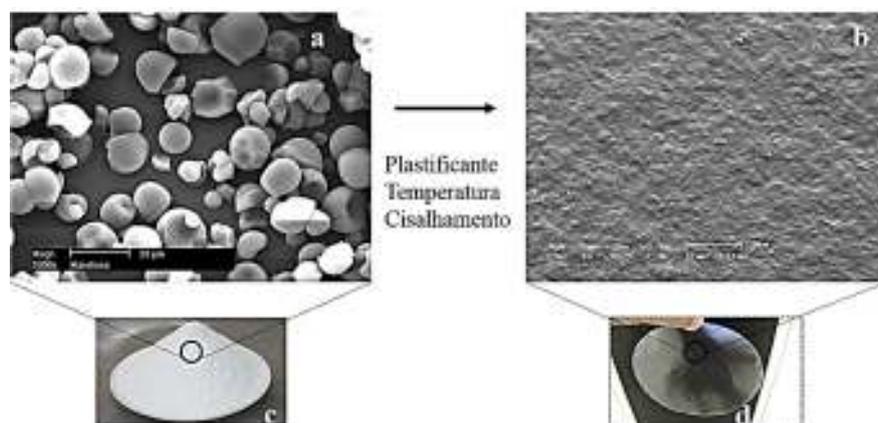


Fig.3.7 – Obtenção do amido termoplástico. (a) Micrografia de grânulos de amido de mandioca; (b) micrografia da superfície de filme de amido de mandioca após processo termomecânico com adição de plastificante; (c) pó de amido de mandioca e (d) filme produzido de amido de mandioca após processo de gelatinização e secagem em sala com 20°C e 60% umidade relativa.

O desempenho do TPS é limitado principalmente pela baixa performance mecânica e alta higroscopicidade, o que acarreta em indesejáveis variações nas propriedades mecânicas e na estabilidade dimensional (Averous, 2004). Conseqüentemente, estudos que visem modificar as propriedades do TPS são de grande importância acadêmica e tecnológica. Alguns exemplos podem ser relatados como a combinação do TPS com outros polímeros, como PLA (Yu *et al.* 2011), PEBD (El-Rahim *et al.* 2004), PE (Raj *et al.* 2002), PVA (Yoon *et al.* 2006) ou com fibras naturais formando compósitos (Averous & Boquillon, 2004) e nanofibras de celulose formando nanocompósito (Orts *et al.* 2005).

Outro meio de melhorar algumas propriedades do TPS é por modificação química, tanto se empregando ácidos orgânicos, para promover a esterificação do amido (Xiaofei *et al.* 2009), quanto isocianatos para formar grupos uretana nas cadeias do TPS (Rogulska *et al.* 2006).

3.7. Amidos modificados

O amido, na sua forma “in natura”, nem sempre apresenta as propriedades físico-químicas adequadas para determinadas aplicações, mas quando modificados, tem sua aplicação em escala industrial aumentada (Silva *et al.* 2006). A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo com o objetivo de superar algumas limitações dos amidos nativos, aumentando assim, sua utilidade na indústria. As principais razões que levam a modificação, são: diminuir a retrogradação, reduzir a geleificação, aumentar a estabilidade ao resfriamento, aumentar a transparência, melhorar a textura e a formação de filmes (Brasileiro, 2006). Os amidos modificados podem ser obtidos por processos físicos (tratamento térmico e radiação) e químico, nos quais empregam-se reagentes específicos para alterar a estrutura química das macromoléculas (Bemiller, 1997). Aziz *et al.* (2004) reportaram que a introdução do grupo acetil reduz a interação entre as moléculas de amido e aumenta o poder de intumescimento e solubilidade do grânulo, diminuindo desta forma, a tendência de retrogradação, melhorando a qualidade do gel. Nesse sentido, a acetilação do amido vem sendo utilizada para aumentar a reatividade do amido com polímeros sintéticos.

Esta modificação pode ser preparada através da reação do amido com anidrido, na presença de um catalisador básico, em suspensão aquosa, ou não. A eficiência da reação depende da penetração do catalisador alcalino e do agente de esterificação no grânulo de amido. O grau de substituição (GS) é definido como o número médio de substituições por unidade de glicose, sendo o seu valor máximo de três, uma vez que cada unidade de glicose possui três hidroxilas susceptíveis à substituição. Neste sentido, Narayan *et al.* (1999), afirmaram que o melhor balanço das propriedades mecânicas, resistência a umidade, processabilidade e taxa de

biodegradação se encontra preferencialmente na faixa de 1,2 a 1,7 do grau de substituição. Durante a modificação química a forma granular se mantém inalterada e os grupos hidroxilas são parcialmente substituídos produzindo ésteres de amido. Além de proporcionar filmes mais hidrofóbicos, a reação também reduz a formação de estruturas fortemente unidas por ligações de hidrogênio, possibilitando desta forma, um aumento na flexibilidade e na elongação dos filmes (Shogren, 1996; Kapusniak & Siemion, 2007). A figura 3.8 mostra a esterificação do amido nativo utilizando anidrido acético em meio aquoso, na presença de catalizador ácido.



Fig.3.8 – Representação esquemática da reação de acetilação do amido (adaptado de Lepeniotis & Feuer, 1997).

3.8. Álcool Polivinílico (PVA)

3.8.1. Aspectos gerais e características

O PVA é um polímero sintético, hidrofílico, biodegradável, composto principalmente por ligações C-C. A sua solubilidade em água está relacionada com seu grau de hidrólise, massa molar e modificação. É reconhecido como um dos poucos polímeros vinílicos solúveis em água também passível de biodegradação na presença de microorganismos devidamente aclimatado (Chiellini *et al.* 2003). Segundo Matsumura *et al.* (1999), o PVA é biodegradável em condições aeróbias e anaeróbias. Russo *et al.* (2009) também confirmou a degradação biológica do PVA, contudo, segundo os autores, o processo é mais demorado sob condições anaeróbicas.

O PVA é produzido a partir do monômero de acetato de vinila em um processo de várias etapas. No início, o monômero é polimerizado em poli (acetato de vinila) para logo ser convertido em poli (álcool polivinílico) ao ser hidrolisado. A figura 3.9 mostra um esquema da síntese de um PVA via hidrólise alcalina do poli (acetato de vinila).

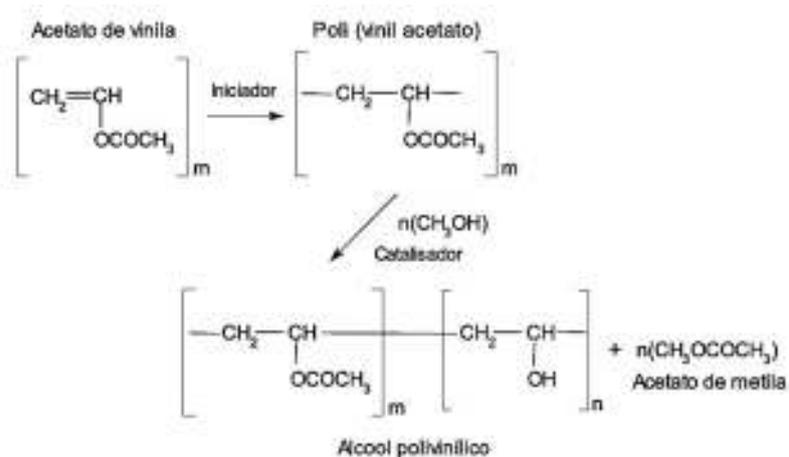


Fig.3.9 – Rota sintética para síntese de um PVA através da hidrólise alcalina do poli (acetato de vinila). (Oliveira, 2010)

As propriedades do PVA são influenciadas pela massa molar e grau de hidrólise. Abd El-Kader e Abdel Hamied (2002) e Abd El-Kader et al. (2002) verificaram que o aumento na massa molar do PVA, reduziu a resistência mecânica dos filmes devido ao aumento no grau de desordem das cadeias moleculares. Abd El-Kader & Orabi (2002) estudando o efeito da massa molar nas propriedades óticas e mecânicas de filmes de PVA com diferentes pesos moleculares, mostraram que as propriedades mecânicas do polímero diminuíram mediante a redução da cristalinidade. Segundo os autores, a redução da cristalinidade do PVA ocorre em consequência do aumento da massa molar.

O grau de hidrólise afeta a sensibilidade à água do PVA, tanto da resina quanto do filme. A resistência à água aumenta com o aumento do grau de hidrólise devido a formação de um número maior de ligações de hidrogênio inter e intramolecular (Mansur *et al.* 2008; Costa Junior & Mansur, 2008).

Para um PVA 100% hidrolisado, o elevado número de hidroxilas leva à formação de fortes ligações de hidrogênio, intra e intermoleculares, dificultando e até impedindo sua solubilização em água. Por outro lado, os grupos acetatos residuais em PVAs parcialmente hidrolisados diminui o número de ligações de hidrogênio enfraquecendo assim as interações intra e intermoleculares entre os grupos hidroxila da cadeia polimérica. Portanto, a presença de uma quantidade adequada de grupos acetato aumenta a solubilidade à baixa temperatura (Martin & Averous, 2001), o que aumenta as possibilidades de formação de blends com outros polímeros. O grau de hidrólise também é responsável pela formação da cristalinidade do PVA, que pode variar de aproximadamente 25%, para o PVA parcialmente hidrolisado, até 50%, para o PVA super hidrolisado (Blassner & Klingenberg, 1998).

3.8.2. Aplicações

O PVA apresenta-se como cobertura para produtos farmacêuticos e produtos de dieta com a função de manter a liberação de fármacos (Rodwell *et al.* 2003; Cunha, 2006). Em cosméticos é usado como adesivo, filme e agente de aumento de viscosidade. Na indústria alimentícia é usado como diluente de misturas para pintura em cascas de ovos. Nas aplicações médicas aplica-se a rotas transdérmicas, preparação de geleias que secam rapidamente em contato com a pele, córnea sintética, lente de contato, engenharia de tecido de cartilagem, hidrogel e muco adesivo para liberação de fármacos (Kelly *et al.* 2003; Anseth *et al.* 2002; Kim *et al.* 2002; Peresin *et al.* 2010; Mansur *et al.* 2008; Costa Junior & Mansur, 2008). Apresenta-se também na forma de filme protetor de aparelhos, bolsas para lavanderia de hospitais, trapos, esponjas, folhas, coberturas, bem como, produtos de higiene fisiológicos. Aplicado na fabricação de papeis e na indústria têxtil como espessante e agente de cobertura (Ali *et al.* 2009). É usado como agente espessante de tinta látex, fixador em cola branca e em misturas adesivas, selador bem como, componente de argamassas para fixação de peças cerâmicas (Mansur, 2007; Demerlis & Schoneker, 2003).

Um fator que afeta seu uso é o custo elevado quando comparado a outros polímeros petroquímicos convencionais, como o polietileno e o polipropileno (Tang & Alavi, 2011). Assim, o uso do PVA em blendas com outros polímeros biodegradáveis e de menor custo como o amido, é uma alternativa viável para diminuir seus custos, possibilitando seu emprego em novos setores de mercado.

3.9. Filmes e biofilmes

3.9.1. Aspectos gerais e características

Segundo Brody e Marsh (1997) filme plástico é definido como uma estrutura flexível fina, com espessura inferior a 254 μm obtida a partir de um ou mais polímeros obtidos através de blendas ou pelo processo de coextrusão. Segundo Mota (2009), Filmes são estruturas utilizadas para envolver produtos. Biofilmes são filmes flexíveis formados a partir de macromoléculas biológicas como proteínas, polissacarídeos e lipídeos, capazes de formar uma matriz coesa e contínua (Krochta *et al.* 1994; Gontard & Guilbert, 1996). Geralmente consistem de polímeros capazes de fornecer resistência mecânica para a estrutura desta fina camada. De acordo com Tharanathan (2003) e Manthlouthi (1994), os biofilmes são constituídos de biopolímeros naturais e podem ser classificados em três categorias gerais: Hidrocoloidais, lipídicos e compostos. Biofilmes compostos por polissacarídeos (celulose e derivados, amidos

e derivados, gomas, alginatos, pectinas, quitosanas, etc.) e proteínas (gelatina, zeína, glúten, colágeno, etc) apresentam propriedades óticas e mecânicas adequadas, baixa permeabilidade ao oxigênio, dióxido de carbono e lipídeos, mas são altamente sensíveis à mistura demonstrando fracas propriedades ao vapor de água. Em contraste, biofilmes à base de lipídeos (ceras, lipídeos e derivados) possuem uma boa propriedade ao vapor de água, mas são normalmente opacos e inflexíveis (Gallo *et al.* 2000). Podem também se apresentar frágeis e instáveis (Mota, 2009). Biofilmes compostos podem ser a base de proteínas mais lipídeos ou polissacarídeos mais lipídeos, podendo se apresentar como camadas separadas ou associadas, em que ambos os componentes são adicionados ao biofilme. Este tipo de biofilme pode combinar as vantagens de cada um dos componentes reduzindo as desvantagens inerentes de cada um (Krochta *et al.* 1994; Mota, 2009). A formação de filmes e/ou biofilmes ocorre na presença de macromoléculas para formar uma rede polimérica, solvente e plastificante. A formação geralmente envolve associações inter e intra moleculares ou ligações cruzadas de cadeias de polímeros formando uma rede tridimensional semi-rígida que retém o solvente (Tharanathan, 2003; Mali & Grossman, 2003). Um dos processos de preparação de filmes e biofilmes recorrente na literatura é o “*casting*”, que consiste no espalhamento de uma solução filmogênica em um suporte, seguido de desidratação lenta a baixa temperatura (Muller *et al.* 2008). A extrusão é outro método bastante utilizado, por ser mais rápido e requerer menos energia na remoção de água que o processo de moldagem, porém o equipamento possui custo bastante elevado (Mota, 2009). As características finais dos filmes/biofilmes obtidos são resultados de inúmeros parâmetros, tais como: características e concentração da macromolécula e demais constituintes (solvente, plastificante, etc.), pH, tipo de suporte utilizado, condições de secagem e condições ambientais.

Dentre os polímeros mais utilizados na fabricação de filmes encontra-se o polietileno de baixa densidade (PEBD), o qual na forma de filme possui boas propriedades óticas e boa processabilidade, porém, baixa resistência mecânica (~24 MPa). O contrário ocorre com o polietileno linear de baixa densidade (PELBD), o qual como filme apresenta propriedades óticas pobres, processamento difícil, porém boa resistência mecânica (~37 MPa) (Coutinho, 2003).

3.9.2. Aplicações

Nas últimas décadas a diversificação de matéria-prima e a demanda por novos materiais biodegradáveis aumentaram de forma significativa. Atualmente a maioria dos plásticos biodegradáveis estão em desenvolvimento e a cada dia surgem novas áreas de aplicações.

Atualmente os polímeros biodegradáveis têm sido aplicados em importantes áreas, tais como: embalagens (Innocentini-Mei & Mariani, 2005; Pan & Caballero, 2011), liberação controlada de fármacos (Lavik et al. 2005), engenharia de tecido (Shirosaki et al. 2008), implante ré-absorvíveis (Innocentini-Mei & Mariani, 2005; Tomihata & Ikada, 1997), bandagem para queimaduras (Khan *et al.* 2000), bebidas (Abiplast, 2012), limpeza doméstica (Abiplast, 2012), setor de higiene pessoal (Abiplast, 2012; Martin *et al.* 2001), liberação controlada de pesticida (Scott, 2000; Singh *et al.* 2009), recobrimento de sementes (Garcia *et al.* 1998), muchings (Tanada-Palmu *et al.* 2005), estufas (Abiplast, 2012), etc.

3.10. Blendas

3.10.1. Aspectos gerais e características

Blenda polimérica é definida como uma mistura física de homopolímeros e/ou copolímeros com diferentes estruturas químicas, sem que haja ligação química entre eles. Segundo Jacob (2006) esta mistura física deve ser realizada sem a formação de uma reação química intencional entre seus componentes. De acordo com Hage & Pessan (2001) para que o sistema seja considerado uma blenda, cada mistura que o compõe deve contribuir com pelo menos 2% da sua massa total. O propósito da mistura é a obtenção de um novo material com características físicas, químicas e físico-químicas iguais ou melhores que as apresentadas por cada componente isoladamente (Olabarrieta, 2005). A mistura pode resultar em um material homogêneo de uma só fase ou heterogêneo de duas ou mais fases. Esta combinação de dois ou mais polímeros formando uma blenda tem sido objetivo de diversos estudos voltados para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Esta grande atenção está na relativa facilidade de obtenção de materiais com propriedades desejadas sem altos investimentos aplicados no desenvolvimento das mesmas. Segundo Camargo (2003) a obtenção de blendas biodegradáveis de polímeros naturais é um campo fértil e ainda pouco explorado.

3.10.2. Estado de mistura de blendas poliméricas

É importante comentar que apenas a mistura dos polímeros não garante a formação de uma blenda com as propriedades desejadas (Passador et al. 2006). Segundo os mesmos autores, uma característica importante que deve ser observada é a miscibilidade entre seus componentes. O termo miscibilidade se refere à produção de um sistema homogêneo em que ocorre a mistura das cadeias poliméricas a nível molecular. Para que isso ocorra, um dos requisitos esperados termodinamicamente é que a energia livre de Gibbs de mistura seja menor que zero, fato raro

de se ocorrer, uma vez que o processo depende fortemente do sinal e valor da variação de entalpia da mistura e, conseqüentemente, da intensidade das interações intermoleculares, uma vez que os valores da variação de entropia da mistura são bem pequenas (Sperling, 2006). Considerando estes aspectos a maioria das blendas é parcialmente miscível ou imiscível. As blendas imiscíveis são sistemas heterogêneos nos quais as propriedades dos componentes que constituem a blenda estão presentes. Alguns autores consideram que há um estado intermediário denominado “parcialmente miscível”, onde existem duas regiões distintas, onde em uma delas as moléculas de uma fase não se misturam, enquanto na outra, a mistura é uma única fase (Hage & Pessan, 2001; Paul & Newman, 1978). A figura 3.10 representa esquematicamente os estados de mistura descritos anteriormente.

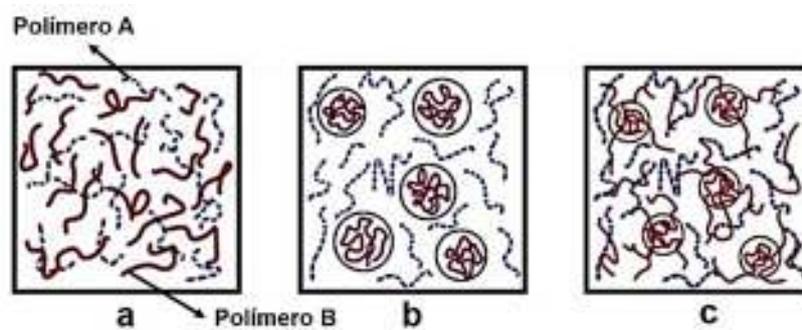


Fig.3.10 – Morfologia de uma blenda constituída por dois polímeros (A e B), (a) miscíveis; (b) imiscíveis e (c) parcialmente miscíveis (Grande, 2010 e Hage & Pessan, 2001).

Um outro conceito considerado mais relativo e abrangente que a miscibilidade, é a compatibilidade, que representa o estado de mistura onde as propriedades finais da blenda estão de acordo com valores desejados. Segundo Jacob (2006) uma blenda é compatível quando suas propriedades finais apresentam um comportamento sinérgico em relação aos valores apresentados pelos componentes individuais. Já um sistema incompatível é aquele que apresenta valores das propriedades inferiores aos apresentados pelos componentes em separado (Jacob, 2006). As blendas poliméricas podem ser produzidas a partir de termoprensagem, casting de solução ou espalhamento de solução, mistura mecânica e térmica, dentre outros (Utracki, 1989).

3.10.3. Blendas polissacarídeos/PVA

As principais desvantagens dos filmes a base de amido são as baixas propriedades mecânicas de tração e sua hidrofobicidade em relação aos polímeros sintéticos, permitindo aplicações somente a produtos que não requerem grandes valores de tensões e alongamento na

ruptura (Follain *et al.* 2005). Para superar estes inconvenientes e produzir produtos à base de amido comercialmente aceitáveis, diversos autores têm investigado a influência da adição de PVA em sistemas de amido, mostrando a boa compatibilidade existente entre estes polímeros (Follain *et al.* 2005; Siddaramaiah *et al.* 2004; Cinelli *et al.* 2006; Ramaraj, 2007; Imam *et al.* 2005; Zhai *et al.* 2003; Jayasekara *et al.* 2004; Khan *et al.* 2006; Sin *et al.* 2010a; Sin *et al.* 2010b; Chen *et al.* 2008; Mao *et al.* 2010; Tang & Alavi, 2012). Tanto o amido, quanto o PVA são polímeros polares. Na figura 3.11, observa-se o mecanismo da interação proposto entre as moléculas de amido e o PVA.

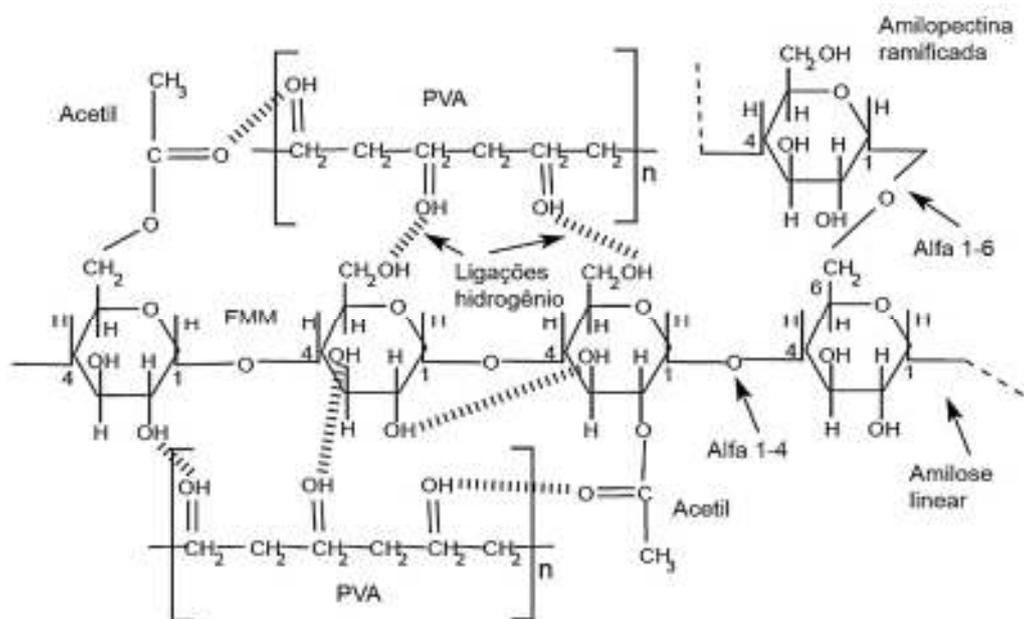


Fig.3.11 – Mecanismo de interação proposto entre as moléculas de amido modificada (grupo acetil incorporado) e o PVA. A macromolécula de amido está representada por ambas as moléculas que compõe o mesmo: amilopectina e amilose.

Lawton (1996) estudou o efeito de diferentes tipos de amido nas propriedades de filmes de amido/PVA, observando que filmes com alto teor de amilose apresentaram melhores propriedades mecânicas, entretanto os filmes com amido ceroso apresentaram pobre desempenho mecânico comparado com outros filmes, devido a sua estrutura com alto teor de amilopectina. Jayasekara *et al.* (2004) estudaram a adição de PVA (20%) e glicerol (20%) ao amido de trigo (60%). Os filmes foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e não se evidenciou a formação de ligações entre os componentes individuais. Kondo *et al.* (1994) verificaram excelente compatibilidade dos componentes na blenda de amido/PVA. Follain (2005) também estudou blendas de amido/PVA com várias concentrações de PVA pelo método casting e extrusão, com e sem reticulante com

glicerol como plastificante. Como resultado o alongamento foi aumentado sem redução da força nos dois processos. A absorção de água também foi verificada, apresentando redução no seu teor com o aumento do teor de PVA na mistura. Segundo os autores, a compatibilidade se mostrou bastante eficiente, sendo atribuída a fortes interações existentes entre os polímeros. Os resultados também mostraram um aumento da flexibilidade das blendas formadas com PVA. Grazuleviciene et al. (2007) estudaram o efeito de diferentes concentrações de PVA e amido em biofilmes utilizados para fabricação de potes para plantação. Os autores verificaram que houve melhorias nas propriedades mecânicas e de sorção dos novos materiais obtidos em relação aos potes produzidos apenas com turfa. Os novos potes apresentaram maiores valores de absorção de umidade e menores valores de permeabilidade de vapor de água, propriedades necessárias para manter a temperatura constante do solo. Sin et al. (2010a) estudaram as interações entre as ligações de hidrogênio em filmes de PVA e amido de mandioca por casting, por meio de análise de FTIR. As análises mostraram que as ligações de hidrogênio entre o PVA e o amido são estáveis e que altas concentrações de PVA em relação ao amido pode tornar o sistema mais estável e compatível.

3.11. Bambu

O bambu pertence à família das gramíneas (*Poaceae*), subfamília *Bambusoideae* e classe *Monocotyledoneae*, divisão *Angiospermae*, existindo registro de aproximadamente 75 gêneros e mais de 1200 espécies (Liese, 2002). Nos últimos anos, o bambu tem sido redescoberto como um importante material renovável com grande potencial. A área plantada de bambu em todo o mundo é de aproximadamente 50 milhões de hectares (IMBAR, 2013), enquanto no Brasil este valor é de aproximadamente de 9 milhões de hectares (Fialho *et al.* 2005). A biomassa do bambu depende da espécie botânica, da qualidade e tipo de solo, clima, entre outros fatores. A produtividade pode chegar a 70 ton/ha/ano, segundo Pereira & Garbino (2003). Com exceção da Europa e da Antártica, os bambus ocorrem naturalmente nas regiões tropicais, subtropicais e temperados de todos os países (Berndsen, 2008). No Brasil, a maior utilização de bambu para uso industrial é realizada no estado de Pernambuco, na cidade de Jaboatão dos Guararapes pela empresa CEPASA – Celulose e Papel de Pernambuco S/A, onde a área plantada chega a 30.000 hectares da espécie *Bambusa vulgaris* Schrad, com rendimento de 25 ton/ha/ano. A produção anual da Empresa é de cerca de 70 toneladas de papel e polpa de celulose (CEPASA, 2010). O bambu é um compósito polimérico, anisotrópico, com diferentes propriedades mecânicas em diferentes direções e não homogêneo, não tendo a mesma composição, estrutura ou características em todo seu volume (Cruz, 2002). A principal fonte de

propriedades mecânicas do bambu é a celulose e os seus principais constituintes químicos são os carboidratos, determinados como holocelulose (~65%), lignina (~18%) e várias outras substâncias denominadas genericamente de extrativos (~15%) (Beraldo & Zoulalian, 1992), podendo variar com a espécie e com as regiões do colmo.

Do ponto de vista anatômico, Ghavami & Marinho (2005), escreveram que o bambu é, de modo geral, constituído por fibras (40%), células parenquimatosas (50%) e vasos (10%), sendo sua estrutura constituída a grosso modo de fibras longas e alinhadas de celulose, imersas em uma matriz de lignina. Estas fibras se concentram nas regiões mais externas próximas à casca, de modo que o bambu possa resistir às cargas de vento que são solicitadas constantemente durante sua vida na natureza. Segundo Beraldo & Zoulalian (1995) o bambu apresenta uma estrutura anatômica que lhe garante resistência (concentração de fibras na região externa) e flexibilidade (concentração de vasos e células de parênquima na região interna). Ao contrário das espécies arbóreas, os bambus não apresentam elementos anatômicos dispostos na região radial, o que lhes permitem crescer apenas em comprimento. Esta gramínea também não apresenta raio, que na madeira tem a função de realizar o transporte lateral de fluídos.

Além das características peculiares apresentadas acima, esta espécie está bastante adaptada ao Brasil. O *Bambusa vulgaris* Schrad apresenta, em relação às outras espécies de bambu, uma maior quantidade de feixes fibrovasculares por unidade de área, chegando a 410 feixes/cm², segundo afirmou Azzini et al. (1977). Esta característica, que colabora na melhoria das propriedades mecânicas de suas fibras, juntamente com a idade (2 anos) estipulada para o corte, a qual cofere um maior rendimento na produção de celulose; são responsáveis pela escolha da espécie na produção de papel de alta resistência para produção de sacos de cimento, gesso, carvão, etc.

Por apresentar valores elevados de comprimento, largura estreita e reduzido ângulo de microfibrila, aliado a uma estrutura anatômica diferenciada de sua parede celular, o bambu vem sendo considerado um material de gradiente funcional (FGM), ou seja, um material que apresenta uma variação gradativa e contínua de microestrutura e/ou composição ao longo de uma seção, com o objetivo de modificar gradualmente suas propriedades. Devido as suas características diferenciadas o bambu não sofre mudanças abruptas em suas propriedades, muito pelo contrário, as propriedades variam ponto a ponto de acordo com a necessidade real (Guimarães Junior, 2014). Estas estruturas FGM são comuns na natureza, como por exemplo, os ossos e dentes humanos, que necessitam de uma extremidade densa para suportar os esforços mecânicos e outra porosa para permitir a interação dos osso e/ou dentes com os tecidos musculares e/ou nervosos (Miyamoto *et al.* 1999)

3.12. Ultraestrutura da parede celular – celulose

Estima-se que exista cerca de dois trilhões de toneladas de biomassa no globo terrestre (Gomes & Maia, 2013), sendo que a celulose, um dos componentes químicos desta biomassa, representa cerca de 1 trilhão de toneladas, caracterizando-a como uma fonte de matéria-prima virtualmente inesgotável e versátil que pode ser obtida de fontes lignocelulósicas, bactérias e tunicados (Ioelovich & Leykin, 2008; Eichhorn *et al.* 2010). Segundo a Bracelpa (2014), a produção mundial de celulose em 2014, ficou em torno 167 milhões de toneladas, tendo o Brasil, neste mesmo ano, produzido algo em torno de 14 milhões de toneladas, sendo que deste montante, apenas 150 mil toneladas foram oriundas de bambu.

A celulose é o mais abundante, renovável e biodegradável polímero natural existente na natureza (Mathew *et al.* 2006). Apresenta-se na forma de um polímero linear de alta massa molar constituído exclusivamente de unidades β -D-anidroglicopiranosose ligadas por meio de ligações glicosídicas entre os carbonos 1 e 4, denominadas celobiose (Moran *et al.* 2008; Sjostrom, 1981; Smook, 1989). Suas ligações β permitem a formação de moléculas de cadeias lineares que tendem a formar ligações de hidrogênio intra e intermolecular entre moléculas idênticas de glucose, capazes de se orientarem em estruturas fibrosas e cristalinas (Sjostrom, 1993). Em conjunto com a lignina e as hemiceluloses, estes três polímeros com elevados graus de polimerização e pesos moleculares, são também chamados de componentes principais dos produtos lignocelulósicos. Os demais componentes de baixos pesos moleculares e presentes em menores frações, designados complementares são os extrativos e as cinzas. Na parede celular vegetal, cadeias de moléculas de celulose estão organizadas em estruturas chamadas microfibrilas, que formam as macrofibrilas, que por sua vez se ordenam em camadas para formar as paredes celulares das fibras (Sjostrom, 1981). A parede celular dos produtos madeireiros é formada pela parede primária e parede secundária. Na parede primária, as microfibrilas de celulose depositam-se sobre a lamela média de modo irregular. A parede secundária é formada pelas camadas S1, S2 e S3, que se diferenciam pela orientação das microfibrilas. A camada S2 é a mais importante e a mais espessa, representando cerca de 75% do total da parede celular (Oksman *et al.* 2006). Segundo Burguer & Richter (1991), a diferença entre as orientações das microfibrilas é responsável pelas propriedades de resistência a tração e compressão das células. É esta estrutura que, essencialmente, necessita ser desconstruída para gerar nanofibras vegetais (Eichhorn *et al.* 2010). Segundo Liese (2002), a estrutura celular apresentada pelo bambu, que é uma gramínea e não uma madeira, é bem diferente da estrutura apresentada pela maioria das fibras vegetais incluindo a madeira, com uma parede secundária

que pode chegar a ter várias camadas em diferentes orientações de microfibrilas, como pode ser visto na figura 3.12, que mostra a ultraestrutura da parede celular do bambu.

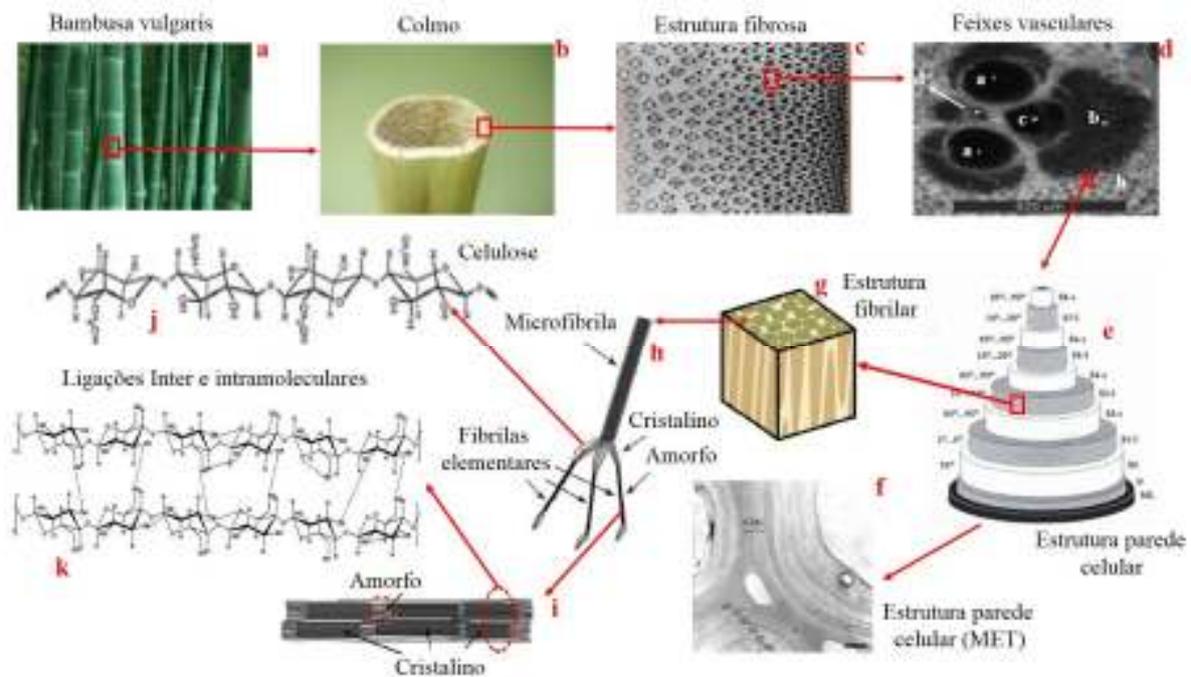


Fig.3.12 – Disposição e forma de ocorrência da celulose na parede celular do bambu. (a) *Bambusa vulgaris* Schrad (www.ecomaniablog.blogspot.com.br/2009/11/es-el-bambu-sostenible.htm); (b) colmo da parte central da haste de bambu (Guimarães Junior *et al.* 2010); (c) variação dos feixes de fibras da parede do colmo (Liese, 2002); (d) feixes vasculares da seção interior (Zaragoza-Hernandez *et al.* 2014) – 500µm ; (e) modelo com paredes espessas da parede celular do bambu (Liese, 2002); (f) microestrutura polilamelar da parede celular da fibra de bambu vista em MET – escala de 1µm (Gritsh & Murphy, 2005); (g) estrutura fibrilar – macrofibrila (Moon *et al.* 2011); (h) estrutura microfibrilar (Moon *et al.* 2011); (i) microfibrila de celulose com partes cristalinas e amorfas (Moon *et al.* 2011); (j) cadeia de celulose (Moon *et al.* 2011); (k) cadeias (duas) de celulose com ligações inter e intramoleculares (Sena, 2011). Figura (d): a- metaxilema, b- tecido que compõe as fibras ou “esclerênquima”, c- floema, d- protoxilema, h- parênquima. Figura (e): ML – lamela média, P – parede primária, So – lamela de transição, S1 a S8 – camadas da parede secundária, t e l – orientação transversal e longitudinal. Figura f: CML – lamela média, S1 a S6 – camadas da parede secundária.

3.13. Nanociência e nanotecnologia

3.13.1. Conceitos gerais

O estudo de materiais cujos tamanhos de suas partículas encontram-se na faixa dos nanômetros alcançou importância considerável no final do século passado, originando e consolidando toda uma área de conhecimento, hoje conhecida como nanociência e nanotecnologia (Zarbin, 2007). Segundo o mesmo autor, hoje em dia é incomum encontrarmos pessoas que nunca tenham se deparado com estes termos. A área da nanociência e da nanotecnologia ultrapassou as fronteiras acadêmicas e industriais, alcançando rapidamente o

público em geral, trazendo consigo promessas de uma verdadeira revolução tecnológica, comparada à indústria de ficção científica. De modo geral, todas as propriedades dos materiais da forma pela qual as conhecemos, se revelam a partir de um determinado tamanho, denominado de “crítico” (Zarbin, 2007). Quando as partículas destes materiais estão abaixo deste tamanho crítico, suas propriedades se tornam diferenciadas. Para um mesmo material, há um tamanho crítico diferente para cada uma de suas propriedades, ao passo que, para uma mesma propriedade, o tamanho crítico é diferente para diferentes materiais (Zarbin, 2007). Além disso, quando abaixo do tamanho crítico, suas propriedades dependem fortemente da forma geométrica apresentada pelas partículas. Isso significa que novos materiais podem ser produzidos por meio do controle do tamanho e da forma de materiais já conhecidos. Segundo Zarbin (2007) o efeito do tamanho é característico na matéria e se manifesta devido a vários motivos, sendo a razão superfície/volume e o confinamento de elétrons, alguns fatores que contribuem para esta realidade. Desta forma, todas as classes de materiais conhecidas podem ter suas propriedades estruturadas sem alteração de sua composição química e/ou de estrutura tridimensional, mas única e exclusivamente pelo controle do tamanho e formato de suas partículas, afirma Zarbin (2007). Estes conceitos têm levado a Ciência dos Materiais a uma grande mudança de paradigma, pois para se obter propriedades desejadas, não mais deve-se atentar apenas para a composição química e estrutural dos materiais. Desta forma pode-se definir nanomateriais como sendo materiais que apresentam ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica, abaixo do tamanho crítico (geralmente < 100 nm) capaz de alterar algumas de suas propriedades. De maneira ampla, podemos considerar que a nanociência e a nanotecnologia são de caráter multidisciplinar e tratam do entendimento e controle da matéria na escala nanométrica, pelo qual se pode ter acesso a novas propriedades e comportamentos de materiais. Enquanto a primeira visa compreender estes fenômenos, a segunda tem por meta a sua aplicação de forma prática e técnica (Bufalino, 2014). A figura 3.13 mostra imagens representativas de algumas espécies típicas em suas diferentes escalas.

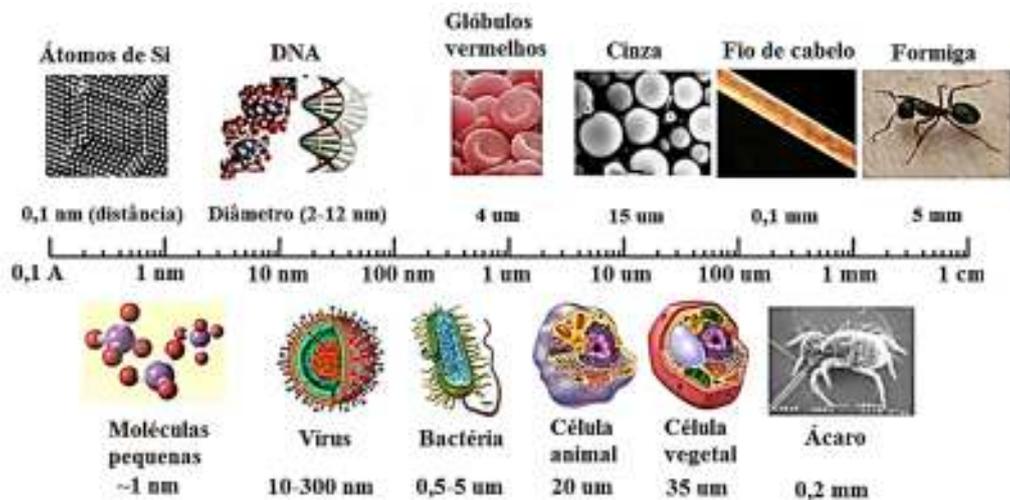


Fig.3.13 – Dimensões representativas de algumas espécies típicas em suas várias escalas. O diâmetro do DNA é dez mil vezes menor do que o diâmetro de um fio de cabelo, mas é a mais comprida de todas as moléculas, chegando a ter um comprimento médio de 5 cm quando completamente desenrolada (adaptado de Brito & castro, 2012).

3.13.2. Nanofibras e nanocristais de celulose

Novos materiais baseados em componentes lignocelulósicos de dimensões nanométricas tem se tornado uma classe de materiais atraente e de grande potencial para aplicação nas mais diversas áreas (Helbert *et al.* 2004, Podsiadlo *et al.* 2005). Dois diferentes tipos destes materiais de dimensões nanométricas podem ser isolados a partir de uma fonte de celulose: *nanofibras e nanocristais de celulose* (Pettersson *et al.* 2009; Elazzouzi-Hafraoui *et al.* 2008). As nanofibras de celulose, termo utilizado nesse trabalho, são unidades fibrilares resultantes da combinação linear de macromoléculas de celulose contendo regiões tanto amorfas quanto cristalinas de celulose, com a capacidade de formar redes emaranhadas. Nanocristais de celulose se apresentam como uma estrutura cristalina perfeita com módulo de Young elevado, comparado ao módulo teórico da celulose “in natura” (Eichhorn *et al.* 2010). De acordo com Meier (1962), os diâmetros da nanofibras de celulose podem variar de 3,5 a 35 nm, conforme a origem e extração da matéria-prima, da qual depende também seu comprimento e forma (Ahola *et al.* 2008; Siqueira *et al.* 2010; Siqueira *et al.* 2009). As figuras 3.14a-c mostram as micrografias de nanofibras e nanocristais de polpas branqueadas de bambu.

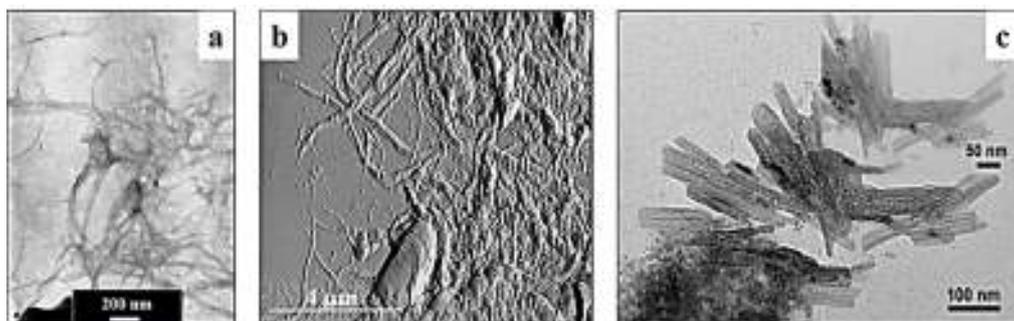


Fig.3.14 – Micrografias de (a) nanofibras de polpa branqueada e refinada de bambu realizada através de MET – *Bambusa vulgaris* Schrad; (b) nanofibras de polpa branqueada e refinada de bambu através de MFA – *Bambusa vulgaris* Schrad (área varredura de 25 μm^2 , modo amplitude) e (c) nanocristais ou nanowhiskers de polpa branqueada de bambu através de MET - *Phyllostachys heterocycla* (hidrólise enzimática utilizando celulase por 3h a 60°C) (Ma *et al.* 2014).

A incorporação destes nanomateriais na produção de compósitos é um campo relativamente novo na nanotecnologia que tem despertado grande interesse na última década (Goetz *et al.* 2009). Para a produção de compósitos, preferem-se as nanofibras obtidas de fontes naturais em detrimento de nanomateriais sintéticos, os quais podem estar associados com riscos ao ambiente e à saúde humana (Tabuchi *et al.* 2007).

3.13.3. Potencial de reforço e fontes para extração

O potencial das nanofibras de celulose como elemento de reforço está relacionado às propriedades mecânicas superiores de rigidez e resistência (se comparadas às fibras de celulose), grande área superficial, alta relação de área de superfície por volume, baixo coeficiente de expansão térmica, alta razão de aspecto e biodegradabilidade (Lee *et al.* 2011; Mangalan *et al.* 2009; Eichhorn *et al.* 2010; Habibi *et al.* 2010). Apesar da madeira ser indubitavelmente a fonte de celulose mais explorada, o uso de produtos não-madeireiros, a exemplo do algodão (Morais Teixeira *et al.* 2010), casca de soja (Alendar & Sain, 2008), casca de amoreira (Li *et al.* 2009), sisal (Moran *et al.* 2008), cânhamo (Wang *et al.* 2007), com destaque para o bambu (Abe & Yano, 2010; Phong *et al.* 2013; Okahisa *et al.* 2011) para produção de nanofibras é uma alternativa interessante para o aproveitamento do potencial produtivo de fibras lignocelulósicas no Brasil, agregando valor econômico a estes materiais.

3.13.3.1. Aplicação

Essa classe de materiais que apresentam comprimentos micrométricos e larguras nanométricas tem mostrado um grande potencial em diversas aplicações incluindo reforços em fármacos (Villanova *et al.* 2011), alimentos dietéticos (Okuyama *et al.* 1993), embalagens e

filmes (Syverud *et al.* 2011), papéis especiais (Nguyen & Tan, 2009), área médica (Torosean *et al.* 2012), indústria têxtil (Samal *et al.* 2010), nanocápsulas (Siegrist *et al.* 2007) e especialmente, como reforço em matrizes poliméricas (Orts *et al.* 2005).

3.13.3.2. Pré-tratamentos

Uma das etapas iniciais mais importantes para se lograr êxito na separação das fibras, com posterior obtenção da nanofibras de celulose, bem como redução da energia consumida no processo, é a remoção da lignina, extrativos e hemiceluloses da parede celular dos materiais lignocelulósicos advindos da madeira e dos produtos não madeireiros (Iwamoto *et al.* 2008; Morán *et al.* 2008). Por conseguinte, alguns processos tais como tratamento alcalino, mercerização, polpação, oxidação e branqueamento tem sido citado por vários autores (Phong *et al.* 2013; Okahisa *et al.* 2011; Iwamoto *et al.* 2008). Em relação às hemiceluloses, alguns autores sugerem que a presença destes açúcares pode facilitar a obtenção de nanofibras durante o tratamento mecânico da polpa aumentando as propriedades físicas dos nanocompósitos obtidos (Iwamoto *et al.* 2008)

3.13.3.3. Processos de obtenção

Dentre as diversas formas de obtenção de nanofibras de celulose tem-se o homogeneizador de alta pressão (Stelte & Sanadi, 2009), o microfluidizador (Siqueira *et al.* 2008), o desfibrilador – moinho ou grinder (Iwamoto *et al.* 2007) o moinho de bolas (Teramoto *et al.* 2008) e a agitação mecânica (Cherian *et al.* 2008), incluindo-se também a combinação de processos tais como como refino (Stelte & Sanadi. 2009), cryocrushing (maceração a baixa temperatura) (Chakraborty *et al.* 2005), tratamento enzimático (Lee *et al.* 2009), ultra sonicador de alta intensidade (Chen *et al.* 2011) e hidrólise ácida (Tonoli *et al.* 2012).

3.13.4. Potenciais riscos da nanotecnologia

As mesmas propriedades que alteram as características físicas e químicas das nanopartículas, podem também provocar consequências não pretendidas e até desconhecidas quando entram em contato com o organismo humano (Engelmann *et al.* 2015).

Do ponto de vista da saúde do trabalhador e das pessoas que trabalham ou têm contato com materiais nanoparticulados, uma série de estudos e maiores informações toxicológicas são indispensáveis para a compreensão e percepção das complexas relações entre as nanopartículas e os organismos vivos (Kandlikar *et al.* 2007). Atualmente a legislação que trata das regras de segurança, normalização, manuseio, utilização, bem como informações ao público em geral

ainda é muito abrangente e superficial, não discutindo o tema de forma específica (Lenz e Silva, 2008). Esta falta de estudo sobre os efeitos das nanopartículas é extremamente preocupante, uma vez que suas potenciais consequências danosas para o ambiente e o metabolismo humano tem sido completamente ignorada pelos agentes responsáveis (John Lawton, jornal britânico The Guardian)

Os primeiros artigos versando sobre os possíveis riscos e consequências insalubres, sobre a saúde do trabalhador e dos seres vivos em geral, resultante da possível interação de materiais nanoparticulados e nanopartículas com organismos vivos, foram publicadas no início do século XXI em periódicos internacionalmente renomados como as revistas Science e Nature.

Neste contexto, pesquisadores suecos mostraram que as nanopartículas de plástico são capazes de entrar na cadeia alimentar aquática e afetar o metabolismo e o comportamento de peixes. O estudo, publicado na revista científica PLoS One, em 2012, mostrou que as nanopartículas diminuem a capacidade de reprodução dos peixes, além de afetar seu peso e os níveis de distribuição de colesterol (Cedervall *et al.* 2012). Grassian e colaboradores realizaram estudos de inalação em ratos, utilizando nanopartículas de dióxido de titânio com tamanhos entre 2 e 5 nm dispersas no ar na forma de aerogel. A pesquisa revelou que após 3 semanas de término da exposição, os animais que entraram em contato com o produto 4 horas/dia durante 10 dias, apresentaram quadro inflamatório nos pulmões (Grassian *et al.* 2007). Os fulerenos também foram pesquisados, sendo solubilizados em água através de substâncias humectantes. Terashima & Nagal (2007) demonstraram que a solubilidade destas nanopartículas na água foi baixa, enquanto na presença do ácido flúvico e ácido húmico as solubilidades foram 8 e 540 vezes maiores que na água. Segundo Tran & Salmon (2011), nanopartículas de dióxido de titânio e óxido de zinco vem sendo crescentemente utilizadas em filtros solares. Enquanto os mesmos compostos em partículas maiores atuam pela reflexão da radiação UV, na forma de nanopartículas, elas absorvem a radiação UV, resultando em fotocatalise, com liberação de espécies ativas de oxigênio. Estas são conhecidas por terem a capacidade de alterar o DNA. Pesquisa realizada por Unrine *et al.* (2010) revelou que minhocas expostas a nanopartículas de ouro, depois de 28 dias, tiveram seu índice de reprodução reduzidos em até 95%. Desta forma, o desenvolvimento destas tecnologias possui, portanto, questões éticas, legais e sociais importantes com respeito ao direito à privacidade, ao princípio da informação consentida e aos impactos nas relações de outros aspectos a serem considerados trabalho, emprego, questões sociais e ambientais. Há necessidade urgente de regulamentação na área levando em conta o princípio da precaução, afirma a pesquisadora da Fundacentro, Arcuri (2014).

3.14. Compósitos e nanocompósitos

Os compósitos podem ser considerados como uma classe de materiais constituído por duas ou mais fases denominadas matriz (fase contínua) e reforço (fase dispersa), tendo como principal objetivo a formação de um novo material com melhor desempenho que os seus constituintes em uma situação particular. Suas propriedades dependem das propriedades físicas e dos fatores inerentes às fases constituintes, como as suas quantidades relativas e a geometria da fase dispersa. A matriz pode ser formada por um metal, por um polímero ou uma cerâmica, a qual confere estrutura ao material compósito. Já a fase dispersa pode ser composta por materiais particulados, fibras descontínuas e contínuas, responsáveis por realçar as propriedades mecânicas, eletromagnéticas, térmicas, químicas, dentre outras, dos novos materiais formados. Quando o compósito apresenta uma carga com ao menos uma dimensão na escala nanométrica, dispersa na matriz, este material pode ser chamado de nanocompósito. A grande diferença entre as propriedades de um compósito e um nanocompósito, ambos produzidos com os mesmos tipos de materiais, está na maior área superficial que os nanocompósitos possuem, possibilitando uma maior interação entre o agente de reforço e matriz, onde estes estão inseridos (Assis *et al.* 2012). A aplicação comercial dos nanocompósitos em diversas áreas, como mostrado na figura 3.15, já é uma realidade. Estes materiais, de base polimérica, têm sido utilizados em uma multiplicidade de aplicações.



Fig.3 15 – Exemplos de aplicações práticas de nanocompósitos de base poliméricas (adaptado de Sanchez *et al.* 2011 e Pinto, 2012).

3.15. Bionanocompósitos

O prefixo “bio” vem do grego “bios”, que significa vida humana. No entanto nas áreas de polímeros, compósitos e embalagens, várias definições utilizadas e mal-entendidas têm sido muito comum. Às vezes “bio” é utilizado para designar um material biodegradável, mas é também é usado para designar materiais advindos de fontes renováveis. No presente trabalho o termo “bionanocompósitos” foi utilizado para classificar a matriz e o agente de reforço, na escala manométrica, como materiais biodegradáveis e também de origem renovável, uma vez que a matriz foi formada pela mistura de um biopolímero (amido de mandioca) e de um polímero biodegradável formado por cadeias carbônicas (PVA). O agente de reforço nanométrico utilizado, também foi de origem renovável (celulose).

O desenvolvimento de nanocompósitos com base em diferentes tipos de matrizes poliméricas, principalmente sintéticas, tem sido motivo de intensa investigação. No entanto, estudos semelhantes utilizando polímeros de origem natural tem sido substancialmente menor. A figura 3.16 mostra o número de publicações nestas duas áreas de pesquisa entre os anos de 1996 a 2012, onde nota-se um aumento apreciável dos trabalhos publicados na preparação e caracterização de nanocompósitos a base de biopolímeros, apesar da grande diferença encontrada entre os mesmos.

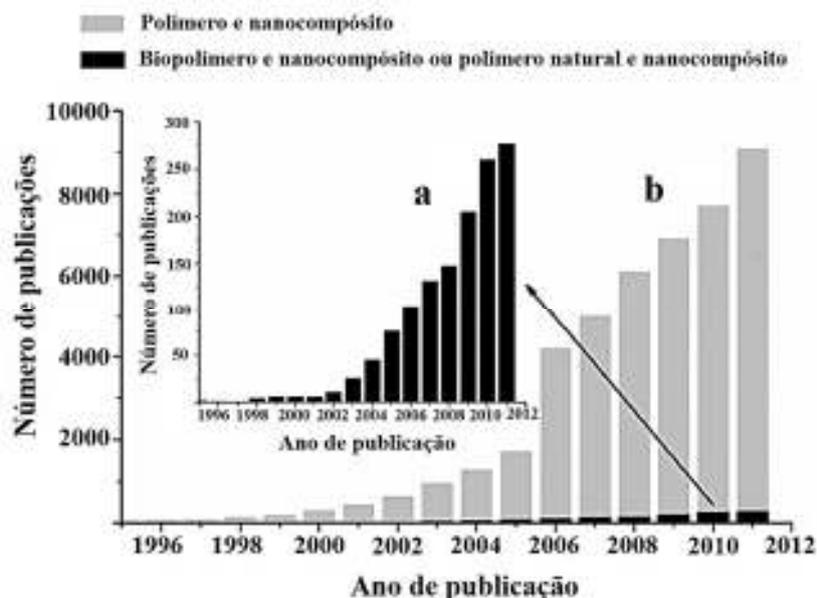


Fig.3.16 – Números de publicações anuais dos trabalhos versando sobre (a) nanocompósitos a base de biopolímeros e (b) nanocompósitos poliméricos. (Adaptado de Pinto, 2012).

Esta classe de materiais constituída da combinação de polímeros naturais, tanto na formação da matriz quanto do agente de reforço, exibindo pelo menos uma dimensão na escala

manométrica pode ser denominada de bionanocompósito (Tate *et al.* 2010). A importância desta classe de materiais tem origem na sua utilização em áreas expressivas, principalmente na medicina e na liberação controlada de fármacos, onde o uso de materiais biocompatíveis é habitualmente uma condição. Embora o desenvolvimento e a utilização de bionanocompósitos tenha ampliado e progredido nos últimos anos, ainda estão longe de conseguir substituir completamente os polímeros sintéticos derivados do petróleo (Pinto, 2012). Isso se deve às pobres propriedades destes materiais frente as propriedades mecânicas e a sua elevada hidrofiliçidade, fatores estes que limitam sua utilização em diversas áreas. Sendo assim, é imperativo a realização da funcionalização e a modificação destes biopolímeros. Neste sentido, a nanotecnologia pode contribuir sobremaneira para o desenvolvimento de novos bionanocompósitos a fim de se promover um melhor desempenho dos materiais obtidos (Liu *et al.* 2003). A figura 3.17 mostra o mecanismo de interação proposto entre as moléculas de FMM, o PVA e as nanofibras celulósicas na formação dos bionanocompósitos.

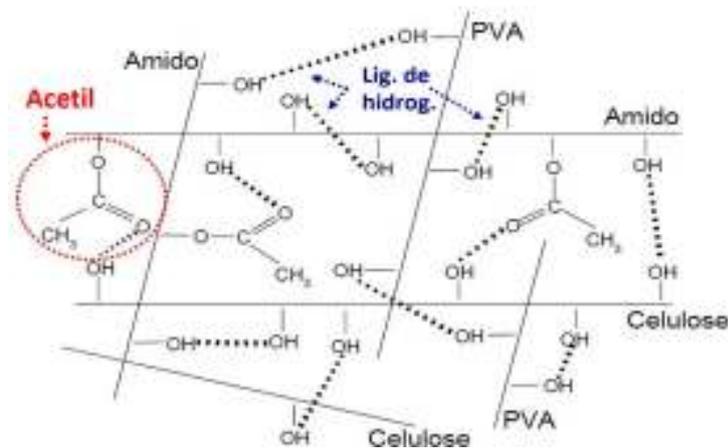


Fig.3.17 – Mecanismo de interação proposto entre as moléculas de amido de mandioca modificada (grupo acetil incorporado), PVA e nanofibras celulósicas de bambu. A macromolécula de amido está representada por ambas as moléculas que compõe o mesmo: amilopectina e amilose.

Srithep *et al.* (2012) investigando a adição de diferentes concentrações de celulose microfibrilada nas propriedades mecânicas e térmicas de bionanocompósitos com matriz de álcool polivinílico, observaram que altas concentrações de celulose microfibrilada tornaram o bionanocompósito mais forte e mais rígido, ao mesmo tempo que sua estabilidade térmica foi reduzida. A celulose microfibrilada foi obtida da polpa kraft de eucalipto, sendo pré-tratada com hipoclorito de sódio e 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy ou TEMPO utilizando bromito de sódio como catalisador. Frone *et al.* (2011) obtiveram excelentes propriedades mecânicas para os bionanocompósitos com matriz de álcool polivinílico quando acrescentaram pequenas

quantidades de nanofibras de celulose, obtidas por meio da sonicação de celulose microcristalina, em diferentes tempos e potências. Os valores de resistência a tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, tiveram seus melhores resultados para baixas concentrações de nanoreforço (1, 2 e 3%). A estabilidade térmica do bionanocompósito também foi aumentada em consequência da elevação dos teores de nanofibras de celulose na matriz de álcool polivinílico. Gong et al. (2011) investigando as propriedades mecânicas, morfológicas e viscoelásticas de bionanocompósito de álcool polivinílico com nanofibras de celulose de madeira como agentes de reforço (1, 5 e 10%), obtiveram aumento de 20 e 59% nos valores encontrados de resistência a tração e módulo de elasticidade, respectivamente, para 10% de concentração de nanoreforço, quando comparado a matriz sem nanoreforço. Não foi encontrado na literatura bionanocompósitos formados a partir de blendas de amido/PVA reforçados com nanofibras de celulose.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Esta seção aborda os procedimentos utilizados desde a aquisição dos materiais até a obtenção dos bionanocompósitos. Logo em seguida, o planejamento das análises é evidenciado, de forma a elucidar àquelas que foram específicas e comuns a cada etapa. Finalmente, as análises em questão são discutidas.

4.1. Obtenção e preparação das matérias-primas

A polpa celulósica comercial de bambu da espécie *Bambusa vulgaris* Schrad, com dois anos de idade, não-branqueada e refinada foi obtida junto a CEPASA S/A (Celulose e Papel de Pernambuco S/A), localizada no Município de Jaboatão dos Guararapes, no Estado de Pernambuco. As polpas foram produzidas pelo processo industrial conhecido como soda-antraquinona, com cerca de 18% de NaOH e 0,03% de antraquinona ($C_{14}H_8O_2$) por massa de sólido contido na solução, com rendimento estimado em 46% (Kg de celulose seca / Kg de cavaco seco) e pH entre 12 e 13. Após o cozimento em digestor contínuo tipo Pândia sob pressão de 6-7 bar a uma temperatura média de 170°C a um tempo de 45 min, as amostras foram refinadas em moinho de disco apresentando SR° (Schopper-Riegler) entre 25-30 após retenção em malha de 100 mesh. Nestas condições, as amostras úmidas foram transportadas para o Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), no Município de Araxá e, posteriormente transferidas para o Laboratório de Nanotecnologia Florestal, da Universidade Federal de Lavras (UFLA), para obtenção das nanofibras celulósicas, como agente de reforço a ser utilizado na produção dos bionanocompósitos. Para melhorar a eficiência dos tratamentos químicos, o material, seco a temperatura ambiente (~25-30°C), foi peneirado, sendo em seguida selecionada a fração que passou pela peneira de 12 mesh, objetivando a eliminação das partículas maiores que se transformaram em grumos, proporcionando maiores quantidades de áreas superficial e maior homogeneidade das amostras.

Adicionalmente, amostras de polissacarídeos em conjunto com o álcool polivinílico (PVA), para a formação da matriz dos bionanocompósitos, foram adquiridas de várias Empresas. Os polissacarídeos utilizados no trabalho foram *Amido de Mandioca Modificado* (FMM), Amidomax 5500, lote 1209035, adquirido da Cargill, unidade de Uberlândia-MG; *Amido de Milho Nativo* (AMN), Amisol 3408, lote 632524, adquirido da Corn Products do Brasil, unidade de Mogi-Guaçu-SP e *Amido de Arroz Modificado* (AAM), lote 0404, recebidas

da Candon Aditivos, fábrica de Marechal Cândido Rondon-PR. O polímero biodegradável *Acool Polivinílico* (PVA) foi adquirido junto a Sigma-Aldrich, lote MKBK 3473V, com massa molar (Mw) de 130.000 g/mol e 99% hidrolisado. Glicerol P.A com Mw de 92,09 g/mol, \geq 99%, densidade de 1,25 g/mL, adquirido junto a Synth.

4.2. Metodologia de branqueamento da polpa refinada de bambu

O Pré-tratamento químico da polpa refinada foi realizado por dois tratamentos consecutivos, ambos aplicados por duas vezes, em escala laboratorial: i - tratamento alcalino com hidróxido de sódio (Corradini *et al.* 2006) e ii – branqueamento sob agitação mecânica (Rodrigues *et al.* 2006 e Pereira *et al.* 2010). Anteriormente a estes pré-tratamentos, o bambu foi transformado em cavacos de 20-30 mm de comprimento, em picador móvel, localizado próximo a área de corte e transportados até o pátio da fábrica onde foram selecionados em peneira vibratória e encaminhados para o tratamento químico (cozimento, por meio dos processos industriais de polpação *soda-antraquinona* ($\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$) e mecânico de *refino*, respectivamente (detalhes em 4.1). Ambos os processos contribuem sobremaneira para a retirada de substâncias que dificultam a desagregação das fibras, fibrilas e microfibrilas permitindo o acesso às cadeias de celulose, a exemplo da lignina, hemiceluloses, extrativos e pectina. A presença da antraquinona no processo de polpação prioriza a retirada da lignina preservando os teores de carboidratos e favorecendo a presença das hemiceluloses residuais. Esta medida visa corroborar na realização do refino e elevar o rendimento do processo. As hemiceluloses também facilitam a desagregação das cadeias de macrofibras que compõe a parede celular, evitando a formação de ligações de hidrogênio entre estas cadeias, principalmente durante o processo de secagem das mesmas. Portanto, estes tratamentos industriais, (caracterizados no item 4.1) são de grande importância no processo de obtenção de nanofibras. Antes da etapa de branqueamento, a polpa foi imersa em água por 24 h sendo submetida à forte agitação mecânica com o intuito de proporcionar seu inchamento e facilitar o ataque químico. A metodologia utilizada durante o tratamento alcalino foi aplicada por duas vezes consecutivas (Fig. 4.1). Objetivando-se uma maior eficiência na alvura das amostras branqueadas, maior rendimento e menores índices de degradação, o branqueamento foi realizado utilizando-se várias metodologias, sendo selecionada a mais eficaz (detalhes na seção 5.1 e Tabela 5.1). Os parâmetros adotados para cada branqueamento estão apresentados na tabela 4.1, enquanto a figura 4.1 mostra a sequência utilizada para a obtenção da polpa branqueada, a partir da polpa refinada. Após cada tratamento, as amostras foram lavadas em água destilada com o auxílio de uma peneira de malha de nylon bem fina, com ~16 cm de

diâmetro, até pH neutro (verificado com papel indicador de pH) e posteriormente secas em estufa a $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ por aproximadamente 72 h.

Tabela 4.1 – Metodologias empregadas durante a realização dos pré-tratamentos químicos alcalino e de branqueamento da polpa refinada.

Trm	Reagentes	A (rpm)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min.)
1	Polpa refinada em refinador de disco	-	-	-
2	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% (m/v) – 1x	800	70	60
3	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% (m/v) – 2x	800	70	60
4	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% - 2x + [branqueamento com NaOH 4% (m/v) + H ₂ O ₂ 9% (v/v)]. 2x. Mistura (1:1).	2500	50	120
5	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% - 2x + [branqueamento com NaOH 4% (m/v) + H ₂ O ₂ 24% (v/v)]. 2x. Mistura (1:1).	2500	50	120
6	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% -2x + [branqueamento com NaOH 4% (m/v) + H ₂ O ₂ 30% (v/v)]. 2x. Mistura (1:1).	2500	65	120
7	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% -2x + [branqueamento com NaOH 4% (m/v) + H ₂ O ₂ , 24% (v/v)]. 2x. Mistura (1:1).	2500	65	120
8	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% -2x + [branqueamento com NaClO ₂ 1,7% (v/v) + (27g NaOH + 75 mL CH ₃ COOH, completando até 1000 mL). Mistura (1:1)	1500	75	60
9	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% -2x + [branqueamento com NaClO ₂ 1,7% (v/v) + (27g NaOH + 75 mL CH ₃ COOH, completando até 1000 mL)	1500	75	60
10	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% -2x + [branqueamento com NaClO ₂ 2% (v/v) + (2,1 g NaHCO ₃ e 227 mL de NaOH 0,1 M, completando até 1000 mL). Mistura (1:1)	1500	75	60

Trm: tratamentos; Temp.: temperatura; rpm: rotações por minuto; A: velocidade de agitação; NaClO₂: clorito de sódio; NaOH: hidróxido de sódio; H₂O₂: peróxido de hidrogênio; NaHCO₃: bicarbonato de sódio; CH₃COOH: ácido acético. A relação amostra/solução foi de 1:20 (g/mL). A relação 1:1 mencionada para as misturas se refere a etapa de branqueamento (etapa entre colchetes).

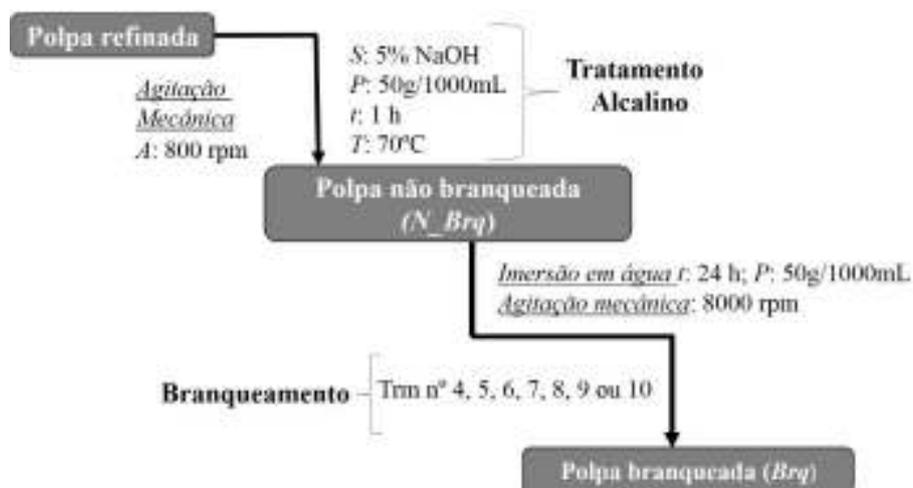


Fig.4.1 – Metodologias utilizadas para a obtenção da polpa branqueada de bambu. P: proporção de material em relação à solução ou água destilada; S: Solução, t: tempo de reação após atingir temperatura máxima ou tempo de imersão; T: temperatura de reação (variação de $\pm 10^\circ\text{C}$); A: velocidade de agitação. Trm: tratamentos.

4.3. Composição química das polpas de *Bambusa Vulgaris* Schrad antes e após pré-tratamentos

A composição química da fibra “in natura” e das polpas refinadas com tratamento alcalino e branqueadas, ambas por duas vezes consecutivas, foi determinada de acordo com as normas previstas pela Associação Técnica de Celulose e Indústrias de Papel – TAPPI. A preparação das amostras para análise química seguiu os critérios descritos em T264 cm-97 e T257 cm-97. O percentual de holocelulose (celulose + hemiceluloses) foi determinado como descrito na T 9 m-54. Os teores de alfa-celulose e lignina (insolúvel em ácidos) foram estimados conforme os métodos T203 cm-99 e T222 cm-88, respectivamente. O conteúdo de hemiceluloses foi calculado a partir da diferença entre os valores de holocelulose e alfa-celulose e os teores de cinza e extrativo foram efetuados de acordo com a T211 cm-93 e T204 cm-97, nessa ordem, substituindo o benzeno por tolueno nos ensaios de extrativos. O procedimento para a solubilidade em etanol-toluol ocorreu na proporção de 1:2 (v/v) durante 6 h em etanol/toluol e mais 4 h em etanol. Os ensaios foram realizados em triplicata.

4.4. Obtenção e caracterização de nanofibras celulósicas de polpa refinada/branqueada de bambu

A obtenção das nanofibras celulósicas de polpa refinada/branqueada de bambu foi realizada por meio do processo de desfibrilação mecânica da parede celular das fibras da polpa, utilizando o desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-3 (Japão) a 1500 rpm (Ifuku, 2010), seguido de sonicação em um aparelho de ultrasson Brandon de 450W a 20-25

KHz. Inicialmente foram preparadas soluções aquosas de polpa refinada/branqueada na concentração de 1% (m/v), as quais permaneceram em repouso por 48 h para hidratação e inchamento da parede celular (Alila *et al.* 2013; Missoum *et al.* 2013; Iwamoto *et al.* 2007), sendo então homogeneizadas por meio de um homogeneizador de hélice a 5000 rpm durante 10 min. O ajuste da distância entre os discos de carbeto de silício (um fixo e outro móvel) do desfibrilador foi ajustado para 100 μm (Nakagaito e Yano, 2004), sendo alimentado pelas suspensões de polpas por diversas vezes até a formação de um gel, propriedade esta que depende de cada material lignocelulósico. O número de passagens das suspensões através dos discos adotadas para esse trabalho foi de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 (Iwamoto *et al.* 2007), mantendo-se a corrente elétrica consumida em 6 A. Almejando-se resultados mais eficientes, a concentração das suspensões foi ajustada para 0,25% (m/m) durante a sonicação. O gel formado foi submetido a um processo mecânico denominado cavitação por 60 min a 25% de amplitude, utilizando ponteira de 13 mm de diâmetro, sendo aplicado, por amostra, em torno de 1,7 e 2,7 KJ/mL de energia para as suspensões com volumes de 240 e 150 mL (fig. 4.2), respectivamente, sendo as mesmas sonicadas sob refrigeração. Seis níveis de processamento, correspondentes ao número de passagens das suspensões através do desfibrilador, foram avaliados (5, 10, 15, 20, 25 e 30 passagens). Suspensões com 150 mL de nanofibras para cada número de passagens foram recolhidas e analisadas, enquanto alíquotas com 240 mL foram recolhidas para confecção dos bionanocompósitos (seis corpos de prova para cada alíquota). As amostras obtidas foram codificadas após a desfibrilação, de acordo com o número de suas respectivas passagens pelos discos do desfibrilador, da seguinte forma: NFC_5, NFC_10, NFC_15, NFC_20, NFC_25 e NFC_30. O esquema ilustrado na figura 4.2 mostra as etapas de obtenção das nanofibras, enquanto as figuras 4.3 (a-f) mostram o desfibrilador mecânico e alguns de seus acessórios (discos de carbeto de silício).

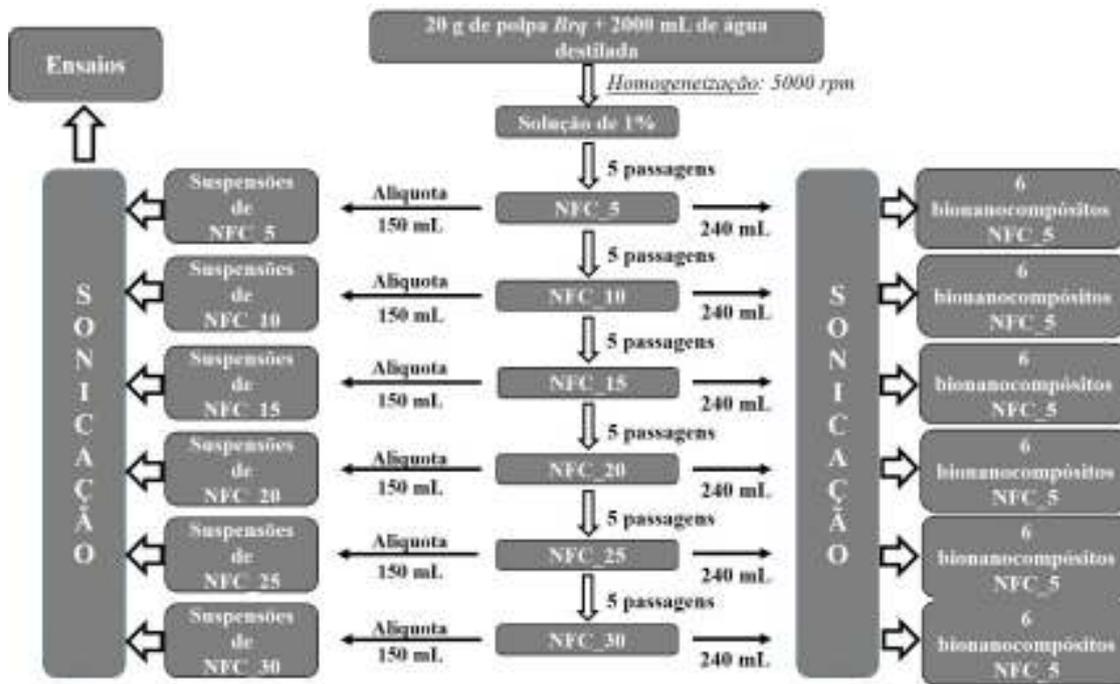


Fig.4.2 – Fluxograma de processamento mecânico para obtenção de nanofibras de polpa de bambu refinada/branqueada para análises e produção de bionanocompósitos.



Fig.4.3 – Vista frontal do desfibrilador mecânico (a) e aproximada (b); com destaque para a região onde os discos de carbeto de silício se encaixam (c); disco inferior (d); disco superior (e) e detalhes do sonificador utilizado para realização da cavitação nas amostras (f).

4.5. Preparação, obtenção e seleção de biofilmes de polissacarídeos e álcool polivinílico

A matriz polimérica, sob forma de blenda, foi obtida por um polissacarídeo escolhido dentre três opções comerciais de diferentes fontes e álcool polivinílico (PVA). A fim de se conhecer as características inerentes de cada amostra, ensaios preliminares foram realizados entre os grânulos após secagem em estufa a vácuo conforme (A.O.A.C., 1996, Capítulo 33, p.5). A formação dos biofilmes através do método “casting” foi investigada para cada polissacarídeo. Quatro combinações diferentes envolvendo polissacarídeos (3 e 4%) (m/m) e plastificante (12 e 20%) (m/m) foram avaliadas, perfazendo um total de 72 amostras, uma vez que foram produzidas 6 amostras para cada combinação de polissacarídeos e plastificante. Apenas uma amostra por polissacarídeo foi selecionada. A escolha aconteceu com base nas análises das propriedades subjetivas visuais e táteis, após ensaios preliminares. O plastificante utilizado foi o glicerol.

Os ensaios preliminares foram realizados para escolha das concentrações das soluções filmogênicas e de plastificante. Esta escolha também aconteceu através das análises subjetivas visuais e táteis (homogeneidade, flexibilidade, continuidade e manuseabilidade) após a produção de cada biofilme. A análise de *homogeneidade* compreende a ausência de partículas insolúveis ou bolhas visíveis a olho nu ou zonas de opacidade ou presença de cores diferentes. A *continuidade* é definida como ausência de ruptura ou fraturas após a secagem. A *maneabilidade* está associada à possibilidade do biofilme ser manipulado sem riscos de ruptura, enquanto a *flexibilidade* está relacionada com a possibilidade dos biofilmes serem dobrados e manipulados sem riscos de ruptura.

A escolha final do biofilme de polissacarídeo aconteceu em função de suas propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas, microestruturais e físicas. Propriedades importantes relacionadas aos grânulos de cada polissacarídeo, como tendência a formação de biofilmes, viscosidade, estabilidade térmica e retrogradação também foram analisadas e avaliadas, em separado e em conjunto com as propriedades obtidas pelos seus respectivos biofilmes. Entende-se por retrogração o rearranjo entre as moléculas de polissacarídeos devido ao resfriamento. Estas moléculas buscam um novo alinhamento para voltar ao estado cristalino, que foi destruído durante o processo de gelatinização.

Os biofilmes de PVA foram preparados com concentrações de 4 e 5% (m/m) de solução filmogênica e 15, 20 e 25% (m/m) de glicerol, no total de 6 combinações. A escolha do biofilme foi realizada de acordo com os resultados apresentados em termos de propriedades mecânicas, permeação ao vapor de água e solubilidade em água, sendo as duas últimas, propriedades físicas. Foram confeccionadas 6 amostras para cada combinação, totalizando 36 amostras.

Para a obtenção dos biofilmes, tanto PVA, quanto polissacarídeos, permaneceram imersos por 24 h em água destilada sob agitação mecânica a 100 rpm em temperatura ambiente para hidratação e inchamento. Logo em seguida, o glicerol foi adicionado, e ambas as soluções de polissacarídeos e PVA foram submetidas a agitação magnética de 500 rpm a temperaturas de 80 e 90°C, respectivamente, permanecendo neste estágio por mais 20 min. As soluções foram resfriadas e colocadas em banho ultrassônico. Após a correção de ambas as concentrações, as mesmas foram vertidas em placas pexiglass de acrílico (40 g) com 15 cm de diâmetro e acondicionadas em sala de climatização (20°C e 60% UR) durante 10 dias para secagem e estabilização da variação de umidade. O controle da espessura dos biofilmes produzidos foi realizado através da massa das amostras vertidas e pelo nivelamento da base onde foram colocadas as placas. A figura 4.4 mostra o esquema utilizado para a obtenção dos biofilmes de polissacarídeo e PVA.

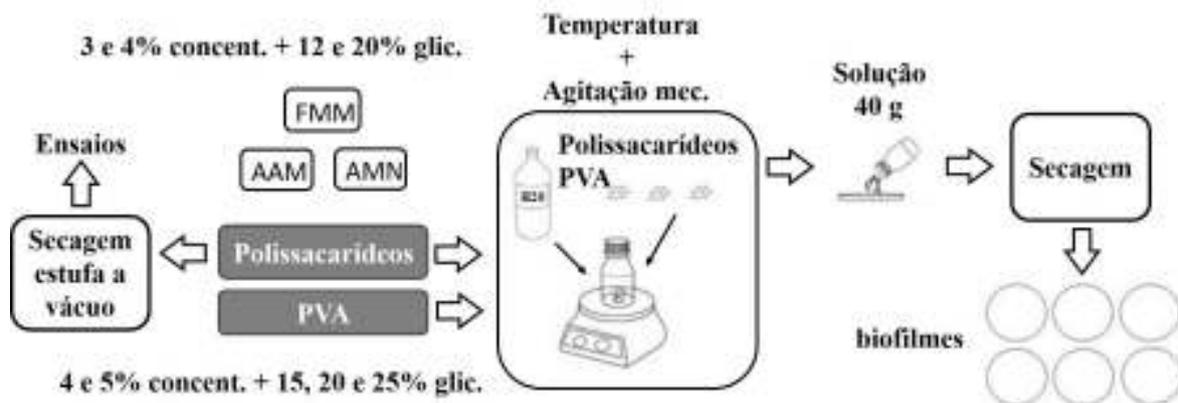


Fig.4.4 – Diagrama ilustrativo das etapas utilizadas na obtenção dos biofilmes de polissacarídeo e PVA.

4.6. Preparação, obtenção e seleção de blenda para formação da matriz

Baseando-se nos resultados obtidos na etapa anterior, as formulações que levaram a obtenção dos biofilmes de PVA e polissacarídeo com melhores desempenhos nas propriedades avaliadas, foram combinadas para a formação da blenda por meio do método “casting”, tornando-se, portanto, a matriz do bionanocompósito. Ambas as formulações escolhidas para os biofilmes de PVA e polissacarídeo foram misturadas sob agitação mecânica contínua de 750 rpm a uma temperatura de 50°C durante 10 min. Foram produzidas cinco proporções diferentes, além daquelas formadas pelos próprios polímeros: 100P (100% PVA); 80P20A (80% PVA e 20% amido); 60P40A (60% PVA e 40% amido); 50P50A (50% PVA e 50% amido); 40P60A (40% PVA e 60% amido); 20P80A (20% PVA e 80% amido) e 100A (100% amido). As soluções foram homogeneizadas a 15000 rpm à temperatura ambiente (~25-30°C) durante 5

min e seguida de sonicação a 25% de amplitude durante 1 h em aparelho de 450W. A energia gerada durante a cavitação, sob refrigeração, foi aproximadamente 1,7 KJ/mL, sendo o volume individual de cada solução de 240 mL. Para a retirada do excesso das bolhas de ar, as soluções foram submetidas ao banho ultrassônico, sendo em seguida, vertidas em placas pexiglass de acrílico (40 g) com 15 cm de diâmetro e acondicionadas em sala de climatização (20°C e 60% UR) durante 10 dias para secagem e estabilização da variação de umidade. O controle da espessura dos biofilmes foi realizado através da massa da amostra vertida e pelo nivelamento da base onde foram colocadas as placas. A escolha da blenda mais adequada para compor a matriz aconteceu em função dos melhores resultados obtidos em termos de propriedades mecânicas, morfológicas, físicas, funcionais e térmicas. A figura 4.5 mostra o diagrama com as etapas utilizadas para a obtenção da blenda.

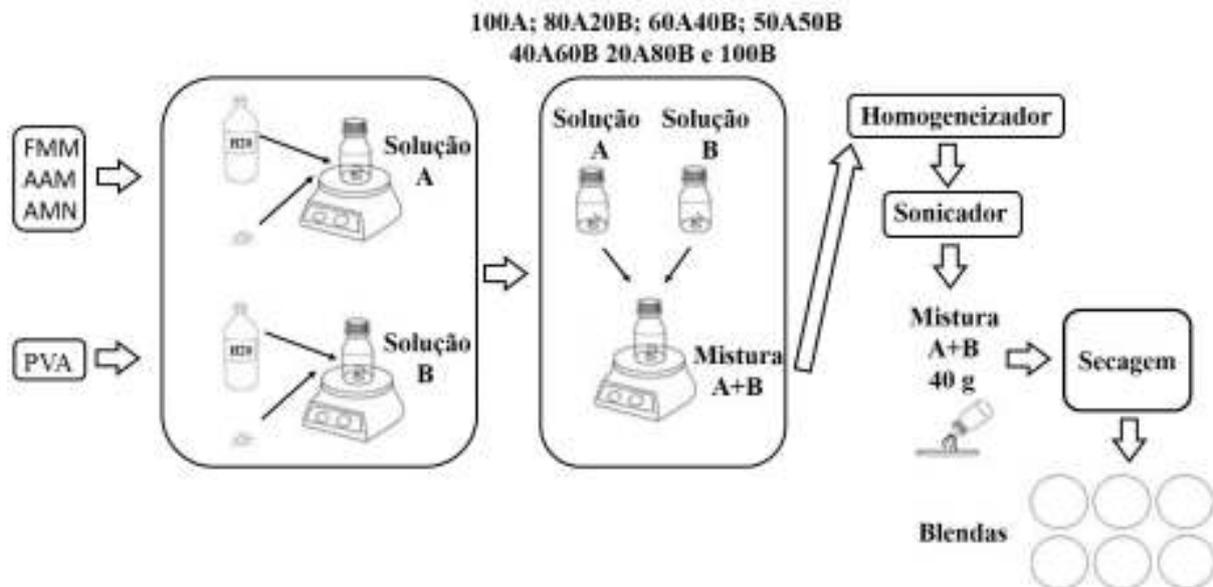


Fig.4.5 – Diagrama ilustrativo das etapas utilizadas para a obtenção das blendas a partir das soluções de polissacarídeo e álcool polivinílico.

4.7. Preparação e obtenção de bionanocompósitos

De acordo com os resultados encontrados na etapa de obtenção das blendas, a combinação que conduziu a preparação do biofilme mais adequado para formar a matriz do bionanocompósito, por meio do método “casting”, foi escolhida para a consecução do bionanocompósito, culminando na etapa final deste trabalho. O biofilme obtido pela blenda selecionada foi reforçado com nanofibras celulósicas de bambu com 5 e 30 passagens pelo desfibrilador mecânico. O método utilizado foi o “casting”, após sonicação das suspensões aquosas em concentração de 0,25% (m/m). As suspensões de nanofibras foram sendo

adicionadas lentamente à blenda (matriz), sob agitação mecânica de 750 rpm, a temperatura ambiente durante 15 min, sendo homogeneizadas posteriormente a 15000 rpm a mesma temperatura durante 5 min. Após a homogeneização, as suspensões foram sonicadas a 450W (25% de amplitude com energia em torno de 1,7 KJ/mL). O volume de cada suspensão ficou em torno de 240 mL, sendo as mesmas sonicadas sob refrigeração. Quatro porcentagens (0,5; 1,5; 4,5 e 6,5%) de nanofibras celulósicas de bambu (b. s.), em relação a massa total de sólidos, foram utilizadas, totalizando 48 amostras, sendo 6 para cada porcentagem. As suspensões com nanofibras foram vertidas em placas pexiglass de acrílico (40 g) com 15 cm de diâmetro e encaminhadas à sala de climatização (20°C e 60% UR) durante 10 dias para secagem e estabilização de umidade. A espessura dos bionanocompósitos foi controlada através da massa da amostra vertida e pelo nivelamento da base onde foram colocadas as placas. A figura 4.6 mostra o diagrama com as etapas utilizadas para a obtenção dos bionanocompósitos.

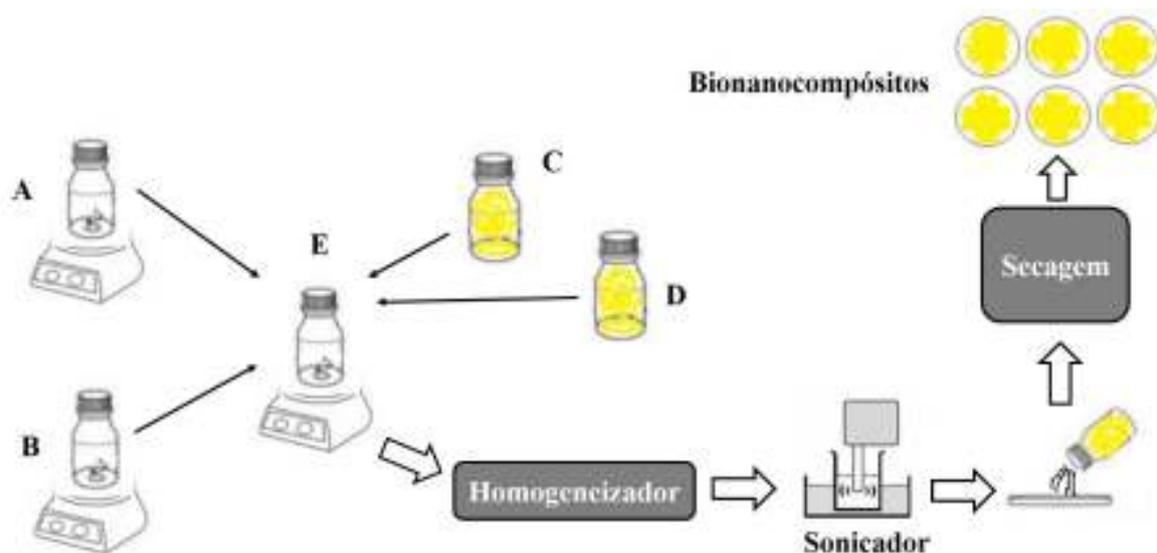


Fig.4.6 – Diagrama ilustrativo das etapas utilizadas na obtenção dos bionanocompósitos. A: solução de polissacarídeo escolhida; B: solução de PVA escolhida; C: suspensões aquosas de nanofibras celulósicas de bambu produzidas com 5 passagens pelo desfibrilador mecânico; D: suspensões aquosas de nanofibras celulósicas de bambu produzidas com 30 passagens pelo desfibrilador mecânico; E: suspensão aquosa contendo polissacarídeo, PVA e suspensões de nanofibras. Quatro porcentagens diferentes (0,5; 1,5; 4,5 e 6,5%) de nanofibras (b.s.) para cada número de passagem, foram acrescentadas à solução de polímeros, totalizando 48 amostras de bionanocompósitos.

4.8. Planejamento das análises

As análises realizadas abrangeram amostras de todas as etapas do trabalho, partindo da fibra “in natura” (serragem in natura) de bambu, passando pelas polpas, grânulos, biofilmes e blendas de polissacarídeos e PVA, até as suspensões de nanofibras e bionanocompósitos, conforme figura 4.7.

1. Fibra nativa (FNAT) Polpa tratada com NaOH 2x (PRM2) Polpa branqueada 1x (PRM2B1) Polpa branqueada 2x (PRM2B2)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Análise química completa* ✓ DRX ✓ MEV ✓ FTIR ✓ Microsc. Ótica (MO) ✓ TGA/DTG – nitrog.
2. Suspensões de Nanofibrilas (NFC)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Viscosidade ✓ MET ✓ Inspeção visual ✓ MFA ✓ MO ✓ Transmitância ótica (TO)
3. Grãos polissacarídeos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Amilose e amilopectina ✓ MEV ✓ Granulometria laser ✓ DRX ✓ FTIR ✓ Viscoamilografia ✓ TGA/DTG – nitrog.
4. Biofilmes	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Mecânicos ✓ MEV ✓ Avaliação subjetiva*** (AS) ✓ Permeabilidade** (PER) ✓ DRX ✓ TGA/DTG – nitrog. ✓ Solubilidade em água (SOL) ✓ Absorção de água (AA)
5. Blendas	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Transmitância ótica (TO) ✓ MEV ✓ Permeabilidade (PER) ✓ FTIR ✓ TGA/DTG – nitrog. ✓ Solubilidade em água (SOL) ✓ Mecânicos
6. Bionanocompósitos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Solubilidade em água (SOL) ✓ DRX ✓ MEV ✓ Transmitância ótica (TO) ✓ Mecânicos ✓ Permeabilidade (PER) ✓ DSC – nitrog. ✓ FTIR

Fig.4.7 – Distribuição das análises para as amostras de diferentes etapas do trabalho. FNAT: fibra “in natura”; PRM2: polpa refinada tratada com hidróxido de sódio 2x; PRM2B1: polpa refinada tratada com hidróxido de sódio 2x e branqueada 1x; PRM2B2: polpa refinada tratada com hidróxido de sódio 2x e branqueada 2x. * Teor de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e minerais. ** Permeabilidade ao vapor de água. *** Análises preliminares.

A amostragem das soluções individuais de polissacarídeos e PVA, bem como de suas blendas e das suspensões de bionanocompósitos foi realizada na forma de biofilmes de acordo com o esquema da figura 4.8.

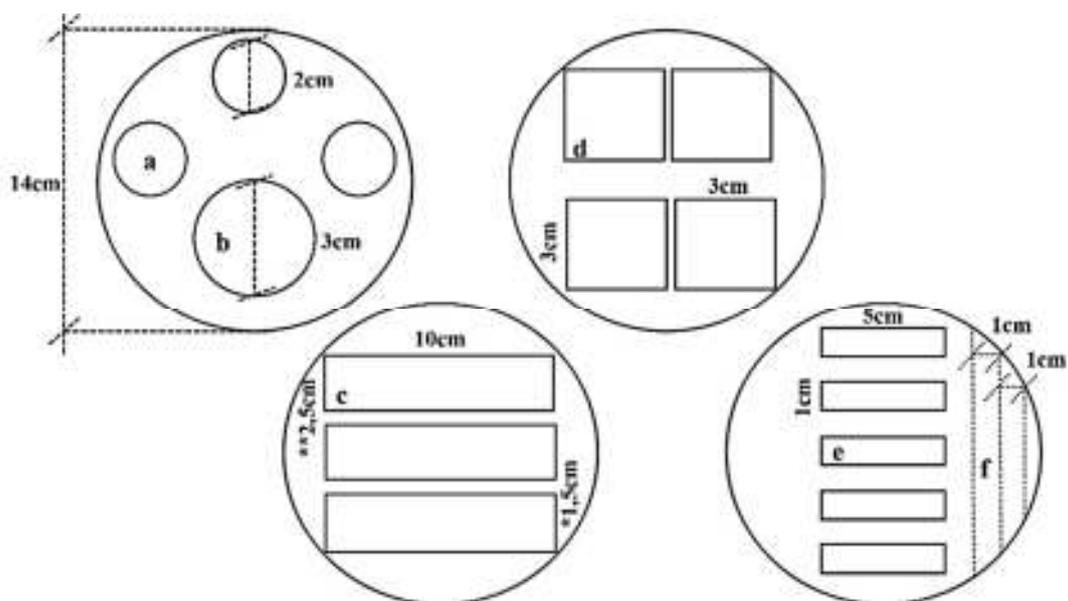


Fig.4.8 – Esquema para amostragem das soluções individuais de polissacarídeos e PVA, bem como de suas blendas e das suspensões de bionanocompósitos. (a) corpo de prova para ensaio de permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água; (b) absorção de água; (c) propriedades mecânicas; (d) DRX, FTIR e MEV; (e) transmitância ótica; (f) TG/TGA. * Largura dos corpos de prova utilizada para os ensaios mecânicos no texturômetro (biofilmes individuais de polissacarídeos e PVA); ** largura dos corpos de prova utilizados para os ensaios mecânicos no INSTRON (blendas e bionanocompósitos)

Foram selecionados corpos de prova adicionais em relação ao recomendado para todos os tipos de ensaios que serão detalhados no próximo item. Essa medida foi tomada para permitir a seleção de pelo menos a quantidade mínima desejada e sem defeitos para condução dos referidos ensaios.

4.9. Descrição das análises

Os parâmetros e procedimentos adotados para os testes e análises são apresentados a seguir.

4.9.1. Análise química

A composição química da polpa refinada de bambu com e sem tratamentos, incluindo a fibra “in natura” (serragem “in natura”), foi determinada nos Laboratórios de Biomateriais e Tecnologia da Madeira, ambos localizados na Universidade Federal de Lavras, UFLA-MG, de acordo com as normas previstas pela Associação Técnica de Celulose e Indústrias de Papel – TAPPI. A preparação das amostras para análise química seguiu os critérios descritos em T264 cm-97 e T257 cm-97. O percentual de holocelulose (celulose + hemiceluloses) foi determinado como descrito na T9 m-54. Os teores de alfa-celulose e lignina (insolúvel em ácidos) foram estimados conforme os métodos T203 cm-99 e T222 cm-88, respectivamente. O conteúdo de

hemiceluloses foi calculado a partir da diferença entre os valores de holocelulose e alfa-celulose e os teores de cinza e extrativo, efetuados de acordo com a T211 cm-93 e T204 cm-97, nessa ordem, substituindo o benzeno por tolueno nos ensaios de extrativos. O procedimento para a solubilidade em etanol-toluol ocorreu na proporção de 1:2 (v/v) durante 6 horas em etanol/toluol e mais 4 horas em etanol. Os ensaios foram realizados em triplicata.

4.9.2. Difração de Raios-x

Para a análise microestrutural da fibra “in natura” e polpas de bambu, foi utilizado um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, localizado no Laboratório de Difração de Raios-x, na Universidade Federal de São João Del-Rey, UFSJ-MG, operando em temperatura ambiente, com intervalo 2θ de 2 a 80° , velocidade de escaneamento de $1,5^\circ/\text{min}$, resolução de $0,05^\circ$ e tempo de integralização de 2 seg. A radiação emitida de $\text{Cu K}\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$) foi gerada a partir de 40 Kv e corrente de 30 mA. As amostras foram previamente transformadas em pó em moinho willey e classificadas granulometricamente de acordo com a ASTM D 1921. A fração granulométrica utilizada foi a que passou pela peneira com malha 200 mesh e se acumulou na peneira de 270 mesh. Os índices de cristalinidade (I_c) foram estimados a partir das alturas do pico no plano [002] (I_{002}) e a intensidade mínima entre os picos nos planos [002] e [101] (I_{am}), de acordo com Segal et al. (1959) (Fig. 4.9a).

Os grânulos de polissacarídeos tiveram seus difratogramas captados por um difratômetro modelo Compact X-Ray System PW1800 da Phillips, operando em temperatura ambiente, com intervalo 2θ de 10 a 40° e velocidade de escaneamento de $0,01^\circ/\text{seg}$. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Análise de Solos, do Departamento de Solos, na Universidade Federal de Lavras, UFLA-MG. A radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$) foi gerada a partir de 40 Kv e 20 mA. As amostras, na forma de pó, foram utilizadas exatamente como recebidas, sendo devidamente acomodadas em porta amostras e levadas à câmara de radiação do aparelho. Os índices de cristalinidade (I_c) foram estimados segundo metodologia descrita por Nara & Komiya (1983). Para o cálculo da área correspondente aos picos característicos da região cristalina das amostras (A_c), uma linha na base desses picos foi plotada no difratograma, enquanto que para o cálculo da área total (A_t), a linha base foi plotada na faixa angular de 16 a 40° (Fig. 4.9b). O cálculo das áreas foi estimado com a ajuda do software Origin v.9.0, utilizando a técnica de deconvolução e a função “Fiting”. A cristalinidade relativa foi determinada pela razão entre a área cristalina e a área total obtidas dos difratogramas (Fig. 4.9 b).

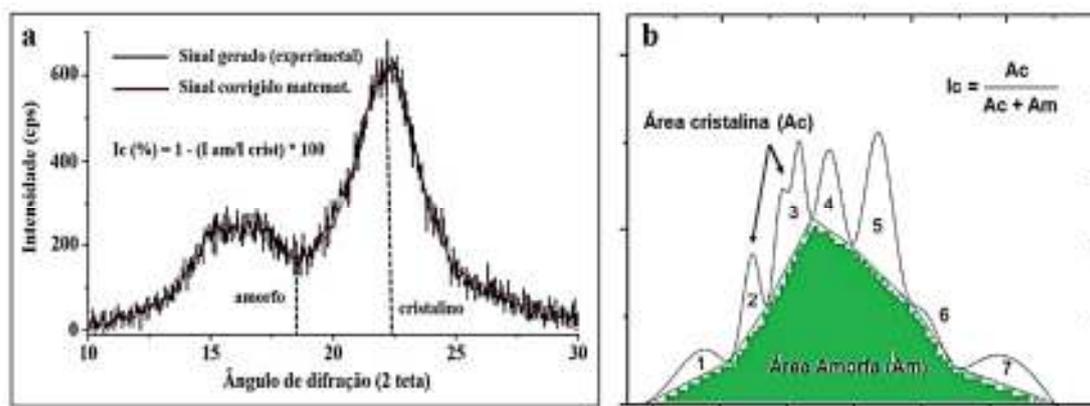


Fig.4.9 – Difratomogramas de raios-x das amostras de (a) fibra e polpas de bambu utilizando o método de Segal et al. (1959) e (b) biofilmes, blendas e bionanocompósitos utilizando o método de Nara & Komiya (1983). Na figura (a), a intensidade do pico no plano 002, corresponde a parte cristalina, enquanto a intensidade mínima entre os picos nos planos 002 e 101, representa a parte amorfa. Na figura (b), a seção hachurada corresponde a área amorfa e a seção entre o limite superior da seção hachurada e o gráfico, corresponde a área cristalina.

Para as análises de difração dos biofilmes de polissacarídeos, foi utilizado um difratômetro XDR 7000 da Shimadzu, operando a temperatura ambiente, com intervalo 2θ de 2 a 50° e velocidade de escaneamento de $2^\circ/\text{min}$. A radiação foi de $\text{Cu K}\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$) gerada a partir de 40Kv e 20 mA. As amostras foram devidamente preparadas antes de serem colocadas em porta amostras e levadas à câmara de radiação do aparelho. Os índices de cristalinidade (I_c) foram estimados seguindo a metodologia descrita por Nara & Komiya (1983). O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG, em Belo Horizonte.

Finalmente, para a caracterização microestrutural dos bionanocompósitos, foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-6000 em geometria $\Theta 2\Theta$, operando a temperatura ambiente, com intervalo 2θ de 3 a 70° , passo de $0,05^\circ$ e tempo de integração de 1 seg. A radiação foi de $\text{Cu K}\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$) gerada a partir de 40 Kv e 30 mA. Uma faixa retilínea de bionanocompósito foi cortada e afixada em um porta-amostras de vidro. Os índices de cristalinidade (I_c) também foram estimados segundo metodologia descrita por Nara & Komiya (1983). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais, na Universidade de Caxias do Sul, UCS-RS. Todos os difratogramas foram suavizados usando o método Savitzky-Golay (polynome = 2 e points = 20) e analisados através do software Origin v.9.0.

4.9.3. Microscopia Ótica (MO)

Um microscópio Olympus BX 51 acoplado a uma câmera Evolution LC Color PL A662 e a um microcomputador Samsung Intel Pentium IV de 2.8 GHz com monitor de 19”, localizado no Laboratório de Tecnologia da Madeira, na Universidade Federal de Lavras, UFLA-MG, foi utilizado para investigação inicial da morfologia das fibras de polpa e fibras (serragem *in*

natura) de bambu. O software de análise de imagens Image Pro-plus 5, da Média Cybernetics, foi utilizado para tratar as imagens produzidas. A dissociação dos elementos celulares para as fibras “*in natura*” foi realizada segundo método de (Franklin, 1945) modificado por (Berlyn & Miksche, 1976). As lâminas semipermanentes contendo o material dissociado foram montadas em solução aquosa de glicerina (1:1). As suspensões foram coloridas com 5 gotas de etanol-safranina, a fim de aumentar o contraste.

4.9.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um equipamento Shimadzu SSX 550 com alto vácuo na câmara foi utilizado para análise das polpas e fibra “*in natura*”, no Laboratório de Caracterização de Materiais, na Universidade de Caxias do Sul, UCS-RS. As amostras foram separadas em pequenas frações e aderidas na superfície de fitas condutoras de carbono com o máximo espalhamento possível para evitar efeitos de carregamento. A etapa de deposição de ouro foi realizada por PVD (deposição física ao vapor) pelo método de revestimento plasma magnetron sputtering, com plasma de argônio, como descrito nas páginas 270 a 273 do livro Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. As amostras foram observadas sob tensão de aceleração de 10 Kv com detector no modo elétrons secundários.

As análises morfológicas dos grânulos de polissacarídeos foram realizadas em um equipamento Phillips, modelo XL-20. As amostras secas foram afixadas em suportes de cobre através de uma fita adesiva dupla face com posterior metalização com ouro em um evaporador Balzers modelo SCD 050 durante 190 segundos, sendo posteriormente transferidas para um dessecador, onde permaneceram por cerca de 24 h. As amostras foram então inseridas na câmara de alto vácuo do aparelho para serem analisadas após captura e tratamentos de suas imagens. A tensão de aceleração utilizada foi de 10 Kv. Os ensaios foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise, da Universidade Luterana do Brasil, ULBRA-RS.

Os biofilmes de polissacarídeos e PVA foram analisados em equipamento Shimadzu modelo SSX 550. As amostras foram afixadas em suportes de vidro através de uma fita adesiva dupla face e posteriormente metalizada com ouro em um evaporador Balzers modelo SCD 050 durante 200 segundos. Após processo de metalização, os biofilmes foram transferidos para um dessecador, onde permanecerão por cerca de 24 horas. Após estes procedimentos as amostras foram ensaiadas em câmara de alto vácuo e suas imagens tratadas pelo software do equipamento. A tensão de aceleração utilizada foi de 12 Kv. O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG, em Belo Horizonte.

As blendas também foram submetidas ao ensaio morfológico. O Laboratório de Caracterização de Materiais, na Universidade de Caxias do Sul, UCS-RS foi o local escolhido para realização do mesmo. Cortes, no formato de uma faixa retilínea, foram realizados nas blendas para retirada das amostras a serem ensaiadas. Estas amostras foram afixadas em porta amostras de vidro. Um equipamento da marca Shimadzu SSX 550 operando com alto vácuo na câmara foi utilizado. A metalização dos biofilmes formados pelas blendas foi realizada em um equipamento de deposição física de vapor, por plasma, durante 2 min, com corrente elétrica de 20 mA e tensão de 330 v. Esta deposição de vapor inseriu sob a superfície dos biofilmes uma fina camada de aproximadamente 5 nm de ouro. O procedimento pode ser encontrado nas páginas 270 a 273 do livro Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.

Finalmente, os bionanocompósitos foram ensaiados e analisados. Para isso, amostras dos mesmos foram devidamente preparadas antes de serem afixadas em porta amostras de vidro com fitas dupla face. A metalização com ouro, na espessura de aproximadamente 10 a 15 nm foi realizada através de uma metalizadora Quorum modelo Q 150R ES. As análises foram conduzidas no laboratório do Instituto Tecnológico em Ensaio e Segurança Funcional, FUSE, da Universidade do Vale do Rio Sinos, UNISINOS, RS, com o auxílio de um MEV da marca ZEISS modelo EVO LS15. As imagens foram tratadas no software do aparelho.

4.9.5. Análise na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras granulares de polissacarídeos foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) em equipamento FTIR Spectrum 1000, Perkin Elmer, no laboratório de Instrumentação da EMBRAPA Instrumentação de São Carlos-SP. Todas as amostras foram secas a vácuo a 50°C durante 24 h. Os espectros foram registrados na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e uma resolução de 2 cm^{-1} . As amostras foram misturadas na proporção de 90 mg de Kbr para 10 mg de amostra. Cada mistura foi realizada com o auxílio de um gral de pedra ágata, sendo triturada por 5 minutos. Quinze miligramas da mistura foram utilizados para confecção de pastilhas em prensa manual. Uma pastilha somente com brometo de potássio (branco) foi preparada para o desconto do background proporcionado pelo Kbr às pastilhas confeccionadas.

As amostras de fibras e polpas foram caracterizadas em equipamento FTIR modelo IR Prestige-21, da Shimadzu. Os espectros foram registrados na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e uma resolução de 2 cm^{-1} . As amostras, preparadas em forma de pastilhas de Kbr (brometo de potássio, Aldrich, 99%), com aproximadamente 2 mg de material e 100 mg de Kbr,

foram ensaiadas e analisadas após então serem compactadas a 10-12 Kgf/cm² sob pressão reduzida. Estes ensaios foram conduzidos no laboratório de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG.

O mesmo equipamento foi utilizado, com a introdução de acessório de reflexão atenuada (ATR), Smith Detection Dura Sample II R Diamond, para observação da evolução das modificações químicas das blendas e dos bionanocompósitos sob a forma de filmes secos. Os espectros foram registrados na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, com 32 varreduras e uma resolução de 2 cm⁻¹.

4.9.6. Microscopia de Força Atômica (MFA)

As análises de MFA foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução, da Universidade Federal de Goiás, UFG-GO, em um equipamento Agilent Technologies 5500 N9410S e no Laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, UFU-MG, em um equipamento Shimadzu SPM 9600, para avaliar a morfologia das amostras de nanofibras celulósicas de bambu. Uma gota de suspensão diluída de aproximadamente 0,05 g/L foi depositada sobre uma superfície de mica recém clivada e seca a 60°C por 12 h. As imagens foram obtidas no modo dinâmico à temperatura ambiente com uma velocidade de varredura de 1 Hz, utilizando ponteiras de silício com raio de curvatura inferior a 10 nm com uma constante elástica de 42 N/m. O tratamento das imagens e as medidas dos diâmetros das amostras foram determinadas utilizando o software Gwyddion 64 bits versão 2.3.4. Os diâmetros das amostras foram estimados através das medidas de suas alturas para eliminação do efeito da convolução entre a ponta da sonda e a nanofibras de celulose. Em torno de 100 nanofibras/feixes de nanofibras foram escolhidas aleatoriamente para cada condição e duas alturas foram realizadas para determinar o diâmetro médio (Silvério *et al.* 2013). A rugosidade superficial de cada amostra foi estimada através das equações 4.1 e 4.2. A área escaneada para esta determinação foi de 5µm x 5µm, utilizando-se o parâmetro de rugosidade superficial média (Ra) do software Gwyddion 64 bits versão 2.3.4 (Kaboarani *et al.* 2012).

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Zi - Zm, \quad (4.1)$$

Onde:

$$Zm = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Zi \quad (4.2)$$

Ra (Rugosidade média) é a média aritmética dos valores absolutos dos desvios da altura da superfície. Zm representa a altura média dos pontos da amostra e Zi a altura de cada ponto da amostra. O número de pontos existentes dentro de cada área é representado por n .

4.9.7. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

O equipamento CARL ZEISS EM 912 OMEGA FILTER STEM PEELS foi utilizado para esta análise. Uma gota de suspensão aquosa de nanofibras de celulose, após ser diluída para uma concentração próxima de 0,05 g/L, foi depositada sob micro grade de cobre de 400 mesh, sendo posteriormente seca. A grade foi colorida com uma solução de 3% (m/m) de acetato de uranila e secas a temperatura ambiente. As amostras foram observadas a uma tensão de 100 Kv. Os ensaios foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise, da Universidade Luterana do Brasil, ULBRA-RS.

4.9.8. Análises térmicas por termogravimetria (TGA/DTG)

Os ensaios foram realizados em um equipamento DTG 60H da Shimadzu, localizado no Laboratório de Biomateriais, na Universidade Federal de Lavras, UFLA-MG. Amostras de biofilmes e grãos de polissacarídeos de aproximadamente 3 mg, colocadas em cadinhos de platina foram submetidos a um gradiente de temperatura de 25°C a 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, utilizando-se fluxo de 50 mL/min em atmosfera de nitrogênio.

Amostras de blendas, de aproximadamente 3mg, com gradientes de temperatura de 25°C a 700°C e de fibras “*in natura*” e polpas de bambu, com cerca de 3 mg com gradientes de temperatura de 25°C a 900°C, submetidas aos mesmos parâmetros descritos no parágrafo anterior, também foram ensaiadas e avaliadas. As temperaturas iniciais e finais de degradação (T_{onset} e T_{endset}) foram obtidas a partir dos pontos iniciais e finais das curvas de TG, sendo representadas pelas intersecções das linhas de extrapolação, no início e no final do evento térmico, com a tangente da curva nesses mesmos eventos. Utilizou-se a primeira derivada da curva de TG, que estabelece a perda de massa em função da temperatura, para identificação dos picos característicos da degradação térmica das amostras.

4.9.9. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As influências da inserção de nanofibras celulósicas, bem como do número de passagens das mesmas pelo desfibrilador mecânico no comportamento térmico da matriz biodegradável de FMM e PVA, foi analisada através da calorimetria exploratória diferencial. Os ensaios foram

realizados em um equipamento DSC-60 da Shimadzu, localizado no Laboratório de Biomateriais, na Universidade Federal de Lavras, UFLA-MG. As amostras foram analisadas em porta-amostras de alumínio, sendo que, para cada análise foram utilizados cerca de 3 mg de material. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 240°C permanecendo em isoterma por 3 minutos; resfriadas à temperatura de 50°C e novamente aquecidas até 240°C a taxas de aquecimento e resfriamento de 10 e -10°C/min, respectivamente, em atmosfera de nitrogênio e vazão de gás da ordem de 50 mL/min. A variação das entalpias de fusão e cristalização foram estimadas através dos cálculos das áreas dos picos endotérmicos e exotérmicos, respectivamente, através do software do próprio aparelho, o qual foi utilizado também para se calcular as temperaturas de fusão e cristalização dos bionanocompósitos.

4.9.10. Inspeção visual das suspensões de nanofibras

As alterações na dispersão das suspensões após o processo mecânico de desfibrilação seguido de sonificação foram observadas por meio de exames visuais e da duração do tempo de sedimentação. A concentração das suspensões foi ajustada para 0,25% (m/m) e então vertidas no interior de tubos de ensaio, onde foram monitoradas e fotografadas em 0, 48 e 72 h.

4.9.11. Transmitância ótica (TO).

A transmissão de luz através das nanosuspensões de nanofibras branqueadas, ocorreu conforme Qing et al. (2013), a uma concentração de 0,17% (m/v). As mensurações foram realizadas em espectrofotômetro Shimadzu UV-vis 1601, duplo feixe com lâmpada de tungstênio, precisão de 0,5 nm e banda espectral de 2 nm, localizado no Laboratório de Tecnologia da Madeira, na Universidade Federal de Lavras, UFLA-MG. Esta técnica avaliou a transparência do gel resultante em função do número de passagens de cada suspensão de nanofibras pelo desfibrilador mecânico, uma vez que a força de cisalhamento aplicada a estas suspensões, tende a aumentar as dispersões do material nanoestruturado nas suspensões, ocasionando géis mais transparentes e mais estáveis. A varredura ocorreu na faixa de 400 a 800 nm (Qing et al. 2013). A área de percurso livre da cubeta de quartzo, onde as suspensões foram colocadas é de 10 mm. Foi utilizado como amostra de comparação, a água destilada utilizada na preparação das amostras. Todas as suspensões foram agitadas manualmente antes da realização do ensaio e o equipamento programado, para apresentar de forma direta, o valor da transmitância durante a passagem da luz pelas suspensões. Foram realizadas 3 repetições para cada suspensão com 5, 10, 15, 20, 25 e 30 passagens pelo desfibrilador mecânico, totalizando 18 repetições.

O mesmo equipamento foi utilizado para se medir a transmissão de luz através das blendas e bionanocompósitos. Esta técnica permitiu avaliar a porcentagem total de luz incidente que foi transmitida através dos bionanocompósitos e blendas. A varredura ocorreu na faixa de 400 a 800 nm e a transmitância, determinada conforme Chen et al. (2008) e Bibao-Sainz et al. (2011). As amostras, cortadas em formatos retangulares (10 mm x 50 mm) foram aderidas a parede interna da cubeta de quartzo do espectrofotômetro (Park & Zhao, 2004). 3 repetições para cada combinação de polissacarídeo/PVA (blendas) foram realizadas, totalizando 21 repetições, incluindo os biofilmes contendo 100% de cada polímero. Para os bionanocompósitos, foram realizadas 3 repetições para cada porcentagem de nanofibras (0,5; 1,5; 4,5 e 6,5%), totalizando 12 repetições. Utilizou-se a cubeta de quartzo vazia como amostra de comparação, sendo que o aparelho foi programado para apresentar o valor da transmitância (%) à passagem da luz através das amostras.

4.9.12. Propriedades mecânicas.

As propriedades mecânicas de tensão na ruptura (TR), alongamento máximo na ruptura (AR) e módulo de elasticidade (ME), relacionadas ao ensaio de tração dos biofilmes de polissacarídeos e PVA, foram realizadas em um texturômetro TA.XT2i Stable Micro Systems, e posteriormente, analisados em software do próprio equipamento (Texture Expert 1.15). Os biofilmes com 100 mm x 25 mm foram tracionados a uma velocidade de cerca de 0,8 mm/s, partindo de uma separação inicial de garras de 50 mm. As propriedades de tração das amostras foram determinadas com base na norma ASTM D 882-00. O módulo de elasticidade foi estimado a partir da tangente da função linear inicial da curva tensão-deformação, considerada como região elástica. Foram utilizadas 5 repetições para cada combinação de polissacarídeo, PVA e plastificante, totalizando 100 repetições. Para mensuração das espessuras dos biofilmes, foi utilizado um micrômetro digital de avanço rápido (0-30 mm) com resolução de 0,001 mm, onde foram realizadas 20 medidas aleatórias por corpos de prova (Choi & Han, 2001). Os corpos de prova foram acondicionados em dessecador contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio hexahidratado (53%), sendo o conjunto armazenado em BOD a 25°C durante 3 dias. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia do Departamento de Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras-MG.

O mesmo ensaio, objetivando as análises das mesmas propriedades foram realizados para blendas e bionanocompósitos. Uma máquina universal de ensaios marca INSTRON modelo 5966-E2 operando com célula de carga de 1 KN a uma velocidade de 50 mm/min e com distância inicial entre garras de fixação dos corpos de prova de 50 mm, foi utilizada. As

propriedades de tração das amostras foram determinadas com base na norma ASTM D 882–00. Corpos de prova com 15 mm de largura e 100 mm de comprimento foram tensionados e o módulo de elasticidade, calculado a partir da tangente da função linear inicial da curva tensão-deformação, considerada como região elástica (Callister, 2005. p.84). O ensaio foi conduzido em ambiente a $23\pm 2^{\circ}\text{C}$. Foram utilizadas 5 repetições para cada material produzido, totalizando 25 para blendas e 20 para bionanocompósitos. Para mensuração das espessuras foi utilizado um micrômetro digital de avanço rápido (0–30 mm) com resolução de 0,001 mm, sendo realizadas 20 medidas aleatórias por corpos de prova (Choi & Han, 2001). Os corpos de prova foram acondicionados em dessecador contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio hexahidratado (53%), sendo o conjunto armazenado em BOD a 25°C durante 3 dias. Os ensaios foram conduzidos no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Embalagens, do Instituto de Tecnologia de Alimentos (CETEA/ITAL), em Campinas/SP.

4.9.13. Absorção de água (AA) dos biofilmes de polissacarídeos.

O ensaio de absorção de água realizado nos biofilmes de polissacarídeos (AAM, AMN e FMM) foi realizado segundo Roz (2004) e conduzido em ambiente com 65% de umidade relativa. Este ambiente foi obtido com o uso de solução aquosa de sal de nitrito de sódio (NaNO_2). A solução saturada de sal foi preparada de acordo com a norma ASTM E 104. Os corpos de prova para análise de absorção de vapor de água foram cortados em moldes de aço devidamente confeccionados na forma de círculos com 3 cm de diâmetro. Os corpos de prova foram acondicionados em estufa a vácuo a 70°C durante 24 h com pressão inferior a 100 mm de Hg, sendo posteriormente pesados antes de serem acondicionados no ambiente de umidade relativa. Após a etapa de acondicionamento para diferentes tempos, as amostras foram pesadas para se aferir a absorção de água em função do tempo. O experimento foi realizado em triplicata, totalizando 60 amostras ensaiadas, sendo a quantidade de água absorvida, AA, estimada através da Eq. 4.3.

$$AA (\%) = \frac{M_t - M_o}{M_o} * 100 \quad (4.3)$$

Onde M_t é a massa do material (expressa em gramas) após um tempo t de exposição a um ambiente de umidade relativa controlada e M_o é a massa do material (expresso em gramas), antes da exposição ao ambiente condicionante.

4.9.14. Solubilidade em água (SOL)

A solubilidade em água para os biofilmes, blendas e bionanocompósitos foi determinada segundo metodologia desenvolvida por Gontard *et al.* (1994) em corpos de prova circulares com 3,14 cm². A massa seca inicial foi obtida em balança analítica após secagem a 55±2°C por 24 h. Os corpos de prova foram imersos em recipiente contendo 30 mL de água destilada e agitados a 50 rpm (dubnoff) durante 24 h, em temperatura ambiente. As suspensões resultantes foram filtradas, e os resíduos, secos à temperatura de 105°C por 24 h. Após pesagem, foi determinado a quantidade de matéria seca não solubilizada. As solubilidades dos biofilmes foram expressas em porcentagem de massa solubilizada em relação à massa inicial (Gontard *et al.* 1994). Os ensaios foram realizados em triplicata, totalizando 87 amostras a serem ensaiadas, entre biofilmes (60), blendas (15) e bionanocompósitos (12).

4.9.15. Permeabilidade ao vapor de água (PER)

A Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPER) e permeabilidade ao vapor de água (PER) dos biofilmes, blendas e bionanocompósitos foram determinadas por gravimetria conforme método padrão da norma ASTM E 96-00 e segundo metodologias aplicadas por Bourtoon & Chinnan (2008) e Souza (2001). Os corpos de provas circulares com 5,25 mm de raio, foram cortados em moldes de aço e aplicados em orifícios de vidros de âmbar com $\frac{3}{4}$ de seu volume contendo CaCl₂ (dessecante) previamente seco em estufa a 150°C por 24 h. As amostras foram colocadas entre o vidro e sua tampa utilizando silicone como selante. O vidro apresenta diâmetro de 10 mm, 58 mm de comprimento e 26 mm de diâmetro da base. As tampas, com altura e diâmetro de 18 e 20 mm, respectivamente, foram perfuradas na parte superior com a mesma medida da área de permeação do vidro. As Figuras 4.10a-d mostram as etapas de preparação da célula de permeabilidade. Foi definido para este sistema uma atividade de água igual a 0 (zero) na atmosfera em contato com a face inferior das amostras. Os vidros de âmbar foram colocados em dessecadores herméticos a 18,5±2°C, em que um volume de água de aproximadamente 800 mL, estabeleceu a atividade de água de 0,1 na atmosfera em contato com a face superior das amostras. Medições de ganho de peso foram realizadas pesando-se a célula em uma balança de precisão com resolução de 0,0001 g, a cada 24 horas durante 240 horas (10 dias). A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPER) dos biofilmes foram estimadas por meio da regressão linear entre o ganho de peso (g) e o tempo (24h). A inclinação da parte linear desta curva representa a quantidade de difusão de vapor de água através das amostras por unidade de tempo (g/24h). O TPER foi expresso em g/m².dia. Os ensaios foram realizados em

triplicata, totalizando 87 amostras a serem ensaiadas, entre biofilmes (60), blendas (15) e bionanocompósitos (12). A permeabilidade ao vapor de água (PER), em (g.mm/KPa.dia.m²), foram determinadas a partir das Eqs. 4.4 e 4.5.

$$TPER = \frac{g}{txA} \quad (4.4)$$

$$PER = \frac{TPVA \times e}{ps \times \left(\frac{Hr}{100}\right) - ps \times \left(\frac{Hri}{100}\right)} \quad (4.5)$$

Onde: G/t : representa o coeficiente angular da reta obtida por regressão linear do gráfico de ganho de peso (g) versus tempo de acondicionamento (24h) e; A : é a área de permeação de cada corpo de prova em (m²); e : é a espessura do corpo de prova (mm); ps : a pressão de saturação de vapor de água à temperatura do ensaio (18,5°C) em KPa; Hri : a umidade relativa no interior da célula hermética contendo cloreto de cálcio anidro (0%) e; Hr : a umidade relativa dentro do dessecador contendo água destilada (100%). ps foi calculada segundo a Eq. 4.6 conhecida como equação de Tétens.

$$ps = 0,6108 e^{\frac{17,27 \times T}{T+237,3}} \quad (4.6)$$

Onde, T : é a temperatura de acondicionamento (18,5°C) do dessecador contendo as células com os biofilmes e água destilada.

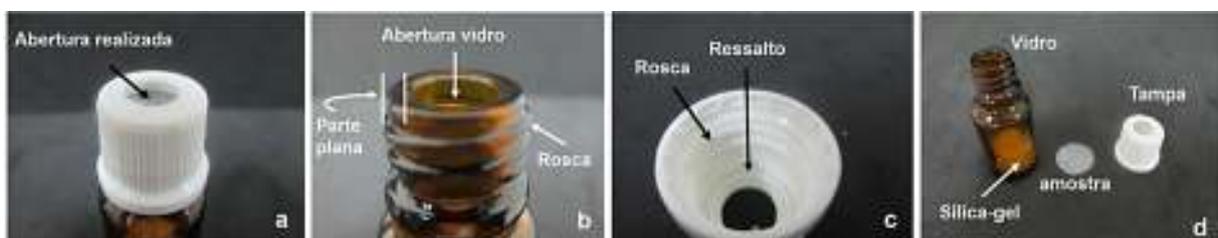


Fig.4.10 – Preparação da célula de permeabilidade a vapor de água. a) Abertura na tampa para difusão de moléculas de água na amostra; b) parte plana onde o ressalto da tampa se apoia para não haver interferências entre as pressões criadas. A rosca ajuda na fixação da amostra; c) ressalto para pressionar a amostra na parte plana do vidro e d) elementos da célula

4.9.16. Granulometria a laser dos grânulos de polissacarídeos

A distribuição do tamanho das partículas foi determinada diretamente através da espectroscopia de difração a laser, utilizando-se o equipamento CILAS 1190 Líquido, com intervalo de determinação na faixa de 0,04 a 2500 μm . O líquido utilizado na dispersão foi o álcool isopropílico e 20 g de material foi utilizado para cada ensaio. Este método baseia-se no fato de que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Um feixe de luz monocromática é produzido pelo equipamento, o qual ilumina a célula de medida onde se encontra as partículas. A luz incidente é difratada pelas partículas sendo captada por uma lente focalizadora e um detector fotoelétrico. Um sinal proporcional a intensidade da luz incidente é produzido, amplificado e transmitido ao computador, que registra o padrão de difração e realiza as integrações necessárias. Os ensaios foram realizados na Empresa Ultrafine Technologies, localizada na cidade de Indaiatuba-SP.

4.9.17. Teores de amilose e amilopectina dos polissacarídeos

O teor de amilose aparente dos polissacarídeos (AAM, AMN e FMM) foi determinado utilizando o método proposto por Martinez y Cuevas (1989). Aproximadamente 40 gramas de polissacarídeos foram classificados em peneira de 100 mesh para eliminação da farinha mais grossa. Cerca de 100 mg de amostra, 1 mL de álcool etílico 96% GL e 9 mL de solução 1N de NaOH foram transferidas para balões de 100 mL. Os balões foram colocados em banho-maria por 10 min para gelatinização dos polissacarídeos, seguidos de resfriamento durante 30 min, sendo então o volume ajustado. Foi retirada uma alíquota de 5 mL e transferida para um novo balão de 100 mL, acrescentando 1 mL de ácido acético 1N e 2 mL de solução de iodo 2% (p/v) preparada 3 h antes de ser utilizada. Para a curva padrão foram utilizados 40 mg de amilose pura de milho da marca Sigma submetida ao mesmo procedimento das amostras a serem ensaiadas. Do balão, alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 mL foram retiradas e acrescidas de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mL de ácido acético e de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0 mL de iodo, respectivamente, completando o volume de cada balão com água destilada. A leitura das absorvâncias de cada uma das diluições foi realizada em um espectrofotômetro a 590 nm, 30 min após a adição do iodo. Uma curva padrão, concentração de amilose das diluições x absorvância, foi elaborada para determinação do fator de conversão que se será utilizado para cálculo do conteúdo de amilose das amostras. Com os resultados de absorvância (A) para cada amostra, multiplicado pelo fator de conversão (FC) que se obteve ao elaborar a curva padrão, foi obtido o teor de amilose aparente, conforme Eq. 4.7. Os ensaios, em triplicata, foram realizados no Laboratório

de Cereais do Departamento de Ciência dos Alimentos, na Universidade de Passo Fundo, UPF-RS.

$$\% \text{ Amilose} = A \times FC \quad (4.7)$$

4.9.18. Propriedades viscoamilográficas dos polissacarídeos

A viscosidade de pasta das amostras de polissacarídeos (AAM, AMN e FMM) foi determinada, em triplicata, com o Analisador Rápido de Viscosidade RVA-4, utilizando o programa Thermocline for Windows versão 2.3 Newport Scientific Pty. Ltda, segundo a metodologia nº 162 proposta pelo ICC (International Association for Cereal Science and Technology, 1995), utilizando o perfil standard 1. A viscosidade foi expressa em RVU (Rapid Visco Units). Foi pesada uma amostra de 3,5 g (corrigida para 14% de umidade) diretamente no canister do RVA-4 e 25 mL de água destilada foi adicionada. A amostra foi mantida a 50°C por 1 min, aquecida a 95°C em 3,5 min e então mantida a 95°C por 2,5 min. Após estes procedimentos a amostra foi resfriada a 50°C por 2 min. A velocidade de rotação foi mantida em 960 rpm por 10 seg, sendo mantida após esse tempo em 160 rpm durante todo o processo (Heck et al. 2011). Foram avaliados os parâmetros de temperatura inicial de formação de pasta, viscosidade máxima, quebra de viscosidade, viscosidade final e capacidade de retrogradação. O ensaio foi realizado em triplicata. A figura 4.11 mostra a curva viscoamilográfica obtida pelo RVA, com identificação dos parâmetros avaliados. Cada unidade RVU corresponde a 12 Cp (centipoise). As análises foram realizadas no Laboratório de Cereais da Universidade Estadual Julio de Mesquita Filho, UNESP-SP, campus São José do Rio Preto.

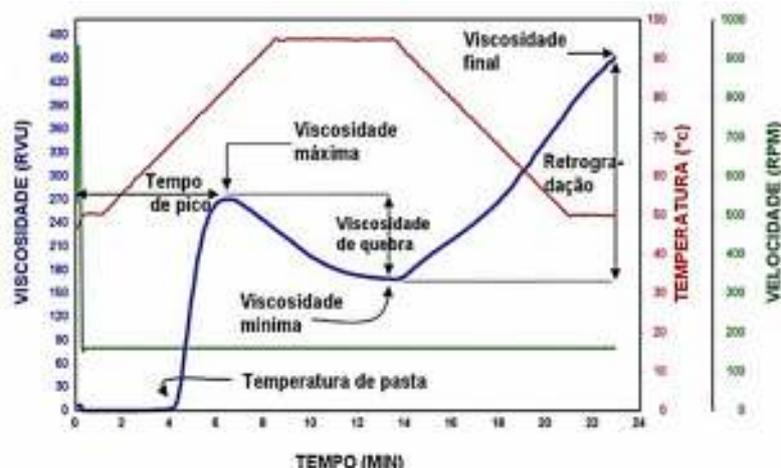


Fig.4.11 – Curva viscoamilográfica obtida pelo RVA com identificação dos parâmetros avaliados. Polesi (2009).

4.9.19. Viscosidade intrínseca das suspensões de nanofibras

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ das polpas, durante as passagens das suspensões pelo desfibrilador mecânico, foi determinada empregando-se o método TAPPI (T230 om-99, 1999). Aproximadamente 110, 220 e 400 mg de material liofilizado de cada amostra foi diluídos em erlemeyers de 100 mL contendo 25 mL de água destilada. As soluções foram agitadas a 300 rpm até sua homogeneização. Em seguida foram adicionados 25 mL de solução de Etilenodiamina cúprica (0,5mol/L) a cada erlemeyer a uma temperatura de aproximadamente 25°C. As soluções resultantes foram novamente homogeneizadas por 30 min. com o auxílio de agitadores magnéticos a 300 rpm, sendo em seguida purgadas com nitrogênio durante 2 min para evitar a oxidação das amostras. As análises foram realizadas em sala com temperatura controlada (25°C). Através da determinação das viscosidades relativas, específicas e reduzidas de cada suspensão, por meio de um viscosímetro capilar Cannon-Fenske transparente nº150, para líquido, foi determinado os valores das respectivas viscosidades intrínsecas, em mL/g, utilizando extrapolação gráfica da relação da viscosidade reduzida com a concentração. Todas as etapas do ensaio foram realizadas no Laboratório de Biomateriais da Universidade Federal de Lavras, UFLA-MG. O grau de polimerização médio (GP) foi estimado a partir dos valores de $[\eta]$, por meio da relação proposta por Inmergut, Shurtz e Mark (SCAN C15/62) que correlaciona GP e $[\eta]$ de amostras de celulose a partir da seguinte expressão (Eq. 4.8):

$$GP^{0,905} = 0,75 \times [\eta] \quad (4.8)$$

4.9.20. Avaliação subjetiva dos biofilmes de polissacarídeos (análises preliminares)

Na avaliação subjetiva dos biofilmes de polissacarídeos (AAM, AMN e FMM) foram observadas as seguintes características, conforme preconizado por Gontard (1991), Monterrey & Sobral (1999), Rodrigues et al. (2006) e Rigo (2006): continuidade (ausência de rupturas e fraturas após secagem) e homogeneidade (ausência de partículas insolúveis ou visíveis a olho nu, ou zonas de opacidade ou de cores diferenciadas; além da maneabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura).

4.9.21. Análise Estatística

O software Sisvar 5.0 foi utilizado nas análises estatísticas de dados através dos testes de comparação de média de Scott-Knott e da diferença mínima significativa de Fisher, ambos ao nível de confiança de 95%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção foi subdividida em sete etapas: 1) Metodologia de branqueamento da polpa refinada de bambu; 2) caracterização das polpas de *Bambusa Vulgaris* Schrad; 3) Produção e caracterização de nanofibras celulósicas de polpa refinada/branqueada de bambu; 4) caracterização dos grânulos de polissacarídeos; 5) Caracterização dos biofilmes de polissacarídeos e álcool polivinílico; 6) caracterização das blendas obtidas de polissacarídeo e álcool polivinílico e 7) caracterização dos bionanocompósitos.

5.1. Metodologia de branqueamento da polpa refinada de bambu

A fibra “in natura” e a polpa de bambu foram submetidas a diversos tipos de pré-tratamentos, tanto a nível industrial (polpação e refino), quanto àqueles realizados em menor escala, em laboratórios de pesquisas (tratamento alcalino e branqueamento com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio). A remoção da lignina e das hemiceluloses, por meio destes tratamentos, é citada por vários autores como uma das etapas mais importantes na obtenção de nanofibras de celulose, uma vez que estes componentes atuam como um aglomerante em torno dos feixes de fibras, dificultando sua individualização (Dufresne *et al.* 1997; Dinand *et al.* 1999; Nakagaito & Yano, 2004). Neste contexto, processos puramente mecânicos têm provocado a degradação da celulose seguido do aumento no consumo de energia (Siro & Plackett, 2010).

Os resultados obtidos após cada pré-tratamento químico a que foram submetidas, tanto fibra “in natura”, quanto polpas de bambu, estão apresentados na tabela 5.1, que mostra também as imagens das amostras ao final de cada uma destas etapas.

Tabela 5.1 – Resultados dos parâmetros encontrados para as polpas de bambu, após a realização de cada pré-tratamento com as imagens das amostras ao final de cada etapa.

Trm	Reagentes	η (%)	t (min)	T (°C)	PM (%)	Aspecto visual
1	Serragem de bambu após passar por peneira 60 mesh	-	-	-	-	
2	Polpa obtida pelo processo soda-antraquinona	46	45	170	-	
3	Polpa refinada em refinador de disco	-	-	-	-	
4	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% (m/v) – 1x	87,1	60	70	12,8	
5	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% (m/v) – 2x	91,5	60	70	8,5	
6	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% - 2x + [branqueamento com NaOH 4% (m/v) + H ₂ O ₂ 9% (v/v)]. 2x. Mistura (1:1).	88,3	120	50	9,7	
7	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% - 2x + [branqueamento com NaOH 4% (m/v) + H ₂ O ₂ 24% (v/v)]. 2x. Mistura (1:1).	87,8	120	50	9,1	
8	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% -2x + [branqueamento com NaOH 4% (m/v) + H ₂ O ₂ 30% (v/v)]. 2x. Mistura (1:1).	85,6	120	65	12,3	
9 *	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% -2x + [branqueamento com NaOH 4% (m/v) + H₂O₂, 24% (v/v)]. 2x. Mistura (1:1).	85,0	120	65	13,2	
10	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% -2x + [branqueamento com NaClO 1,7% (v/v) + (27g NaOH + 75 mL CH ₃ COOH, completando até 1000 mL). Mistura (1:1)	81,2	60	75	19,5	

11	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% -2x + [branqueamento com NaClO 1,7% (v/v) + (27g NaOH + 75 mL CH ₃ COOH, completando até 1000 mL)	77,6	60	75	24,8	
12	Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% -2x + [branqueamento com NaClO 2% (v/v) + (2,1 g NaHCO ₃ e 227 mL de NaOH 0,1 M, completando até 1000 mL). Mistura (1:1)	80,1	60	75	21,6	

Trm: tratamentos; T: temperatura (°C); t: tempo (min.); PM: perda de massa (%); η: rendimento (%); NaClO: clorito de sódio; NaOH: hidróxido de sódio; H₂O₂: peróxido de hidrogênio; NaHCO₃: bicarbonato de sódio; CH₃COOH: ácido acético. As velocidades de agitação foram de 800, 1200 e 2000 rpm, para os tratamentos alcalino, com H₂O₂ e com NaClO₂, respectivamente. A relação de amostra/solução foi de 1/20 para todos os tratamentos. * Tratamento selecionado para próxima etapa.

Foi observado perda de massa para todos os materiais submetidos aos tratamentos químicos. Segundo Ibrahim et al. (2010) e Liu et al. (2004), essa perda de massa está relacionada com a remoção parcial de hemiceluloses, lignina e outros componentes, dependendo das condições de tratamento utilizadas. Ao comparar o tratamento 6 com o 7 e o tratamento 8 com o 9, foi observado que a porcentagem de peróxido de hidrogênio utilizada não alterou de maneira significativa o rendimento. Já a elevação da temperatura, de 50 para 65°C, parece ter influenciado tanto o rendimento, quanto a perda de massa das amostras ao compararmos os tratamentos 6 e 9. Houve uma redução em ambos os parâmetros de cerca de 3,5 e 31%, respectivamente, para a mesma concentração de peróxido. Aparentemente, para as mesmas temperaturas (50 e 60°C), a elevação da concentração de peróxido proporcionou uma queda nos valores de perda de massa das amostras (tratamentos 6 e 7 e tratamentos 8 e 9). Ambos os comportamentos podem indicar uma influência maior da temperatura nessas perdas de massa, que também pode ter sido responsável pela tonalidade mais “branca” das amostras, conforme “observação visual” das mesmas na tabela 5.1. Alguns autores a exemplo de Mendez & Área (2009) e Loureiro et al. (2009) encontraram durante o estágio de branqueamento de polpas kraft de pinho e eucalipto, respectivamente, uma redução na alvura das mesmas para maiores concentrações de peróxido de hidrogênio utilizando temperaturas iguais. Os tratamentos descritos acima tiveram comportamentos semelhantes. Estima-se que o decréscimo da tonalidade “branca” da polpa, após reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, esteja relacionado com a formação de radicais livres após a elevação de sua concentração, uma vez que esta reação pode ter sido favorecida a temperaturas mais elevadas em detrimento da reação do peróxido com os cromóforos.

Estima-se que produção de espécies concorrentes de radicais livres (eletrófilos e fortes oxidantes) não seletivos durante a reação, tenha acelerado a hidrólise e oxidação (degradação)

da celulose, o que pode ter provocado a redução no seu rendimento. Neste sentido, Kraft (1970) escreveu que quando a temperatura do meio se torna mais elevada, o efeito positivo do H_2O_2 sobre a estabilidade da alvura é maior.

Segundo Dence & Reeve (1996) e Cadena et al. (2010), as reações de radicais livres com carboidratos resultam na oxidação dos carbonos ligados ao grupo OH hidroxilados da celulose e hemiceluloses, levando a formação de grupos carbonila, que é um dos agentes causadores da reversão de alvura nas polpas, isto é, polpas com tonalidades mais escuras, geralmente mais próximas do amarelo. Neste trabalho, estas estruturas oxidadas parecem não ter uma correlação com a tonalidade mais escura das polpas (observação visual), pois o tratamento 9 foi o que apresentou a melhor “tonalidade branca”, a nível visual, dentre todos os outros. Acredita-se que a coloração amarelada apresentada tenha sido provocada, em partes, pelo consumo em maior extensão do peróxido de hidrogênio devido à dificuldade de controle do pH das reações. Eiras et al. (2005), ao estudarem as causas de reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto encontraram resultados semelhantes, ou seja, os melhores resultados de alvura foram obtidos para polpas com maiores teores de carbonila. Hartler et al. (1960), afirmaram que o teor de grupos carbonilas aumentou durante o branqueamento com H_2O_2 , e que a maior estabilidade da alvura deve ser atribuída a outros fatores, e não a eliminação de grupos carbonila. Outros autores, a exemplo de Anderson & Amini (1996) e Lachenal & Nguyen-Thi (1993), postularam que o peróxido de hidrogênio é capaz de reagir com grupos carbonilas da polpa, minimizando a reversão. Ademais, o impacto negativo das carbonilas na reversão de alvura também foi observado por outros autores (Tran, 2002; Rapson et al. 1989). Nesta perspectiva, Chirat (1997) afirmou que o efeito de grupos funcionais específicos, a exemplo das carbonilas e carboxilas (cetonas e aldeídos) na estabilidade da alvura ainda não é bem conhecido. Isso leva a crer que o domínio das causas da reversão de alvura, particularmente o conhecimento dos estágios e condições operacionais de branqueamento que a favorecem, tem sido um grande desafio.

A oxidação dos grupos hidroxilas das polpas celulósicas de bambu durante o branqueamento, gerando grupos carbonilas, foi comprovado pelas vibrações características deste grupo em 1683, 1715, 1734, 1772, 1792 e 1811 cm^{-1} , no ensaio de FTIR, no item 5.2, figura 5.2. Um certo nível de degradação da celulose, provavelmente devido a uma maior intensidade de reação de branqueamento das polpas com a elevação da temperatura, também pode ser verificado pela redução nos valores do índice de cristalinidade e estabilidade térmica (T_{on} e temperatura máxima de degradação), durante o segundo branqueamento (figuras 5.5 e 5.6 do item 5.2).

O tratamento com hipoclorito de sódio apresentou rendimentos menores em relação ao tratamento com peróxido de hidrogênio. Supõe-se que a dissociação do hipoclorito de sódio, ocasionado por uma queda nos valores de pH da solução, tenha levado a formação de ácido hipocloroso, um agente ativo oxidante que conduz a uma degradação excessiva do grupo de carboidratos. Por ser o hipoclorito de sódio um reagente agressivo ao meio ambiente devido a presença do cloro e pelos baixos rendimentos apresentados pelas polpas, seguido por cores com tons amarronzados ou amarelados, o tratamento escolhido foi aquele a base de peróxido de hidrogênio, devido, principalmente, a maior “tonalidade branca” apresentada pela polpa, como mostrado na tabela 5.1. Sendo assim, o tratamento que apresentou os melhores resultados, sendo, portanto, o selecionado para dar continuidade a este trabalho, mesmo com certo nível de degradação, foi o de número 9.

5.2. Caracterização das polpas de *Bambusa Vulgaris* Schrad

Os teores dos constituintes químicos das amostras ao final dos pré-tratamentos químicos e mecânicos estão apresentados na figura 5.1.

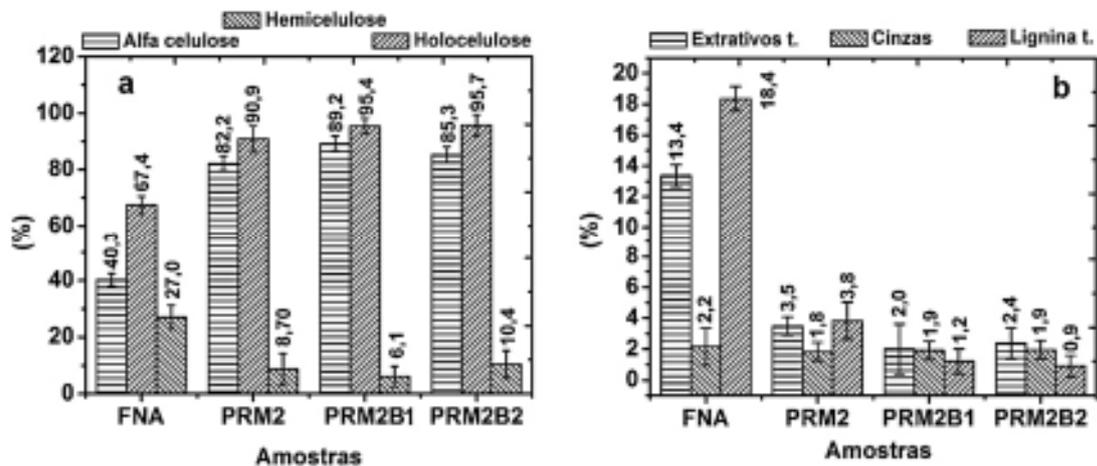


Fig.5.1 – Valores médios e desvio padrão dos constituintes químicos da fibra “in natura” de *Bambusa vulgaris* Schrad (FNA), polpa refinada de bambu tratada com NaOH 2x (PRM2), polpa refinada tratada com NaOH 2x e branqueada 1x (PRM2B1), polpa refinada tratada com NaOH 2x e branqueada 2x (PRM2B2). (a) Teores de holocelulose, hemicelulose e alfa-celulose e (b) teores de extrativos totais, cinzas e lignina total.

A fibra de bambu “in natura” apresentou menores porcentagens de alfa-celulose (40,3%) e holocelulose (67,4%) e maiores percentuais de hemiceluloses (27,0%), lignina (18,4%), extrativos (13,4%) e cinza (2,2%) em comparação com as amostras tratadas. Após a polpação com NaOH-AQ (hidróxido de sódio – antraquinona), seguida da primeira etapa de branqueamento, os teores de alfa-celulose e holocelulose aumentaram de forma significativa para 89,2 e 95,4%, respectivamente, enquanto os teores de hemiceluloses, lignina e extrativos,

diminuíram para 6,1; 1,2 e 2,0%, respectivamente, sendo a maior parte eliminada no processo de polpação soda-antraquinona (Guimarães Jr *et al.* 2015). Esperava-se uma redução nos teores de cinza após as etapas de branqueamento, o que não ocorreu. O acréscimo de cátions de sódio utilizados durante os branqueamentos e a elevação das proporções de carbono, provocada pela maior cristalinidade das polpas, podem ter contribuído para essa elevação (George *et al.* 2011), que se aproximou de 2% após o último branqueamento.

Os altos teores de alfa-celulose e holocelulose obtidos em consequência dos tratamentos de deslignificação e refino, indicam abertura da estrutura lignocelulósica das polpas, acarretando hidrólise das hemiceluloses e clivagem de ligações lignina-hemiceluloses, resultando na remoção da maior parte das hemiceluloses e quase toda a lignina das polpas (Suess, 2010). Os dados obtidos estão de acordo com os valores médios encontrados na literatura para a mesma espécie estudada (Gomide *et al.* 1982; Morais *et al.* 2000; Gomide, 1986) e dentro da faixa média de outras espécies, com idades entre 2 e 4 anos (Mwaikambo, 2006; Li, 2004; Higushi, 1957; Li *et al.* 2007; Yoshisawa *et al.* 1991; Wahab *et al.* 2013). A composição química encontrada para o *Bambusa vulgaris* foi bem parecida com a de outras espécies de bambu, apresentando pequenas variações devido à idade, área de plantio, extração vegetal e metodologia de quantificação e também muito similar a composição química das madeiras de coníferas e folhosas, porém, apresentando elevada quantidade de cinzas e extrativos (Chen *et al.* 1998).

De acordo com a figura. 5.1a, fica evidente que o segundo branqueamento não foi tão eficiente no isolamento da celulose, como ocorreu no primeiro estágio, que proporcionou uma maior quantidade de alfa-celulose (89,2%). Estima-se que tenha ocorrido rompimento das ligações glicosídicas de celulose devido a agressividade dos agentes químicos de branqueamento provocando, por conseguinte, aumento na quantidade de polissacarídeos solúveis em meio básico (Shilin *et al.* 2007). Esse aumento pode ter sido responsável pela elevação nos teores de hemiceluloses (6,1–10,4%), em detrimento da redução no conteúdo de alfa-celulose (89,2–85,3%). A figura 5.1b mostra que o teor de extrativos também aumentou após a segunda etapa de branqueamento (2,0–2,4%). Provavelmente este aumento no conteúdo de extrativos ocorreu da ação dos agentes de branqueamento sobre a polpa, gerando estruturas de baixa massa molecular que não foram eficientemente removidas na etapa de extração alcalina (Perissotto *et al.* 2000). Com relação à oxidação dos compostos presentes na lignina os processos se mostraram eficientes e efetivos, proporcionando uma deslignificação quase que total da amostra. Este comportamento reforça a eficiência da antraquinona no processo de hidrólise das ligações β -éter e também na oxidação do grupo redutor (aldeído) dos carboidratos.

Foi verificado que a soma encontrada para os valores dos componentes de todas as amostras analisadas superou o valor desejado, que seria de 100%, o que é perfeitamente aceitável, uma vez que os métodos de isolamento não são rigorosos a ponto de se evitar que exista pequena porcentagem de lignina quando se isolam os polissacarídeos e vice-versa (Morais *et al.* 2005). A este respeito, Klock *et al.* (2005) comentaram que este objetivo é muito difícil de ser atingido, especialmente se o número de análises individuais aumenta causando lapsos ou sobrepondo resultados combinados com a adição de erros individuais. Segundo estes autores, valores entre 98 e 102% são geralmente aceitáveis.

Além das mudanças nos teores dos componentes químicos majoritários, foi possível comparar a estrutura química (grupos funcionais) da fibra “in natura” do bambu com a das polpas tratadas quimicamente por meio dos espectros obtidos na análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Fig. 5.2).

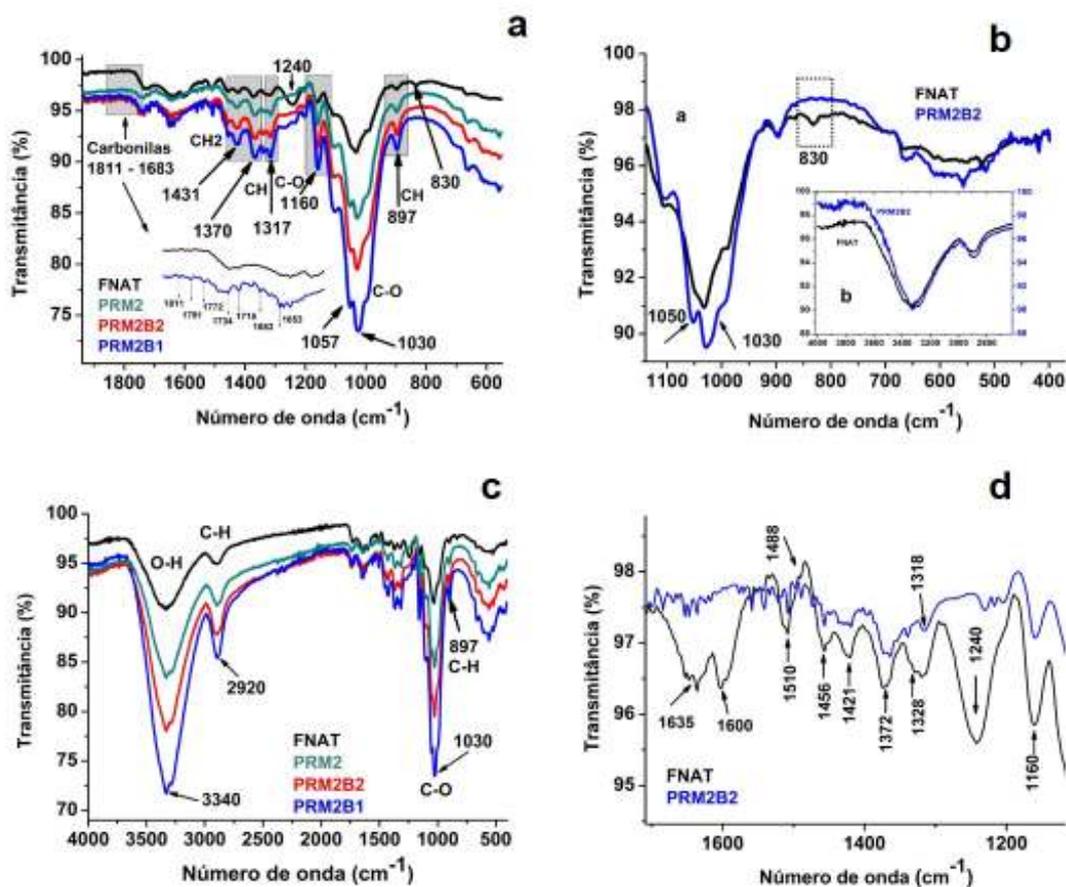


Fig.5.2 – Espectro da fibra “in natura” e das polpas tratadas quimicamente: (a) na faixa de 1940 a 548 cm^{-1} com três tratamentos; (b) na faixa de 1142 a 370 cm^{-1} com um tratamento; (c) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com três tratamentos e (d) na faixa de 1709 a 1116 cm^{-1} com um tratamento. FNAT: fibra “in natura”; PRM2: polpa refinada com tratamento alcalino 2x; PRM2B1: polpa refinada com tratamento alcalino 2x e branqueada 1x e PRM2B2: polpa refinada com tratamento alcalino 2x e branqueada 2x.

Duas bandas de absorção foram observadas no início do espectro (Fig. 5.2c). O grupamento OH absorve a aproximadamente 3300 cm^{-1} , onde apresenta uma banda larga intensa devido a polaridade da ligação OH (Silverstein *et al.* 2000) e as ligações de hidrogênio intermoleculares. Foi observado que os tratamentos realizados provocaram uma elevação nas intensidades destas bandas. O aumento da área superficial específica das fibras pode ter tornado os grupos OH das macromoléculas das células mais disponíveis, aumentando desta forma a reatividade das mesmas. O aumento da largura da banda e o aumento da intensidade ocorrida, após branqueamento, indica a presença de ácido carboxílico, uma vez que o grupo terminal aldeído e os grupos hidroxila das cadeias de carboidratos são oxidados a ácido no meio oxidante. A absorção correspondente aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H, oriunda do grupamento H-C-OH e CH₂-OH da celulose, é típica de materiais orgânicos e sua banda de alta intensidade foi observada a aproximadamente 2920 cm^{-1} (Silverstein *et al.* 2000). Após remoção de componentes não celulósicos, estas bandas se tornaram mais evidentes. A figura 5.2a mostra que a realização dos tratamentos provocou o desaparecimento das bandas em 1240 e 1635 cm^{-1} , referentes aos estiramentos do grupamento C-O de hemiceluloses e lignina e a ligação C=C conjugada com o anel aromático em estruturas do tipo cumárico e ferúlico, respectivamente (Silverstein *et al.* 1998). As bandas em 1600 cm^{-1} e aproximadamente 1500 cm^{-1} , foram atribuídas ao estiramento C=C de anel aromático da lignina (Qaiser *et al.* 2009), enquanto a vibração em 830 cm^{-1} , correspondeu a deformação C-H de anel aromático de lignina fora do plano (Silverstein & Bassler, 1994). Após a polpação soda-atraquinona, verificou-se o aparecimento de bandas entre 1500 e 1600 cm^{-1} , referentes a deformação axial de íons carboxilatos (sais), que se intensificaram após o branqueamento. Provavelmente estes grupos se originaram em meio oxidante pela adição da antraquinona, na fase de cozimento e do peróxido de hidrogênio, durante o branqueamento da polpa. Algumas bandas apresentaram redução em suas intensidades após a realização do tratamento alcalino, seguido do branqueamento (Fig. 5.2 d). São elas: 1510 cm^{-1} , relativo a deformação axial das ligações C=C do anel aromático de lignina (Silverstein & Bassler, 1994); 1488 , 1456 e 1421 cm^{-1} , concernentes a deformação CH₂ assimétrica e simétrica, estiramento aromático C=C e deformação em CH₃ de lignina (Faix & Beinhoff, 1988); 1372 cm^{-1} , atribuída a deformação angular simétrica C-H de celulose, hemiceluloses e lignina e deformação OH fenólico de lignina (Faix & Beinhoff, 1988; Pandey, 1999); 1318 e 1328 cm^{-1} , inerentes a vibração do anel siringílico com contribuição do estiramento de C=O e vibração de anel guaiacílico condensado (Colon *et al.* 2003) e $1158/1160\text{ cm}^{-1}$, concernentes a deformação assimétrica do estiramento C-O-C das cadeias de celulose e hemiceluloses (Qaiser *et al.* 2009). Estes resultados ratificam

a análise química legitimando a eficácia dos pré-tratamentos químicos realizados (alcalino e branqueamento). A purificação da polpa de bambu está fundamentada pelo aumento das elevações de algumas bandas relacionadas a celulose (Figs. 5.2a-c) tais como: 1431 cm^{-1} , atribuída a deformação simétrica das ligações C-H de grupos CH_2 em C_6 (Lu *et al.* 2008); $1370/1372\text{ cm}^{-1}$, referente a deformação angular simétrica C-H de celulose, hemiceluloses e lignina e deformação OH fenólico de lignina (Faix & Beinhoff, 1988; Pandey, 1999); 1317 cm^{-1} , relativo a deformação angular de CH_2 de celulose e vibração de estiramento OH fenólico de lignina (Silverstein *et al.* 2000); 1057 a 1030 cm^{-1} , alusivas a vibração do anel de glicose envolvendo o estiramento assimétrico do grupo éster C-O-C e deformação axial C-O de álcool primário e secundário (Oh *et al.* 2005). A banda 1030 cm^{-1} também pode ser atribuída a ligação C-OH em hemiceluloses, segundo Xiao *et al.* (2001). A banda em 897 cm^{-1} é inerente as vibrações das ligações β -glicosídicas $\text{C}_1\text{-O-C}_4$, estiramento C-C-O e C-CH de celulose (adebajo *et al.* 2004). Foi verificado que o branqueamento realizado por duas vezes consecutivas (PRM2B2) (Fig. 5.2a e c) ocasionou uma redução no teor de celulose, fato este também constatado pela análise química realizada (Fig. 5.1a). A penetração dos reagentes químicos por entre as cadeias, já modificadas por tratamentos anteriores, pode ter ocasionado o rompimento de algumas ligações de hidrogênio (intra e intermoleculares e também $\beta,1-4$) das macromoléculas celulósicas. As bandas referentes ao grupo carbonila (C=O), que apareceram após o pré-tratamento com peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio, estão apresentadas na figura 5.2a. A oxidação dos grupos OH de celulose e hemiceluloses, ocorrido pela decomposição do peróxido (Lachenal,1996), bem como as reações dos íons peridróxido com os grupos cromóforos da lignina e alguns tipos de extrativos, foram os responsáveis pela formação destas bandas, podendo ter ocasionado uma clivagem nas cadeias glicosídicas dos carboidratos. Segundo Hartler *et al.* (1960), o teor de grupos carbonilas aumenta durante o branqueamento com peróxido de hidrogênio.

Além das mudanças observadas na composição e estrutura química das polpas de bambu, os tratamentos alcalinos e de branqueamento resultaram em alterações morfológicas irreversíveis dos materiais (El Seoud *et al.* 2008). A estrutura da amostra “in natura” de bambu na forma de pequenas partículas brutas está apresentada na figura 5.3a, onde observou-se uma grande quantidade de fibras agregadas entre si por meio de substâncias aglomerantes, as quais dificultam sua individualização, motivo pelo qual a realização de pré-tratamentos se tornam extremamente necessários e imprescindíveis para que os processos de desfibrilação de materiais lignocelulósicos sejam eficientes.

A estrutura “in natura” foi modificada através dos processos industriais de polpação (Fig. 5.3b) e refino (Fig. 5.3c), que promoveram não apenas a eliminação de grande parte das substâncias ligantes (lignina, hemiceluloses, ceras, etc.), através de reações alcalinas a alta temperatura e pressão, mas também fibrilações internas e externas (Figs. 5.3c e 5.3e) tornando as fibras mais reativas, individualizadas e com elevado teor de pureza, conforme mostraram as análises químicas realizadas. Com o intuito de reduzirmos ainda mais os teores de lignina, extrativos e hemiceluloses, promovendo melhorias na individualização das fibras, pré-tratamentos alcalino (Fig. 5.3d) e de branqueamento (Figs. 5.3e e 5.3f) foram aplicados às amostras após o processo de refino.

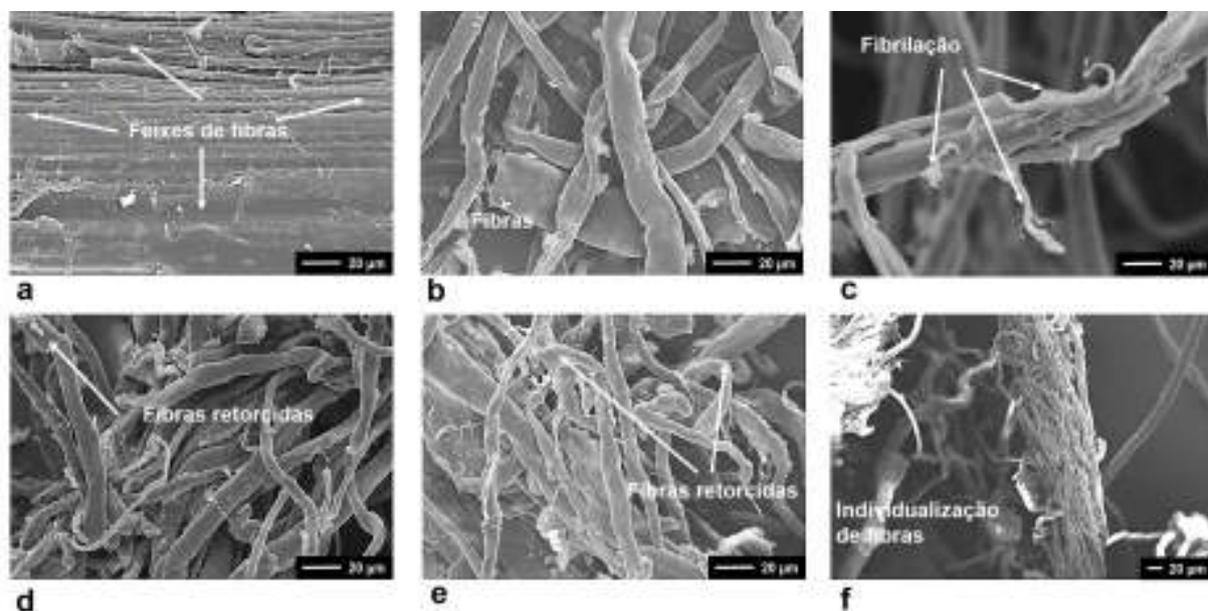


Fig.5.3 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV da (a) serragem “in natura” do colmo do bambu; (b) polpa obtida através do processo de polpação industrial soda antraquinona (PSR); (c) polpa refinada através de moinho de disco (PRST); (d) polpa refinada e tratada com NaOH 2x (PRM2); (e) polpa refinada tratada com NaOH 2x e branqueada com H₂O₂ 1x (PRM2B); (f) polpa refinada tratada com NaOH 2x e branqueada com H₂O₂ 2x (PRM2B2). Escala de barras de 20 µm. Magnificação: a, b, d, e: 500x; c: 1290x; f: 4430x

Como observado por outros autores, a exemplo de Peng et al. (2010), verificou-se que os pré-tratamentos reduziram o comprimento e a largura das fibras, conforme observado nas imagens obtidas por microscopia ótica – MO registradas nas (Figs. 5.4a-d). A largura e o comprimento das fibras variaram de acordo com o tratamento aplicado, ou seja, o tratamento foi capaz de desintegrar as fibras em porções menores sem observação de um padrão específico. A figura 5.4d ilustra essa afirmação. Após ter recebido pela segunda vez o tratamento com H₂O₂ em meio alcalino, observou-se uma forte desagregação de feixes de fibras, que se confirmou pela redução dos valores encontrados para suas larguras. Nesta etapa, com a decomposição do

H₂O₂, foram formados radicais intermediários, a exemplo do hidroxil (OH) e do ânion superóxido O₂⁻, os quais oxidaram, despolarizaram e solubilizaram a lignina. O controle do pH (entre 9 e 11) foi de extrema importância, uma vez que o aumento ou o decréscimo do mesmo pode levar a despolimerização das cadeias de celulose através da oxidação das hidroxilas e/ou a reversão de alvura das amostras devido a formação de radicais livres não seletivos. O controle do pH foi realizado pela adição de gotas de solução de NaOH ou HCl a 0,5 M.

As fibras “in natura” obtidas dos colmos do bambu apresentaram valores médios de comprimento e largura de 2300 +/- 21 µm e 14 +/- 13 µm, respectivamente (Fig. 5.4a). Após o processo de polpação, as fibras das polpas de bambu, registraram valores médios de 2247 +/- 18 µm e 14 +/- 11 µm, para comprimento e largura (Fig. 5.4b). Após o refino, estes valores passaram para 2099 +/- 20 µm, para comprimento e 10 +/- 13 µm, para largura (Fig. 5.4c). Depois do último estágio de tratamento, tanto o comprimento como a largura média das fibras não apresentaram grandes variações em seus valores. O comprimento médio apresentado foi de 2035 +/- 24 µm, enquanto para a largura, esse valor foi de 9 +/- 14 µm (Fig. 5.4d).

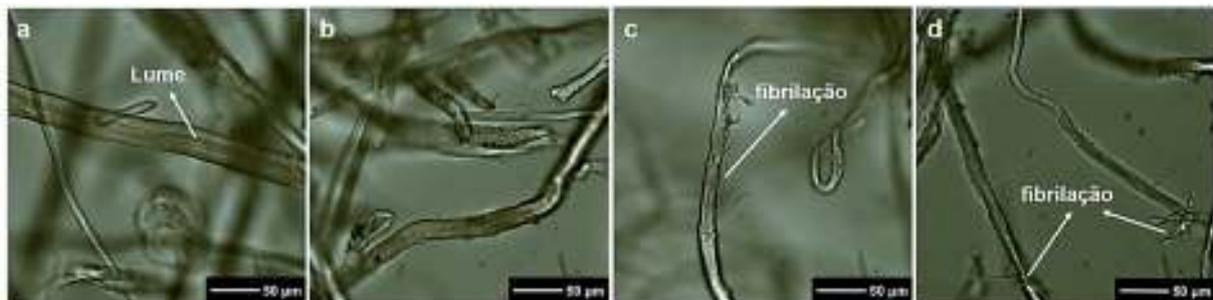


Fig.5.4 – Imagens de microscopia ótica – MO obtidas da (a) fibra “in natura” (FNA); (b) polpa obtida através do processo de polpação industrial soda antraquinona (PSR); (c) polpa refinada através de moinho de disco (PRST); (d) polpa refinada tratada com NaOH 2x e branqueada com H₂O₂ 2x (PRM2B2). Escala de barras de 50 µm. Magnificação: 400x.

Após a última etapa de tratamento com H₂O₂ em meio alcalino (Figs. 5.3e-f e 5.4d), as fibras tiveram seus valores de comprimento e largura reduzidos em 9,4% e 34,8%, respectivamente, em relação as fibras “in natura” (Figs. 5.3a e 5.4a).

Além de promover a remoção de componentes amorfos e transformar fibras “in natura” em polpas celulósicas é de suma importância, para a produção de nanofibras, que os pré-tratamentos químicos não resultem na modificação do polimorfismo da celulose. Essa averiguação foi realizada por meio de difratogramas obtidos por DRX (Fig. 5.5). A celulose é um biopolímero estruturado em microfibrilas semicristalinas organizadas e conectadas por regiões amorfas que ocorrem em menor quantidade (Ioelovich, 2008). O comprimento dos cristais e regiões amorfas varia de 50 a 150 nm e de 25 a 50 nm, respectivamente (Ioelovich,

2008). Os picos que apareceram em todos os difratogramas a $16,4^\circ$ e $22,5^\circ$ foram representativos de celulose “in natura” (Nishiyama, 2003). Mesmo com aplicação de alta temperatura e pressão na etapa industrial de polpação, o polimorfismo da celulose foi mantido. Foi observado um ligeiro deslocamento dos picos cristalinos em $22,5^\circ$ para ângulos maiores após os dois branqueamentos consecutivos (PRM2B1 e PRM2B2), indicando uma provável formação de cristais com espessuras lamelares maiores e cristalitos com diferentes tamanhos, sendo predominantemente maiores que o da fibra “in natura” (Xu *et al.* 2008). De acordo com as análises dos difratogramas apresentados na figura 5.5a, houve uma elevação nos valores dos índices de cristalinidade para todas as amostras tratadas, com exceção da polpa refinada submetida ao tratamento alcalino 2x e branqueada 2x (PRM2B2). A constatação reforça os resultados obtidos pelas análises químicas e de FTIR, os quais evidenciaram a redução dos componentes não celulósicos das amostras após os pré-tratamentos realizados. Mesmo com uma redução de cerca de 3% no índice de cristalinidade (76,6 para 74,2 %) na última etapa do tratamento, houve um acréscimo de aproximadamente 10% no valor de I_c da amostra branqueada 2x (PRM2B2) em relação a amostra “in natura” (FNAT). As reduções na cristalinidade mencionadas acima (PRM2 e PRM2B2) pode estar relacionada com a degradação das cadeias celulósicas através do rompimento das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares e das ligações glicosídicas β 1-4.

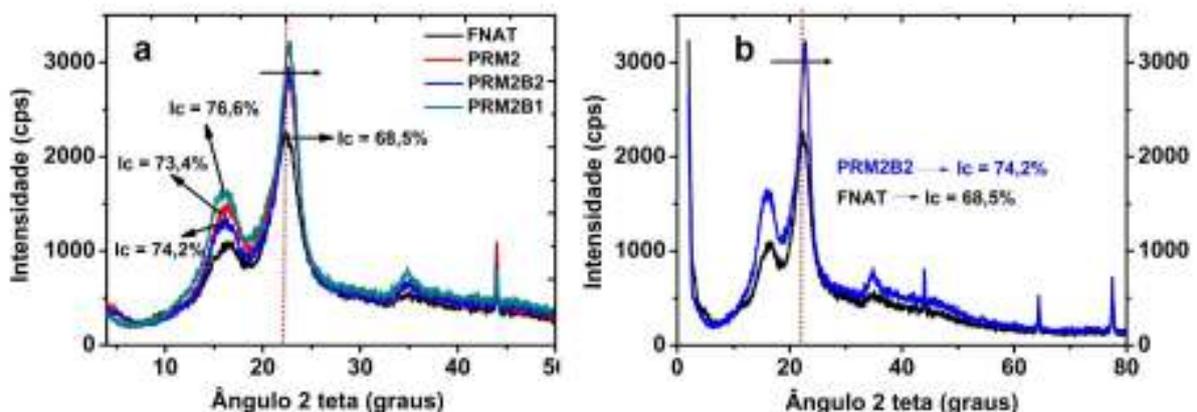


Fig.5.5 – Difratogramas de raios-X obtidos das amostras de bambu contendo (a) FNAT: fibra “in natura”, PRM2: polpa refinada submetida ao tratamento alcalino 2x, PRM2B1: polpa refinada submetida ao tratamento alcalino 2x e branqueada 1x e PRM2B2: polpa refinada submetida ao tratamento alcalino 2x e branqueada 2x e (b) comparação da cristalinidade entre as amostras PRM2B2 e FNAT. As linhas tracejadas em (a) e (b) mostram o deslocamento do pico em $22,5^\circ$ para ângulos maiores.

De acordo com Ioelovich (2008) o índice de cristalinidade de materiais lignocelulósicos varia de 60 a 80%. Neste sentido, Chen et al. (2011) afirmou que a maior cristalinidade está relacionada com maior resistência dos materiais. Como o agente de reforço foi nanofibras e não

fibras, o aumento deste parâmetro, provocado pela eficiência dos pré-tratamentos na redução das partes amorfas, pode não ser tão vantajoso, uma vez que este comportamento aumenta a dificuldade de desintegração da parede celular das fibras devido a formação de regiões mais ordenadas e de fortes ligações de hidrogênio entre as mesmas. Essa prática pode contribuir para uma elevação do consumo de energia durante o processo de obtenção das nanofibras de celulose. Alguns pesquisadores (Alila *et al.* 2013; Besbes *et al.* 2011; Ankerfors, 2012) encontraram comportamentos semelhantes após verificação da ocorrência de uma relação inversa entre o rendimento das suspensões de nanofibras e seus respectivos índices de cristalinidade.

As modificações químicas sugeridas podem ter provocado alterações nas propriedades térmicas dos materiais lignocelulósicos, reduzindo, por conseguinte, sua estabilidade térmica. Para verificar este comportamento, análises térmicas de termogravimetria foram realizadas nas amostras após tratamentos químicos (polpação, alcalino e branqueamento) e mecânico (refino). As curvas de TGA e DTG obtidas das amostras de bambu da espécie *Bambusa Vulgaris* Schrad estão apresentadas nas figuras 5.6a e 5.6b, respectivamente.

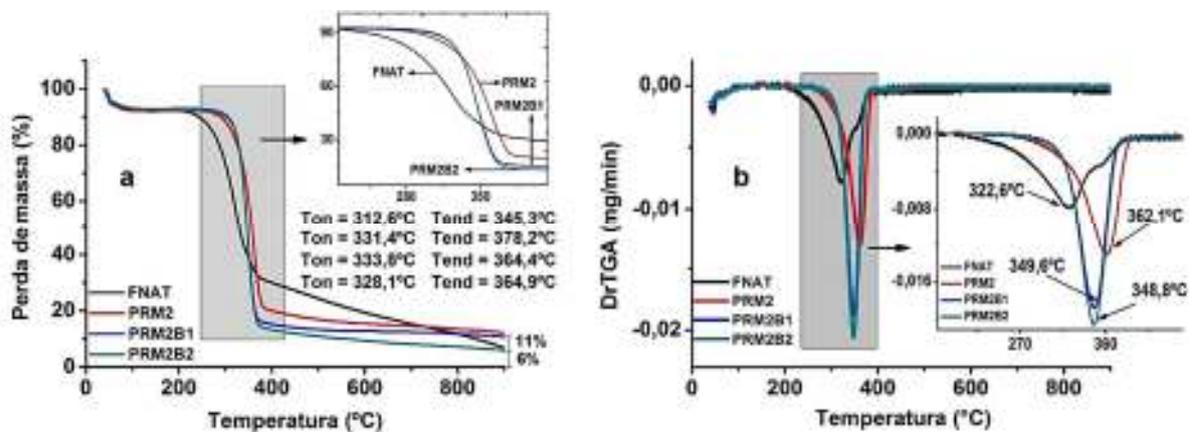


Fig.5.6 – Curvas TGA (a) e DTG (b) das amostras de *Bambusa Vulgaris* Schrad sob atmosfera de nitrogênio. FNAT: Fibra “in natura”, PRM2: polpa refinada submetida ao tratamento alcalino 2x, PRM2B1: polpa refinada submetida ao tratamento alcalino 2x e branqueada 1x e PRM2B2: polpa refinada submetida ao tratamento alcalino 2x e branqueada 2x. Ton: temperatura inicial de degradação, Tend: temperatura final de degradação

As amostras de polpas apresentaram curvas de TGA com padrão similar ao da fibra “in natura”, entretanto, foi observado um ombro na amostra de fibra “in natura” na curva de DTG, próximo a 350°C. Este ombro não apareceu nas curvas das amostras tratadas (Fig. 5.6b). Na literatura este efeito é atribuído à remoção de hemiceluloses (Rosa *et al.* 2010).

Após a remoção parcial dos componentes não celulósicos, por meio do segundo tratamento alcalino, seguido do primeiro branqueamento, foi observado uma elevação na

temperatura inicial de degradação (T_{on}), bem como uma intensificação no valor da temperatura máxima de degradação da polpa branqueada, em relação a fibra “*in natura*”. A temperatura inicial de degradação aumentou em aproximadamente 21°C (7%), passando de 312,6°C para 333,8°C (Fig. 5.6a), enquanto que, para a temperatura máxima de degradação, este aumento foi de cerca de 27°C (8%), passando de 322,6°C para 349,6°C (Fig. 5.6b). Estes resultados mostram uma maior estabilidade térmica da polpa após a realização dos pré-tratamentos. Depois da realização do segundo branqueamento, foi observado uma pequena queda, de aproximadamente 5,7°C (~2%), no valor da temperatura inicial de degradação, passando de 333,8°C para 328,1°C (Fig. 5.6a). Não houve diferença entre os valores das temperaturas máximas de degradação entre o segundo e o primeiro branqueamento, onde a mesma permaneceu por volta dos 349°C (Fig. 5.6b). Na literatura, menciona-se que o comportamento da conversão térmica de materiais lignocelulósicos está relacionado não só com sua composição química, mas também com a cristalinidade (Fischer *et al.* 2002). Neste caso, foi observado que a queda no valor das temperaturas mencionadas acima teve relação com os índices de cristalinidade avaliados anteriormente (figs. 5.5a e 5.5b), ou seja, a realização do segundo estágio de branqueamento provocou a diminuição do índice de cristalinidade da polpa em relação ao primeiro branqueamento (76,6 para 74,2%, Fig. 5.5a). Esta afirmação também é reforçada pelas análises químicas e de espectroscopia realizadas, onde ocorreram quedas nos valores do teor de alfa-celulose da polpa, após realização do segundo branqueamento.

A formação de resíduo também foi menor para a polpa branqueada duas vezes consecutivas (6%), o que sugere um baixo teor de minerais na amostra, fator extremamente positivo neste trabalho, uma vez que estes minerais podem causar a decomposição do peróxido de hidrogênio culminando na ocorrência de radicais livres, que por sua vez, produz a degradação dos carboidratos contido na polpa. O ensaio de EDX (espectrometria de fluorescência de Raios-X por energia dispersiva), realizado durante o mestrado do autor (Guimarães Junior, 2011), mostrou apenas dois minerais (Ca e Na) com teores acima de 10%, que segundo Justiz-Smith & Virgo (2008), são valores referenciais limites para que não haja aumento na fragilidade das polpas. O Fe, considerado o mais nocivo destes minerais durante o processo de branqueamento com H_2O_2 , apresentou teor de 5,7% (Guimarães Junior, 2011).

5.3. Obtenção e caracterização de nanofibras celulósicas de polpa refinada/branqueada de bambu

A obtenção de nanofibras celulósicas, a partir de fibras, na geração de elementos com dimensões na nanoescala, demanda um intenso processamento mecânico. Os discos do

desfibrilador mecânico apresentam sob a forma de “pedra de carvão de silício” com “sulcos” desenhados na sua superfície (Figs. 4.3c-e) contra os quais as fibras das polpas são submetidas a ciclos sequenciais de stress gerados por forças intensas de cisalhamento (Siró & Plackett, 2010). Inicialmente, as camadas celulares, ou seja, a camada primária e a S1 são desagregadas, expondo as camadas mais internas, processo este conhecido por desfibrilação externa das fibras. Esse fenômeno ocorre porque as fibras, forçadas por meio de uma abertura entre os discos, têm suas ligações de hidrogênio quebradas, resultando na exposição da camada S2 (Nakagaito & Yano, 2005). As nanofibras de celulose foram produzidas através da desconstrução/desfibrilação da parede celular, consistindo principalmente de agregados de microfibrilas que foram removidos da superfície (Siró & Plackett, 2010; Syverud *et al.* 2011). As suspensões aquosas resultantes consistiram de redes entrelaçadas e desordenadas de nanofibras de celulose (Siró & Plackett, 2010), podendo ser observadas facilmente por microscopia eletrônica de transmissão e/ou microscopia de força atômica. Coutts (2005) enumera e explica quatro mecanismos envolvidos na produção de nanofibras de celulose pelo método mecânico de cisalhamento e refino. O primeiro consiste na fibrilação interna. Apesar de ser de difícil observação por técnicas de microscopia, o autor sugere o entendimento do fenômeno pela comparação com uma corda. Essa consiste de um emaranhado helicoidal de fitas que, se torcida na direção em que foi enlaçada, ganha resistência, entretanto, se torcida na direção oposta terá sua estrutura afrouxada, o que pode ser comparado à fibrilação interna. A ocorrência desse efeito foi relatada por Nakagaito & Yano (2005) e também por Bufalino (2014). O segundo mecanismo fundamenta-se na fibrilação externa da superfície da fibra. De forma análoga, a comparação pode ser feita com a remoção das fibras individuais da corda sem, no entanto, seu destacamento completo. Esse efeito é desejável podendo ser observado pela técnica de MET. As alterações das fibras são irreversíveis com o aumento do seu potencial de ligação química por modificações de sua morfologia e tamanho (Nakagaito & Yano, 2004). Os demais mecanismos estão relacionados com a fibrilação excessiva da polpa. A formação de finos, na qual as nanofibras são removidas da superfície e a indesejável quebra das fibras ao longo do comprimento, e conseqüentemente, a diminuição da razão de aspecto, também são demonstrados utilizando a analogia da corda. Esses danos resultam no decréscimo da massa molar, do índice de cristalinidade e, conseqüentemente, da resistência mecânica das nanofibras (Henriksson *et al.* 2007). A figura 5.7 mostra os mecanismos envolvidos na produção de nanofibras celulósicas de bambu.

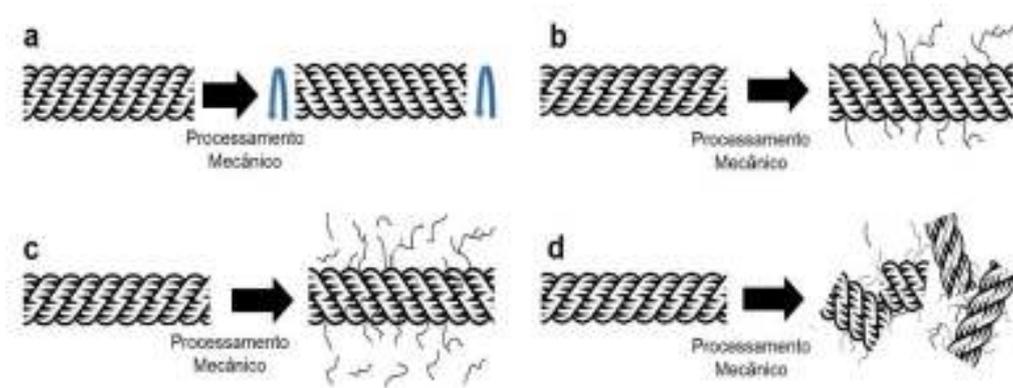


Fig.5.7 – Quatro mecanismos envolvidos na produção de nanofibras de celulose pelo método mecânico de cisalhamento e refino. (a) Fibrilação interna, “afrouxamento”; (b) fibrilação externa da superfície da fibra, (c) geração de finos e (d) quebra das fibras. Bufalino (2014).

Além do tipo de equipamento e dos parâmetros definidos no processo, como por exemplo, velocidade de rotação, distância entre os discos e número de passagens pelo desfibrilador mecânico, a origem e a qualidade das fibras influenciam diretamente na qualidade das suas respectivas nanofibras (Coutts, 2005; Siró & Placket, 2010). O processo de produção de nanofibras a partir de fibras é um processo de passos múltiplos. Neste trabalho, a matéria-prima constituiu-se da polpa refinada, dispensando, portanto, o processamento da mesma em desintegrador para obtenção da serragem “*in natura*”. Este procedimento foi utilizado apenas para realização de análises comparativas entre as propriedades obtidas junto a polpa refinada e a fibra “*in natura*” ou serragem “*in natura*”. A polpa refinada foi previamente tratada (itens 4.1 e 4.2) antes de ser submetida ao processo mecânico de desfibrilação.

A habilidade das amostras de nanofibras celulósicas de bambu em formar suspensões estáveis ou géis em água, foi avaliada qualitativamente pela análise da sedimentação de cada suspensão, como mostrado na Figura 5.8.

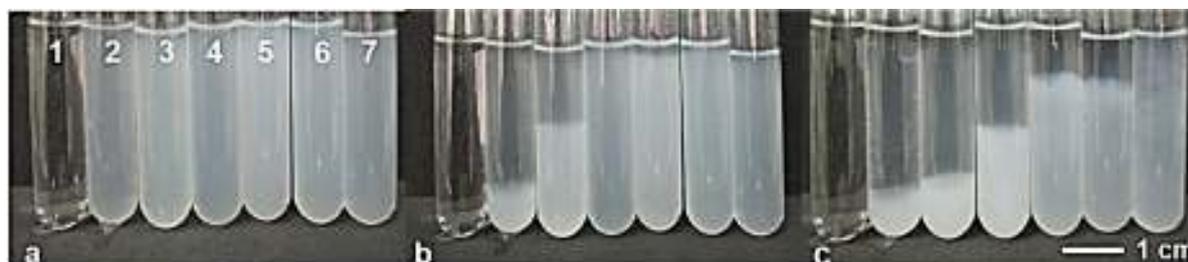


Fig.5.8 – Sedimentação em função do tempo de suspensões aquosas formadas por nanofibras branqueadas de celulose de bambu refinadas, pré-tratadas quimicamente com NaOH e H₂O₂/NaOH após várias passagens em desfibrilador mecânico, com concentração de 0,25% (m/m). (a) 0 horas, (b) 48 horas e (c) 72 horas. 1: água destilada. 2, 3, 4, 5, 6 e 7 representam o número de vezes que as suspensões passaram através do desfibrilador mecânico: 5x, 10x, 15x, 20x, 25x e 30x, respectivamente.

Grande parte das suspensões de nanofibras celulósicas de bambu permaneceram dispersas, portanto mais estáveis, por 24 h, após passagem pelo desfibrilador mecânico. Apenas as suspensões 2 e 3, com 5 e 10 passagens, respectivamente, sedimentaram-se depois de serem vertidas em tubos de ensaios (Fig. 5.8b). Após 72 h em repouso, apenas a suspensão de nanofibras celulósicas 7, com 30 passagens pelo desfibrilador, permaneceu estável (Fig. 5.8c). Após os ciclos de passagens das soluções de fibras branqueadas (Fig. 5.8c) através do desfibrilador mecânico, as suspensões obtidas tornaram-se brancas e transparentes. Isso indica, para o primeiro caso (Fig. 5.8c, tubos 2,3 e 4), que as dimensões da maior parte das fibras de celulose na solução foram formadas por agregados. Para o segundo caso (Fig. 5.8c, tubos 5, 6 e 7), formação de suspensões mais estáveis devido a um maior grau de desfibrilação. As suspensões permaneceram abaixo do limite de dispersão da luz contribuindo para que a velocidade de sedimentação se tornasse menor em função do maior número de passagens pelo desfibrilador. Diversas pesquisas (Eyhozer *et al.* 2010; Besbes *et al.* 2011; Alila *et al.* 2013; Jonoobi *et al.* 2010) utilizaram essa técnica como uma alternativa atraente de avaliação qualitativa da estabilidade de suspensões de celulose nanofibrilada e nanofibras de celulose para síntese de novos nanocompósitos de celulose.

A figura 5.9 mostra os tipos de polpas utilizadas bem como o gel formado após 30 passagens das suspensões branqueadas pelo desfibrilador. A polpa refinada apresentou uma textura bem diferente da polpa sem refino, com fibras mais individualizadas, fato este que colaborou para uma maior eficiência de obtenção de nanofibras.

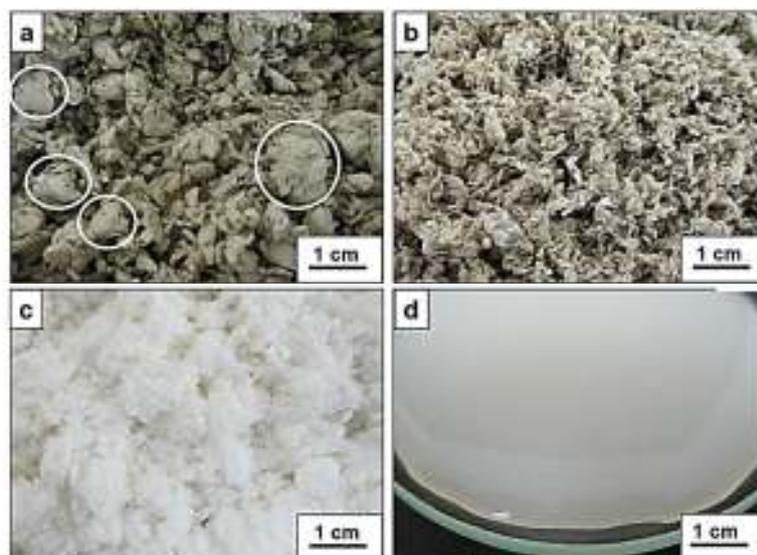


Fig.5.9 – Aspecto visual das polpas utilizadas: (a) polpa sem refino sem branqueamento (PSR) - (os círculos brancos mostram aglomerados de fibras formados na polpação); (b) polpa refinada sem branqueamento (PRST); (c) polpa refinada branqueada (PRM2B2); e (d) gel espesso formado durante 30 passagens das suspensões de nanofibras branqueadas pelo desfibrilador (1,0% m/v).

As figuras 5.10 e 5.11 mostram como a morfologia das fibras foram alteradas a partir da micro à nanoescala pelos procedimentos aplicados. As figuras apresentam claramente a estrutura hierárquica das fibras de bambu e a maneira que cada etapa dos tratamentos desintegraram os feixes fibrilares de uma única fibra composta por microfibrilas individuais ligadas entre si por lignina e hemiceluloses. Após a última etapa de tratamento com H₂O₂ em meio alcalino, de modo a extrair fibras celulósicas em nanoescala, intensivo tratamento mecânico utilizando o desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-3 a 1500 rpm, seguido por sonicação em um sonicador Brandon de 450W a 20-25 KHz, foi aplicado. A estrutura e a textura das amostras formadas estão mostradas nas figuras 5.10d a 5.10g, enquanto a morfologia das nanofibras celulósicas resultantes da microscopia de força atômica (MFA) está ilustrada na figura 5.11.

As figuras 5.10a-c, apresentam uma sequência de fibrilação e desintegração das fibras naturais (FNAT) após processo de tratamento alcalino (Fig. 5.10a). A figura 5.10b mostra a desintegração da fibra após tratamentos de polpação, refino, alcalino e branqueamento, enquanto a figura 5.10c destaca os aglomerados de nanofibras (microfibrilas) sendo desprendidos da estrutura fibrilar por meio dos tratamentos aplicados.

As imagens das nanofibras após a sequência de passagens pelo desfibrilador mecânico estão apresentadas pelas figuras 5.10d-g. A faixa do valor médio registrado para o diâmetro da amostra de nanofibras obtidas de polpas refinadas/branqueadas de bambu, após 15 passagens pelo desfibrilador mecânico, foi de 48 +/- 18 nm, como pode ser verificado pelos histogramas individuais de frequência apresentados na figura 5.12c. As setas mostram os aglomerados de nanofibras e/ou microfibrilas.

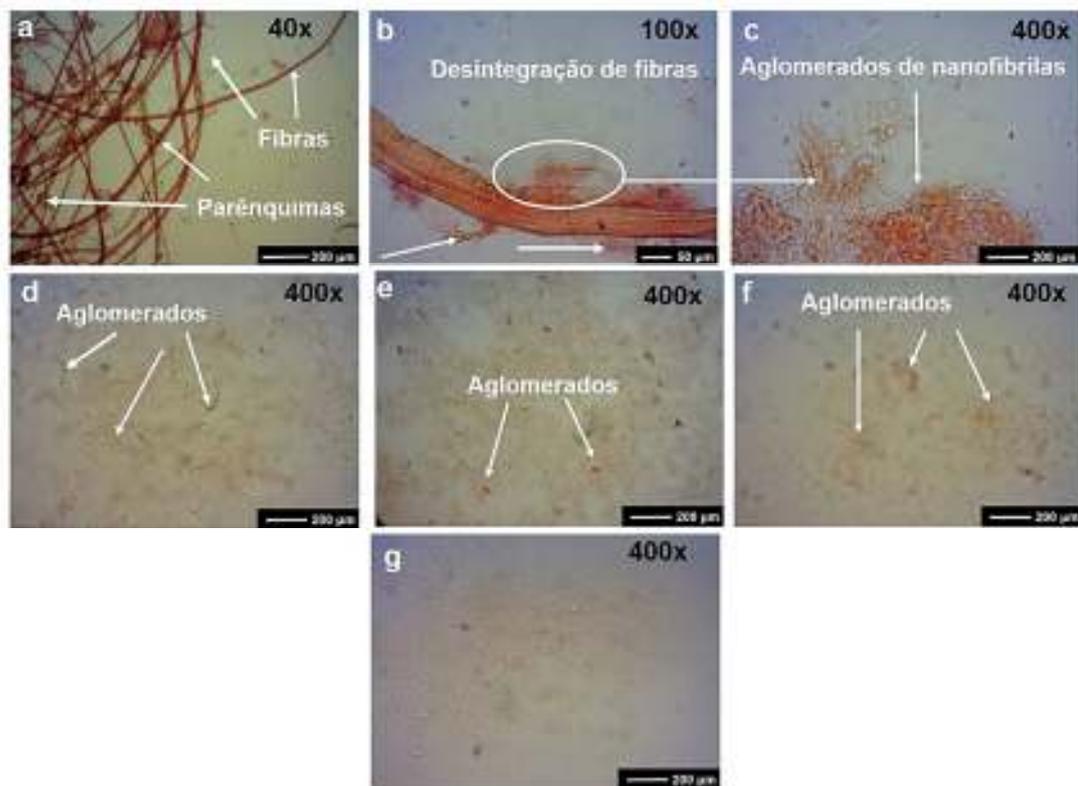


Fig.5 10 – Imagens de Microscopia Ótica – MO obtidas da (a) fibra “in natura” (FNA); (b) polpa refinada tratada com NaOH 2x e branqueada com H₂O₂ 2x (PRM2B2); (c) aglomerados de nanofibras gerados da polpa refinada tratada com NaOH 2x e branqueada com H₂O₂ 2x (PRM2B); (d); (e); (f) e (g) nanofibras obtidas de polpas refinadas e branqueadas após 5, 15, 20 e 30 passagens pelo desfibrilador, respectivamente. A setas indicam a formação de feixes ou aglomerados de nanofibras e o círculo mostra a desintegração de um feixe de fibras.

A estrutura das suspensões branqueadas de nanofibras de celulose de bambu depois de 5, 15, 20 e 30 passagens pelo desfibrilador mecânico, está apresentada nas figuras 5.10d-g, respectivamente. A desintegração mecânica através do desfibrilador resultou em estruturas fibrilares com diâmetros predominantemente abaixo de 100 nm e comprimentos estimados na escala micrométrica, como pode ser verificado pelo histograma de frequência das suspensões em função do número de passagens pelo desfibrilador (Fig. 5.12a, c, d e f). A redução dos valores médios encontrados para a largura das nanofibras com o aumento no número de passagens de 5 para 30, foi de 87,6%. Passou de 82 +/- 29 nm para 10 +/- 6 nm, tornando a suspensão mais estável. Além de uma redução considerável nos valores de largura, a suspensão com 30 passagens pelo desfibrilador, apresentou 66% desses valores entre 5 e 15 nm e um valor de rugosidade média de 1 nm. Segundo Kaboorani et al. (2012), altos valores encontrados para Ra é evidência de baixa qualidade na dispersão das nanofibras, indicando presença de aglomerados.

As imagens em topografia de MFA das suspensões de nanofibras de celulose de polpa de bambu estão apresentadas na figura 5.11. As imagens ressaltam o formato de novelos

assumidos pelas amostras promovidos pelas fortes ligações de hidrogênio. Uma ampla faixa de distribuição de tamanho para as nanoestruturas foi constatada, como ilustrado pelos gráficos de distribuição de frequência (Fig. 5.12), que apresentaram também valores médios para largura e rugosidade das amostras após várias passagens pelo desfibrilador.

As imagens demonstram uma menor quantidade de amostras e uma maior individualização dos feixes de nanofibras à medida que se aumenta o número de passagens das suspensões pelo desfibrilador mecânico. A redução dos valores médios de largura e rugosidade (Ra), apresentados para cada gráfico, reforçam a afirmação anterior, uma vez que baixos valores encontrados para estes parâmetros indicam uma maior dispersão e individualização dos feixes de nanofibras, tornando-as mais homogêneas e estáveis (Kaborani *et al.* 2012). Os resultados da investigação morfológica obtidos através dos métodos de microscopia foram consistentes com outros relatos disponíveis na literatura sobre morfologia de materiais nanocelulósicos extraídos de diferentes fontes (Karimi *et al.* 2014; Jonoobi *et al.* 2009; Shi *et al.* 2011; Li *et al.* 2014; Abe & Yano, 2010).

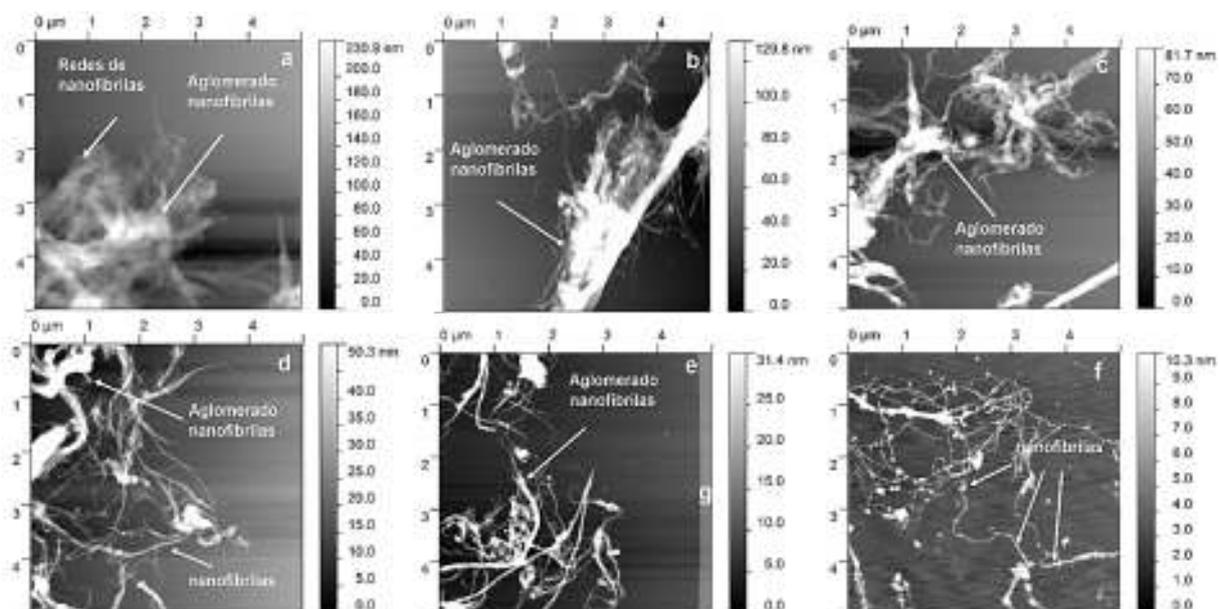


Fig.5.11 – Imagens em topografia de MFA obtidas de nanofibras de polpas refinadas e branqueadas de bambu após a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 25 e f) 30 passagens pelo desfibrilador mecânico. As setas mostram os novelos ou aglomerados de nanofibras (a, b, c, d, e), redes de nanofibras (a) e nanofibras (d, f). Área de escaneamento 25 μm^2 (5 μm x 5 μm).

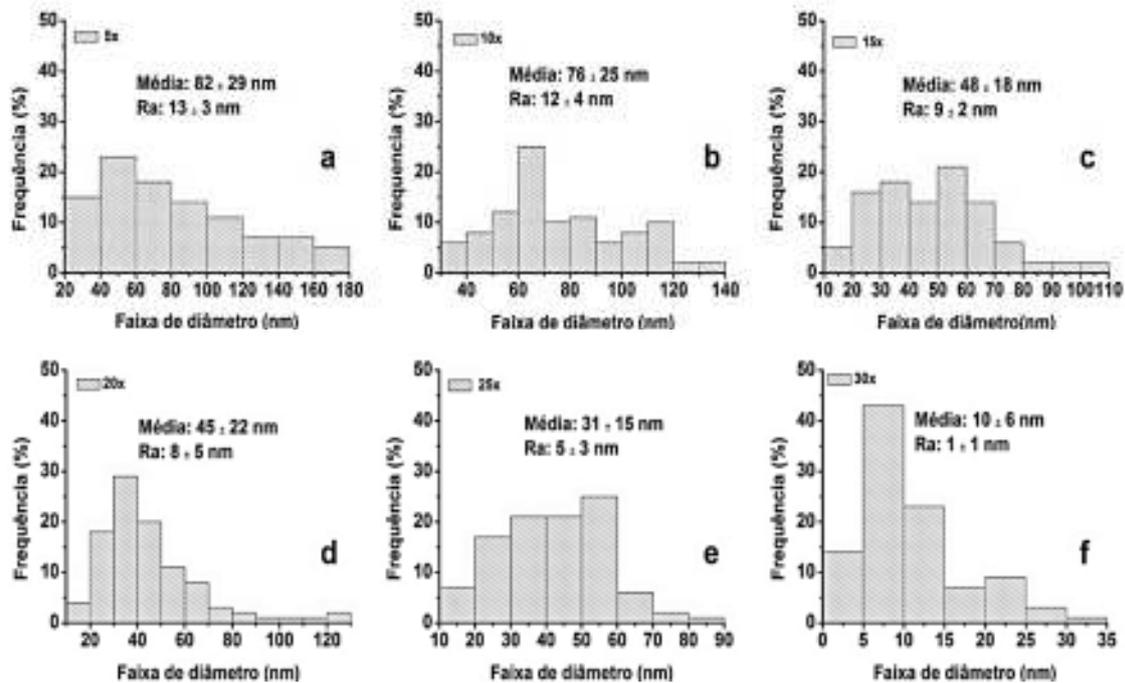


Fig.5.12 – Distribuição das dimensões de diâmetro para nanofibras obtidas de polpas refinadas e branqueadas de bambu após a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 25 e f) 30 passagens pelo desfibrilador mecânico, obtidas através das imagens de MFA. Área de escaneamento 25 μm^2 (5 μm x 5 μm).

A figura 5.13 mostra as micrografias em MET das suspensões de nanofibras celulósicas de polpa de bambu. As imagens também mostram as redes de nano/microfibrilas promovidas pelas fortes ligações de hidrogênio. Por este motivo não foi possível mensurar corretamente os valores dos diâmetros das nanofibras/aglomerados de nanofibras produzidas após as passagens das suspensões pelo desfibrilador mecânico.

A análise de MFA permitiu um melhor discernimento das nanofibras celulósicas individuais de estruturas de aglomerados através de perfis de altura transversal. Assim, os valores dos diâmetros das NFC's obtidos a partir MET foram maiores que os valores das alturas obtidos a partir de medições de MFA.

As imagens apresentaram uma menor quantidade de “elementos” e uma maior individualização dos feixes de nanofibras à medida que se aumentou o número de passagens das suspensões pelo desfibrilador. Comportamento semelhante foi encontrado na literatura (Flauzino Neto *et al.* 2013). Os resultados da investigação morfológica alcançados através dos métodos de microscopia foram coerentes com outras explicações disponíveis na literatura a respeito da morfologia de materiais nanocelulósicos. (Karimi *et al.* 2014; Chen *et al.* 2011; Li *et al.* 2014; Abe & Yano, 2010).

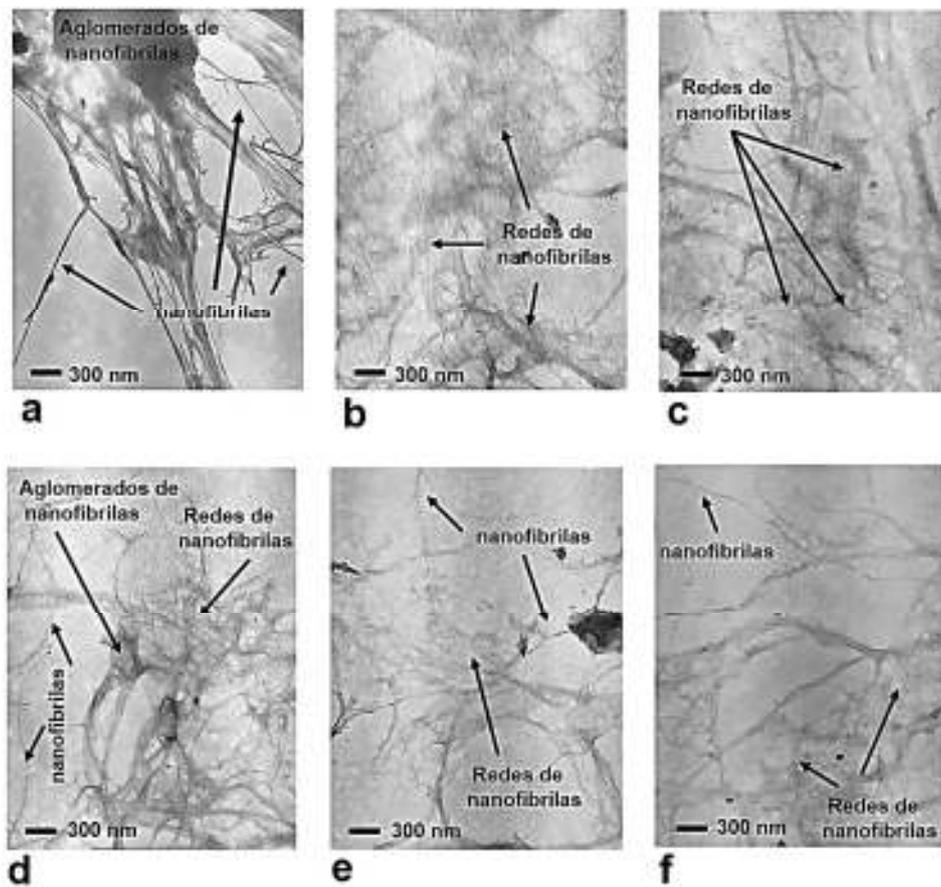


Fig.5 13 – Imagens de MET obtidas de nanofibras de polpas refinadas e branqueadas de bambu após a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 25 e f) 30 passagens pelo desfibrilador mecânico.

Além do diâmetro, o grau de desfibrilação também foi avaliado com a realização do ensaio de transmitância ótica das suspensões. Em virtude do campo de visão limitado apresentado por alguns aparelhos de microscopia às observações morfológicas das nanofibras celulósicas, alguns autores (Iwamoto *et al.* 2008; Iwamoto *et al.* 2007) tem utilizado, com sucesso, a curva de transmitância ótica em determinados comprimentos de onda para se ter uma ideia aproximada da largura das nanofibras, com subsequente extensão de sua nanofibrilação. Quando a luz atravessa um meio com partículas espalhadas, ocorre uma redução do grau de transparência em função da sua dispersividade. Considerando-se que a intensidade de dispersão é proporcional à sexta potência da dimensão das partículas (Alila *et al.* 2013), é de se esperar que a fração não desfibrilada desencadeie uma diminuição na transparência do gel resultante.

Na figura 5.14, a transmitância da luz visível através das suspensões de nanofibras é apresentada em relação ao comprimento de onda.

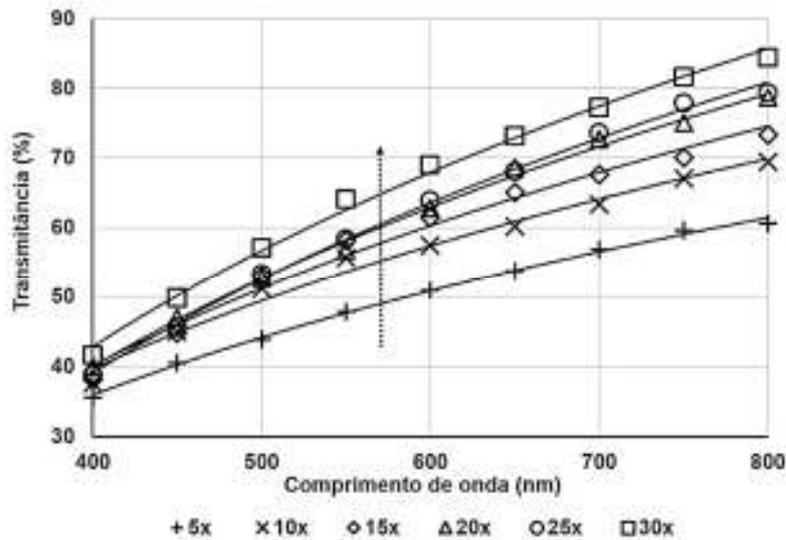


Fig.5.14 – Espectro de transmitância visível das suspensões de nanofibras de celulose sem centrifugação. Suspensões branqueadas com passagens de 5 a 30 vezes pelo desfibrilador mecânico. Concentração: 0,17% em peso. Comprimento do percurso da cubeta: 1 cm. A seta indica o sentido do aumento da transmitância das suspensões, de 5 até 30 passagens pelo desfibrilador.

A maior transparência ocorreu para a suspensão com 30 passagens pelo desfibrilador. Esta tendência corrobora com os resultados encontrados para a análise visual, MFA e MET. Quanto maior a fração do material não desfibrilado, maiores intensidades de luz difundida e índice de cristalinidade na formação de um gel menos transparente. Estes resultados foram semelhantes aos resultados encontrados na literatura (Alila *et al.* 2013; Qing *et al.* 2013, Besbes *et al.* 2011 e Chen *et al.* 2011).

A viscosidade intrínseca (η) e o grau de polimerização (GP) da solução de polpa branqueada e das suspensões de nanofibras de celulose de bambu, em função do número de passagens pelo desfibrilador mecânico, também foram analisados. O motivo principal foi avaliar e analisar o comportamento viscosimétrico e o comprimento da cadeia polimérica das suspensões de celulose em função do cisalhamento a que as mesmas foram submetidas. Os resultados encontrados estão mostrados na tabela 5.2. O GP da polpa de celulose branqueada foi de 1144. Caraschi *et al.* (1996) encontrou valor parecido (795) para polpa branqueada de bagaço de cana-de-açúcar utilizando o processo soda/antraquinona durante a polpação e clorito de sódio seguido de extração alcalina com hidróxido de sódio, no branqueamento. Tang *et al.* (2011) através de processo hidrolítico utilizando ácido sulfúrico para deslignificação de amostras de *Eulaliopsi binata*, uma espécie de gramínea chinesa, e clorito de sódio para branqueamento das mesmas, encontrou valor de 618 mL/g para viscosidade intrínseca, bem próximo ao encontrado para a polpa branqueada neste trabalho (781 mL/g), porém utilizando uma metodologia um pouco diferente. Silva (2000), estudando diversos processos de

branqueamento para polpas comerciais de *Eucalyptus grandis*, encontrou um GP de 938 após a etapa de branqueamento com peróxido de hidrogênio. O processo de polpação foi semelhante ao realizado neste processo. As comparações são dificultadas pelas diversas metodologias existentes e também pelos diversos parâmetros de controle empregados.

Após 5, 10, 15, 20, 25 e 30 passagens através do desfibrilador mecânico, o valor do GP das nanofibras de celulose reduziu significativamente com o aumento do número de passagens. Após 10 e 15 passagens, os valores de GP apresentaram uma queda de 21 e 37%, respectivamente, em comparação aos valores obtidos antes da desfibrilação mecânica. Após 25 e 30 passagens, as suspensões reduziram novamente seus valores de GP em 47 e 61%, em comparação aos valores encontrados antes da desfibrilação. Foi constatado pela tabela 5.2 que houve uma queda acentuada da viscosidade da amostra branqueada de polpa (781 mL/g) para as suspensões de nanofibras de celulose com 30 passagens pelo desfibrilador (331 mL/g), conforme observado por outros autores no processo de obtenção de nanofibras pelo método de moagem (Syverud *et al.* 2011; Pohler *et al.* 2010; Zimmermann *et al.* 2010). Esta redução nos valores de viscosidade e grau de polimerização das suspensões de nanofibras de celulose com o aumento do número de passagens, sugere o rompimento das ligações glicosídicas da molécula de celulose ou alguma forma de alteração à sua configuração durante o processo de desfibrilação mecânica (Iwamoto *et al.* 2007).

Tabela 5.2 – Viscosidade intrínseca (η) e grau de polimerização (GP) da polpa de bambu em função do número de passagens pelo desfibrilador mecânico.

Nº passagens	Amostras	η (mL/g)	GP
0	PRM2B2	781	1144
5	NFC_5	674	973
10	NFC_10	631	903
15	NFC_15	512	717
20	NFC_20	461	639
25	NFC_25	439	605
30	NFC_30	331	443

PRM2B2: polpa refinada tratada com NaOH 2x e branqueada 2x; NFC_5, 10, 15, 20, 25 e 30: nanofibras obtidas de polpas refinadas e branqueadas após 5, 10, 15, 20, 25 e 30 passagens pelo desfibrilador mecânico.

5.4. Caracterização dos grânulos de polissacarídeos

A formação da matriz dos bionanocompósitos se deu inicialmente com os estudos preliminares dos grãos de amido de mandioca modificado (FMM), amido de milho nativo (AMN) e amido de arroz modificado (AAM), a fim de se conhecer as características peculiares de cada amostra. O conhecimento das matérias-primas que apresentam potenciais para serem aplicadas na obtenção de biofilmes constitui uma importante etapa a ser abordada no desenvolvimento de bionanocompósitos. Aspectos de natureza morfológica, térmica,

funcionais, microestruturais, dentre outros, podem fornecer informações significativas para se obter materiais com melhores performances. Neste sentido os grânulos destes polissacarídeos foram investigados por meio de diversos ensaios, sendo a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), o primeiro deles. Os espectros obtidos para cada amostra estão mostrados na figura. 5.15.

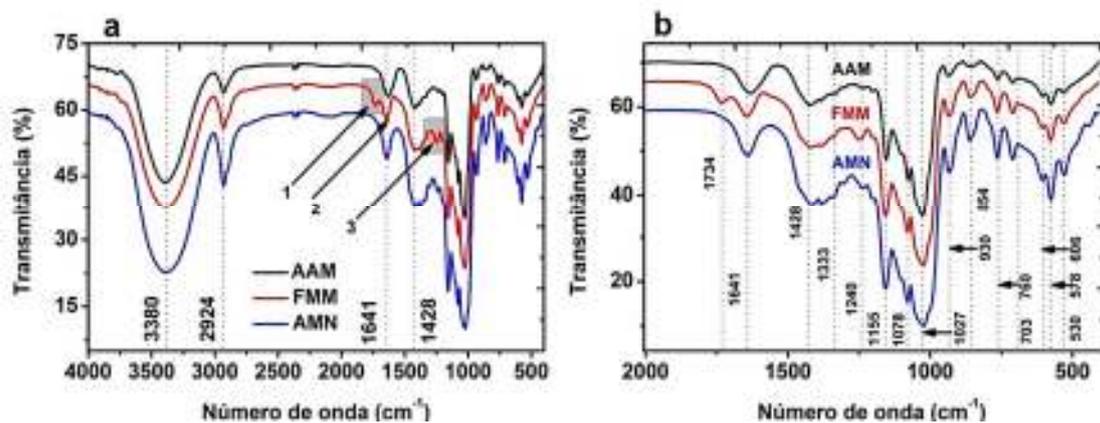


Fig.5.15 – Espectro de infravermelho dos polissacarídeos nativos e modificados quimicamente: (a) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e (b) na região espectral de 2000 a 400 cm^{-1} . AAM: Amido de arroz modificado; FMM: Amido de mandioca modificado e AMN: amido de milho nativo. 1, 2 e 3: picos com vibrações em 1734, 1641 e 1240 cm^{-1} , respectivamente.

A confirmação da modificação química do amido de mandioca, através do processo de acetilação, bem como o processo de extensão da incorporação dos grupos acetila às cadeias do amido foram observados pelo aparecimento de bandas de absorção com vibrações em 1734 cm^{-1} , **(1)** referente a banda de estiramento do grupo de carbonila (C=O) dos grupos acetila esterificados e em 1240 cm^{-1} , **(3)** referente à vibração de estiramento do grupo C-O-C (Fig. 5.15 b). Segundo Fringant et al. (1996), a presença destas duas bandas foi indispensável para a caracterização da reação de esterificação do amido nativo. Uma banda larga intensa foi observada para todas as amostras na região de 3380 cm^{-1} (Fig. 5.15a). Esta banda foi relacionada ao estiramento da ligação OH do amido (Zhao e Liu, 2010). Para as amostras de FMM e AAM esta banda apresentou intensidade e largura diminuídas. Esta mudança ocorreu devido a prováveis reações químicas em função das modificações efetuadas. Também foi observado através das figuras 5.15a-b, bandas com absorção em 2924, 2890 e 1155 cm^{-1} , características da deformação simétrica e assimétrica de ligações C-H da cadeia alifática (Tomczak *et al.* 2007) e estiramento da ligação C-O (Ren *et al.* 2008), respectivamente. Outra banda de absorção bem característica surgiu em 1641 cm^{-1} (Figs. 5.15a-b) **(2)**. Esta banda (OH) foi relacionada a água adsorvida na região amorfa dos grânulos (Mano, 2000; Kizil *et al.* 2002), indicando a formação

de interação da água com os componentes das formulações (amido e glicerol). Alguns autores classificaram esta banda como sendo estiramento de carbonila conjugada envolvida em ligação de hidrogênio intramolecular (C=O) (Oliveira et al. 1999). Esta banda teve sua intensidade diminuída no amido de mandioca modificado devido a presença do grupo éster. Esta característica tornou o FMM menos hidrofílico em relação aos outros amidos. No que se refere ao AAM, essa banda (1641 cm^{-1}) um pouco mais larga em relação ao AMN e ao FMM, pode sugerir também a presença de carbonilas conjugadas resultantes de um processo oxidação/despolimerização. O resultado dos ensaios viscoamilográficos apresentado na tabela 5.4 confirmaram esta tese, uma vez que amidos oxidados apresentam uma baixa taxa de retrogradação. Neste caso, o AAM foi quem apresentou o menor valor de retrogradação em comparação com os outros polissacarídeos ensaiados. Também foi observado na região entre $1240\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 5.15b) bandas associadas com as ligações éster C-O-C, C-O (1155 cm^{-1}) e C-O-H (1078 e 1027 cm^{-1}) (Kizil et al. 2002). Os sinais percebidos em 1155 cm^{-1} e 1078 cm^{-1} para o AMN diminuíram de intensidade para as amostras de FMM e AAM. Este foi outro indicativo de modificação química constatado. Foi verificado que a banda relacionada ao estiramento C-O-H das amostras de FMM e AAM, diminuíram suas intensidades devido as modificações químicas. Este fato pode estar relacionado com o enfraquecimento destas ligações com uma consequente quebra de cadeias, advindas das modificações químicas. A banda a 854 cm^{-1} (Fig. 5.15b) foi atribuída a amilose, indicando deformação CH e CH_2 fora do plano (Cael et al. 1975). Na região entre $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ foram identificadas as vibrações dos carboidratos (Van Soest et al. 1995).

A investigação dos teores de amilose e amilopectina, bem como a mensuração das dimensões dos grânulos dos polissacarídeos também foram objetos de investigação, uma vez que ambos intervêm de forma considerável nas propriedades físico-químicas e funcionais dos grânulos. Os teores de amilose e amilopectina encontrados para o AAM, FMM e AMN foram de $10,9\pm 0,12\%$ e $89,0\pm 0,24\%$; $14,98\pm 0,67\%$ e $85,0\pm 1,11\%$ e $17,6\pm 0,43\%$ e $82,4\pm 0,51\%$, respectivamente. Estes valores foram inferiores aos encontrados por Bicudo (2008), Peroni et al. (2006) e Nunes et al. (2009), para amidos de mandioca nativos. Silva & Cabello (2006), estudando seis diferentes amostras de amido de mandioca nativo, bem como Oliveira (2011), estudando 12 cultivares diferentes de amido de mandioca nativo, encontraram valores superiores em relação ao mensurado neste trabalho. Estes resultados indicam que a modificação química do amido pode ter alterado a concentração de amilose das amostras. O teor de amilose do AMN se manteve dentro da faixa preconizada por Vandeputte & Delcour (2004) para a maioria dos amidos nativos (15 a 25%). Segundo Techawipharat et al. (2003), o amido de arroz

é classificado em função do seu teor de amilose, o qual pode variar entre 1 e 37%, podendo ser considerado de baixo teor de amilose (10-20%), de médio teor (20-25%), e alto teor (>25%) e com pouco ou isento de amilose (ceroso). Neste sentido, o amido de arroz modificado utilizado se apresentou com características de baixo teor de amilose ($10,9 \pm 0,12\%$). Lembrando que estas características podem variar de acordo com as bandas laterais existentes, cultivares e regiões de origem. Geralmente quanto menor o conteúdo de amilose presente no amido, mais macio e transparente é o gel formado devido a grande quantidade de OH, enquanto pasta, por outro lado, as pastas derivadas de amido de alto teor de amilose, convertem-se em um gel bastante rígido. Este fenômeno acontece porque a amilose é a principal responsável pela retrogradação do amido (Bello-Pérez *et al.* 2006). As altas concentrações dos teores de amilopectina indicaram a presença de uma estrutura densamente empacotada em estruturas de hélice, pois o amido do tipo A apresenta altas proporções de cadeias curtas, com menos de 20 unidade de cadeias de glicose.

O tamanho e a forma dos grânulos de polissacarídeos estão entre os fatores de importância na determinação de suas aplicações, podendo ser utilizados, inclusive, para a produção de filmes plásticos biodegradáveis e de papéis para fax. Neste trabalho, o estudo do tamanho de grânulos foi realizado por meio de um equipamento de difração por raio laser, por ser o método mais apropriado para grânulos com diferentes formas, como relata Singh & Singh (2001). Os resultados destas análises estão apresentados na tabela 5.3, que mostra também os valores da distribuição dos diâmetros dos grânulos de acordo com o percentual de retenção, bem como os valores absolutos dos seus diâmetros.

Tabela 5.3 – Distribuição de tamanho e diâmetro médio dos grânulos de amido de arroz modificado, milho nativo e mandioca modificada.

Amidos	Diâmetro (μm) 10%	Diâmetro (μm) 50%	Diâmetro (μm) 90%	Diâmetro (μm) médio
AAM	4,74	23,41	53,58	27,10
FMM	10,0	26,38	50,05	28,40
AMN	4,21	16,44	29,08	17,25

AAM: Amido de arroz modificado; AMN: amido de milho natural; FMM: amido de mandioca modificado.

A natureza fornece uma ampla variação das dimensões dos grânulos de amido e distribuições de tamanho desses grãos. Variações na granulometria (1-100 μm de diâmetro), forma (redondos, ovais, truncados, poligonais, cilíndricos, lenticular), tamanho de distribuição de associação (individual ou agrupamentos de grânulos) e composição, refletem à origem botânica do amido. A literatura apresenta vários trabalhos onde os valores dos diâmetros

encontrados para os grânulos de milho, mandioca e arroz estão na faixa de 2 a 30; 5 a 45 e 2 a 11 μm ; respectivamente (Cereda, 2001; Diauto & Cereda, 2006; Tester *et al.* 2004; Cereda, 2002; Mestres *et al.* 1996 e Yuan *et al.* 2007). Neste trabalho, apenas o diâmetro do amido de arroz modificado não esteve entre os valores apresentados na literatura. Provavelmente a modificação e/ou processamento realizado tenha desestruturado parcialmente seus grânulos ocasionado a junção de vários deles em uma espécie de massa gelatinizada.

As análises realizadas durante o ensaio de microscopia eletrônica de varredura ajudaram na elucidação deste fenômeno. Foi verificado que as partículas de AMN apresentaram o menor diâmetro médio comparado às demais. Segundo Cereda (2001), o tamanho e a forma dos grânulos de amido são característicos da planta de origem. O autor afirmou ainda que a maioria dos trabalhos constantes na literatura cita apenas o diâmetro maior e menor para caracterizar o amido e não a distribuição do tamanho das partículas, conforme foi realizado no presente trabalho, sendo este um dos motivos pelo qual se tornou difícil a comparação entre os mesmos. Leonel (2007) encontrou grânulos de amido de mandioca com diâmetros entre 15 e 20 μm utilizando microscopia eletrônica de varredura, enquanto Cereda (2001), encontrou para o mesmo tipo de amido, também através de microscopia, diâmetros médios de 20 μm , ambos abaixo do encontrado neste trabalho. O mesmo Cereda (2001) encontrou para o amido de milho valores entre 5 e 35 μm , através da mesma técnica de medição. Estas variações nos tamanhos dos grãos se deve, além das diferenças metodológicas de medições, às origens, fisiologia das plantas e a bioquímica do amiloplasto. Podem ainda ocorrer em função dos diferentes teores de amilose e amilopectina presentes em cada planta (Kaur *et al.* 2007).

O formato ou a forma dos grânulos é uma análise que deve ser realizada após a mensuração da granulometria, uma vez que tais análises foram realizadas separadamente neste trabalho, objetivando maior confiabilidade das medidas. As análises morfológicas dos polissacarídeos, realizadas através de MEV, estão apresentadas nas figuras 5.16a-f.

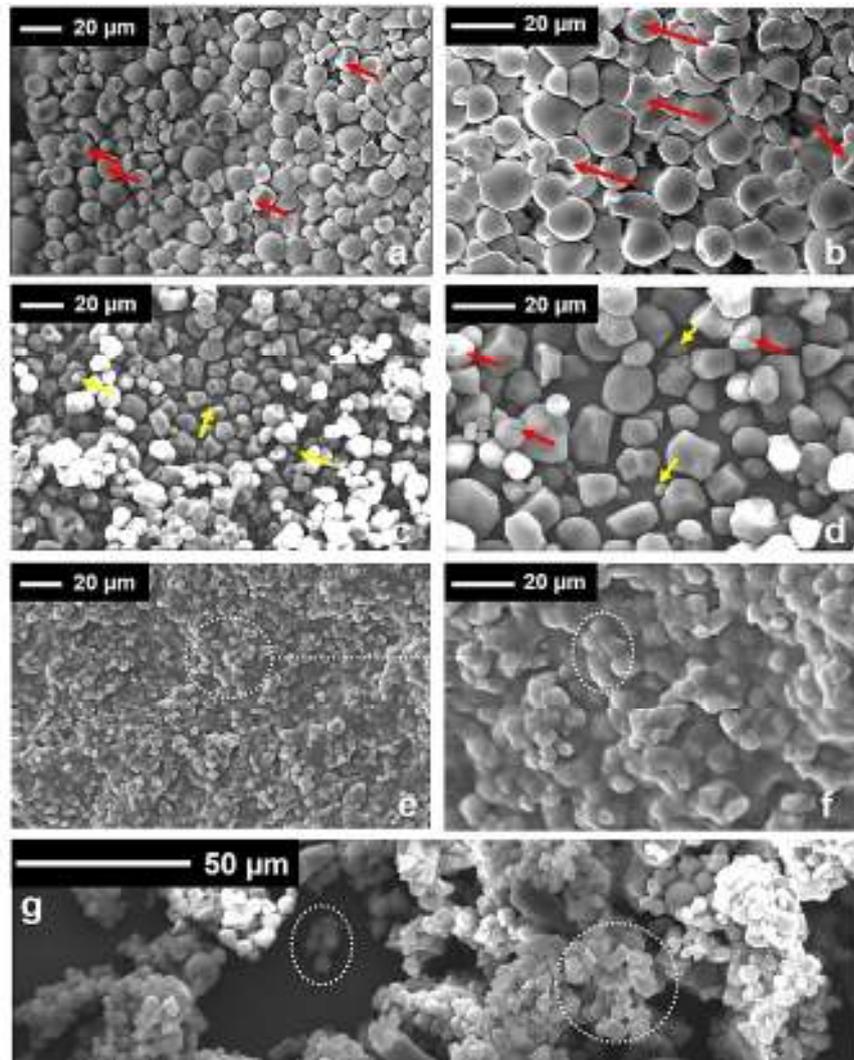


Fig.5 16 – Micrografia eletrônica de varredura dos grânulos de amido de (a e b) mandioca modificada; (c e d) milho nativo, (e, f e g) arroz modificado. As figuras do lado esquerdo estão em magnitude de 1000x e as do lado direito em magnitude de 2000x. A micrografia com 50 μm apresenta magnitude de 1000x. As setas vermelhas indicam o hilo, as amarelas os grãos menores do AMN e os círculos em branco indicam a aglomeração dos grânulos de AAM.

As análises mostraram grânulos de formas bem heterogêneas, tendo o FMM apresentado formato de grânulos irregularmente arredondados, ovalados, cupuliformes e convexos, de tamanhos variados. O aspecto da superfície da maior parte dos grânulos de FMM se mostrou liso, entretanto, alguns apresentaram depressões em parte da superfície granular, conferindo aspecto ou formato irregular, truncado (Figs. 5.16a-b). O hilo foi pontuado ou estrelado e bem nítido. Os grânulos do AMN oriundos da periferia foram poliédricos, achatados e ligeiramente abaulados. Os da parte interna (setas amarelas) foram menores e ovoides com contorno pouco anguloso e irregularmente arredondado, que se agrupam, por vezes, assemelhando-se a grãos compostos (Figs. 5.16c-d). Já os grânulos do AAM apresentaram tamanhos bem pequenos e contorno poliédrico. Os grãos arredondados foram raros (Figs. 5.16e-g). Estes foram amidos do

tipo composto, visualizados em microscopia em pequenos grupos ou agregados irregulares. A figura 5.16g mostra com maior clareza a aglomeração dos grânulos de AAM, exatamente como previsto nas análises de granulometria a laser, uma vez que os resultados apresentaram grânulos com valores de diâmetros maiores quando comparados aos grânulos dos polissacarídeos de FMM e AMN. Sugere-se que a modificação a que foi exposta o amido de arroz (reação química alcalina com posterior hidrólise enzimática com protease) tenha afetado o grau de aglomeração dos grânulos, tornando-os mais unidos, evidenciando um início de pré-gelatinização.

Além da estrutura físico-química e funcional dos grânulos que compõe cada polissacarídeo, foi de suma importância, para a produção da matriz, o conhecimento de suas características microestruturais. Essa análise foi realizada por meio de difratogramas obtidos por DRX (Fig. 5.17). Segundo Lopez-Rubio et al. (2008), o índice de cristalinidade é um parâmetro importante a ser considerado porque influencia as propriedades físicas, mecânicas, químicas e tecnológicas do amido.

Os difratogramas mostraram sete picos principais com poucas variações de valores entre os polissacarídeos, como pode ser observado na figura 5.17. Os picos foram característicos de estruturas cristalinas do tipo A, os quais aparecem em amidos de cereais como milho, arroz e trigo, apresentando como característica principal um pico com dubletos na região entre 18 e 19° (Fig. 5.17d), além de exibir um único pico em torno de 23° e um aumento na intensidade relativa da banda em cerca de 16° (Cereda, 1996).

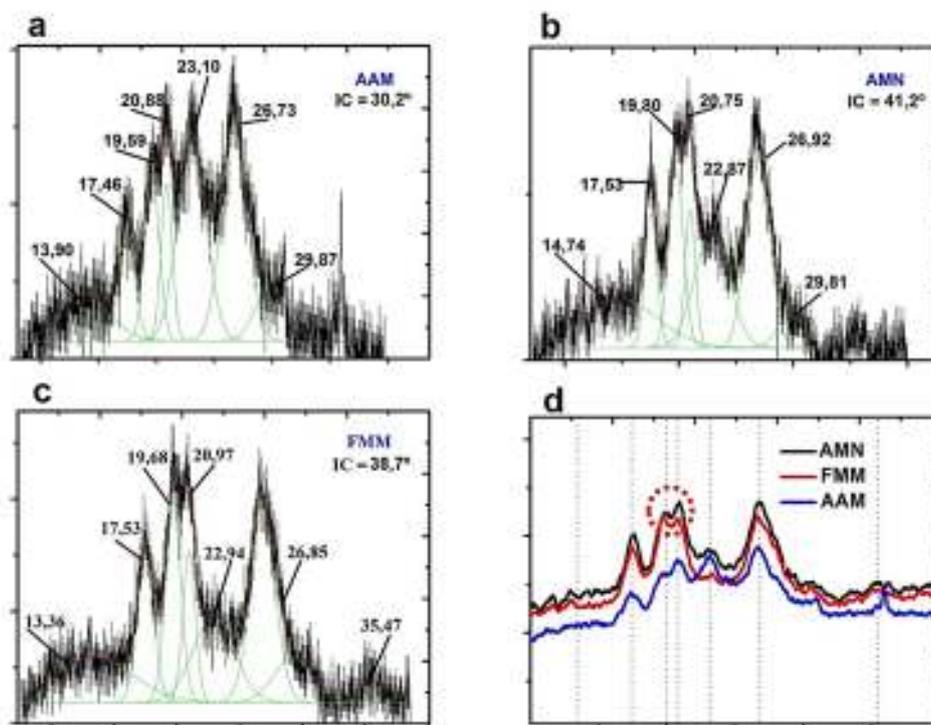


Fig.5.17 – Difratogramas de raios-x obtidos das amostras de polissacarídeos nativo e modificados: (a) AAM: amido de arroz modificado; (b) AMN: amido de milho nativo e (c) FMM: amido de mandioca modificado e (d) as três amostras, após aplicação da deconvolução com ajuste lorentziano (10 a 40°). (Os valores calculados para os índices de cristalinidade estão mostrados no canto superior direito). Os difratogramas foram obtidos utilizando o procedimento da deconvolução com ajuste Laurentziano da curva, através da função “Fitting” do software Origin 9.0, com a indicação dos principais picos de difração. O círculo indica o dublete em 19 e 21°.

De acordo com Billiaderis (1992) e contradizendo Cereda (1996), o padrão A está relacionado a tubérculos, frutas e milho com alto teor de amilose, enquanto o padrão B está relacionado a cereais. O tipo A consiste de duplas hélices formadas por amilose e amilopectina compactadas, dispostas em arranjo monoclinico. Em sua pesquisa, Karam (2003) citou divergências nos padrões encontrados em literatura. Neste estudo o padrão encontrado para o amido concorreu com os resultados apresentados por Cereda (1996) e Aggarwall & Dollimore (1998). Os índices de cristalinidade obtido para os amidos de arroz modificado, milho nativo e amido de mandioca modificado foram de 30,2; 41,2 e 38,7°, respectivamente. Considerando que a amilopectina é a responsável pela cristalinidade destes polissacarídeos, ao compararmos estes resultados com os obtidos para os teores de amilopectina e amilose, encontramos comportamentos adversos, pois o amido de mandioca e o amido de arroz, ambos modificados quimicamente, experimentaram a introdução de novos grupos em suas cadeias e/ou cisão de suas ligações glicosídicas, levando a resultados diferentes de cristalinidades. Segundo Ma et al. (2005) o amido nativo é parcialmente cristalino com uma cristalinidade que pode variar entre 15 e 45%, dependendo da configuração de empacotamento das duplas hélices.

A formação de uma solução filmogênica (gel) através do processo de gelatinização foi de extrema importância para a obtenção de biofilmes, pois foi através dessa solução que as moléculas do amido gelatinizado se reassociaram em estruturas ordenadas, nas quais em condições favoráveis, geraram uma estrutura cristalina com a participação diferenciada de cadeias de amilose e amilopectina. Desta forma, as mudanças de viscosidade que ocorreram durante esta fase de formação de gel ou pasta, precisaram ser analisadas, uma vez que as modificações químicas alteraram as propriedades do gel formado, sendo diferentes daquelas desenvolvidas pelas amostras sem tratamento. Neste contexto, para fins de comparação e seleção, a tabela 5.4 mostra todas as propriedades viscoamilográficas apresentadas pelos polissacarídeos estudados neste trabalho.

Tabela 5.4 – Propriedades viscoamilográficas dos amidos de arroz modificado, milho nativo e mandioca modificada.

Parâmetros	Polissacarídeos		
	AAM	AMN	FMM
Temperatura de pasta (°C)	67,3 ± 0,6*	76,8 ± 0,9	73,3 ± 0,7
Viscosidade máxima (RVU)	244,6 ± 1,2	262,7 ± 0,9	357,8 ± 1,1
Viscosidade final (RVU)	221,6 ± 2,1	280,5 ± 1,7	323,9 ± 2,2
Quebra (RVU)	266,4 ± 1,9	135,1 ± 2,2	129,7 ± 2,1
Setback (RVU**)	89,9 ± 1,4	127,7 ± 1,6	119,2 ± 1,4

* Médias aritméticas (± desvio padrão); ** Rapid Visco Unit; AAM: amido de arroz modificado; AMN: amido de milho natural; FMM: amido de mandioca modificado.

Foi observado que a solução de FMM se mostrou mais estável que a solução dos outros amidos (AAM e AMN). Isso aconteceu pelo fato da mesma ter apresentado um menor valor do parâmetro viscoamilográfico viscosidade de quebra (129,7±2,1 RVU), característica esta bastante importante para algumas aplicações tecnológicas. Esta maior estabilidade também pode ser utilizada para se confirmar a substituição dos grupos hidroxilas das moléculas de glicose do amido de mandioca por grupos ésteres. Dentre as soluções de polissacarídeos, a proveniente da mandioca foi a que apresentou maior viscosidade máxima ou de pico (357,8±1,1 RVU) em relação as outras soluções, o que indica uma grande capacidade de retenção de água antes da ruptura de suas ligações (Singh *et al.* 2007). Isso pode ser indício de formação de uma estrutura mais organizada a nível molecular, que acabou elevando, além dos valores da viscosidade máxima, os valores da temperatura de gelatinização ou de pasta (Cereda, 2003). Segundo Leonel (2003), altas temperaturas de pasta evidenciam poucas regiões amorfas dos grânulos, que neste trabalho, se coadunou com os valores de cristalinidade encontrados para os mesmos. O valor reduzido da viscosidade máxima da solução de amido de arroz modificado (244,6±1,2 RVU) pode ser devido a uma despolimerização nas cadeias do amido, fato este

também comentado na discussão dos valores de cristalinidade dos grânulos. Já os baixos valores encontrados para a retrogradação ou setback, foram devidas as reduzidas concentrações de amilose encontradas para cada uma das soluções de polissacarídeos, visto que as moléculas de amilose são as principais responsáveis por este fenômeno, uma vez que contêm estruturas lineares que se aproximam mais facilmente em relação a amilopectina. No que se refere a solução de FMM, a introdução dos substituintes acetila às cadeias da mesma restringiu a reassociação das moléculas após o resfriamento da pasta, proporcionando menores valores de setback ($119,2 \pm 1,4$ RVU) (Singh *et al.* 2007). A redução no valor da resistência da pasta frente a ações térmicas e mecânicas, bem como a baixa tendência a retrogradação da solução de FMM vai ao encontro de outros estudos com acetilação de amido (Singh *et al.* 2007; Bello-Perez *et al.* 2010). O FMM é o polissacarídeo cujo gel se apresentou na forma mais viscosa devido ao seu elevado valor de viscosidade final de $323,9 \pm 2,2$ RVU. Em geral, por ter apresentado baixos valores de setback e viscosidade de quebra, aliados a elevados valores de viscosidade máxima, viscosidade final e temperatura de pasta, o FMM mostrou um alto potencial para formação de biofilmes quando resfriados. Foi observado também que a acetilação do FMM e a modificação do AAM interferiram nas suas propriedades viscoamilográficas.

Modificações ou tratamentos químicos nos grânulos de amidos podem ocasionar mudanças significativas nas suas propriedades térmicas, tornando-se necessário, em muitos casos, a realização de uma análise térmica, pois esta análise permite identificar a temperatura máxima na qual se pode trabalhar com estas amostras sem que haja degradação. Neste sentido, as curvas TGA e DTG dos polissacarídeos analisados estão representadas nas figuras 5.18a e 5.18b, respectivamente.

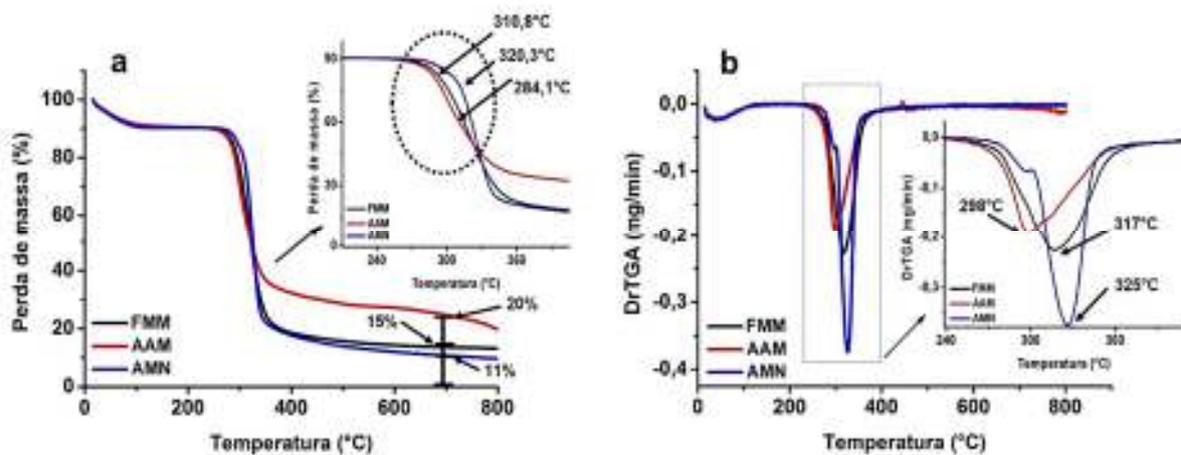


Fig.5.18 – Curvas TGA (a) e DTG (b) das amostras de polissacarídeos em atmosfera de nitrogênio. AAM: amido de arroz modificado, AMN: Amido de milho nativo, FMM: amido de mandioca modificado. As setas dentro do círculo mostram os valores de T_{on} : temperatura inicial de degradação, enquanto os valores mostrados na temperatura de 700°C se referem ao produto de pirólise formado.

A análise da figura 5.18 revelou a presença de basicamente dois eventos térmicos principais para as amostras conforme discutido a seguir. O primeiro, em torno de 100°C, foi apontado como eliminação de água. Com base neste evento, foi determinado para todas as amostras, o teor inicial de umidade, de cerca de 10%, sendo que a FMM apresentou valor em torno de 8%. O segundo evento, correspondente aos picos mais intensos, foi atribuído à etapa máxima de decomposição dos grânulos. As temperaturas máximas registradas para o AMN e FMM foram similares, sendo que o AMN apresentou temperatura de 325°C, exatamente 8°C acima da temperatura apresentada pelo FMM, ambas com valores superiores, se comparadas a temperatura apresentada pelo AAM, que ficou em torno de 298°C (Fig. 5.18b). Esta etapa corresponde a eliminação de grupos polihidroxílicos, decomposição e despolimerização das cadeias (Aggarwal & Dollimore, 1999). As temperaturas iniciais de degradação para o AMN e FMM foram de cerca de 320,3°C e 310,8°C, respectivamente. O AAM apresentou temperatura inicial de degradação de 284,1°C (Fig. 5.18a). Os resultados mostraram que o AMN apresentou uma maior estabilidade térmica em relação as outras amostras, provavelmente devido ao maior número de grupos OH. As menores estabilidades térmicas apresentadas pelos grânulos e de AAM e FMM foram associadas às modificações químicas realizadas. A maior quantidade de produto de pirólise (20%) foi produzida pelo AAM, provavelmente devido a maior quantidade de algum tipo de sal disponibilizado durante as reações químicas de modificação (Fig. 5.18a).

A introdução de grupos éster nas cadeias amiláceas, bem como possíveis cisões nas ligações glicosídicas, podem ter sido as causas da redução dos valores das temperaturas, inicial de degração e máxima de degradação, para as amostras de AAM e FMM. De acordo com Aggarwal & Dolimore (1998), as fontes amiláceas possuem resistência térmica até

aproximadamente 300°C, resultado que se confirmou no presente trabalho. Os valores encontrados durante as análises térmica das amostras granulares de polissacarídeos foram coerentes com os resultados encontrados para as análises de cristalinidade e temperatura de gelatinização, estudados e analisados anteriormente. As análises também mostraram a efetividade na incorporação de grupos ésteres no amido de mandioca.

5.5. Caracterização dos biofilmes de polissacarídeos e álcool polivinílico

Para que o amido adquirisse características de termoplástico foi necessário realizar a desestruturação granular de seus grânulos com consequente formação de uma fase contínua. Isso foi conseguido através da combinação de energia mecânica, térmica e adição de plastificante. Esta mesma combinação foi aplicada aos grânulos de PVA para formação de uma solução de gel aquosa. Esta etapa foi conduzida com a finalidade de se apreciar o comportamento dos biofilmes obtidos de diferentes polissacarídeos (AAM, AMN e FMM) e PVA, quanto as suas propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas, microestruturais e físicas. Entretanto, ensaios preliminares para avaliação da concentração de polissacarídeos e teores de plastificantes foram realizados (item 4.8.19). A figura 5.19 mostra as imagens obtidas dos biofilmes de polissacarídeos obtidos após estes ensaios preliminares. Estas amostras foram descartadas por não se enquadrarem no processo de avaliação das análises subjetivas, expostas na seção 4.5.

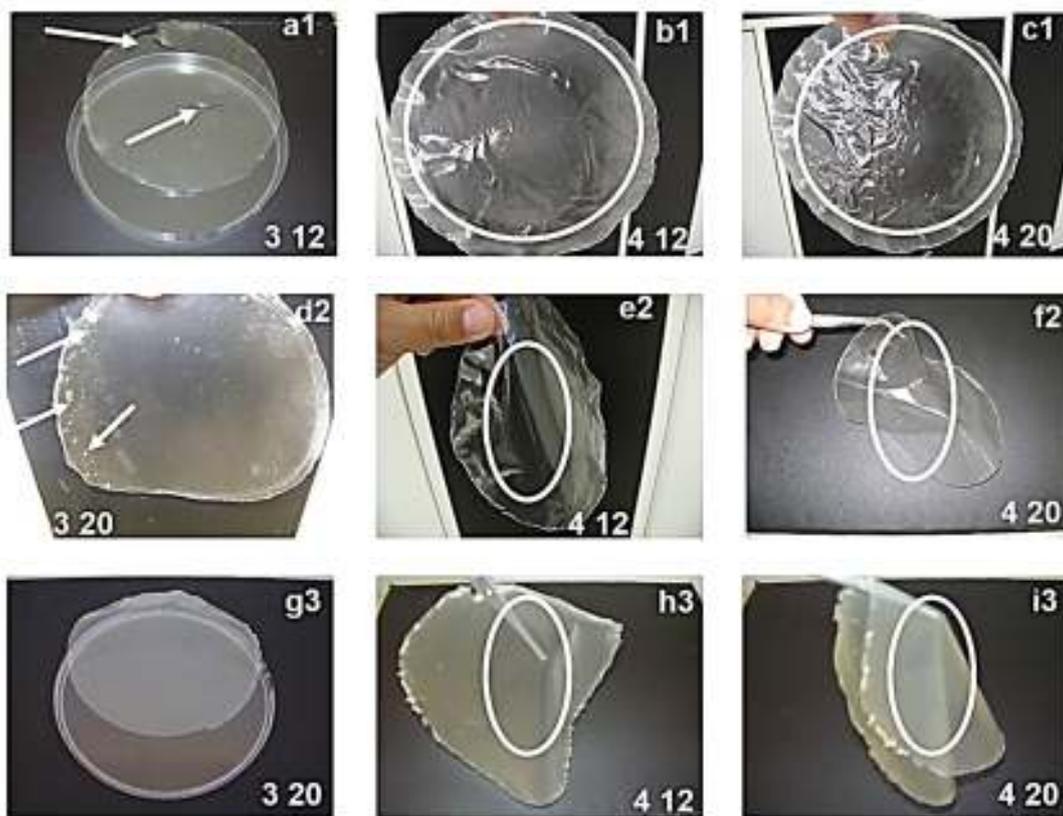


Fig.5.19 – Imagens obtidas dos biofilmes produzidos para formação da matriz de bionanocompósitos. A configuração a1, b1 e c1, na primeira linha se refere aos biofilmes de Amido de arroz modificado (AAM), enquanto os biofilmes de amido de mandioca modificado (FMM) e amido de milho nativo (AMN), são identificados pelas configurações d2, e2 e f2 e g3, h3 e i3, respectivamente. Os primeiros números de cada imagem, na parte inferior direita, se referem às concentrações dos polissacarídeos, enquanto os teores de plastificante (glicerol) são indicadas pelos números seguintes. 3% AAM e 12% Glicerol (a); 4% AAM e 12% glicerol (b); 4% AAM e 20% glicerol (c); 3% FMM e 20% glicerol (d); 4% FMM e 12% glicerol (e); 4% FMM e 20% glicerol (f); 3% AMN e 20% glicerol (g); 4% AMN e 12% glicerol (h) e 4% AMN e 20% glicerol (i). OBS: biofilmes não escolhidos. Concentrações em (m/m).

Os biofilmes com 3% (m/m) de solução filmogênica, independentemente do tipo de polissacarídeo e quantidade de plastificante, se mostraram manuseáveis (Figs. 5.19a1, d2 e g3) em relação aos biofilmes com concentração de 4% (m/m) (Figs. 5.19b1, c1, e2, f2, h3 e i3), sendo que o biofilme de AAM (Fig. 5.19a1), com 12% (m/m) de plastificante, apresentou comportamento frágil e quebradiço, como mostra as setas indicativas. A baixa quantidade de plastificante pode ter causado a ruptura do biofilme. O biofilme de FMM (Fig. 5.19d2) apresentou algumas partículas insolúveis vistas a olho nu e também algumas áreas com colorações distintas na sua parte inferior e lateral direita. A incompleta desestruturação dos grânulos durante o processo de gelatinização, provavelmente contribuiu para este comportamento. As áreas com colorações distintas podem ter sido provocadas pela incompleta homogeneidade dos grânulos durante o processo de gelatinização. As modificações químicas a que foram submetidos estes polissacarídeos também é um fator a ser considerado. As

temperaturas de gelatinização utilizadas na desestruturação dos grânulos seguiram os valores encontrados na análise viscoamilográfica para cada amostra (Tab. 5.4). Os biofilmes formados com 4% (m/m) de plastificante se mostraram de difícil manuseabilidade, com exceção dos biofilmes de amido de arroz modificado produzidos com 12 e 20% (m/m) de glicerol, que se apresentaram bastante enrugados, mas com certa facilidade no manuseio. O contrário aconteceu com os biofilmes de amido de mandioca modificado e amido de milho nativo, ambos com 4% (m/m) de solução filmogênica e 12 e 20% (m/m) de plastificante, respectivamente, ou seja, as quantidades de soluções filmogênicas, bem como de plastificantes alteraram as estruturas dos mesmos, tornando-os bastante flexíveis, mas muito pegajosos/grudentos. O excesso de plastificante, aliado a alta concentração de polissacarídeos, provocaram uma espécie de colagem das “bordas” dos biofilmes de AMN (Figs. 5.18h3 e i3) dificultando suas retiradas das placas pexiglass. As imagens apresentadas na figura 5.19 mostram que os biofilmes se apresentaram inadequados para serem utilizados na produção de bionanocompósitos, segundo as análises preliminares subjetivas realizadas. Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de D’Ávila (2010), Sarantópoulos et al. (2002), Mali (2002) e Costa (2008).

Ao contrário, a figura 5.20 mostra as combinações de biofilmes selecionados após a realização destas análises preliminares subjetivas.



Fig.5.20 – Imagens obtidas dos biofilmes produzidos para formação da matriz de bionanocompósitos. A configuração a1 e b1, na primeira linha se refere aos biofilmes de Amido de arroz modificado (AAM), enquanto os biofilmes de amido de mandioca modificado (FMM) e amido de milho nativo (AMN), são identificados pelas configurações c2 e d2 e e3 e f3, respectivamente. Os primeiros números de cada imagem, na parte inferior direita, se referem às concentrações dos polissacarídeos, enquanto os teores de plastificante (glicerol) são indicados pelos números seguintes. 3% AAM e 20% Glicerol (a e b); 3% FMM e 12% glicerol (c e d) e 3% AMN e 12% glicerol (e e f). OBS: biofilmes selecionados. Concentrações em (m/m).

Uma inspeção visual das imagens da figura 5.20 mostrou claramente que não houve nos biofilmes produzidos a presença de partículas insolúveis ou bolhas visíveis a olho nu. As imagens apresentaram ausência de ruptura ou de qualquer sinal de fratura após o processamento destes biofilmes. Também não houve sinais, pelo menos visíveis, de zonas de opacidade ou presença de colorações distintas em nenhum dos biofilmes produzidos. Os biofilmes apresentaram boa maneabilidade sem riscos de rupturas e sem qualquer indício de zonas frágeis ou quebradiças. Sendo assim, os três biofilmes selecionados para participar da próxima fase do trabalho, em função das quantidades de soluções filmogênicas e plastificantes foram os seguintes: **3% AAM com 20% de plastificante, 3% FMM com 12% de plastificante e 3% AMN com 12% de plastificante.**

Assim como foram escolhidos os biofilmes de polissacarídeos, escolheu-se também o biofilme de Álcool polivinílico (PVA). A escolha foi baseada nas propriedades mecânicas de tração, e físicas de permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água. Um biofilme com valores elevados de tensão na ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AR), como uma das prioridades é desejado, pois isto implica em amostras com capacidade de absorver maiores impactos (tenacidade) sendo mais resistentes mecanicamente, além de apresentar um comportamento mais dúctil, em função de sua maior elasticidade. Outra prioridade desejada, mas que depende do tipo de aplicação, é a obtenção de um biofilme que, além das propriedades acima, apresente também baixos valores de permeabilidade ao vapor de água (PER) e solubilidade em água (SOL), pois sua estrutura molecular, responsável pelo comportamento mecânico, seria menos influenciada, fazendo com que, a nível industrial, seja possível projetar um grande potencial de aplicação para os mesmos.

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas de tensão e deformação na ruptura, bem como físicas de PER e SOL, para os biofilmes de álcool polivinílico (PVA) com diferentes quantidades de soluções filmogênicas e plastificante, conforme mencionado na seção 4.3, estão apresentados nas tabelas 5.5 e 5.6. Para a realização dos ensaios mecânicos, os valores mensurados para as espessuras dos biofilmes de PVA variaram de $65 \pm 0,1$ a $83 \pm 0,2$ μm e $88 \pm 0,2$ a $112 \pm 0,1$ μm para as amostras contendo 3 e 4% de álcool polivinílico, respectivamente, com 15, 20 e 25% de plastificante. Para os biofilmes de PVA sem plastificante, as espessuras encontradas variaram de $59 \pm 0,1$ e $96 \pm 0,1$ μm , para as concentrações de 3 e 4% de PVA, respectivamente.

Para a confecção da tabela 5.5, foram utilizadas as médias de todos os valores mensurados para cada combinação com 5 repetições. Os valores plotados na tabela 5.6 são resultados médios de 3 repetições.

Tabela 5.5 – Propriedades mecânicas de tração de biofilmes com diferentes concentrações de álcool polivinílico (PVA) e teores de plastificante.

PVA (%) ¹	Glicerol (%)	T.R ³ (MPa) ⁴	Alongamento (%)
3	15	$30,8 \pm 0,9^5$ a	$268,5^5 \pm 1,2$ a
3	20	$27,6 \pm 1,2$ b	$285,2 \pm 1,2$ b
3	25	$25,3 \pm 0,8$ c	$312,7 \pm 1,1$ c
4	15	$44,6 \pm 0,9$ a	$324,4 \pm 0,9$ a
4	20	$43,8 \pm 1,1$ b	$354,2 \pm 1,1$ b
4	25	$40,3 \pm 0,9$ c	$391,1 \pm 1,1$ c
3	SP ²	$47,2 \pm 0,6$ a	$161,3 \pm 0,9$ a
4	SP	$49,7 \pm 0,5$ b	$204,8 \pm 0,9$ b

¹ (m/m) peso seco; ² SP: sem plastificante; ³ MPa: Mega Pascal; ⁴ T.R: tensão na ruptura; ⁵ média aritmética de cinco repetições (\pm desvio padrão). a,b,c: médias com letras iguais para cada concentração de PVA, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Tabela 5.6 – Propriedades físicas de permeabilidade ao vapor de água (PER) e solubilidade em água (SOL) de biofilmes com diferentes concentrações de PVA e tores de plastificante.

PVA (%) ¹	Glicerol (%)	PER (g.mm/dia.m ² .KPa)	Espessura (μm)	SOL (%)	Espessura (μm)
3	15	0,63 ± 0,16 ² a	41,00 ± 0,02 ²	13,3 ± 1,1 ² a	45,00 ± 0,03 ²
3	20	0,65 ± 0,09 a	45,00 ± 0,03	13,6 ± 3,3 a	49,00 ± 0,02
3	25	0,78 ± 0,08 b	49,00 ± 0,02	15,5 ± 2,1 b	53,00 ± 0,04
4	15	0,98 ± 0,11 a	55,00 ± 0,01	14,8 ± 2,1 a	58,00 ± 0,03
4	20	1,17 ± 0,08 b	58,00 ± 0,02	15,7 ± 1,2 a	60,00 ± 0,04
4	25	1,23 ± 0,06 c	63,00 ± 0,01	16,1 ± 2,2 a	62,00 ± 0,02
3	SP	0,44 ± 0,03 a	33,00 ± 0,03	9,3 ± 2,1 a	36,00 ± 0,02
4	SP	0,56 ± 0,05 b	38,00 ± 0,04	11,2 ± 3,1 a	41,00 ± 0,03

¹ (m/m) peso seco; ² média aritmética de três repetições (± desvio padrão). a, b, c: médias com letras iguais para cada concentração de PVA, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

O Biofilme com melhor comportamento mecânico em termos de ductilidade e tenacidade, foi o produzido com 4% (m/m) de PVA e 25% (m/m) de plastificante. O biofilme apresentou valores máximos de tensão da ruptura e alongamento na ruptura de 40,3±0,9% e 391,1±1,1%, respectivamente (Tab. 5.5). Os resultados mostraram que houve diferença significativa a nível de 5%, para todos os valores de tensão e alongamento na ruptura ao variar tanto a concentração de PVA, quanto o teor de plastificante. Isso indica que os valores destas propriedades foram influenciados pelas quantidades de solução filmogênica e de plastificantes. O aumento do plastificante pode ter enfraquecido as ligações intermoleculares presentes nas amostras, tornando-as menos resistentes mecanicamente e mais flexíveis.

Os parâmetros físicos de PER e SOL encontrados para o biofilme com melhor comportamento mecânico foram de 1,23±0,06 g.mm/dia.m².KPa e 16,10±2,21%, respectivamente (Tab. 5.6). Apenas a concentração de 25% de glicerol provocou diferença significativa nos valores de PER e SOL, a nível de 5%, quando se utilizou 3% de solução filmogênica. Para 4% de solução filmogênica, não houve diferença significativa a nível de 5%, para os valores de SOL com a variação dos teores de plastificante. O contrário aconteceu para os valores de PER, que se diferiram estatisticamente para todos os teores de plastificantes, indicando que a PER foi mais sensível às variações dos teores de plastificantes, se comparados a SOL, que pouco variou com as mudanças nas quantidades das soluções filmogênicas e de plastificantes, como observado na tabela 5.6. Neste sentido, uma elevação no coeficiente de difusão, provocada pelo aumento na quantidade de plastificante, pode ter sido uma das causas do aumento da PER dos biofilmes, uma vez que o mesmo acarreta a elevação do volume livre da amostra (Kaushik *et al.* 2010). Como os valores de PER e SOL não são propriedades restritivas e podem ser melhorados com a inserção de agentes de reforço na matriz, optou-se

em escolher a mesma combinação selecionada para as propriedades mecânicas, ou seja, o biofilme **com 4% (m/m) de PVA e 25% (m/m) de plastificante**.

Os valores encontrados para as propriedades mecânicas de tensão na ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AR) (deformação), bem como para a permeabilidade ao vapor de água, podem ter sido influenciados pelas espessuras das amostras, uma vez que as mesmas tiveram uma pequena variação nos seus valores em função da elevação da quantidade de solução filmogênica e de plastificantes (Tab. 5.6). Esta variação na espessura pode ser explicada através das mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz durante o preparo, afetando, assim a estrutura dos filmes e formando rearranjos diferentes para cada formulação. Dificuldades no controle da relação massa/área, problemas no controle da umidade relativa do ar de secagem e variações na viscosidade da solução filmogênica, também podem ter influenciado os valores das espessuras (Sobral, 2000).

Escolhidos os três biofilmes de polissacarídeos com melhores desempenhos apresentados, em função de suas concentrações filmogênicas e teores de plastificantes, a próxima etapa do trabalho consistiu em escolher, dentre os mesmos, o de melhor comportamento frente as propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas, microestruturais e físicas, para que, juntamente com o PVA, previamente escolhido após ensaios preliminares, componham a matriz do bionanocompósito.

O ensaio mecânico de tração destes biofilmes foi realizado e os resultados dos maiores valores obtidos para cada um deles estão mostrados na figura 5.21.

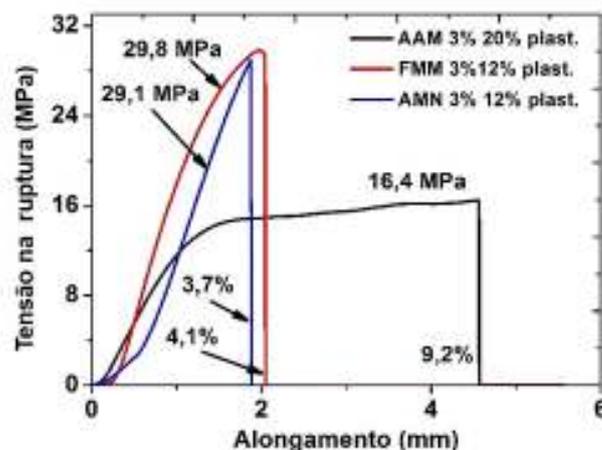


Fig.5.21 – Propriedades mecânicas de tensão na ruptura - TR e alongamento na ruptura - AR dos biofilmes de amido de arroz modificado (AAM), amido de mandioca modificado (FMM) e amido de milho nativo (AMN). Os valores plotados se referem aos maiores resultados obtidos de 5 repetições.

A figura 5.21 mostra que praticamente não houve diferença entre os valores encontrados para a tensão na ruptura e alongamento na ruptura para os biofilmes de AMN e FMM, sendo que ambos os valores apresentados pelo biofilme de FMM foram ligeiramente superiores aos apresentados pelo biofilme de AMN. Em contrapartida, os valores de tensão e deformação na ruptura apresentados pelo biofilme de AAM, se apresentaram bem diferentes em relação aos biofilmes de FMM e AMN. A maior concentração de plastificante e a modificação química realizada podem ter ocasionado a elevação nos valores de alongamento na ruptura, tornando o biofilme mais flexível, porém menos resistentes mecanicamente, uma vez que o valor da tensão na ruptura é quase metade do valor apresentado pelos biofilmes de AMN e FMM. Os valores médios de TR para cada amostra, com cinco repetições, foram de $15,3 \pm 0,7$; $26,4 \pm 0,8$ e $25,8 \pm 0,9$ MPa, para os biofilmes de AAM, FMM e AMN, respectivamente, sendo de $8,5 \pm 1,8$; $2,7 \pm 1,7$ e $2,2 \pm 1,8\%$, os valores médios encontrados para a propriedade de AR (Alongamento).

Os valores mensurados para as espessuras dos biofilmes de AMN, FMM e AAM foram de $49,8 \pm 0,1$ μm ; $46,3 \pm 0,1$ μm e $62,5 \pm 0,2$ μm , respectivamente. O biofilme de amido de arroz modificado (AAM) apresentou características de material dúctil, pois mostrou ponto de escoamento nítido e deformação plástica. Thiré e colaboradores (2006) observaram os mesmos comportamentos para amostras de TPS de batata. As propriedades mecânicas do AAM foram altamente influenciadas pelas modificações químicas realizadas e também pelos teores de água e plastificante presente na amostra (Fig. 5.25 e Tab. 5.7). Segundo Souza & Andrade (2000), um material com maior quantidade de água, obtém um comportamento de baixa tensão de ruptura e alto valor de alongamento, diferente de um material com menor quantidade de água que se caracteriza como um material termoplástico rígido de quebradiço, comportamentos estes verificados para os biofilmes de AMN e FMM. Concentrações maiores de plastificantes, como a que ocorreu no biofilme de AAM, podem ter se alojado entre as cadeias do polímero, afastando-as uma das outras e dificultando, por conseguinte, a sua movimentação, que por sua vez pode ter refletido na diminuição na tensão de ruptura e também no módulo de elasticidade.

A figura 5.22 mostra que houve uma completa mudança nos perfis do difratograma dos biofilmes de amido e dos grânulos de amido (Fig. 5.16), confirmando a desestruturação do amido granular e a eficiência do processamento (casting) realizado (Fig. 5.22a). Durante o processo de plastificação a forte interação entre os grupos hidroxila da molécula de amido foi substituída por ligações de hidrogênio formadas entre o plastificante e o amido (Yang *et al.* 2006). A cristalinidade tipo-A, própria dos grânulos de polissacarídeos, desapareceu, e no seu lugar, foi formado o polimórfico V (Fig. 5.22b). A identificação de picos nos difratogramas foi realizada baseando-se nos dados reportados por Van Soest *et al.* (1996) e Teixeira *et al.* (2009).

O padrão de cristalinidade do tipo Vb ($2\theta = 17,3^\circ$) refere-se a uma cristalinidade residual (reduzida) ou a uma baixa velocidade de recristalização da amilopectina durante o processamento e estoque. Este padrão mostrou picos bastante reduzidos nos difratogramas de raios-x. Foram detectados picos mais acentuados em $2\theta=19,7^\circ$ e $12,8^\circ$ (Fig. 5.22 b), referentes ao padrão de cristalinidade tipo Va, característico da cristalização das estruturas hélices simples da amilose, ausentes no amido granular e geralmente observados em materiais estocados em ambiente com baixa umidade relativa (Mendes, 2009).

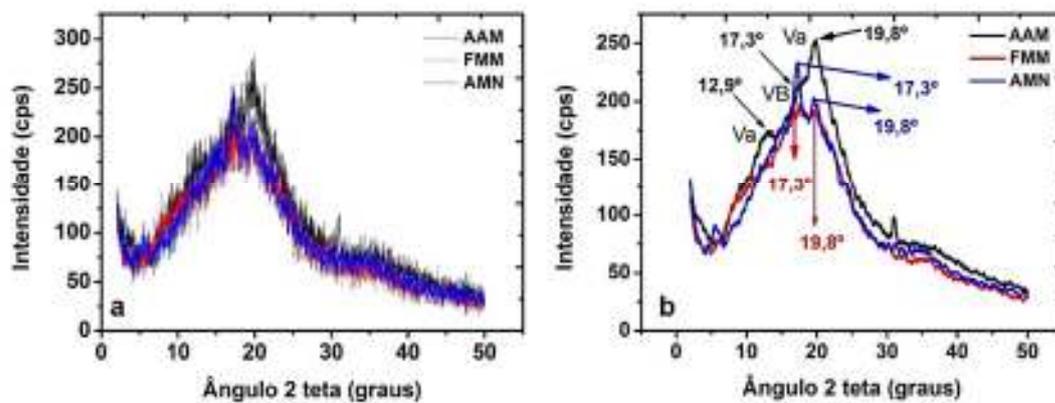


Fig.5.22 – Difratogramas de raios-x obtidos de biofilmes de polissacarídeos. AAM: Amido de arroz modificado; AMN: amido de milho nativo e FMM: amido de mandioca modificado. Ângulo 2θ de 3 a 50° . (a) Difratogramas originais obtido sem modificações e (b) difratogramas suavizados usando método Savitzky-Golay (polynome = 2 e points = 25) e analisados através do software Origin pro 9.0. Va e Vb são padrões de cristalinidade polimórficas do tipo-V.

A análise por termogravimetria e sua derivada (DTG), mostrada na figura 5.23, foi empregada para se avaliar a estabilidade térmica (temperatura de decomposição) dos biofilmes visando conhecer a temperatura máxima de utilização destes materiais sem que sofram degradação ou perda de suas características (Da Róz, 2004). As curvas de termogravimetria obtidas para os biofilmes de polissacarídeos também se faz necessário, uma vez que a comparação da estabilidade térmica dos biofilmes de polissacarídeos com os grânulos dos mesmos é importante neste trabalho.

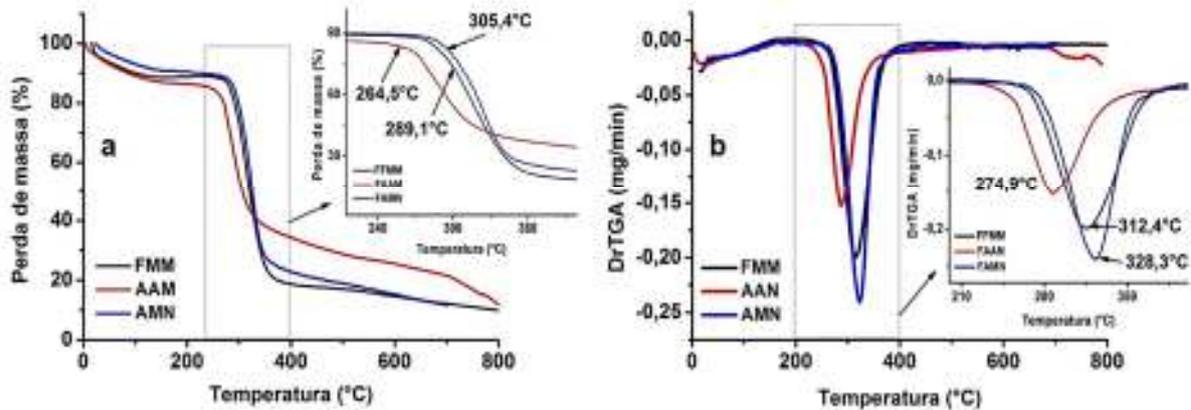


Fig.5.23 – Curvas TGA (a) e DTG (b) dos biofilmes em atmosfera de nitrogênio. AAM: amido de arroz modificado, AMN: Amido de milho nativo, FMM: amido de mandioca modificado. O segundo estágio de perda de massa, aumentado na parte superior direita do gráfico de TGA (a), apresenta os valores de temperatura inicial de degradação para cada biofilme, enquanto o mesmo aumento no gráfico de DTG (b), apresenta os valores de temperatura máxima de degradação

Os resultados das análises termogravimétricas e de suas respectivas derivadas (Figs. 5.23a-b) evidenciaram que os biofilmes apresentaram-se menos estáveis termicamente em relação aos grânulos que os originaram (Figs. 5.17a-b). Dentre os biofilmes, o que apresentou menor redução no valor da temperatura inicial de degradação, em relação às amostras granulares, foi o AMN. O fato do amido de milho (AMN) não ter sido modificado quimicamente pode ser uma das justificativas. A nova formação estrutural adquirida pelas amostras granulares após processo de gelatinização, originando biofilmes mais amorfos e com fracas ligações entre suas cadeias devido a presença de plastificante, explica esta perda de estabilidade térmica. As curvas dos biofilmes apresentaram dois eventos térmicos, comportamento idêntico ao apresentado pelas amostras granulares (Fig. 5.17a), sendo o primeiro relacionado a perda de água. Neste estágio, as perdas de massa foram maiores se comparadas as encontradas para as amostras granulares, chegando a cerca de 15% para o biofilme de arroz (AAM), talvez pela maior concentração de plastificante (20%) aplicada. O segundo evento, associado à perda de massa dos próprios polissacarídeos, ocorreu entre 270 e 400°C. A perda de massa ocorrida acima de 400°C é devido a degradação de resíduos carbonáceos. No que se refere ao resíduo de pirólise, os biofilmes de AMN e AAM praticamente mantiveram seus valores em relação às amostras granulares de mesmo nome à temperatura de 700°C (Fig. 5.17a). No entanto, para o biofilme de FMM, o valor encontrado foi de 11%, menor do que o valor encontrado para a sua amostra granular, que foi de 15% (Fig. 5.17a). Foi observado através das curvas das amostras granulares e de biofilmes que a gelatinização na presença de plastificante alterou a estabilidade térmica e a absorção de

umidade dos biofilmes. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura por Lai et al. (2006) e Da Róz. (2004), quando estudaram o comportamento da estabilidade térmica, tanto dos grânulos, quanto dos biofilmes de amido de batata.

Na figura 5.24 estão apresentadas as micrografias por microscopia eletrônica de varredura dos biofilmes obtidos a partir dos polissacarídeos de AAM, FMM e AMN. Todos os biofilmes apresentaram superfícies livres de fissuras, rachaduras, bolhas ou poros, porém os biofilmes de AAM (Figs. 5.24a-c) apresentaram uma grande quantidade de grânulos insolúveis, que provavelmente não se desintegraram durante o processo de gelatinização. Isto pode explicar os maiores valores encontrados para absorção de água, permeabilidade e solubilidade em relação aos biofilmes de AMN e FMM. As propriedades mecânicas destes biofilmes podem ter sido influenciadas por estas partículas insolúveis, pois as mesmas provocam concentrações de tensões que culminam em biofilmes menos resistentes mecanicamente. Já os biofilmes de FMM (Figs. 5.24d-f) apresentaram superfícies com aspectos mais ásperos com algumas rugosidades, o que está de acordo com as observações de Vicentino et al. (2011) que utilizaram o MEV no monitoramento da superfície de filmes de mandioca modificada. Para Rindlav-Westling et al. (2003) a presença de rugosidade na superfície de biofilmes de amido está relacionada com a separação de fase da amilose e amilopectina, e ainda com a alta cristalinidade dos biofilmes. Os biofilmes de AMN (Figs. 5.24g-i) apresentaram superfícies homogêneas e lisas, sem a presença de grânulos insolúveis, poros ou rugosidades, se mostrando mais denso e homogêneo em relação aos demais. Resultados semelhantes foram encontrados por Pontes (2012), ao analisar morfológicamente biofilmes de amido de arroz; Henrique et al. (2008), ao estudar as características físicas de filmes biodegradáveis, produzidos a partir de amidos modificados de mandioca; Vicentino et al. (2011), ao produzir biofilmes de amido de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas e Silva et al. (2007), ao pesquisar os níveis de cores, imagem superficial topográfica e ângulos de contato de biofilmes de diferentes fontes de amido, incluindo o milho.

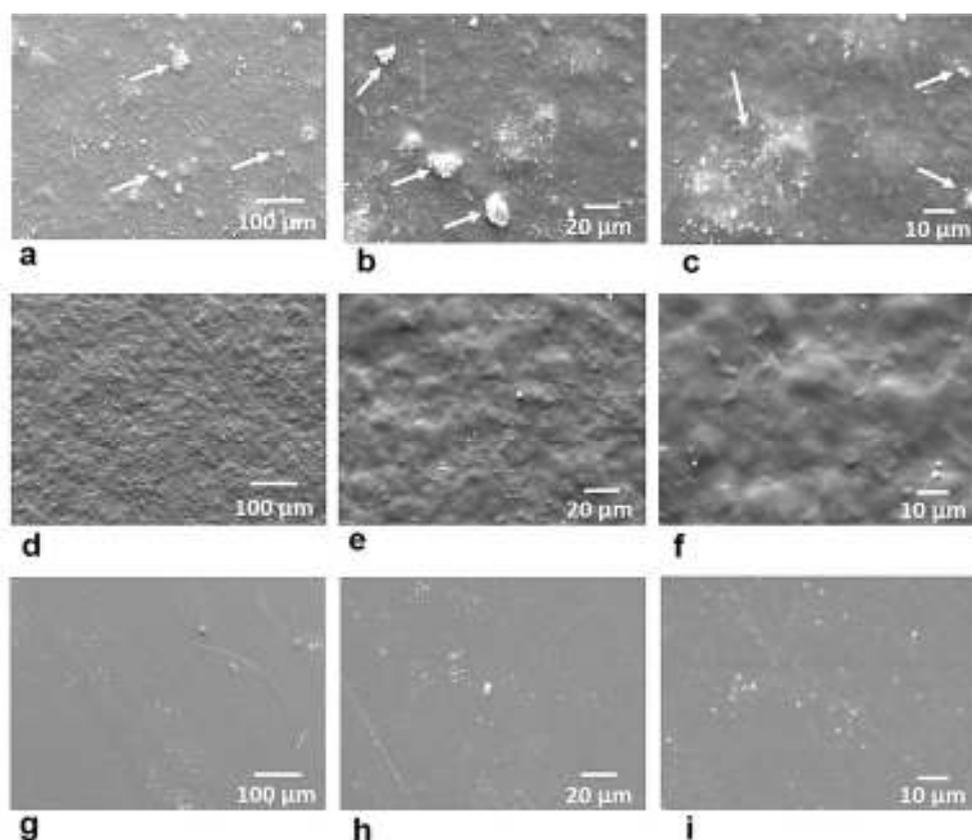


Fig.5.24 – Micrografia eletrônica de varredura dos biofilmes de polissacarídeos. Amido de arroz modificado (a, b e c); amido de mandioca modificado (d, e f) e amido de milho natural (g, h e i). As magnitudes das figuras com barras de escala de 100, 20 e 10 μm , correspondem as magnificações de 300x, 1000x e 2000x, respectivamente. As setas indicam partículas insolúveis que não foram solubilizadas no processo de gelatinização.

A natureza hidrofílica tanto do amido quanto do glicerol pode ter colaborado para um provável aumento de absorção de água dos biofilmes. A quantificação deste tipo de propriedade é importante devido ao fato de que a água pode interferir nas propriedades mecânicas e de barreira dos biofilmes, promovendo uma instabilidade dimensional dos mesmos, além de diminuir o tempo de prateleira de alguns produtos, que são protegidos utilizando este tipo de material (Belhassen *et al.* 2009). A figura 5.25 mostra as curvas do ganho de massa (devido a absorção de água) para os três tipos de biofilmes de polissacarídeos realizadas em umidade relativa controlada de 65% em solução saturada de nitrito de sódio (NaNO_2).

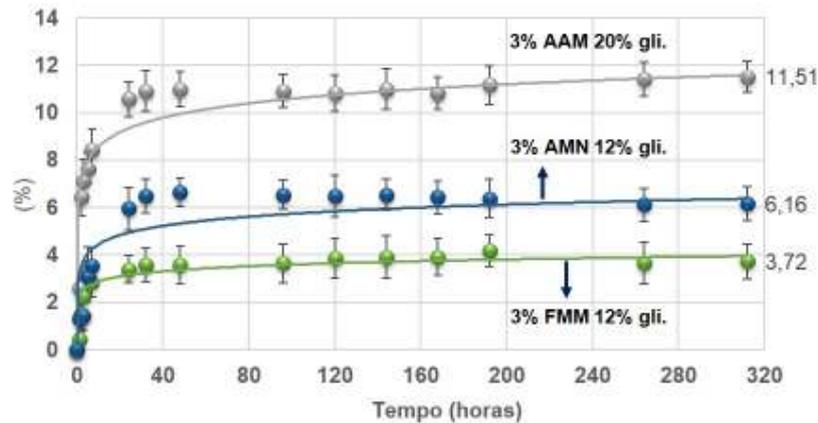


Fig.5.25 – Absorção de vapor de água dos biofilmes de polissacarídeos em umidade relativa controlada de 65%, utilizando sais de NaNO_2 (Nitrito de sódio). AAM: amido de arroz modificado, AMN: Amido de milho nativo, FMM: amido de mandioca modificado. As medidas foram realizadas diariamente durante um período de 13 dias. Os números à direita do gráfico indicam os valores de maior absorção de vapor de água para cada biofilme. As curvas de tendência logarítmicas apresentaram valores de R^2 variando de 78 a 86.

Como pode ser observado através da figura 5.25 a cinética de absorção de água em umidade controlada de 65% foi similar para os três biofilmes analisados. Os valores mensurados de ganho de massa se tornaram mais constantes para os biofilmes de FMM e AMN, entre o sexto e o sétimo dia, sendo este parâmetro mais pronunciado, e de difícil mensuração, para o biofilme de AAM. Durante os 13 dias de exposição (312 horas), a quantidade máxima de água absorvida pelos biofilmes de AAM, AMN e FMM foi de cerca de 11,51; 6,16 e 3,72%. O ganho de massa foi mais rápido até cerca de 12 horas para todos os biofilmes. Os níveis de absorção de água foram maiores para o biofilme de AAM e menores para o biofilme de FMM. O biofilme de FMM, como já era esperado, apresentou menor absorção dos níveis de água devido principalmente a estrutura química adquirida pelo mesmo após processo de esterificação, responsável por sua menor hidroflicidade. O aumento da concentração de plastificante no biofilme de AAM colaborou para um aumento no ganho de massa, devido a absorção de água. Este fenômeno pode estar associado à maior disponibilidade de grupos hidroxilas para ligação com a água, quando a concentração de plastificante no biofilme foi aumentado (Mali *et al.* 2004; Muller *et al.* 2008). Outra explicação para o comportamento está relacionada ao glicerol, que pode ter elevado a mobilidade das cadeias, e por consequência, o volume livre das amostras, elevando então os níveis de absorção de água. A modificação química do AAM é outro fator a ser considerado para este comportamento. Estes resultados foram semelhantes com os resultados encontrados para as propriedades mecânicas e térmicas, além de terem sido coerentes com os resultados da análise morfológica de cada biofilme. Mendes (2009), ao preparar

materiais termoplásticos e biodegradáveis utilizando amido de batata e poliésteres do tipo PHB e PHBV com glicerol, em umidade relativa controlada de 53%, encontrou para o biofilme de amido de batata, teor médio de absorção de água de 10,89%. Pontes (2012), ao analisar o teor médio de absorção de água de filme de amido de arroz, encontrou valor de aproximadamente 8,5%, em umidade relativa controlada de 53%.

O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para escolha da aplicação dos biofilmes, porém não é uma propriedade restritiva. Considera-se que o processo de permeação aos gases e vapor através dos espaços intermoleculares acontece em três etapas: a) sorção e solubilização do permeante na superfície do material, b) difusão do permeante através do material devido à ação de gradientes de concentração e c) dessorção e evaporação do permeante na outra face do material (Maia *et al.* 2000). Na ausência de cavidades ou rachaduras, o principal mecanismo para o fluxo de gases e vapor através do biofilme é a difusão molecular, seguido do deslocamento do permeante dentro do espaço vazio (Kester & Fennema, 1986; Mali *et al.* 2010). Na tabela 5.7 encontram-se listados os valores encontrados para a permeabilidade ao vapor de água (PER) dos biofilmes. Percebe-se que a PER foi maior no biofilme formado com maior concentração de plastificante (AAM). Os resultados mostraram que houve diferença significativa a nível de 5% para todos os valores de PER e solubilidade em água (SOL) para os diferentes tipos de biofilmes produzidos.

Tabela 5.7 – Propriedades físicas de permeabilidade ao vapor de água (PER) e solubilidade em água (SOL) dos biofilmes de polissacarídeos.

Biofilmes	Espessura (μm)	PER ($\text{g.mm}/\text{dia.m}^2.\text{KPa}$)	Espessura (μm)	SOL (%)
AAM	68,8 \pm 0,02*	0,72 \pm 0,09 a	67,1 \pm 0,02*	96,5 \pm 3,3 a
FMM	47,6 \pm 0,05	0,39 \pm 0,05 b	56,3 \pm 0,01	32,1 \pm 4,2 b
AMN	49,4 \pm 0,06	0,51 \pm 0,04 c	58,7 \pm 0,01	39,7 \pm 4,1 c

* Médias aritméticas (\pm desvio padrão) de três repetições para cada amostra. Os biofilmes apresentam 3% de solução filmogênica (m/m). Biofilmes de FMM e AMN apresentam 12% (m/m) de plastificante, enquanto o de AAM contém 20% (m/m). a, b e c: médias com letras iguais para cada biofilme, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

A incorporação de glicerol a rede polimérica tornando-a menos densa e, conseqüentemente, mais permeável, aumentando a taxa de difusão do biofilme foi uma possibilidade de ocorrência, devido ao aumento da adsorção de H₂O. Pode-se dizer que a presença de glicerol em maior quantidade muda a relação entre as interações intermoleculares do sistema aumentando a competição entre água e glicerol na interação com a matriz polimérica. Este comportamento, por sua vez, enfraqueceu as interações entre a matriz favorecendo o aumento na mobilidade do sistema e na permeação ao vapor de água. O mesmo

aconteceu com a solubilidade dos biofilmes, que também apresentou maior valor para o biofilme de AAM (Tab. 5.7). A inserção do grupo éster no amido de mandioca (FMM) levou a formação de biofilmes menos permeáveis e menos solúveis em água, em relação aos biofilmes de AAM e AMN, uma vez que este grupo funcional reduz a absorção de H₂O. As cadeias curtas de amilopectina formadas pelo amido de mandioca e o baixo valor do GS (grupo de substituição) obtido durante a modificação química, são alternativas a serem consideradas em uma formação estrutural mais compacta e densa, que pode ter contribuído para que o biofilme de FMM apresentasse as características descritas acima. É importante lembrar que a variação da espessura destes biofilmes pode ter influenciado diretamente os valores de PER e SOL. A tabela 5.7 mostra que o biofilme de FMM apresentou o menor valor de espessura, enquanto o maior valor foi mensurado para o biofilme de AAM.

Baseado nas análises e discussões dos resultados apresentados anteriormente, foi selecionado, para compor a matriz do bionanocompósito juntamente com o PVA, com 4% (m/m) de solução filmogênica e 25% (m/m) de glicerol, a **fécula de mandioca modificada (FMM) com 3% (m/m) de solução filmogênica e 12% (m/m) de glicerol**. A escolha desta combinação aconteceu pela menor tendência a retrogradação da solução filmogênica, boa estabilidade térmica, menores valores de permeabilidade ao vapor de água e solubilidade, menor absorção de água e facilidade na formação de biofilmes.

5.6. Caracterização das blendas obtidas de polissacarídeos e álcool polivinílico

A espectroscopia na região do infravermelho fornece uma medida das interações específicas que ocorrem entre os segmentos de polímero. Esta técnica pode ser utilizada na avaliação da compatibilidade/miscibilidade entre os polímeros da blenda através da formação de ligações de hidrogênio ou interações intermoleculares dipolo-dipolo do ponto de vista qualitativo e semi-quantitativo. Este aspecto pode ser observado a partir do deslocamento para frequências mais baixas ou mais altas de algumas bandas atribuídas a grupos funcionais importantes na constituição dos polímeros que fazem parte da blenda (Sperling, 2006).

Neste sentido, as figs. 5.26a-e mostram os espectros de FTIR realizados para os biofilmes de FMM e PVA.

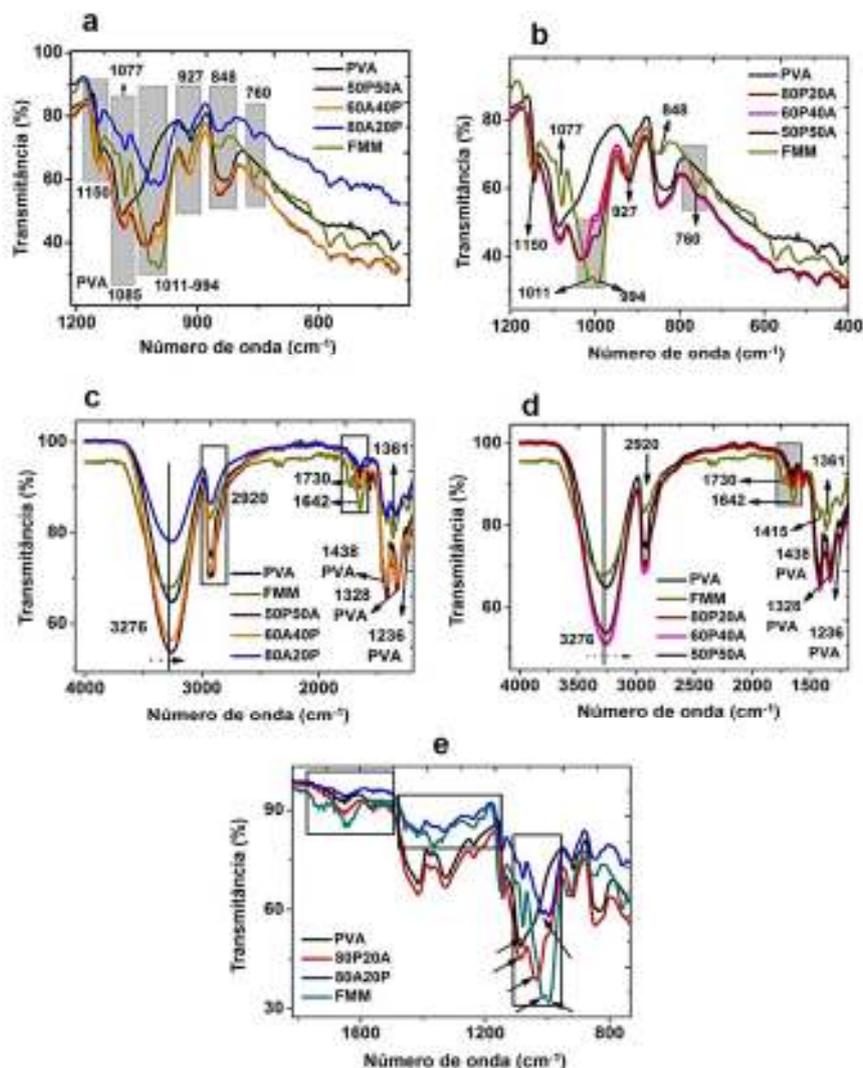


Fig.5.26 – Espectro de FTIR dos biofilmes de FMM e PVA e das blendas de FMM/PVA: (a e c) biofilmes e blendas com elevações nas proporções de FMM (50, 60 e 80%) na faixa de 1181 cm^{-1} a 302 cm^{-1} e 4079 cm^{-1} a 1193 cm^{-1} , respectivamente; (b e d) com elevações nas proporções de PVA (50, 60 e 80%) na faixa de 1184 cm^{-1} a 386 cm^{-1} e 4079 cm^{-1} a 1193 cm^{-1} , respectivamente e (e) biofilmes e blendas 80P/20A e 80A/20P na faixa de 1821 cm^{-1} a 733 cm^{-1} .

O perfil do espectro de infravermelho apresentado pelo biofilme de FMM foi semelhante aos espectros apresentados pelos biofilmes de polissacarídeos, sendo as principais absorções registradas em 3276 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do grupo OH e associada à ligação de hidrogênio intra e intermoleculares; entre 3000 a 2800 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C-H; em 1642 cm^{-1} , atribuída à deformação angular da água (Mano, 2000; Kizil *et al.* 2002); entre 1410 e 1361 cm^{-1} , concernentes as bandas de deformação angular dos grupos CH₂ e CH; entre 1200 e 1100 cm^{-1} conferidas aos estiramentos C-O e C-OH; entre 1101 e 994 cm^{-1} , imputadas às deformações angulares dos grupos C-OH e CH₂; entre 927 e 760 cm^{-1} , relativas ao estiramento da ligação glicosídica α -1,4 e as vibrações do anel glicosídico, respectivamente, e

em 848 cm^{-1} , alusivas à ligação C-O-C do anel glicopiranosose (Muscat *et al.* 2012; Rindlav *et al.* 1997). Resultados similares foram encontrados por Zullo & Iannace (2009) e Fang *et al.* (2002). Foram registradas também a ocorrência de bandas em 1730 cm^{-1} (C=O) e 1205 cm^{-1} (C-O-C) que não apareceram nas amostras de amido nativo, relacionada ao grupamento acetila. A existência destas bandas foi ocasionada pela reação de esterificação do amido de mandioca.

As principais absorções observadas no perfil do espectro de infravermelho do biofilme de PVA foram registradas em $3698\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, referidas ao estiramento do grupo OH; $2990\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, atribuídas ao estiramento do C-H; entre 1438 e 1236 cm^{-1} , atribuídas a deformação angular de CH_2 ; em 1328 cm^{-1} , referidas a deformação angular de C-H; em 1141 cm^{-1} , característica do estiramento do grupo C-O-C da estrutura sacarídea β -1-4 e 1085 cm^{-1} , concernente ao estiramento de grupo C-O (Figs. 5.26a-e). A ausência das bandas em 1733 (C=O de éster) e 1713 cm^{-1} (hidrólise C=O de anel) (Figs. 5.26c-d) confirmaram o elevado grau de hidrólise do polímero, uma vez que estas bandas são atribuídas ao grupo acetato residual (Jayasekara *et al.* 2004). Segundo Chen *et al.* (2008), a manutenção da banda em 760 cm^{-1} nas blendas, concernente a vibração característica do amido, atestou o sucesso da blendagem com o PVA (Figs 5.26a-b).

O deslocamento dos picos 1011 e 994 cm^{-1} para posições superiores, bem como suas diferentes intensidades, foram indícios claros de compatibilidade entre os polímeros, sugerindo a existência de interações específicas entre as cadeias de FMM e PVA (Fig. 5.26a-b).

A banda larga em 3276 cm^{-1} foi atribuída a formação de ligações de hidrogênio envolvendo os grupos OH dos polímeros (Elizondo, 2007). Foi observado um deslocamento desta banda para frequências mais baixas para todas as blendas, sendo aquelas com maior quantidade de FMM (Figs. 5.26c-d) a apresentar maiores intensidades. Esse comportamento pode estar relacionado com a formação de ligações entre os grupos OH do FMM e PVA, conforme preconizam Zhang *et al.* (2013) e Prasad *et al.* (2008). Essa banda ainda apresentou uma queda no valor de sua transmitância sugerindo um aumento de grupos hidroxilas ligados a cadeia polimérica. Essa queda foi mais intensificada com a elevação da quantidade de PVA na blenda (Fig. 5.26d), o que já era esperado, pois o alto grau de hidrólise do polímero aumentou o número de ligações de hidrogênio (Celanese, 2002).

A redução da intensidade da banda em 1642 cm^{-1} (deformação angular da água), após a formação das blendas (Figs. 5.26c-d), pressupõe uma queda na quantidade de moléculas de água absorvida pelas matrizes (Fang *et al.* 2002) devido às fortes ligações de hidrogênio promovidas pelo acréscimo nos teores de PVA com alto grau de hidrólise e também pela modificação química realizada no amido (esterificação).

Comparando-se os espectros das blendas e dos polímeros puros, notadamente do FMM, em relação ao PVA, foi observado alguns deslocamentos (1415, 848, 927 e 1150 cm^{-1}), variações de intensidades (848, 1415, 927, 1077, 1150 e 2920 cm^{-1}), formas (848 cm^{-1}) e alargamento (1077 cm^{-1}), que foram atribuídos, segundo a literatura, a uma miscibilidade parcial entre os mesmos. Segundo Aoi et al. (1998) e Mya et al. (1984), este comportamento pode ter sido responsável pela compatibilização dos polímeros durante a formação da blenda para algumas proporções empregadas na mistura. A região entre 1150 e 400 cm^{-1} apresentou uma sobreposição de várias bandas de absorção, tanto para o PVA, quanto para o FMM, devido, principalmente, as deformações angulares de ligações C-H e O-H. Neste intervalo foi verificado uma grande interação de bandas devido ao estiramento da ligação C-OH, indicando boa compatibilidade entre os polímeros de PVA e FMM (Figs. 5.26a-b). Pequenos deslocamentos entre as bandas podem indicar, como já exposto, a existência de interações localizadas entre grupos funcionais de mesma natureza. Neste sentido, alguns autores (Heliodoro, 2013; Sudhamani *et al.* 2003; Barbani *et al.* 2005; Srinivasa *et al.* 2003) relataram que estes deslocamentos, assim como a intensidade e a quantidade de interações presentes nestes polímeros são de extrema importância para a formação sinérgica de sistemas de blendagem. A região entre 1200 e 900 cm^{-1} apresentou mudanças significativas em relação aos polímeros puros (Figs. 5.26a-b) com diminuição nas intensidades dos picos existentes. Esta redução foi atribuída ao enfraquecimento das deformações de ligações C-O provocadas pelo aumento das forças de interação OH (Heliodoro, 2013).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para analisar a microestrutura das blendas produzidas a partir de PVA e FMM, bem como sua forma de domínio e adesão entre fases poliméricas. Os ensaios foram realizados a fim de estudar a influência da concentração dos componentes da mistura na morfologia final da blenda PVA/FMM. As análises foram efetuadas nas superfícies dos biofilmes e blendas, mostrando uma estrutura coesa na maioria das combinações pesquisadas. As figuras 5.27a-b e 5.27c-d mostram as micrografias dos biofilmes de PVA e FMM, respectivamente, enquanto as figuras 5.27e-h e 5.28a-f apresentam as micrografias das blendas 80P20A, 60P40A, 50P50A, 40P60A e 20P80A, respectivamente, formadas a partir do amido de mandioca modificado e álcool polivinílico. Os biofilmes de PVA (Figs. 5.27a e b) apresentaram superfície mais compacta, contínua, coesa e sem formação de bolhas e trincas. Os biofilmes de FMM (Figs. 5.27c e d) mostraram uma superfície com algumas rugosidades e com formações de fraturas. A Fig. 5.27 d mostra com mais detalhes as fraturas com magnificação de 2000x. A baixa quantidade de plastificante (12% em relação a massa seca de FMM) e o processo de secagem podem ter

contribuído no desenvolvimento destas fraturas, tornando os biofilmes mais rígidos e quebradiços.

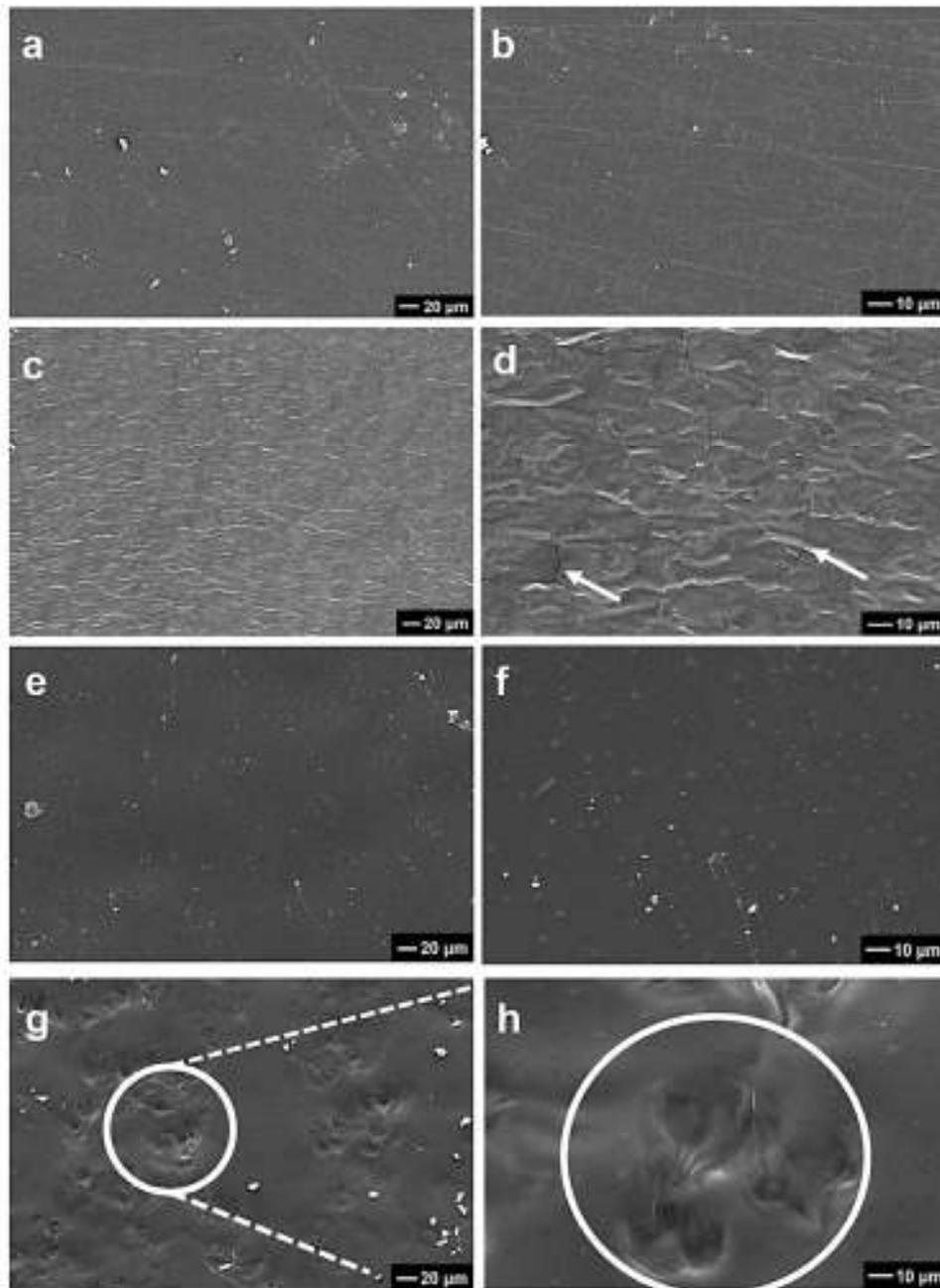


Fig.5.27 – Micrografias (MEV) da superfície dos biofilmes de FMM e PVA e das blendas FMM/PVA com ampliação de 500x (escala de 20 μ m) e 2000x. (a e b) biofilmes de PVA; (c e d) biofilmes de FMM; (e f) 80P20A e (g e h) 60P40A. As setas indicam pequenas trincas e os círculos as imperfeições na superfície (rugosidades/depressões).

As blendas 80P20A (Figs. 5.27e-f) e 20P80A (Figs. 5.28e-f) se apresentaram mais compactas, contínuas e coesas, quando comparadas às outras blendas. Não foram observadas fraturas, trincas, rugosidades e bolhas erupcionadas nestas blendas. Também não se verificou a

separação de fases entre os polímeros. As estruturas obtidas, sendo mais uniformes, indicaram a existência de uma maior compatibilidade, sendo este aspecto importante do ponto de vista das aplicações quanto as propriedades mecânicas e de barreira. Segundo Mali et al. (2004), a homogeneidade da matriz de um filme é um bom indicador da integridade da sua estrutura, bem como de suas propriedades mecânicas. Os ensaios mecânicos realizados nestas blendas mostraram elevados valores de tensão e alongamento na ruptura obtidos para as amostras com 80 e 20% de PVA, nesta ordem. As blendas 50P50A, 40P60A e 60P40A (Figs. 5.28a-f) apresentaram algumas descontinuidades, trincas e depressões superficiais entre os polímeros. Foi observado uma certa heterogeneidade entre os componentes da blenda que culminou na dificuldade de mistura entre os polímeros. A estrutura morfológica obtida apontou a existência de uma baixa compatibilidade para estas três proporções de PVA/FMM, fato este comprovado pelos pobres resultados obtidos para as propriedades mecânicas destas blendas. Os resultados dos ensaios morfológicos se mostraram consistentes com os resultados encontrados para os ensaios mecânicos, de FTIR, transmitância e PER.

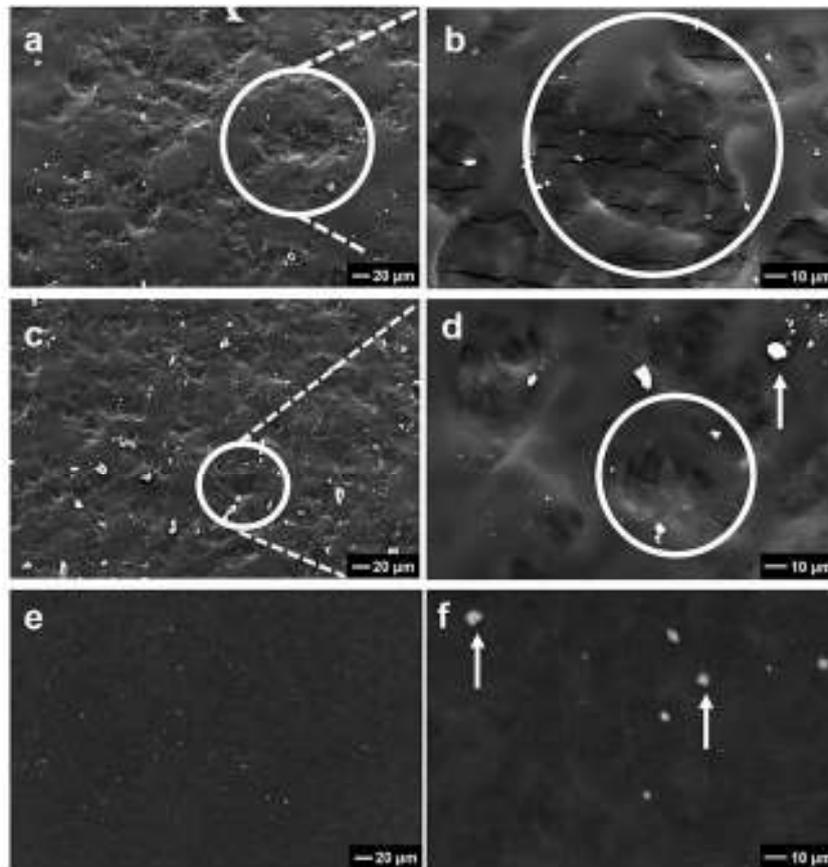


Fig.5.28 – Micrografias (MEV) da superfície dos biofilmes de FMM e PVA e das blendas FMM/PVA com ampliação de 500x (escala de 20μm) e 2000x. (a e b) 50P50A; (c e d) 40P60A e (e f) 20P80A. os círculos mostram as imperfeições na superfície (rugosidades/depressões). As setas indicam eventuais impurezas.

As propriedades mecânicas de maior interesse em blendas flexíveis são as que se associam com a resistência à tração. Estas propriedades incluem a tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, as quais se relacionam diretamente com a natureza do material utilizado e com a coesão da matriz polimérica formada (Cuq *et al.* 1998). A obtenção de um alto valor para a tensão de ruptura indica um comportamento ideal para estes materiais, ao passo que, o valor de sua deformação ou alongamento na ruptura, depende de suas aplicações.

O efeito das diferentes proporções de FMM e PVA sobre as propriedades mecânicas das blendas produzidas foi avaliado até o rompimento dos biofilmes. As figuras 5.29a-c mostram os valores de tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade obtidos para as blendas confeccionadas, sendo estes valores determinados a partir das curvas de tensão/deformação típica desses biofilmes.

Os valores médios obtidos para tensão na ruptura, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura dos biofilmes de PVA foram de 40,3 MPa, 119 MPa e 391%, respectivamente. Para

os biofilmes de FMM, os valores médios encontrados foram de 26,4 MPa, 1697 MPa e 2,7%, para tensão na ruptura, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura, respectivamente. Todas as blendas apresentaram valores de tensão da ruptura significativamente menores ($p \geq 0,05$) em relação ao biofilme de PVA (40,3 MPa), sendo as amostras com 80 e 60% de PVA a apresentar os valores mais baixos (Fig. 5.29a). Em relação ao biofilme de FMM, a blenda com 80% deste material apresentou o maior valor para tensão, diferindo-se estatisticamente das outras. Esta mesma blenda aumentou em 15% sua propriedade mecânica de tensão na ruptura em relação ao biofilme puro de FMM. As blendas com 50 e 80% de PVA, não foram estatisticamente diferentes a nível de 5%, quando comparadas ao biofilme de amido modificado (Fig. 5.29a).

No que se refere às propriedades mecânicas de alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, foi observado que maiores teores de FMM tornaram as blendas menos flexíveis, como mostrado nas figuras 5.29b-c. Não houve diferença significativa a nível de 5% usando o teste da mínima diferença significativa de Fischer entre as blendas contendo 40, 50 e 60% de FMM. Os resultados mostraram melhorias significativas ($p \geq 0,05$) nestas propriedades quando o PVA foi adicionado as blendas, tornando-as mais resistentes e mais flexíveis em relação ao biofilme de FMM. A blenda 80P20A praticamente manteve a tensão do biofilme de FMM, adquirindo a elasticidade do biofilme de PVA, tornando-se, portanto, mais tenaz e flexível, desenvolvendo um comportamento dúctil. Estes resultados sugerem que a maior proporção de PVA inserida à blenda produz materiais com maior capacidade de absorção de energia, sendo portanto mais resistentes a impactos quando comparados às outras misturas e ao biofilme de FMM. O contrário aconteceu quando foram inseridas maiores proporções de FMM as blendas. Os materiais tornaram-se mais rígidos e quebradiços. Estes resultados foram corroborados pelas observações de FTIR e MEV. Vários trabalhos encontrados na literatura apresentaram resultados semelhantes (Chen *et al.* 2008; Ramaraj, 2006; Teixeira *et al.* 2012; Sreekumar *et al.* 2012; Cyras *et al.* 2008; Almasi *et al.* 2010).

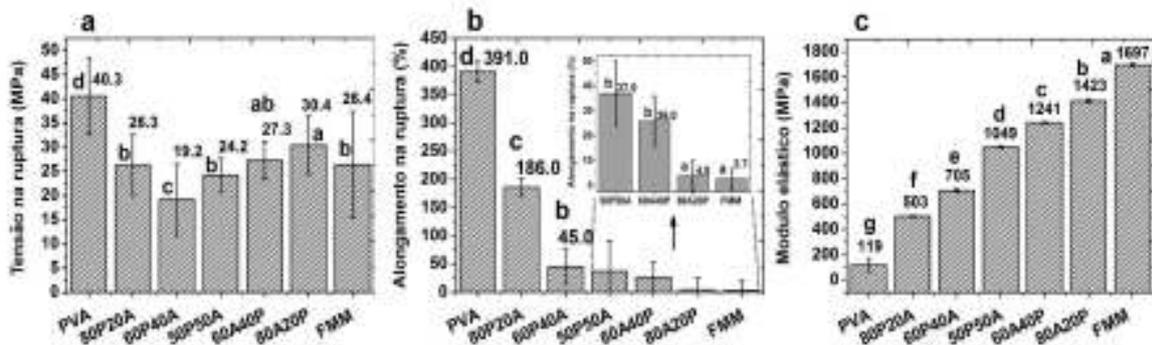


Fig.5.29 – Valores médios e desvio padrão das propriedades de tração: (a) tensão na ruptura -TR; (b) alongamento na ruptura – AR e (c) módulo elástico - ME de biofilmes e blendas com diferentes proporções de FMM e PVA. Valores médios referentes a 5 medidas. As barras indicam os valores do desvio médio. As letras “A” e “P” se referem ao FMM e PVA, respectivamente, enquanto os números antes das letras estão relacionados as proporções de cada polímero na blenda. a, b, c, d, e, f, g: : médias com letras iguais para cada biofilme/blenda não diferem entre si pelo teste da mínima diferença significativa de Fischer a 5% de probabilidade.

Segundo defendem alguns pesquisadores, a exemplo de Chen et al. (2008) e Liu et al. (1999) o PVA e o amido não são completamente compatíveis, sendo esta compatibilidade dependente da concentração de cada polímero na mistura. A este respeito, Lawton (1996) comentou que a quantidade de amilose presente no amido também interfere na compatibilidade deste polissacarídeo com o PVA durante a formação de blendas. Lawton (1996) demonstrou em seu trabalho que blendas formadas por PVA e amido de mandioca com maiores concentrações de amilose, apresentaram melhores propriedades mecânicas, enquanto o amido ceroso apresentou um pobre desempenho mecânico devido a sua estrutura com alto teor de amilopectina. O mesmo Lawton (1996) ainda comentou que do ponto de vista prático e econômico é preferível que a blenda contenha o máximo de amido possível. Porém, as propriedades das blendas ficam comprometidas quando a proporção de amido na formulação aumenta. De acordo com o autor, as perdas das propriedades mecânicas são atribuídas a baixa compatibilidade entre o PVA e o amido, tendo a separação de fase durante a preparação da blenda, influência neste parâmetro. Neste sentido, Sin et al. (2010c) estudando as interações entre as ligações de hidrogênio em filmes de PVA e amido por casting, utilizando análise de FTIR mostraram que as ligações de hidrogênio entre o PVA e o amido foram estáveis, e que alta concentração de PVA em relação ao amido tornou o sistema mais estável e compatível.

Os resultados apresentados pela figura 5.29a mostram um comportamento um pouco diferente em relação aos encontrados na literatura. A blenda 80A20P seguida da 60A40P foram as que apresentaram maiores valores para tensão de ruptura, dentre todas as outras. As blendas 80P20A e 60P40A, com maiores proporções de PVA, apresentaram valores de tensão de ruptura inferiores, comparadas as outras blendas. Já o comportamento mecânico, analisado como um

todo, levando em consideração o alongamento na ruptura de todas as blendas, mostrou que o melhor resultado foi obtido para a blenda 80P20A, uma vez que o alongamento foi aumentado sem redução significativa da tensão de ruptura. Houve uma grande elevação no valor do alongamento desta blenda em relação às outras e também em relação ao biofilme de FMM. Comportamento semelhante foi encontrado por Follain et al. (2005) e Azahari et al. (2011).

As análises também mostraram (Fig. 5.29b) que a elevação na proporção de FMM nas misturas, provocou a redução nos valores de alongamento na ruptura (Fig. 5.29b) tornando-as quebradiças e rígidas com altos valores de módulo de elasticidade (Fig. 5.29c), consequência esta dos altos teores de ligações cruzadas, conforme apregoado por Zhan & Han (2006).

Uma possível explicação para o baixo valor de tensão de ruptura encontrado para as misturas com maior proporção de PVA está na baixa concentração da amilose e também na inserção de grupos ésteres na estrutura da FMM. A maior quantidade de moléculas de água adsorvida é outra hipótese, pois as mesmas, atuando como plastificantes, reduzem a tensão de ruptura das misturas. As micrografias das misturas contendo 80% de PVA (Figs 5.27 e-f) e 80% de FMM (Figs. 5.28e-f), assim como as análises dos grupos funcionais por FTIR (Figs. 5.26a-e) corroboraram com os resultados mecânicos encontrados.

Chen et al. (2008) mostrou que a adição de amido aos biofilmes de PVA não provocou melhorias na propriedade mecânica de tensão de ruptura das blendas devido às excelentes propriedades mecânicas individuais apresentadas pelo PVA. Esses autores mencionaram também a baixa compatibilidade entre os polímeros como provável causa para este comportamento. A ausência de agente compatibilizante como um dos prováveis fatores deste comportamento para tensão de ruptura foi reportada por Parvin et al. (2010).

O valor da tensão de ruptura (26,3 MPa) apresentado pela blenda 80P20A, foi menor do que o valor apresentado pelo PELBD – polietileno linear de baixa densidade (37 MPa), PP – polipropileno (35 MPa) e maior que o valor apresentado pelo PEBD – polietileno de baixa densidade (6,9-16 MPa), PEA – poliésteramida (17 MPa) e muito maior que o polietileno de baixa densidade altamente ramificado (8,5-10,5 MPa), os quais são polímeros frequentemente utilizados na produção de embalagens flexíveis para indústria de alimentos e setor agrícola (Averous, 2004; Auras *et al.* 2004). Entretanto, a blenda 80P20A apresentou valor inferior de alongamento na ruptura (186%) em relação aos polímeros PELBD (630%), PEBD (100-800%) e PEBD altamente ramificado (500%), mas superiores a de outros, a exemplo do PP (100%), PLA - ácido poli lático (3-6%), PGA – ácido poliglicólico (2-20%) (Auras *et al.* 2004). Neste contexto, com exceção do PELBD, a blenda se tornou mais resistente e menos flexível, se comparada aos filmes produzidos pelos polímeros PEBD e PEBD altamente ramificado e mais

flexível comparada aos biofilmes produzidos por PP, PLA e PGA, mas totalmente biodegradável.

É essencial que a blenda, quando utilizadas nos setores de embalagens e agrícolas, mantenha sua integridade sob tensão aplicada durante o transporte e manuseio. Misturas com propriedades adequadas de barreira podem ser ineficientes se as propriedades mecânicas não permitirem a manutenção da integridade do material formado durante o manuseio, embalagem e transporte.

Os valores médios encontrados para a espessura das medidas em 15 pontos aleatórios de cada corpo de prova, utilizando PVA/FMM em proporções diferentes, incluindo biofilmes de PVA e FMM, variaram entre 0,047 e 0,112 mm. O valor encontrado para a blenda P80A20 variou de 0,064 a 0,093 mm. Os biofilmes de FMM e PVA apresentaram os menores e os maiores valores médios de espessura, respectivamente.

Esta variação na espessura foi explicada através das mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz durante o seu preparo, afetando assim a estrutura dos filmes e formando rearranjos diferentes para cada formulação. Dificuldades no controle da relação massa/área, problemas no controle da umidade relativa do ar de secagem e variações na viscosidade da solução filmogênica, também podem ter influenciado os valores das espessuras (Sobral, 2000).

A estabilidade térmica das amostras foi analisada através da análise termogravimétrica (TG) e sua primeira derivada (DTG). As Figs. 5.30a-d mostram as curvas de TG e DTG e a tabela 5.8 os dados obtidos destas curvas para os biofilmes e blendas de PVA e FMM. O biofilme de FMM apresentou temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) (320°C) superior à apresentada pelo biofilme de PVA (248°C) (Tab.5.8). O mesmo aconteceu com a temperatura máxima de degradação (T_{max}) (315°C), que foi superior a encontrada para o biofilme de PVA (258°C) (Tab.5.8).

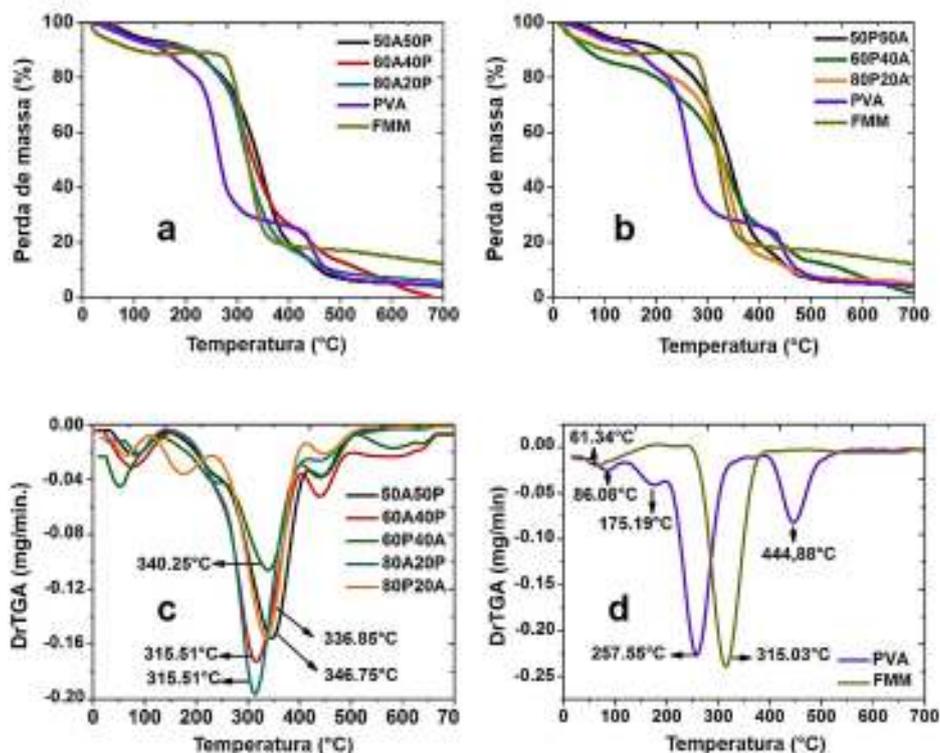


Fig.5.30 – Curvas de TG para PVA, FMM e Blendas de PVA/FMM com elevação nas proporções de FMM (50, 60 e 80%); (b) curvas de TG para o PVA, FMM e Blendas de PVA/FMM com elevação nas proporções de PVA (50, 60 e 80%); primeira derivada da curva de TG (DTG) para todas as blendas obtidas e (d) primeira derivada da curva de TG (DTG) para os biofilmes de PVA e FMM.

O biofilme de FMM se mostrou mais estável termicamente por ter apresentado uma maior resistência inicial à decomposição térmica. O aumento da massa molar causada pela alta concentração de amilopectina, bem como as ligações covalentes promovidas pela acilação destes grupos, podem ter contribuído para esta maior estabilidade térmica (Ayuk *et al.* 2009, Garg & Jana, 2011). De acordo com estes autores, quantidades menores de grupos hidroxila para formação de reações de decomposição podem ter servido de aporte para esta maior estabilidade térmica, uma vez que as mesmas reduzem sensivelmente a perda de massa das amostras. Provavelmente tenha ocorrido nesta etapa a desidratação de grupos hidroxilas vizinhos das cadeias de glicose resultando na formação de ligações C-C ou na ruptura do anel de glicose, que neste caso, pode ter influenciado na formação de grupos aldeídos. Vários trabalhos confirmaram a melhor estabilidade térmica dos amidos acetilados em relação aos amidos nativos (Elomaa *et al.* 2004; Xu *et al.* 2005)

O mecanismo de decomposição térmica do biofilme de fécula foi dividido em três etapas: a primeira fase (em torno de 100 °C) foi a desidratação física, que depende da quantidade de água absorvida e acumulada no biofilme. A segunda fase foi a desidratação química e

decomposição térmica, em que as reações se iniciaram por volta de 300°C com a condensação térmica entre os grupos hidroxila das cadeias de fécula, formando segmentos de éter e liberando moléculas de água e outras espécies de moléculas pequenas. A última fase das reações foi a etapa de carbonização a altas temperaturas (>500°C), onde a intensidade relativa das ressonâncias de carbono aromáticos aumentou em detrimento a intensidade dos átomos de carbonos alifáticos. Isso pode explicar a maior quantidade de resíduos de pirólise obtidos pelo biofilme de FMM (Tab. 5.8).

Tabela 5.8 – dados obtidos das curvas de TG e DTG dos biofilmes de PVA e FMM e das blendas de PVA/FMM.

Parâmetros	PVA	80P20A	60P40A	50P50A	40P60A	20P80A	FMM
T_{onset}^1	248	286	289	276	271	278	320
T_{endset}^2	309	383	409	400	411	365	346
P_{M2}^3	66	77	55	75	66	75	79
T_{max}^4	258	337	340	347	316	316	315
P_{M300}^5	66	34	37	28	30	33	25
R_{final}^6	4,4	6,4	2,7	5,8	1,5	6,9	11,2

¹ Temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em (°C); ² temperatura final de decomposição (T_{endset}) em (°C); ³ perda de massa do 2º estágio de decomposição (P_{M2}) em (%); ⁴ temperatura máxima de decomposição (T_{max}) em (°C); ⁵ perda de massa na temperatura de decomposição de 300°C (P_{M300}) em (%); e ⁶ resíduo final (R_{final}) em (%), para biofilmes de PVA e FMM e blendas PVA/FMM.

A incorporação, na mesma proporção, tanto de PVA e FMM às blendas, deslocou o valor de T_{max} para valores maiores de temperatura, elevando também o valor de T_{onset} , em relação aos valores apresentados pelos biofilmes puros de PVA e FMM. Isso demonstrou uma melhora da estabilidade térmica das blendas (Tab. 5.8). Os melhores resultados foram alcançados quando 50, 60 e 80% de PVA foram adicionados às misturas, provavelmente devido a melhor compatibilidade e homogeneidade apresentadas por elas. Foi observado também que as blendas com maiores proporções de PVA se mostraram mais estáveis termicamente em relação as blendas com as mesmas proporções de FMM. O biofilme de FMM apresentou três estágios de degradação, enquanto o biofilme de PVA também apresentou três estágios. As blendas apresentaram três estágios de degradação indicando uma boa sinergia entre os polímeros (Galdeano *et al.* 2009; Luo *et al.* 2012), o que corroborou com os resultados encontrados nas análises de MEV e FTIR.

O comportamento das curvas de perda de massa foi semelhante para ambas as blendas com maiores proporções de FMM (Fig. 5.30a) e maiores proporções de PVA (Fig. 5.30b). A perda de massa entre 35 e 150 °C ocorreu em geral devido à perda de compostos voláteis (água, glicerol, uréia, etc.). O segundo estágio de degradação térmica (~150-500°C) aconteceu

predominantemente devido a degradação de grupos hidroxila e subsequente formação de espécies de carbono insaturado e alifático de baixa massa molar (Sin *et al.* 2011). O estágio final (acima de 500°C) foi causado pela carbonização (Shi *et al.* 2011).

As blendas PVA/FMM mostraram menores valores de perda de massa até 300°C (Tab.5.8). Isto ocorreu parcialmente devido a mistura de PVA e FMM ser sinergicamente compatível (Sin *et al.* 2011), enquanto o biofilme de PVA perdeu 67% de massa a 300°C, o biofilme de FMM perdeu apenas 25%. Liu *et al.* (2008) explicou que este comportamento está relacionado ao fato do FMM apresentar o grupo hemiacetal cíclico em sua estrutura.

As blendas com maiores proporções de PVA perderam mais massa em torno de 300°C quando comparadas as blendas com maiores proporções de FMM. A blenda 60P40A apresentou a maior perda, que pode estar relacionado à baixa compatibilidade entre as misturas para maiores quantidades de PVA, e essa perda foi predominantemente relacionada a decomposição do PVA (Figs 5.30a-b). Resultados semelhantes foram encontrados por Gaspar *et al.* (2005).

Após 600°C foi observado que o produto de carbonização para o biofilme de PVA e para todas as blendas foi menor do que para o biofilme de FMM (Figs. 5.30a-b). Isso pode estar associado a estrutura química do amido, que formou uma espécie de camada de resistência térmica e, por conseguinte, produziu um elevado grau de carbono residual nestas faixas de temperaturas (Luo *et al.* 2012). Os resultados foram consistentes com a literatura (Luo *et al.* 2012; Sin *et al.* 2011).

As propriedades ópticas dos biofilmes, no caso das embalagens, podem influenciar a apresentação do produto embalado. Muitas vezes torna-se desejável uma embalagem transparente que permita a visualização do produto em seu interior (Sakanaka, 2007). O brilho e a transparência de algumas embalagens plásticas constituem uma ferramenta para uma boa apresentação visual do produto, porém, muitas vezes se faz necessário a proteção contra a incidência de luz de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz (Sarantópoulos *et al.* 2002), como também é o caso de alguns “*much-films*” e coberturas para estufa, utilizados no setor agrícola. Estas características são consequências da morfologia ou estrutura química relacionadas à massa molar dos componentes utilizados (Chen, 1995).

As figuras 5.31a-b mostram as curvas de Tr obtidas para os biofilmes. Foi observado que as blendas produzidas com maiores proporções de PVA ficaram mais transparentes em relação as produzidas com maior proporção de FMM, as quais se tornaram mais opacas. As curvas foram deslocadas para regiões de menor transparência de acordo com a elevação na proporção de FMM nas blendas. Mali *et al.* (2004) verificaram que para filmes de amido de cará, a opacidade aumentou com o aumento da concentração de amido. Chandra & Rustgi

(1998) também encontraram aumento de opacidade com elevação na concentração de amido, em filmes de PE de baixa densidade linear e amido de milho. O mesmo aconteceu com Ortega-Toro et al. (2014), ao estudar a influência da incorporação de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e ácido cítrico na formação de filmes termoplásticos de amido. O aumento da quantidade de HPMC na matriz de amido elevou a opacidade.

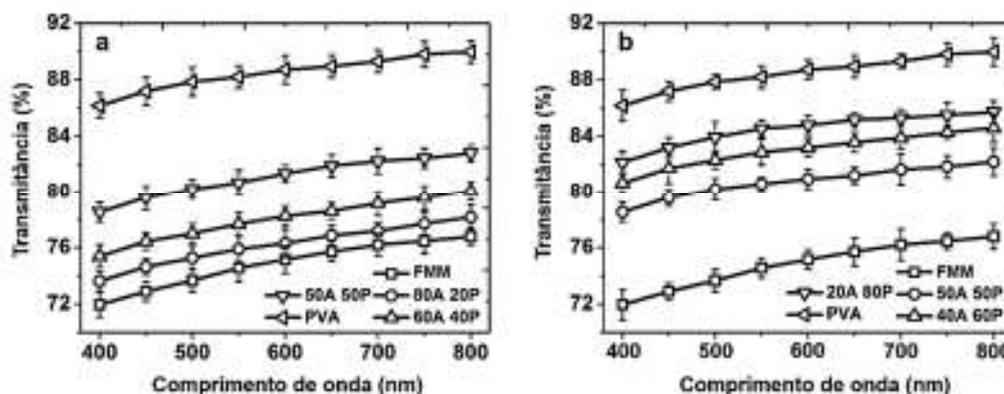


Fig.5.31 – Valores médios e de desvio-padrão de transmitância obtidos de biofilmes e blendas com FMM/PVA na faixa de 400 a 800 nm; (a) maiores proporções de FMM; e (b) maiores proporções de PVA nas blendas.

A maior quantidade de FMM na blenda favoreceu a dispersão da luz acarretando a redução na sua transparência. Provavelmente, a grande quantidade de amilopectina presente no amido de mandioca (Funke *et al.* 1998) tenha favorecido a elevação da opacidade das blendas, uma vez que estas moléculas apresentam grande quantidade de cadeias ramificadas responsáveis pela formação de ligações cruzadas. Este comportamento, segundo (Mali *et al.* 2004), pode ter desencadeado uma elevação no grau de emaranhamento das cadeias de amilopectina, tornando as blendas mais opacas. As interações e o alinhamento entre as cadeias de amilopectina e amilose foi outro fator considerado, pois estas interações podem levar a formação de ligações cruzadas, que por sua vez, desviariam ou absorveriam a passagem da luz através das blendas.

A rugosidade externa é outro parâmetro importante que merece atenção quando o assunto é opacidade. Neste sentido, a análise morfológica revelou algumas amostras contendo rugosidades e depressões (Figs. 5.27g-h, 5.28a-b e 5.28c-d), que podem ter desviado a luz emitida às blendas, tornando-as mais opacas.

Situação contrária foi observada quando maiores proporções de PVA foram adicionadas às blendas, ou seja, as curvas foram deslocadas para regiões de maior transparência. Os resultados foram similares a literatura (Limpan *et al.* 2012). Limpan et al. (2012), estudaram a

influência do grau de polimerização e da massa molar do PVA sobre as propriedades das blendas formadas com proteínas miofibrilar de peixe e observou que as blendas formadas apresentaram pobres propriedades de barreira contra a luz visível, sendo estas propriedades diretamente influenciadas pela concentração e grau de polimerização do PVA. Os resultados mostraram que a elevação da concentração e/ou do grau de polimerização do PVA nas blendas provocou a diminuição da barreira ótica, permitindo a passagem de uma maior quantidade de luz através da blenda. Este comportamento mostrou que a incorporação de PVA nas blendas contribuiu para o aumento da transparência das blendas resultantes. A este respeito, é importante comentar que a espessura das amostras pode influenciar estes resultados, pois quase sempre a opacidade tende a aumentar linearmente com este parâmetro. Sendo assim, é importante controlar o valor da espessura para que se tenha resultados confiáveis. Cuq et al. (1996) estudando a opacidade de biofilmes de proteínas de tilápia do nilo e de carne de boi, concluíram que a opacidade não foi influenciada pela espessura dos biofilmes, entre 0,010 mm e 0,053 mm. Neste trabalho foram encontrados, para as amostras ensaiadas, valores de espessura entre 0,021 e 0,057 mm, após 10 medidas em pontos aleatórios das mesmas.

As figuras 5.32a-i mostram a transparência das blendas e biofilmes. As imagens foram obtidas através da sobreposição destes materiais sobre uma gravura. As blendas com maiores teores de PVA apresentaram maior transparência do que as blendas com maiores teores de FMM, repetindo o mesmo comportamento das curvas de transmitância plotadas nas Figs 5.31a-b.

No caso da utilização de biofilmes no setor de embalagens, a presença de cores mais escuras pode ser interessante se o mesmo for utilizado na proteção de produtos sensíveis às reações de deterioração catalisadas pela luz. Já para uma boa apresentação visual do produto, as vezes é desejável que as embalagens plásticas apresentem elevada transparência.

No setor agrícola os plásticos mais utilizados são os de cor preta e os transparentes. (bio) filmes transparentes permitem a passagem de maior quantidade de luz ultravioleta, enquanto este tipo de luz é completamente interceptada pelos (bio) filmes de cor preta ou mais opacos, porém, estes (bio) filmes de cor preta permitem a passagem de maior quantidade de luz ultravioleta visível, possibilitando o crescimento de grande quantidade de plantas invasoras. Como se pode ver, a utilização dos biofilmes depende de suas respectivas aplicações. O grande interesse pela utilização dos mesmos reside no fato de serem completamente biodegradáveis, apresentando propriedades semelhantes e até superiores, como é o caso da tensão e alongamento na ruptura, se comparadas aos filmes convencionais produzidos por matérias-primas sintéticas.



Fig.5.32 – Aspecto visual de (a) biofilme de PVA; (b-f) blendas obtidas com diferentes proporções de FMM e PVA (20A80P, 40A60P, 50A50P, 60A40P e 80A20P, respectivamente) e (g) biofilme de FMM.

Os biofilmes utilizados no setor agrícola e pelas indústrias de embalagens devem ser escolhidos baseado na natureza do produto que será envolvido ou acondicionado. Neste sentido, o conhecimento das propriedades físicas de permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água, são importantes para o correto direcionamento destes biofilmes, não sendo, portanto, propriedades restritivas a este ou aquele produto. A migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial e da estabilidade de estocagem de alguns alimentos, podendo interferir também nas propriedades mecânicas e promover instabilidade dimensional nas blendas obtidas (Gontard *et al.* 1994; Mali *et al.* 2004). Blendas mais permeáveis ao vapor de água, por exemplo, podem ser indicadas para embalagens de vegetais e frutas frescas, se houver equilíbrio entre O_2 e CO_2 no interior da embalagem. Já uma blenda pouco permeável, pode ser indicada para produtos desidratados. Cabe ressaltar que o comportamento dos produtos não depende apenas da permeabilidade ao vapor de água, mas também de outros gases como o O_2 , CO_2 e N_2 , que juntamente com o vapor de água definem o comportamento destes produtos frente as blendas. A permeabilidade ao vapor de água é definida pela ASTM E96-00 como a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme de espessura conhecida, induzida por um gradiente de pressão entre duas superfícies específicas, de temperatura e umidade relativa específica. O coeficiente de permeabilidade não é só função da estrutura química do polímero, também depende de fatores como a densidade, cristalinidade, reticulação do polímero, plastificante, sensibilidade à umidade e temperatura. Os

valores médios encontrados para a taxa de permeabilidade (TPER) e para a permeabilidade ao vapor de água (PER) das blendas, estão apresentados na tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Valores médios e desvio padrão de TPER (taxa de permeabilidade ao vapor de água) e PER (permeabilidade ao vapor de água) das blendas de PVA/FMM.

PVA/FMM Blendas ¹	Espessura ² (mm)	TPER ³ (gH ₂ O/m ² dia)	PER ³ (g mm/KPa dia m ²)
100/0	0,06 ± 0,03	31,3 ± 0,9	1,10 ± 0,06 e
80/20	0,07 ± 0,02	29,1 ± 0,8	1,22 ± 0,01 e
60/40	0,05 ± 0,06	28,8 ± 0,8	1,11 ± 0,03 e
50/50	0,04 ± 0,09	27,9 ± 1,0	1,03 ± 0,02 d
40/60	0,04 ± 0,03	25,5 ± 1,1	0,83 ± 0,01 c
20/80	0,04 ± 0,08	23,8 ± 0,9	0,61 ± 0,03 b
0/100	0,04 ± 0,05	17,2 ± 1,0	0,44 ± 0,05 a

¹ Blendas produzidas a partir de álcool polivinílico e fécula de mandioca modificada (%); ² média de 10 medições seguida pelo desvio padrão; ³ média de 3 medições seguida pelo desvio padrão. a, b, c, d, e: médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna indicam que não há diferença significativa a nível de 5% pelo teste de Scott-Knott.

Desde o início da avaliação um comportamento linear foi observado para todas as amostras quando a massa das células de permeabilidade foi elevada, de maneira que a quantidade de moléculas de água absorvida de um lado das blendas foi desorvida para o lado oposto. Todas as expressões lineares apresentaram coeficiente de correlação R² entre 0,95 e 0,97. As blendas menos permeáveis e estatisticamente diferentes (p≥0,05) foram aquelas formadas por 60 e 80% de FMM. Não houve diferença significativa (p≤0,05) entre as misturas mais permeáveis, formadas com 80 e 60% de PVA. O aumento do teor de PVA nas blendas causou a elevação, tanto da taxa, quanto da permeabilidade ao vapor de água para todas as misturas, enquanto o oposto aconteceu quando a FMM foi inserida às misturas (Tab. 5.9).

Estes resultados não eram esperados, pois o PVA com maior grau de hidrólise, portanto, sem a presença do grupo acetato, deveria formar com o amido uma grande quantidade de ligações intra e intermolecular através dos seus respectivos grupos OH, reduzindo assim a permeabilidade ao vapor de água das blendas. Esperava-se que a mistura destes dois polímeros polares (amido + PVA) promovesse uma grande e forte interação tridimensional através destas ligações de hidrogênio. Reduções nos valores de permeabilidade ao vapor de água com elevação nos teores de PVA na formação de blendas, foram encontrados por Mali et al. (2006), Tajla et al. (2007) e Schllemer (2013). Ao que tudo indica, as modificações estruturais na rede das células aliado à características hidrofílicas de seus componentes tornaram as mesma menos densa e mais favoráveis a sorção de moléculas de água. A natureza hidrofílica do amido de mandioca, que exibe uma considerável quantidade de hidroxilas responsáveis pelas ligações de hidrogênio presentes na matriz, acompanhada da também elevada quantidade de grupos hidrofílicos

presentes no álcool polivinílico se interagiram fortemente com a água, acarretando a baixa resistência dos biofilmes formados por estas blendas à permeabilidade aos vapores de água. (Butler *et al.* 1996; Mao *et al.* 2000; Hagenmaier & Shaw, 1990). A grande quantidade de plastificante (glicerol) inserida é outro fator a ser considerado, uma vez que o mesmo é favorável a adsorção e absorção de moléculas de água pelo biofilme (Coupland *et al.* 2000). O glicerol aumenta a mobilidade das cadeias com o efeito de plasticização, aumentando, por conseguinte, o volume livre da amostra (maior número de vazios na estrutura).

A menor quantidade no teor de PVA nas blendas pode ter reduzido a difusão de água através da matriz diminuindo a PER das misturas (Canevarolo, 2006). O fato de se ter utilizado um menor conteúdo de PVA pode ter induzido a uma maior interação entre o próprio PVA e a FMM, resultando em menores valores de permeabilidade ao vapor de água. Processo semelhante ocorreu nos estudos realizados por Limpan *et al.* (2012), que sugeriu como causa o aumento do grau de perturbação da região amorfa causado pela elevação nos teores de PVA, o que segundo o pesquisador, teria provocado o aumento do volume livre entre as moléculas dos componentes da blenda. Segundo Park & Chinnan (1995) e Muller *et al.* (2008), as razões desse comportamento estão relacionadas com mudanças estruturais da matriz do biofilme formado. Neste sentido, Schwartzberg (1986) afirmou que a transmissão de água através de materiais hidrofílicos é muito mais complexa devido a não linearidade de suas isotermas de sorção.

Com exceção das blendas contendo 50 e 60% de FMM, que apresentaram pequenas rachaduras, a análise morfológica indicou ausência de fissuras, trincas ou poros que pudessem ocasionar a elevação da PER. As análises de FTIR (Figs. 5.26a-e) mostraram que ocorreram boas interações entre os polímeros para as proporções de blendas obtidas. Já os resultados obtidos para as propriedades mecânicas e de transmitância ótica, concordaram com os resultados mensurados para PER, uma vez que as blendas com maiores teores de PVA, apresentaram-se mais flexíveis e transparentes, em função de uma provável desordem da região amorfa, como discutido anteriormente. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (Bourtoom & Chinnan, 2008; Su *et al.* 2010; Chen *et al.* 2008; Dang & Yoksan, 2015).

Moreira (2010) encontrou para a blenda de amido/pectina (1:1) em atmosfera de 75% a 23°C valor de taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPER) de $76,2 \pm 2,28$ g/m².dia, enquanto Averous & Boquillon (2004) constatou para o poli (butileno succinato co-adipato) (PBAT), valores médios em torno de 330 g/m².dia, para o mesmo parâmetro, em atmosfera de 75% a 22°C. Laboufie *et al.* (2012), analisando o efeito de plastificantes na permeabilidade ao vapor de água (PER) de películas de revestimento de hidroxipropilmetilcelulose - HPMC, obteve valor de 1,7 g.mm/m².dia.KPa, valor este muito superior aos encontrados para as blendas

obtidas neste trabalho. O polietileno de baixa densidade (PEBD), polímero usado com frequência na produção de embalagens plásticas e no setor agrícola, apresenta uma permeabilidade ao vapor de água de apenas 0,11 g.mm/m².dia.KPa, mas exibe baixas propriedades de barreira ao oxigênio e a solventes, além de não ser biodegradável e apresentar reduzida tensão de ruptura (Laboufie *et al.* 2012). Já o ácido polilático (PLA), um polímero biodegradável que apresenta propriedades semelhantes ao poliestireno, poderia ser utilizado na área de embalagens plásticas e setor agrícola, se não fosse pela sua baixa elongação na ruptura e altíssimo custo em comparação aos polímeros empregados para este fim. Apresenta uma TPER de 12,6 g/m².dia (Petersen *et al.* 2001), valor pouco inferior ao encontrado para as blendas deste trabalho, com alta proporção de amido.

A quantificação da solubilidade pelo contato direto com água é propriedade importante dos filmes biodegradáveis, uma vez que, para várias aplicações é necessário conhecer a resistência do material à água, bem como sua possível interferência nas propriedades mecânicas. Todas as blendas estudadas, após permanecerem imersas em água por 24 h sob agitação, apresentaram-se inteiras e aparentemente íntegras quanto à forma, bem flexíveis e dobráveis no manuseio. No aspecto visual, entretanto, as amostras apresentaram-se opacas. Isto indica que a rede intra e/ou intermolecular formada pelo PVA e a FMM permaneceram intactas (Stuchell & Krochta, 1994).

A inserção da maior quantidade de PVA às blendas tornou os materiais produzidos menos resistentes a absorção de água em relação as blendas contendo as mesmas concentrações de FMM (Tab.5.10).

Tabela 5.10 – Valores médios e desvio padrão de SOL (solubilidade em água) das blendas de PVA/FMM.

Blendas ¹ PVA/FMM	Espessura ² (mm)	SOL ³ (%)
100/0	0,062 ± 0,002	21,1 ± 2,1 a
80/20	0,068 ± 0,004	25,4 ± 4,6 b
60/40	0,062 ± 0,001	25,0 ± 3,2 b
50/50	0,058 ± 0,003	23,3 ± 2,2 c
40/60	0,057 ± 0,001	22,8 ± 2,1 c
20/80	0,064 ± 0,002	20,2 ± 3,1 d
0/100	0,056 ± 0,001	18,6 ± 4,2 e

¹ Blendas produzidas a partir de álcool polivinílico e fécula de mandioca modificada (%); ² média de 10 medições seguida pelo desvio padrão; ³ média de 3 medições seguida pelo desvio padrão. a, b, c, d, e: médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna indicam que não há diferença significativa a nível de 5% pelo teste de Scott-Knott.

Foi observado que os resultados foram muito similares. Blendas contendo 20 e 40% de FMM não diferiram estatisticamente a 5% pelo teste de médias de Scott-Knott. O mesmo

comportamento foi observado para as amostras com 50 e 60% de FMM. Os valores das espessuras dos corpos de prova foram muito similares, indicando homogeneidade entre elas.

De fato, este ensaio apresentou o mesmo comportamento do ensaio de permeabilidade ao vapor de água realizado anteriormente, ou seja, a solubilidade das blendas aumentou em função da elevação da quantidade de PVA às mesmas. A baixa solubilidade do FMM pode ter colaborado na redução da permeabilidade da blenda, pois a solubilidade dos componentes tem uma ligação direta com os componentes estruturais do biofilme e interferirá na propriedade de barreira ao vapor de água dos mesmos. Acredita-se que o aumento da solubilidade e da permeabilidade ao vapor de água para maiores concentrações de PVA esteja relacionado com o aumento das porções hidrofílicas da blenda, como já comentado anteriormente. A afirmativa de que as moléculas de PVA com alto grau de hidrólise poderiam interagir entre si através de ligações de hidrogênio, aumentando sua resistência a água foi verificada neste estudo, como mostra a tabela. 5.10. Acreditava-se que o mesmo comportamento aconteceria com as blendas, o que acabou não ocorrendo em função da modificação da estrutura da blenda após a união dos biofilmes de FMM e PVA.

As blendas com altas proporções de PVA se mostraram mais permeáveis ao vapor de água e mais solúveis em água, podendo ser empregadas na aplicação de produtos que necessitam de hidratação prévia à sua utilização, como é o caso do fertilizante de liberação lenta de nitrogênio, que necessita de alta solubilização para que o nutriente seja liberado. Cobertura de sementes agrícolas, que necessitam de rápida absorção de água para germinarem no campo, ensacamentos de frutos na pré-colheita e sacos para mudas são outras aplicações para as blendas com maiores proporções de PVA.

As blendas com altas concentrações de FMM, ao contrário, podem ser utilizadas em embalagens de carnes, queijos, frutas e alguns vegetais frescos, evitando desta forma a perda de umidade, contudo, deve haver no interior destas embalagens, um equilíbrio entre O_2 e CO_2 (Exama *et al.* 1993). Neste sentido, as blendas formadas por amido e PVA garantem este equilíbrio. O amido de mandioca apresenta valor de permeabilidade a O_2 próximo ao celofane, que é bastante desejado em embalagens com alimentos (Mehyar & Han, 1994). As embalagens contendo amido são bastantes seletivas à permeabilidade dos gases, onde a permeabilidade a O_2 é muito menor que a do CO_2 (Duncan, 2011). Sua utilização como *much film*, ou filmes para coberturas de solo é recomendada, pois reduzem as perdas de umidade por evaporação aumentando a eficiência da utilização de água (Petersen *et al.* 2001). Neste caso, seriam necessários à utilização de estabilizadores de luz UV devido a oxidação dos mesmos. Foi encontrado na literatura (Halley *et al.* 2001; Bilck *et al.* 2010, Silva 2010) estudos referentes a

utilização de amido modificado com poliésteres na produção e utilização destes produtos no meio agrícola. Segundo os autores os resultados foram similares aos encontrados com filmes de polietileno, com a vantagem de serem biodegradáveis. Produtos alimentícios que são susceptíveis a deterioração devido ao ganho de umidade, como alimentos desidratados e misturas de pós que empedram ou aglomeram, também são indicados para serem embalados por estas blendas, que apresentam baixa PER e SOL (Sarantópoulos *et al.* 2001).

A partir dos resultados discutidos anteriormente, escolheu-se como matriz do bionanocompósito, a blenda **com 80% de PVA e 20% de FMM**. A escolha desta combinação se deu pelo conjunto dos resultados apresentados, priorizando as propriedades mecânicas de alongamento na ruptura (186 %), tensão de ruptura (26,3 MPa) e módulo elástico (503 MPa); maior transparência na faixa estudada (400 a 800 nm); térmicas de temperatura inicial de degradação (286°C) e temperatura máxima de degradação (337°C), morfológicas e funcionais de FTIR.

5.7. Caracterização dos bionanocompósitos

As propriedades mecânicas de maior interesse em bionanocompósitos flexíveis são as que se relacionam com a resistência à tração. Tais propriedades incluem a tensão na ruptura (TR), alongamento na ruptura (AL) e módulo de elasticidade (ME). Essas propriedades estão diretamente relacionadas à natureza do material utilizado e com a coesão da matriz polimérica formada (Cuq *et al.*, 1998). O efeito da inserção de nanofibras celulósicas de bambu com quatro concentrações após 5 e 30 passagens pelo desfibrilador mecânico sobre as propriedades mecânicas dos bionanocompósitos foi avaliada até o rompimento das amostras.

A figura 5.33 mostra os valores médios e desvio padrão de tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade da blenda (80P20A) e bionanocompósitos reforçados com diferentes teores de nanofibras obtidas com 5 (Figs. 5.33a-c) e 30 (Figs. 5.33d-f) passagens através do desfibrilador mecânico. Os valores médios de TR, AL e ME obtidos para a blenda de controle (80P20A) foram de 26,3 MPa; 186% e 503 MPa, respectivamente. Não foi observado aumento significativo ($p \geq 0,05$) da TR durante a inserção de nanofibras celulósicas de bambu obtidas com 5 passagens pelo desfibrilador (Fig. 5.33a). O bionanocompósito reforçado com 4,5% de nanofibras com 5 passagens apresentou valor significativamente maior ($p \leq 0,05$) de AL em relação as outras amostras, tornando o filme cerca de 29% mais dúctil do que a blenda de controle (Fig. 5.33b). O ME aumentou significativamente (12% em relação a blenda de controle) para o bionanocompósito com 0,5% de nanofibras, diminuindo para bionanocompósitos contendo 4,5 e 6,5% de nanoreforço (Fig.

5.33c). A adição de 4,5 e 6,5% de nanofibras celulósicas de bambu obtidas com 30 passagens pelo desfibrilador resultou em melhorias significativas ($p \leq 0,05$) de TR (Fig. 5.33d) e AL (Fig. 5.33e) dos bionanocompósitos. Com a inserção de 6,5% de nanofibras na matriz, os aumentos estimados para os valores de tensão e alongamento na ruptura foram de aproximadamente 24 e 51%, respectivamente, em relação a blenda de controle, enquanto que o ME diminuiu significativamente ($p \leq 0,05$) em torno de 40% (Fig. 5.33f).

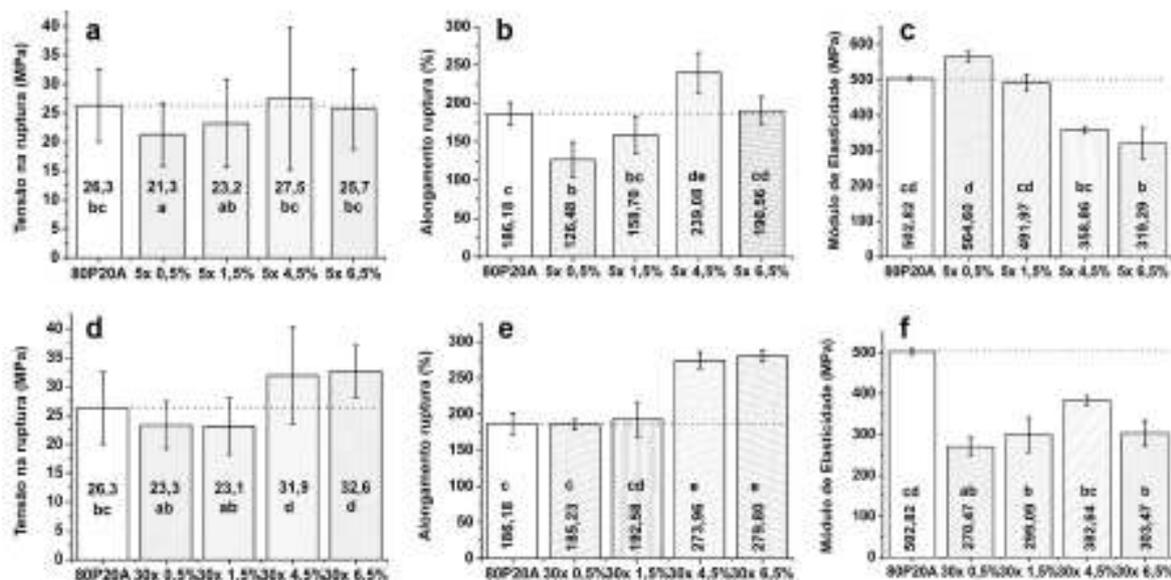


Fig.5.33 – Valores médios e desvio padrão das propriedades de tração: (a) Tensão de ruptura - TR; (b) alongamento na ruptura - AL; (c) módulo de elasticidade – ME de blenda e bionanocompósitos com diferentes teores de nanofibras (0,5; 1,5; 4,5 e 6,5%) após 5 passagens pelo desfibrilador mecânico. (d) TR; (e) AL; (f) ME de blenda e bionanocompósitos com diferentes teores de nanofibras (0,5; 1,5; 4,5 e 6,5%) após 30 passagens pelo desfibrilador. Valores médios referentes a 5 medidas. As barras indicam os valores do desvio padrão. As letras “A” e “P” se referem ao FMM e PVA, respectivamente, enquanto os números antes das letras estão relacionados as proporções de cada polímero na blenda. a, b, c, d, e: médias com letras iguais para cada bionanocompósito/blenda não diferem entre si pelo teste da mínima diferença significativa de Fischer a 5% de probabilidade.

A menor performance dos bionanocompósitos com nanofibras obtidas com 5 passagens pelo desfibrilador, em relação a 30 passagens, foi provavelmente porque a primeira desenvolveu algum tipo de aglomeração que desencadeou a formação de fissuras e/ou rachaduras em suas microestruturas. As figuras 5.11a e f e 5.12a e f mostram claramente a morfologia mais enovelada das nanofibras com 5 passagens pelo desfibrilador em relação as nanofibras com 30 passagens, as quais apresentaram valores médios de rugosidade (R_a) e largura de 1 ± 1 nm e 10 ± 6 nm, respectivamente, valores estes que indicam maior dispersão e individualização dos feixes de nanofibras. Isso significa, dentre outras coisas, melhorias nas propriedades mecânicas

de tração, uma vez que quanto maior a individualização dos feixes, maior o número de hidroxilas livres e área superficial destes nanoreforços, melhorando assim, sua interação com a matriz e proporcionando um melhor desempenho como reforço (Bilbao-Sainz *et al.* 2011). A melhoria da distribuição das nanofibras na matriz conduziu a um empacotamento mais eficiente e a uma estrutura mais compacta (Pettersson *et al.* 2007; Lu *et al.* 2008; Jonoobi *et al.* 2010; Xu *et al.* 2013).

O valor de TR (27,5 MPa) apresentado pelo bionanocompósito utilizando 4,5% de nanofibras com 5 passagens pelo desfibrilador foi menor do que o valor apresentado pelo PELBD – polietileno linear de baixa densidade (37 MPa), PP – polipropileno (35 MPa) e maior que o valor apresentado pelo PEBD – polietileno de baixa densidade (6,9-16 MPa), PEA – poliésteramida (17 MPa) e muito maior que o polietileno de baixa densidade altamente ramificado (8,5-10,5 MPa), os quais são polímeros frequentemente utilizados na produção de embalagens flexíveis para indústria de alimentos e setor agrícola (Averous, 2004; Auras *et al.* 2004). Para os bionanocompósitos com 4,5 e 6,5% de nanofibras após 30 passagens pelo desfibrilador, os valores de TR (31,9 e 32,6 MPa, respectivamente) se aproximaram bastantes dos valores encontrados para os polímeros PELDB (37 MPa) e PP (35 MPa).

Entretanto, os bionanocompósitos com 4,5% de nanofibras após 5 e 30 passagens pelo desfibrilador mecânico e o bionanocompósito formado por 6,5% de nanofibras e 30 passagens, apresentaram valores inferiores de AL em relação aos polímeros PELBD (630%), PEBD (100-800%) e PEBD altamente ramificado (500%), mas superiores à de outros, a exemplo do PP (100%), PLA - ácido poli lático (3-6%) e PGA – ácido poliglicólico (2-20%) (Auras *et al.* 2004). Neste contexto, com exceção do PELBD, os bionanocompósitos mencionados anteriormente foram mais resistentes e menos flexíveis, se comparados aos filmes produzidos pelos polímeros PEBD e PEBD altamente ramificado e mais flexíveis comparados aos biofilmes produzidos por PP, PLA e PGA, mas, totalmente biodegradáveis. Os resultados mostraram também que os bionanocompósitos produzidos com nanofibras com 30 passagens pelo desfibrilador foram mais fortes e flexíveis, portanto mais tenazes e dúcteis do que aqueles produzidos com 5 passagens. O valor da TR do bionanocompósito com 4,5% de nanofibrila e 30 passagens pelo desfibrilador foi 16% mais elevado do que o apresentado pelo bionanocompósito com o mesmo teor de nanoreforço e 5 passagens. Este aumento foi bem maior para o AL, chegando a 47% de elevação para amostras com 6,5% de nanofibras e 30 passagens pelo desfibrilador, em relação a amostra com 6,5% de nanofibrila com apenas 5 passagens. Neste contexto, torna-se essencial que os bionanocompósitos, quando utilizados nos

setores agrícolas e de embalagens, mantenham sua integridade sob tensão aplicada durante sua utilização, transporte e manuseio.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu visualizar a homogeneidade da microestrutura de superfície dos bionanocompósitos, incluindo a presença de fissuras, rachaduras e delaminações que podem afetar as propriedades mecânicas e de barreira do material. As figuras 5.34a-b mostram micrografias da blenda de controle (80P20A) com superfície contínua e coesa. Não foram observadas separações de fases entre os polímeros (FMM e PVA), o que demonstra boas interações entre eles. Estudos prévios (Frost *et al.* 2011; Han *et al.* 2009; Tudorachi *et al.* 2000) também mostraram uma boa compatibilidade entre o amido de mandioca e o álcool polivinílico devido a presença de elevadas ligações de hidrogênio em ambos os polímeros. O Bionanocompósito com 0,5% de nanofibras obtidas após 5 passagens pelo desfibrilador mecânico apresentou algumas rachaduras e bolhas erupcionadas (Fig. 5.34c). Resultados semelhantes foram relatados por Jayasekara *et al.* (2004) e Rindlav-Westling *et al.* (2002), que apontaram o enrugamento da superfície devido ao processo de secagem a vácuo do metalizador e do próprio MEV, bem como a secagem da solução filmogênica, como prováveis causas destas fissuras. Os autores sugeriram que a presença de nanofibras e aglomerados de nanofibras no interior da matriz desencadearam este tipo de comportamento. As amostras com 1,5 e 6,5% de nanofibras obtidas com 5 passagens pelo desfibrilador apresentaram grandes rugosidades devido a formação de aglomerados/agregados de nanofibras no interior da matriz (Figs. 5.34d e f). Dentre todos os bionanocompósitos reforçados com nanofibras de bambu obtidos com 5 passagens, aquele com 4,5% de concentração foi o que apresentou uma melhor distribuição no interior da matriz biodegradável (Fig. 5.34e). Este desempenho foi coincidente com os valores médios apresentados para a tensão de ruptura (Fig. 5.33a) e alongamento na ruptura (Fig. 5.33b) e também consistentes com os resultados dos ensaios de permeabilidade e solubilidade ao vapor de água.

A figura 5.35 mostra as micrografias dos bionanocompósitos reforçados com nanofibras celulósicas de bambu obtidas com 30 passagens através de desfibrilador mecânico. Neste caso as nanofibras se mostraram mais dispersas e mais bem distribuídas no interior da matriz para todas as concentrações. A superfície mais compacta, a coesão, a homogeneidade do filme, a ausência de separação de fases e a presença mínima de bolhas, aglomerados e fissuras revelaram a melhora da microestrutura destes bionanocompósitos (Mali *et al.* 2004). Conforme relatado anteriormente, com 30 passagens pelo desfibrilador, as nanofibras apresentaram uma melhor interação com a matriz devido a redução dos seus diâmetros, os quais melhoraram significativamente a superfície de contato intensificando o número de hidroxilas livres para

formação de ligações. Novamente, estes resultados foram consistentes com o desempenho mecânico e físico (permeabilidade e solubilidade ao vapor de água).

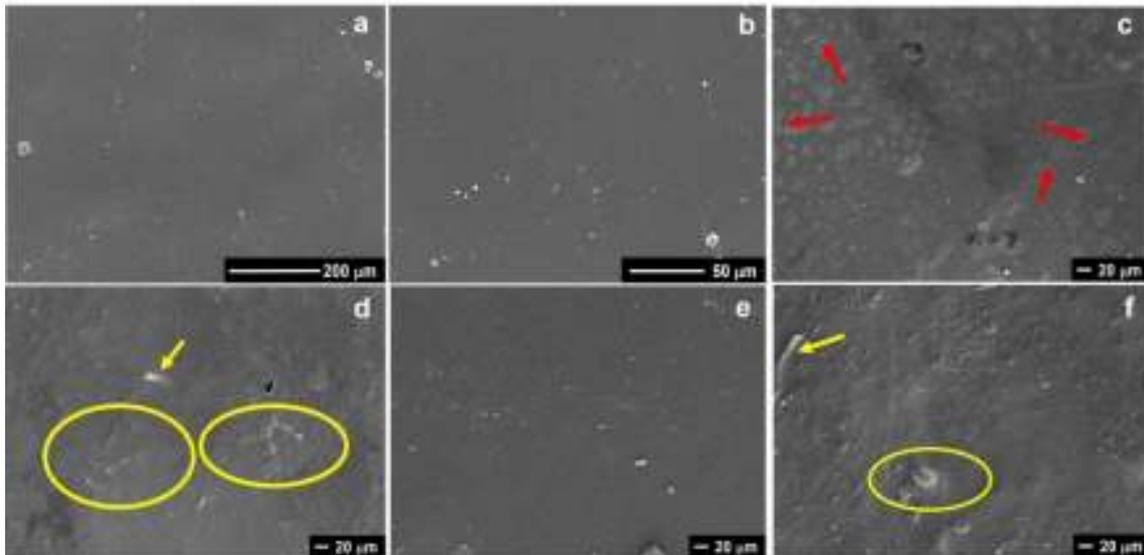


Fig.5.34 – Microscopia eletrônica de varredura típica (MEV). Micrografias de: (a) e (b) blendas de controle (80P20A - 80% de PVA e 20% de amido), com uma ampliação de 300x e 1000x, respectivamente; e bionanocompósitos reforçado com diferentes teores de nanofibras de bambu obtidos com cinco passagens através do desfibrilador: (c) 0,5%; (d) 1,5%, (e) 4,5% e (f) 6,5%, com uma ampliação de 500x. Setas e círculos indicam fissuras e a formação de clusters.

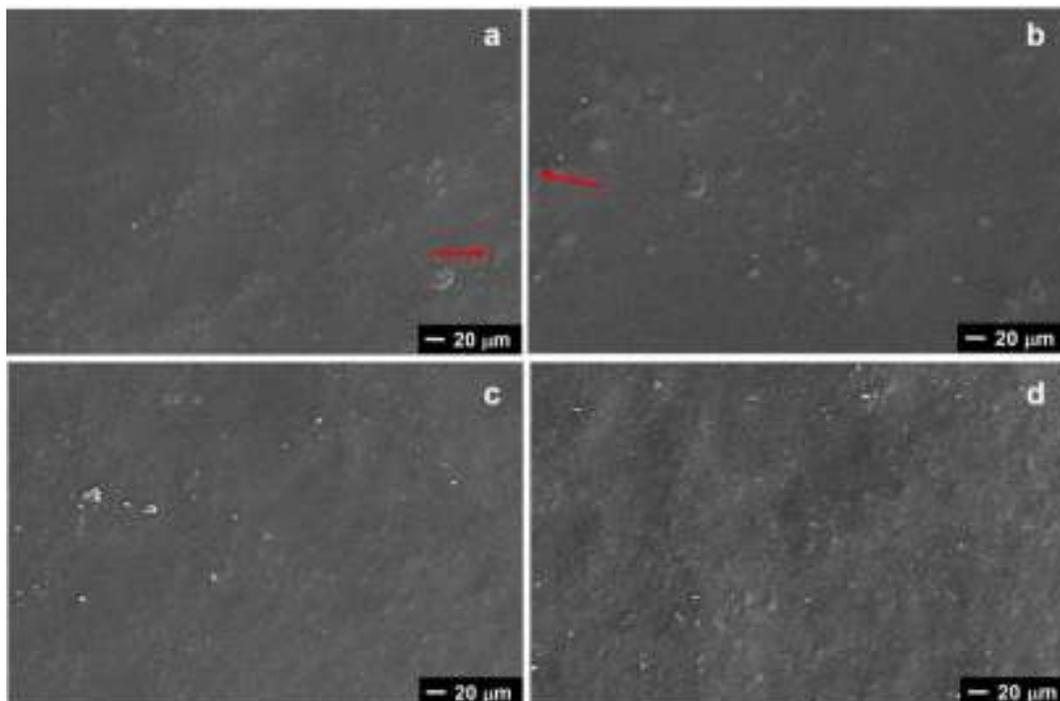


Fig.5.35 - Microscopia eletrônica de varredura típica (MEV). Micrografias de bionanocompósitos reforçados com diferentes teores de nanofibras de bambu obtidos com 30 passagens através de desfibrilador mecânico: (a) 0,5%, (b) 1,5%, (c) 4,5%; e (d) 6,5%. As setas mostram fissuras. Ampliação: 500x.

Os amidos em geral apresentam natureza cristalina atribuída as organizações das moléculas de amilopectina no interior do grânulo (Moorthy, 2002). O PVA é um polímero predominantemente amorfo, mas existem alguns cristalitos que são formados como resultado de segmentos alinhados da cadeia polimérica que interagem entre si. O número de cristalitos ou grau de cristalinidade varia com o grau de hidrólise podendo chegar até 50%, quando totalmente hidrolisado (Bassner & Klingenberg, 1998).

Conforme demonstrado na figura 5.36 foi observado um pico de difração característico bem definido à 19,6°, bem como a formação de um ombro a 22,5°. Resultados semelhantes foram observado por Das et al. (2010) em filme de álcool polivinílico plastificado com glicerol, obtido por “casting”. Todos os bionanocompósitos mostraram um perfil semelhante de difração com um pico agudo em 19,6° (Figs.5.36a e b). Este pico, segundo Das et al. (2010), é atribuído ao arranjo ordenado das moléculas de PVA nos bionanocompósitos, o que demonstra que a cristalinidade foi influenciada por esse polímero, como já era esperado, uma vez que apenas 20% de solução de FMM foi utilizado na formação da blenda. De acordo com os dados apresentados na Figura 5.36b, a cristalinidade dos bionanocompósitos contendo nanofibrila, com 30 passagens pelo desfibrilador, em todas as concentrações, se mostrou superior aos valores apresentados pelos bionanocompósitos contendo nanofibras com apenas 5 passagens, contudo sem a ocorrência de grandes diferenças. Este comportamento sugere que as nanofibras com 5 passagens não atuaram como sitio de nucleação, prejudicando desta forma, o arranjo cristalino da matriz polimérica do bionanocompósito.

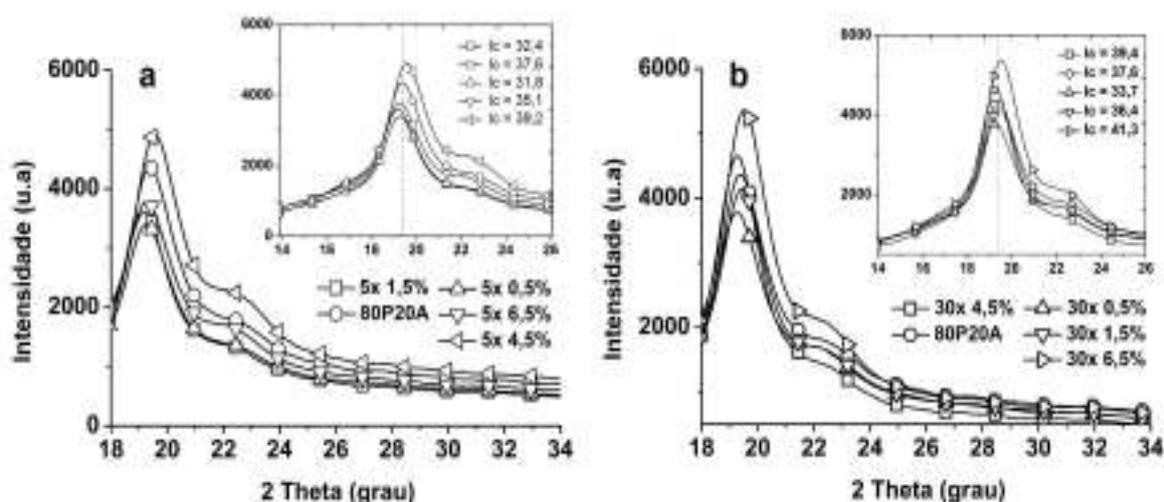


Fig.5.36 - Difração de raios x (XRD) de bionanocompósitos reforçados com: (a) nanofibras de bambu em diferentes conteúdos (0,5%, 1,5%, 4,5% e 6,5% base seca) obtidos com cinco passagens através do desfibrilador; e (b) nanofibras de bambu em diferentes teores obtido com 30 passagens. 80P/20A refere-se à blenda de controle com PVA e FMM. Ic são os índices de cristalinidade calculados.

A melhoria da cristalinidade dos bionanocompósitos com concentrações de 6,5 e 4,5% de nanofibras com 30 passagens pelo desfibrilador, e com 4,5% com 5 passagens, pode ter ocorrido pelo efeito da nucleação provocada pelas nanofibras na blenda de controle, como demonstrado durante as análises de DSC. Outro fator não menos importante, que deve ser considerado, está relacionado a dispersão e a homogeneidade destes nanoreforços na blenda. A incorreta distribuição dos agentes de reforço na matriz pode levá-los a atuar como concentradores de tensão, podendo influenciar negativamente nas propriedades do compósito, o que não foi observado neste trabalho, pelo contrário, o que ocorreu foi uma melhoria nas propriedades mecânicas, física e de barreira com a elevação da concentração de nanofibras, o que corrobora com os resultados encontrados nas análises de DRX. Segundo Sahebian et al. (2009), a obtenção de nanofibras com dimensões menores pode ter contribuído para esta tendência de aumento no índice de cristalinidade. Fenômenos semelhantes foram observados na literatura utilizando-se outros nanoreforços em matrizes poliméricas, a exemplo das nanoargilas, nanotubos de carbono e nanocristais de celulose (Wang *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2008; Chen & Wu, 2007).

O deslocamento observado nos difratogramas das blendas com nanofibras para todas as amostras, em relação a blenda de controle, para 2θ maior, pode ter ocorrido pela presença física das nanofibras, que restringiram a movimentação das cadeias na interface cristalino-amorfa, reduzindo, por conseguinte, as distâncias interlamelares. Provavelmente, estas mudanças facilitaram a formação de cristalitos com diferentes tamanhos, com alguns deles maiores que aqueles encontrados na blenda de controle. Isso pode explicar também as oscilações nos valores dos índices de cristalinidade dos bionanocompósitos, que apresentaram uma tendência de elevação para maiores teores de nanofibras. Além disso, diversos fatores podem ter influenciado a qualidade de interface da matriz com a fase dispersa, dentre os quais destacam-se a forma apresentada pelos nanoreforços, tamanho, concentração e grau de dispersão ocorridos ao longo da blenda. Os índices de cristalinidade dos bionanocompósitos variaram entre 31,8 a 39,2% para nanofibras com 5 passagens pelo desfibrilador, sendo a concentração de 4,5%, a única a ter apresentado cristalinidade superior à da blenda de controle ($I_c=37,6$). Os bionanocompósitos produzidos com nanofibras com 30 passagens pelo desfibrilador apresentaram duas concentrações, 4,5 e 6,5%, com maiores índices de cristalinidade (39,4 e 41,3) em relação a blenda de controle.

As propriedades ópticas dos bionanocompósitos, no caso das embalagens, podem influenciar a apresentação do produto embalado. Muitas vezes torna-se desejável uma embalagem mais transparente que permita a visualização do produto em seu interior (Sakanaka,

2007). O brilho e a transparência de algumas embalagens plásticas constituem uma ferramenta para uma boa apresentação visual do produto, porém, muitas vezes se faz necessário a proteção contra a incidência de luz de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz (Sarantópoulos *et al.*, 2002), como também é o caso de alguns “*much-films*” e coberturas para estufa, utilizadas no setor agrícola. Estas características são consequências da morfologia ou estrutura química relacionadas à massa molar dos componentes utilizados (Chen, 1995).

As figuras 5.37a-b mostram as curvas de transmitância ótica para os bionanocompósitos obtidos, onde os produzidos com nanofibras celulósicas, após 30 passagens pelo desfibrilador mecânico, apresentaram-se mais transparente (Fig. 5.37b). De maneira geral, os bionanocompósitos tornaram-se mais opacos com a elevação da concentração de nanofibras em ambas as passagens pelo desfibrilador (Figs. 5.37a-b). O aumento desta concentração de nanofibras, desencadeando a formação de aglomerados que não se dispersaram de maneira eficiente nas blendas, pode ter sido a causa da maior opacidade. Este conceito foi reforçado pelas imagens realizadas dos bionanocompósitos através de microscopia eletrônica de varredura (Figs. 5.34c-f e 15.35a-d). Este comportamento foi mais acentuado para os bionanocompósitos formados por nanofibras com 5 passagens pelo desfibrilador mecânico, que não proporcionou às suspensões cisalhamento necessário para a desfibrilação das fibras maiores ou fragmentos de fibras, os quais refletiram, absorveram ou desviaram o feixe de luz incidente comprometendo a transmissão da luz através da amostra. Resultados semelhantes foram encontrados por Bilbao-Sainz (2011).

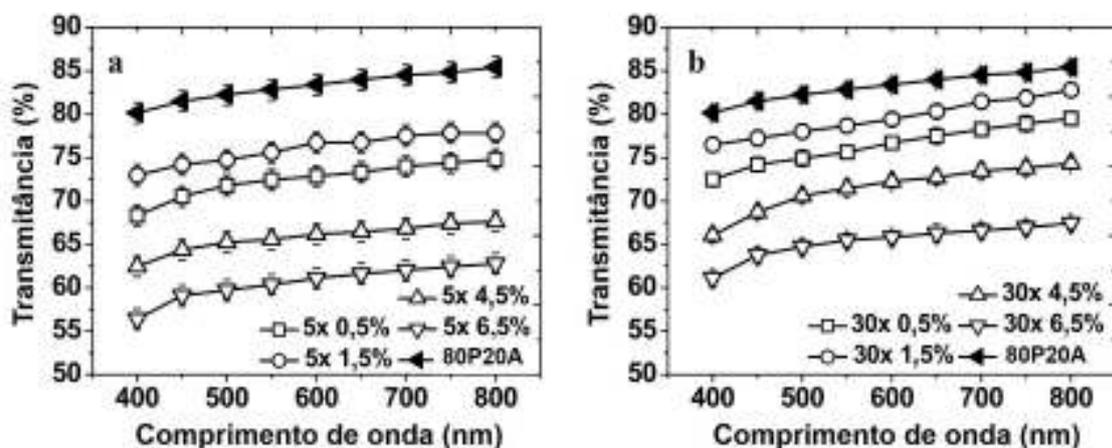


Fig.5.37 - Valores médios e desvio-padrão de transmitância de luz na faixa de 400-800 nm de comprimento de onda, através da blenda de controle e bionanocompósitos: a) contendo nanofibras celulósicas de bambu (em diferentes concentrações) obtidas com 5 (cinco) passagens pelo desfibrilador mecânico; b) obtidas com 30 (trinta) passagens. Os triângulos coloridos referem-se a matriz de controle (80P20A, composta por 80% de PVA e 20% de amido de mandioca).

As nanofibras obtidas com 30 passagens pelo desfibrilador, apresentaram larguras médias inferiores às obtidas com 5 passagens (cerca de 8 vezes menor), mostrando-se também mais individualizadas, como evidenciou a análise de microscopia de força atômica (Fig.5.11). Por este motivo, os reforços nanométricos (30 passagens) se dispersaram de forma mais homogênea na blenda resultando em fortes interações com os grupos reativos da mesma, melhorando a transparência dos bionanocompósitos.

Os valores da transmitância em 800 nm reflete a transparência do bionanocompósito, que por sua vez, pode fornecer informações a respeito do tamanho das nanofibras dispersas na matriz (Kampeerappun *et al.*, 2007). A transmitância da blenda 80P20A em 800 nm foi de 85%, enquanto a dos bionanocompósitos ficou entre 79 e 84% para nanofibras com 30 passagens pelo desfibrilador e 60 e 78% para nanofibras com 5 passagens, respectivamente. O acúmulo da concentração de nanofibras nos bionanocompósitos, para ambas as passagens (5 e 30) provocou a redução da transmitância. O menor valor de transmitância apresentado pelas amostras com 5 passagens pelo desfibrilador é indício da existência de partículas maiores, pobre compatibilidade e separação de fase entre a blenda e o nanoreforço (Yin *et al.*, 2005), o que reitera as explicações das seções anteriores. Em contraste, os valores de transmitância para os bionanocompósitos contendo nanofibras com 30 passagens pelo desfibrilador, apresentaram-se mais próximo da transmitância da blenda e também mais transparentes em relação aos bionanocompósitos produzidos com 5 passagens. De acordo com Chen *et al.* (2008), que encontrou o mesmo comportamento para matriz de PVA reforçada com nanocristais de amido e amido de ervilha, isso comprova que as nanofibras com 30 passagens inseridas nos bionanocompósitos, apresentaram tamanho nanométrico homogeneamente disperso na blenda 80P20A. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (Savadekar & Mhaske, 2012; Iwamoto *et al.*, 2005; Bielecki *et al.*, 2005; Chavez-Pacheco *et al.*, 2004).

A utilização de bionanocompósitos no setor de embalagens, para produtos de baixa permeação deve ter como principal função evitar, ou pelo menos diminuir, a migração do vapor de água entre o produto e o meio ambiente, o que pode desencadear alterações físicas e sensoriais criando condições favoráveis para o desenvolvimento de micro-organismos, além de provocar a perda de textura, aparência e das propriedades mecânicas (Mali *et al.*, 2004). Na cobertura do solo, a diminuição da perda de água é um aspecto positivo, principalmente porque permite a utilização de turnos de regas mais longos, economizando água e reduzindo as perdas de umidade por evaporação (Vanderwerken & Wilcox-Lee, 1988).

Os valores médios encontrados para a taxa de transmissão de vapor de água (TPER) e permeabilidade ao vapor de água (PER) para os bionanocompósitos reforçados com nanofibras com 5 e 30 passagens pelo desfibrilador mecânico, estão apresentados na figura 5.38

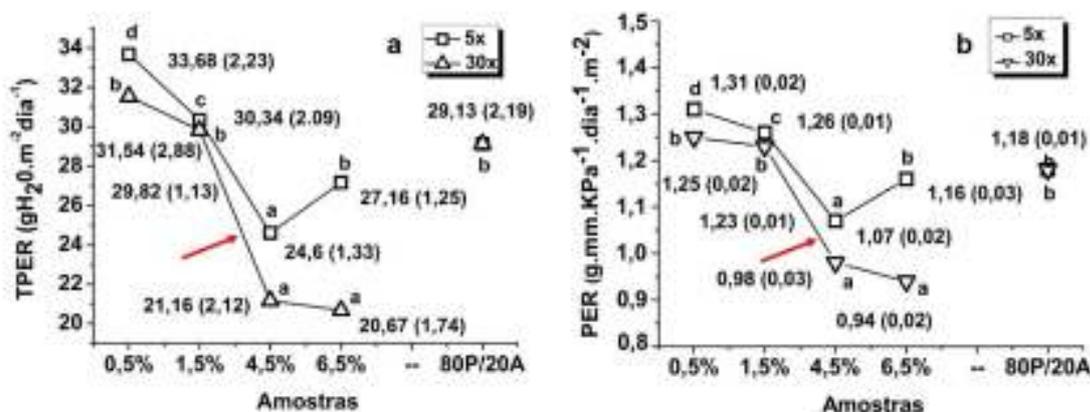


Fig.5.38 – (a) Valores médios e desvio-padrão de TPER (taxa de transmissão de vapor de água) e (b) PER (permeabilidade ao vapor de água) da mistura 80P20A reforçado com diferentes concentrações de nanofibras de polpa celulósica de bambu. Concentração de nanofibras em peso seco. Média de 3 medidas seguidas pelo desvio-padrão entre parênteses. A seta mostra a curva para a amostra com 30 passagens pelo desfibrilador. Letras minúsculas (a-d) representam comparações estatísticas utilizando o teste de Scott-Knott, enquanto letras diferentes indicam ($p \leq 0,05$) diferenças significativas entre os valores.

Os teores mais baixos (0,5% e 1,5%) de nanofibras para ambos os números de passagens pelo desfibrilador conduziram a pequenos decréscimos nos valores de TPER e PER, sendo que os bionanocompósitos produzidos com nanofibras após 30 passagens, apresentaram valores de PER e TPER não significativos a nível de 5% em relação a blenda de controle, para ambos os teores. Isso ocorreu, provavelmente, porque foram ineficientes na formação de uma rede consistente de nanofibras capaz de reter a penetração de vapor de água. Em vez disso, estes baixos e ineficientes conteúdos de nanofibras podem ter facilitado a formação de aglomerados/agregados de nano/microfibrilas provocando um efeito negativo sobre as propriedades de barreira (Sanchez-Garcia *et al.* 2007). A formação de uma rede ineficaz com uma estrutura mais porosa e menos compacta, favorável a difusão de água pelo bionanocompósito, pode ter contribuído para a manutenção dos elevados valores registrados para TPVA e PVA. Micrografias apresentadas em seções anteriores fig. 5.34c-d e fig. 5.35a-b ratificaram estes resultados mostrando a formação de poros, rachaduras e /ou fissuras nas superfícies dos bionanocompósitos.

A adição de teores de 4,5% de nanofibras a partir de 5 e 30 passagens pelo desfibrilador diminuíram significativamente ($p \leq 0,05$) os valores de TPER e PER dos bionanocompósitos em relação a mistura de controle (80P20A), sendo que os parâmetros não diferiram significativamente entre si a nível de 5%. Esta diminuição da permeabilidade ao vapor de água

pode ser explicada pela formação de uma rede mais contínua de ligações de hidrogênio, as quais reduziram a difusão de água através dos bionanocompósitos. Esta rede percolada formada pelas nanofibras celulósicas também foram observadas e investigadas por outros autores (Sreekala *et al.* 2008; Kaushik *et al.* 2010; Mikkonen *et al.* 2011; Svagan *et al.* 2009).

A inserção, na matriz biodegradável, de 6,5% de nanofibras após 5 passagens pelo desfibrilador mecânico, aumentou significativamente ($p \leq 0,05$) os valores de TPER e PER em relação ao bionanocompósito com apenas 4,5% de nanofibras, não diferindo estatisticamente a nível de 5% da amostra de controle. O contrário aconteceu quando se inseriu 6,5% de nanoreforço após 30 passagens. Houve uma redução significativa a nível de 5% ($p \leq 0,05$) nos valores de TPER e PER em relação a blenda de controle. O sucesso na produção de uma rede mais densa e compacta, proporcionada pelas menores dimensões das nanofibras, após 30 passagens pelo desfibrilador, permitiu a formação de maiores quantidades de ligações de hidrogênio entre a matriz e o agente de reforço manométrico, na concentração de 6,5%, não havendo formação de agregados de nanofibras/microfibrilas na superfície do bionanocompósito.

Moreira (2010) encontrou para a blenda de amido/pectina (1:1), taxa de transmissão de vapor de água (TPER) com valor de $76,2 \pm 2,28 \text{ g/m}^2 \cdot \text{dia}$ (23°C , 75% UR). Averous & Boquillon (2004) encontraram para o poli (succinato-co-adipato de butileno) (PBAT), valores médios de aproximadamente $330 \text{ g/m}^2 \cdot \text{dia}$ para o mesmo parâmetro em uma atmosfera de 75% a 22°C . Ao analisar o efeito de plastificantes na permeabilidade ao vapor de água (PER) em película de revestimento a partir de hidroxipropilmetilcelulose - HPMC, Laboufie *et al.* (2013), obtiveram valor médio de $1,7 \text{ g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{KPa}$ (40°C , 75% UR), muito superior aos encontrados para os bionanocompósitos obtidos neste trabalho. O polímero polietileno de baixa densidade (PEBD), frequentemente usado na produção de embalagens plásticas e no setor agrícola, apresenta uma permeabilidade a vapor de água (PER) de apenas $0,11 \text{ g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{KPa}$ (40°C , 75% UR), mas ostenta baixas propriedades de barreira ao oxigênio e aos solventes, além de não ser biodegradável e mostrar reduzidas propriedades mecânicas (Laboufie *et al.* 2013). O ácido polilático (PLA), um polímero biodegradável com propriedades similares ao poliestireno, pode ser utilizado como matéria-prima na fabricação de sacolas plásticas e também no setor agrícola, mas estes não apresentam baixos valores de alongamento na ruptura e alto custo em comparação aos polímeros utilizados para este fim. O PLA apresenta taxa de transmissão de vapor de água (TPER) de $12,6 \text{ g/m}^2 \cdot \text{dia}$ (23°C , 50% UR) (Petersen *et al.* 2001). Este valor é menor do que o encontrado para o bionanocompósito produzido neste trabalho com 6,5% nanofibras após 30 passagens pelo desfibrilador, mas o seu custo pode

chegar a ser 8 vezes maior do que o custo de compostos com amido, dependendo da fonte do mesmo, e quatro vezes maior se comparado aos plásticos sintéticos.

A quantificação da solubilidade pelo contato direto com água é propriedade importante dos filmes biodegradáveis, uma vez que para várias aplicações é necessário conhecer a resistência do material à água, bem como a sua possível interferência nas propriedades mecânicas. Todos os bionanocompósitos estudados, após permanecerem imersos em água por 24 h sob agitação, apresentaram-se inteiros e aparentemente íntegros quanto à forma, bem flexíveis e dobráveis no manuseio.

A solubilidade em água dos bionanocompósitos obtidos com nanofibras após 5 passagens pelo desfibrilador mecânico foi maior que a solubilidade apresentada pelos bionanocompósitos com nanofibras obtidas após 30 passagens, para todas as concentrações, conforme mostra a figura 5.39.

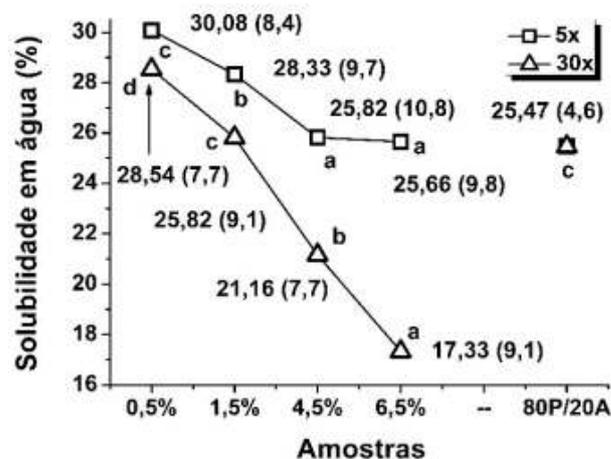


Fig.5.39 – Valores médios e desvio-padrão de SOL (solubilidade em água) da blenda 80P20A reforçado com diferentes concentrações de nanofibras de polpa celulósica de bambu. Concentração de nanofibras em peso seco. Média de 3 medidas seguidas pelo desvio-padrão entre parênteses. A seta mostra a curva para a amostra com 30 passagens pelo desfibrilador. Letras minúsculas (a-d) representam comparações estatísticas utilizando o teste de Scott-Knott, enquanto letras diferentes indicam ($p \leq 0,05$) diferenças significativas entre os valores.

A solubilidade em água foi cerca de 30% mais baixa, em comparação com a mistura de controle, para nanocompósitos reforçados com 6,5% de nanofibras obtidos com 30 passagens através do desfibrilador. Como discutido anteriormente, o resultado foi consequência dos diâmetros inferiores das nanofibras produzidas nesta condição, o que melhorou a rede percolada (Muller *et al.*, 2009) reduzindo a difusão de água, o número de poros e as fissuras deste bionanocompósito. Em contraste, a formação de fissuras e poros ocorridos nas amostras com aglomerações de nanofibras/microfibrilas ou quantidades insuficientes de nanofibras ligadas entre si, resultaram no aumento da solubilidade em água dos bionanocompósitos formados. A

figura 5.39 mostra que todas as concentrações de nanofibras, obtidas após 5 passagens pelo desfibrilador mecânico e inseridas na matriz produziram bionanocompósitos menos resistentes a água. O mesmo aconteceu para os bionanocompósitos produzidos com 0,5 e 1,5% de nanofibras após 30 passagens pelo desfibrilador. Apenas as concentrações de 4,5 e 6,5% de nanofibras obtidas após 30 passagens pelo desfibrilador, permitiram a formação de bionanocompósitos mais resistentes a água em relação a blenda de controle. Os resultados encontrados para solubilidade em água concordam com os resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água.

Os bionanocompósitos resistentes a água, podem ser utilizados nas embalagens de carne, queijo, frutas e alguns legumes frescos, evitando assim a perda de umidade. No entanto deve haver um equilíbrio entre o O₂ e o CO₂ no interior das mesmas (Exama *et al.* 1993), o que é possível para estes bionanocompósitos, uma vez que sua matriz contendo FMM e PVA, reforçada com nanofibras celulósicas, garantem este equilíbrio através de uma atmosfera modificada favorável a conservação destes produtos. Neste sentido, o amido de mandioca apresenta valores de permeabilidade a O₂ semelhante ao celofane, que é muito utilizado na confecção de embalagens para alimentos (Mehyar & Han, 2004).

De acordo com Duncan (2011), as embalagens contendo amido são bastante seletivas para permeabilidade ao gás, na qual a permeabilidade a O₂ é muito menor em comparação a CO₂. A utilização destes bionanocompósitos com baixa permeabilidade e solubilidade em água, também é recomendada como película para cobertura de solo porque reduz as perdas por evaporação de umidade, aumentando assim a eficiência na utilização da água (Petersen *et al.* 2001). Produtos que são susceptíveis a deterioração, devido ao ganho de umidade, como alimentos desidratados e alguns tipos de misturas também são indicados para serem embalados por estes bionanocompósitos, que apresentam baixo PER e SOL (Sarantópoulos *et al.* 2001).

Já os bionanocompósitos com baixa resistência a água, ou seja, alta permeabilidade e solubilidade em água são indicados para serem aplicados em produtos que necessitam de uma hidratação prévia, como o caso dos fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio, que necessita de uma alta solubilização para serem liberados. Cobertura de sementes agrícolas que precisam de rápida absorção de água para germinar no campo, ensacamento de frutas na pré-colheita e sacos para mudas, são outras aplicações para estes bionanocompósitos.

As figuras 5.40 a-b mostram as curvas de DSC, referentes ao segundo aquecimento da blenda de controle, bem como dos bionanocompósitos com várias concentrações de nanofibras celulósicas de bambu, após 30 e 5 passagens pelo desfibrilador mecânico, respectivamente, submetidas a temperatura máxima de 240°C e taxa de 10°C/min. Foi possível determinar através

das curvas a temperatura (T_f) e a entalpia (ΔH_f) de fusão. Com o objetivo de eliminar o histórico térmico e de processamento das amostras, os parâmetros foram obtidos durante o segundo aquecimento.

Os resultados mostraram uma tendência de elevação nas temperaturas e entalpias de fusão com o aumento do teor de nanofibras para ambos os bionanocompósitos. Estas temperaturas foram ligeiramente mais elevadas para os bionanocompósitos contendo nanofibras com 30 passagens pelo desfibrilador. Outra observação importante é com relação a temperatura de fusão (220°C) da blenda de controle (80P20A). Nas amostras contendo nanofibras com 5 passagens pelo desfibrilador (Fig. 5.40 b), apenas aquela com 4,5% de reforço apresentou temperatura de fusão ($\sim 224^\circ\text{C}$) superior a encontrada para a blenda, enquanto as amostras produzidas com nanofibras após 30 passagens (Fig. 5.40a) apresentaram duas concentrações (4,5 e 6,5%) com temperaturas de fusão mais elevadas ($225,4$ e $225,8^\circ\text{C}$).

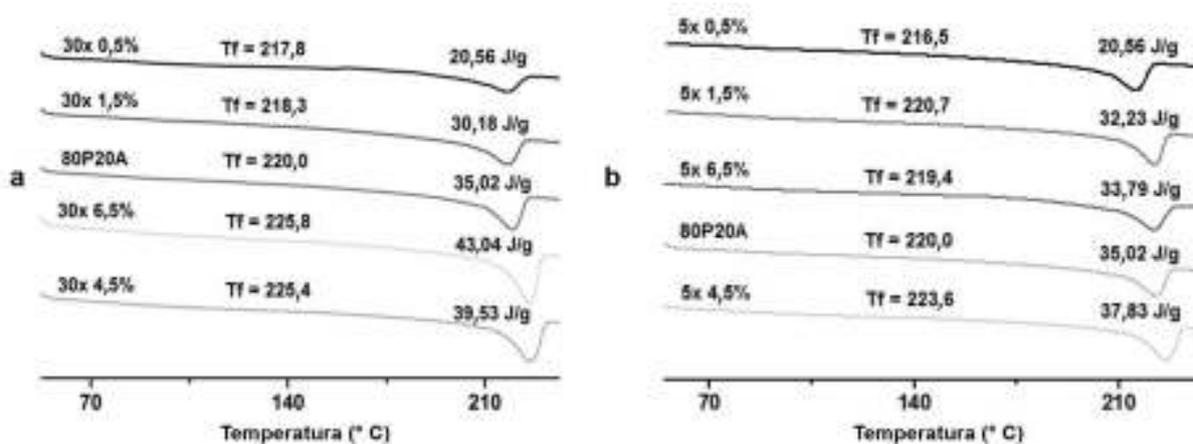


Fig.5.40 – Curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento para (a) blenda 80P20A e bionanocompósitos com várias concentrações de nanofibras celulósicas de bambu com 30 passagens pelo desfibrilador mecânico e (b) blenda 80P20A e bionanocompósitos com várias concentrações de nanofibras celulósicas de bambu com 5 passagens pelo desfibrilador. T_f : temperatura de fusão. Os valores acima dos picos endotérmicos referem-se a entalpia de fusão em J/g (Joule/grama). ↓ endotérmico.

Este comportamento presume a formação de cristais mais perfeitos com maiores dimensões contendo lamelas com espessuras bem semelhantes (Liu & Donovan, 1995; Lu *et al.* 1995). A evidência disso foi a aparição de um único pico endotérmico durante o segundo aquecimento das amostras (Zhang *et al.* 2000). A inserção, na blenda de controle, de 4,5% de nanofibras com 5 e 30 passagens pelo desfibrilador, bem como de 6,5% com 30 passagens, aumentou a temperatura de fusão dos novos materiais. Segundo Sin *et al.* (2010), este desempenho foi resultado de uma boa dispersão de nanofibras na matriz e de uma excelente adesão interfacial entre o nanoreforço e os componentes da mesma. Essa sinergia levou as

nanofibras a atuarem como agentes de nucleação na matriz PVA/FMM (Gopakumar *et al.* 2002; Mandelkern (2004). Os resultados obtidos foram coerentes com os resultados apresentados pelos ensaios de inspeção visual/sedimentação (Fig. 5.8); MFA (Fig. 5.11); MET (Fig. 5.13) e transmitância de luz visível (Fig.5.14) das suspensões de nanofibras e ensaios de MEV (Figs. 5.34 e 5.35); transmitância de luz visível (Fig. 5.37); permeabilidade ao vapor de água (Fig. 5.38) e solubilidade em água (Fig.5.39) dos bionanocompósitos. Os resultados encontrados para os bionanocompósitos 5x 4,5%; 30x 4,5% e 30x 6,5%; forneceram fortes indícios de uma estrutura mais estável, compacta e homogênea, compatível com materiais de uma só fase e parcialmente miscíveis, com destaque para o 30x 6,5%. Neste sentido, autores como Martin & Averous (2001), Nish & Wang (1975) e Matzinos et al. (2002), fortaleceram nossa justificativa ao concluírem de forma semelhante em seus trabalhos.

As figuras 5.40a-b mostram que os valores de entalpia de fusão (ΔH_f) apresentaram alterações com o aumento do teor de nanofibras na blenda 80P20A, mas, apenas aquelas contendo 4,5% de nanoreforço com 5 e 30 passagens pelo desfibrilador e aquela com 6,5% com 30 passagens, apresentaram, respectivamente, entalpia de fusão (37,83; 39,53 e 43,04 J/g) superior a desenvolvida pela blenda sem reforço (35,02 J/g), sugerindo que a adição de nanofibras afetou a cinética de cristalização da blenda elevando o grau de cristalinidade dos bionanocompósitos, mostrando que esse valor foi dependente da composição. Segundo Vallin (2007) o aumento da cristalinidade foi influenciado pelas nanofibras, que facilitaram a formação e o arranjo de cristais na fase cristalina. O reforço nanométrico interferiu no arranjo dos cristais, uma vez que cadeias menores facilitam a cristalização acarretando acréscimos na cristalinidade. Neste sentido, a área superficial das nanofibras disponíveis para interações com a blenda pode ter sido maior, o que potencializou o seu efeito nucleante. Resultado semelhante foi encontrado por Zhou et al. (2012) estudando os mesmos parâmetros em matriz de PVA utilizando nanofibras obtidas pelos métodos de hidrólise ácida, TEMPO e ultrassonicação. A boa dispersão das nanofibras, facilitando sua adesão interfacial com a matriz, pode ter promovido fortes ligações intermoleculares entre as moléculas dos agentes formadores do bionanocompósitos 5x 4,5%; 30x 4,5% e 30x 6,5%, resultando em um aumento na entalpia de fusão e cristalinidade, exatamente como aconteceu com elevação da temperatura de fusão, analisada anteriormente (Canevarollo, 2006). Os resultados, além de se mostrarem coesos com os desfechos ocorridos para suspensões de nanofibras, também foram consistentes com as análises mecânicas (Fig. 5.33), morfológicas (Figs. 5.34 e 5.35) e de difração de raios-x (Fig. 5.36) realizadas.

De acordo com Billmeyer (1984), a cristalização ocorre quando o polímero no seu estado fundido é lentamente resfriado abaixo do seu ponto de fusão (T_f). Durante a cristalização sob ação da temperatura, cristais fibrilares ou lamelares são desenvolvidos apresentando tamanho e arranjos dependentes das condições de cristalização. Estruturas do tipo feixe podem originar-se, transformando-se em esferulitos, que são estruturas cristalinas em forma esferoidal. Somente no início da cristalização estes esferulitos apresentam-se sob a forma esférica, pois no decorrer da mesma, encontram-se um com outro assumindo diferentes formas nas interfaces. A grande importância destes esferulitos é que suas características afetam grandemente as propriedades mecânicas dos polímeros ou associação de polímeros (blendas).

As figuras 5.41a-b ilustram as curvas de DSC da blenda de controle (80P20A) e dos bionanocompósitos com diferentes quantidades de nanofibras celulósicas de bambu, obtidas com 5 e 30 passagens pelo desfibrilador mecânico, as temperaturas e calores associados com os processos de cristalização. Foi observado um deslocamento do pico exotérmico de cristalização na blenda para temperaturas mais elevadas com a adição de 4,5% de nanofibras com 5 e 30 passagens pelo desfibrilador e também 6,5% com 30 passagens. A cristalização da blenda foi observada a aproximadamente 196°C e nos bionanocompósitos contendo 4,5 e 6,5% de nanofibras com 5 e 30 passagens pelo desfibrilador, estes valores foram deslocados para cerca de 201 e 198°C, respectivamente (Fig. 5.41a-b). A adição de nanofibras com 30 passagens em quantidades inferiores a 4,5% não promoveu modificações na faixa de temperatura onde ocorreu a cristalização da blenda (Fig. 5.41b). Para o nanoreforço com 5 passagens, apenas a concentração de 4,5% promoveu esta modificação (Fig. 5.41a). Como o comportamento de fusão teve o mesmo desfecho, estes fatos sugerem que as nanofibras com 5 e 30 passagens pelo desfibrilador, nas concentrações mencionadas anteriormente, afetaram tanto a cristalização da blenda, quanto a sua estrutura cristalina. A elevação da temperatura de cristalização foi um forte indício de que a fase dispersa (nanofibras) atuou como agente de nucleação (Averous & Le Digabel, 2006). Este comportamento foi condizente com os experimentos de Luz et al. (2008), que constataram que a adição de agentes lignocelulósicos de nucleação altera a cristalização da matriz em torno da fibra.

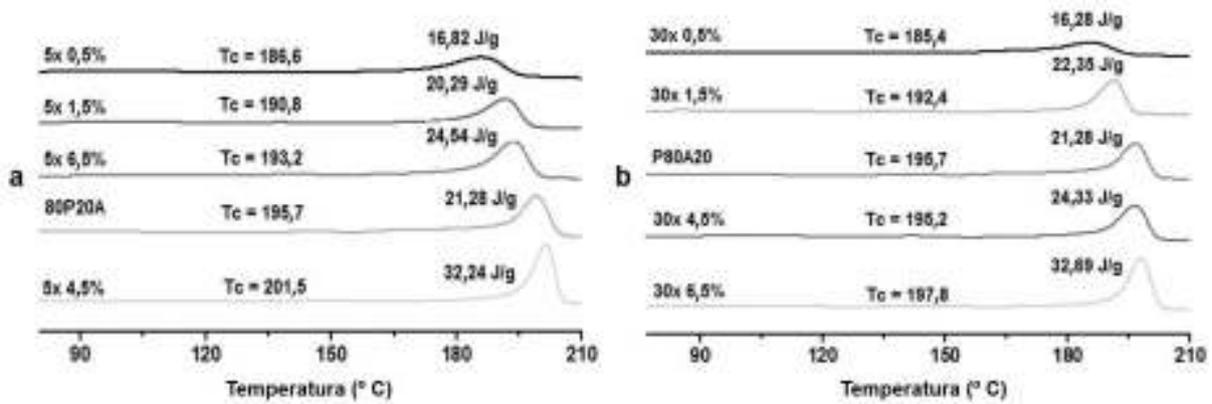


Fig.5.41 – Curvas de DSC obtidas durante o primeiro resfriamento para (a) blenda 80P20A e bionanocompósitos com várias concentrações de nanofibras celulósicas de bambu com 5 passagens pelo desfibrilador mecânico e (b) blenda 80P20A e bionanocompósitos com várias concentrações de nanofibras celulósicas de bambu com 30 passagens pelo desfibrilador. Tc: temperatura de cristalização. Os valores acima dos picos endotérmicos referem-se a entalpia de cristalização em J/g (Joule/grama). ↑ exotérmico.

As exotermas mostraram que durante o processo de resfriamento com taxa controlada, apenas um pico simples apareceu nas curvas de DSC, sugerindo uma distribuição modal simples do tamanho dos cristalitos formados durante o processo de resfriamento. Neste contexto, supõe-se que a existência de fortes interações químicas entre os agentes de reforço com os demais componentes da blenda colaborou para uma boa compatibilidade entre os mesmos. Uma certa dependência da temperatura de início de cristalização e da temperatura correspondente ao máximo do pico de cristalização com a inserção de nanoreforço na matriz de controle foi observada. Esta elevação na temperatura de cristalização mostra que tanto as etapas de nucleação como de crescimento foram afetadas, indicando maior taxa de nucleação e também maior taxa de crescimento da fase cristalina (Luz *et al.* 2008), o que reforça os resultados encontrados para os índices de cristalinidade dos bionanocompósitos (Fig. 5.36). Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (Sanchez *et al.* 2000; Fornes *et al.* 2001; Gopakumar *et al.* 2002; Lee & Kim, 2004).

Mathew e Oksman (2006) e Suryanegara *et al.* (2009) relataram que reforços, tais como celulose microcristalina, fibras celulósicas, farinha de madeira e celulose micro-fibriladas atuaram como agentes de nucleação para a cristalização do PLA. Neste estudo, as nanofibras utilizadas atuaram como agente de nucleação, como se vê nas varreduras de arrefecimento do DSC a 10°C/min na figura 5.41. A inserção das nanofibras na matriz de FMM/PVA ocasionou o descolamento do pico exotérmico de cristalização para valores mais elevados.

O aumento da entalpia de cristalização (ΔH_c) em função da concentração de nanofibras foi registrado na figura 5.41. Enquanto a blenda de controle apresentou ΔH_c igual a 21,28 J/g, os bionanocompósitos com 4,5 e 6,5% de nanoreforço, obtidos após 30 passagens pelo

desfibrilador, e os obtidos com 4,5% com 5 passagens, apresentaram ΔH_c iguais a 24,33; 32,69 e 32,24 J/g, respectivamente. O mesmo comportamento aconteceu para a entalpia de fusão, analisada anteriormente. Portanto, ambos os valores de entalpia encontrados indicaram um aumento da cristalinidade dos referidos bionanocompósitos em função do aumento da concentração de nanofibras celulósicas de bambu. Resultados semelhantes foram encontrados por Lemes (2010) e Coleman et al. (2004), que empregaram nanotubos de carbono como agente de reforço em matriz de PHB e PVOH, respectivamente; Srithep et al. (2012), que utilizaram celulose nanofibrilada para reforçar matriz de PVOH e Mathew et al. (2008), que aplicaram nanowhisaker de tunicin em matriz de amido plastificado.

A presença de grandes feixes de aglomerados de nanofibras e/ou microfibrilas na matriz de controle dos bionanocompósitos contendo 0,5; 1,5 e 6,5% de nanoreforço com 5 passagens pelo desfibrilador pode ter provocado efeitos de impedimento estérico, causado pela ocupação de espaço das partes de uma molécula, bloqueando ou impedindo a ocorrência de novas reações que podem ter restringido o crescimento das regiões cristalinas da matriz. O mesmo ocorreu com os bionanocompósitos com 0,5 e 1,5% de nanoreforço com 30 passagens. Isso pode ter resultado em pontos de fusão e cristalização mais baixos e menores graus de cristalinidade. Comportamento semelhante foram encontrados por Jonjankiat et al. (2011) ao estudarem as propriedades de adesivos ecológicos preparados a partir de PVOH e microfibras de celulose de bagaço de cana-de-açúcar.

Para avaliar e identificar as interações entre a matriz e as nanofibras celulósicas de polpas de bambu nos bionanocompósitos foi utilizado o ensaio de FTIR. Os espectros obtidos para os bionanocompósitos reforçados com diferentes concentrações de nanofibras celulósicas (0,5; 1,5; 4,5 e 6,5% b.s) após 5 e 30 passagens pelo desfibrilador mecânico, bem como da matriz (blenda 80P20A) estão apresentados na figura 5.42. Foi observado que o aumento da concentração de nanofibras com 30 passagens inseridas a blenda afetou a intensidade do grupo funcional OH em 3250 cm^{-1} (Fig. 5.42b) em relação a blenda.

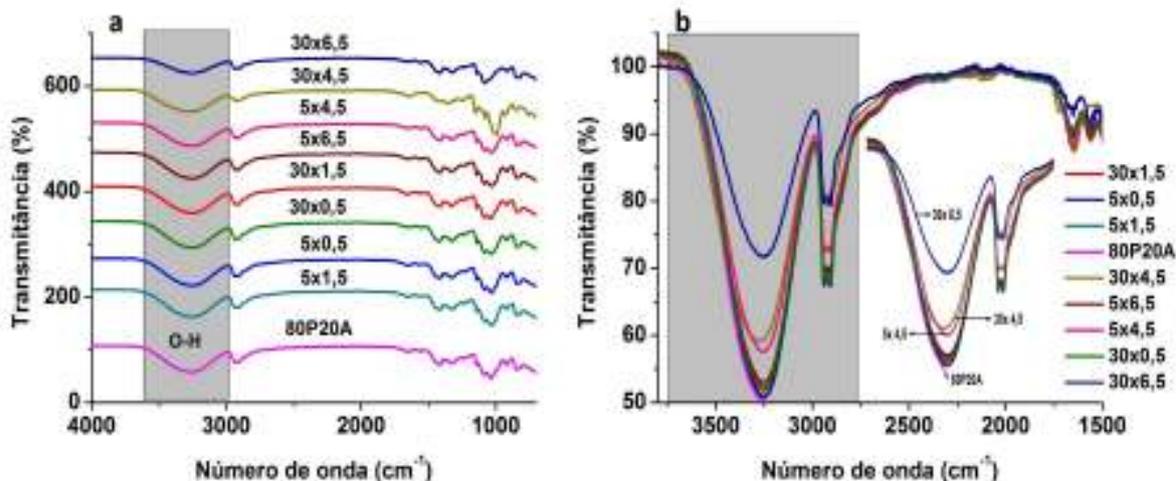


Fig.5.42 – Espectros de FTIR dos bionanocompósitos. (a) Nanofibras inseridas à blenda 80P20A em diversas concentrações após 5 e 30 passagens pelo desfibrilador mecânico no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . (b) Região ampliada de vibração do grupo O-H, com pico em 3250 cm^{-1} , com destaque para as principais concentrações de nanofibras obtidas com 5 e 30 passagens pelo desfibrilador, no intervalo de 1500 a 3750 cm^{-1} .

Houve uma redução da intensidade desta banda, referente ao estiramento dos grupos OH, sugerindo interações entre os constituintes do bionanocompósito. Estas interações se intensificaram a medida em que ocorreu a elevação dos teores de nanofibras. A maior concentração de nanofibras com maiores áreas de contato (30 passagens pelo desfibrilador), portanto mais reativas e com quantidades maiores de grupos OH, elevou a quantidade de ligações de hidrogênio intra e intermolecular entre os componentes formadores da blenda e os agentes de reforço, possibilitando a formação de bandas mais estreitas. Estas reações reduziram a quantidade de grupos reativos disponíveis para formação de novas reações provocando o aumento da largura da banda dos grupos funcionais OH. Isso evidencia o maior grau de ligações de hidrogênio formados no bionanocompósito (Mesquita, 2012). Desta forma, fica claro que nos bionanocompósitos preparados com as nanofibras celulósicas de polpa de bambu, os nanoreforços foram covalentemente ligados a matriz. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (Gunister *et al.* 2007, Mandal & Chakrabarty, 2014).

Foi observado um pequeno deslocamento para frequências maiores com a concentração de 4,5% de nanofibras com 30 passagens pelo desfibrilador, indicando restrições nos movimentos das cadeias moleculares devido a existência de fortes interações entre o nanoreforço e a matriz. Este comportamento também foi observado por Mesquita (2012) e Alexandre (2015) ao analisar a dispersão de nanotubos de carbono e nanocristais de celulose em nanocompósitos com matriz de quitosana. Neste contexto, Mansur *et al.* (2008), pesquisando hidrogéis de PVA com vários graus de hidrólise, reticulados com glutaraldeído, encontraram grupos hidroxilas livres absorvendo fortemente entre 3650 e 3584 cm^{-1} , mas

quando as ligações de hidrogênio se tornaram importantes, as bandas apareceram em frequências mais baixas, tipicamente entre 3550 e 3200 cm^{-1} .

No que se refere aos bionanocompósitos com nanofibras com 5 passagens pelo desfibrilador, a concentração de 4,5% (Fig. 5.42b) se mostrou bastante eficaz ao apresentar uma quantidade significativa de ligações de hidrogênio intra e intermolecular com os grupos OH contidos nos componentes da blenda, diferentemente das outras concentrações. Estima-se que tenha ocorrido para esta concentração uma boa dispersão das nanofibras celulósicas na blenda com uma boa quantidade de grupos reativos, uma vez que houve uma redução da intensidade da banda referente a esta concentração. Estes resultados foram consistentes com as análises estruturais, térmicas e mecânicas.

6. CONCLUSÕES

- ✓ Os pré-tratamentos empregados para a produção de nanofibras celulósicas foram eficazes. Polpas celulósicas com altos rendimentos e com variações nas alvuras foram produzidas. A análise da composição química indicou um aumento de 121% no teor de alfa-celulose da polpa, após o primeiro branqueamento em relação a fibra “in natura”. O espectro de FTIR confirmou este dado e revelou que os pré-tratamentos químicos removeram com sucesso lignina e hemiceluloses. Ambos os resultados de DRX e TGA indicaram melhoria progressiva das propriedades das polpas. O aumento da cristalinidade das amostras foi de cerca de 12% após o primeiro branqueamento, em relação a fibra “in natura”. O pré-tratamento selecionado, aplicado pela segunda vez consecutiva à polpa, causou danos na estrutura da celulose. Este comportamento foi observado pela redução nos valores do rendimento, cristalinidade, TGA e alfa-celulose, após o primeiro branqueamento. O aumento da intensidade das bandas dos grupos carbonílicos apresentados no espectro de FTIR confirma a deterioração.
- ✓ A nanofibrila de celulose de polpa de bambu pode ser isolada utilizando processos industriais de polpação e refino seguido por pré-tratamentos químicos (alcalino e branqueamento com H₂O₂) e mecânico (desfibrilador e ultra-som). A maior quantidade de nanofibras com diâmetros inferiores a 100 nm foi produzida para as polpas com 30 passagens pelo desfibrilador mecânico. A redução na largura destas nanofibras em relação as nanofibras com 5 passagens foi de cerca de 88%. A ação dos pré-tratamentos e das forças de cisalhamento combinada com o ultra-som durante a sonicação foi efetiva na abertura da estrutura das fibras liberando as nanofibrila da parede celular. As forças de oscilação mecânica reduziram a viscosidade e o grau de polimerização das nanofibras conforme o aumento do número de passagens pelo desfibrilador. O aumento da transparência das suspensões caracterizou uma melhoria progressiva na passagem da micro para a nanoescla.
- ✓ O amido de mandioca apresentou as melhores particularidades para a formação de biofilmes em relação aos outros polissacarídeos analisados. As medições de FTIR revelaram a presença do grupo acetil e carbonilas conjugadas entre as moléculas de amilose e amilopectina, tratando-se, portanto, de um amido acetilado. Este comportamento também foi identificado pelos diferentes valores de amilose (14,98±0,67) e amilopectina (85,01±1,11) apresentados pelo amido. O amido de

mandioca apresentou uma estrutura mais organizada a nível molecular com baixa tendência a retrogradação e mais resistentes frente a ações térmicas e mecânicas durante o ensaio viscoamilográfico, sendo, portanto, mais estáveis e com alto potencial para formação de biofilmes, em relação aos outros polissacarídeos analisados.

- ✓ As análises preliminares dos biofilmes de polissacarídeos e álcool polivinílico mostraram que a melhor concentração de solução filmogênica obtida foi de 3% para todos os biofilmes de polissacarídeos, enquanto as melhores concentrações de plastificantes foram de 20, 12 e 12%, para os biofilmes de amido de arroz, amido de mandioca e amido de milho, respectivamente. Dentre estes biofilmes, aquele que mais se destacou mediante seu comportamento frente as propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas, microestruturais e físicas foi o produzido com 3% de amido de mandioca e 12% de plastificante. A escolha do biofilme de álcool polivinílico foi realizada segundo o seu comportamento frente as propriedades mecânicas de tração, permeabilidade e solubilidade em água, sendo escolhido aquele que obteve um melhor desempenho, que neste caso foi o biofilme formado com 4% de solução filmogênica e 25% de plastificante.
- ✓ As análises morfológicas, termogravimétricas e de espectroscopia de infravermelho confirmaram a boa compatibilidade e a interação entre os polímeros formadores da blenda (amido de mandioca e álcool polivinílico) para a maioria das proporções. O aumento da proporção de amido de mandioca levou a formação de blendas mais rígidas, quebradiças, opacas, mais resistentes termicamente e menos permeáveis ao vapor de água, enquanto a adição de uma quantidade mais elevada (60 e 80%) de álcool polivinílico originou blendas mais flexíveis e maleáveis, menos resistentes termicamente, mais transparentes e mais solúveis em água. Por apresentar propriedades morfológicas, mecânicas e óticas mais adequadas as aplicações propostas, a blenda com melhor desempenho foi aquela com 80% de álcool polivinílico e 20% de amido de mandioca.
- ✓ A formação de blendas com amido de mandioca e álcool polivinílico é uma alternativa mais limpa para produção de filmes biodegradáveis mais sustentáveis para atender as demandas dos setores de embalagens plásticas e agrícola.
- ✓ Os resultados revelaram melhorias significativas em todas as propriedades dos bionanocompósitos após a inserção de nanofibras produzidas com 30 passagens pelo desfibrilador na blenda de controle (80P20A). As propriedades mecânicas de tensão na ruptura e alongamento na ruptura aumentaram em 24 e 51%, respectivamente, em

relação a blenda de controle, com 6,5% de nanoreforço, enquanto o módulo de elasticidade apresentou queda de 40%. Estes resultados tornaram o bionanocompósito mais forte e flexível, portanto mais tenazes e dúcteis em relação aos demais. A inserção de 6,5% de nanofibras elevou a cristalinidade do bionanocompósito em cerca de 10%. Já a transmissão de luz diminuiu com o aumento do teor de nanofibrila. Os resultados também mostraram que o teor de 6,5% de nanofibrila reduziu para 20 e 30% os valores de permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água, respectivamente, em relação a blenda 80P20A. As endotermas e as exotermas obtidas pelo ensaio de DSC mostraram que as nanofibras (6,5%) com 30 passagens pelo desfibrilador atuaram como agente de nucleação na matriz, formando cristais mais perfeitos e com maiores dimensões.

- ✓ O trabalho demonstrou a viabilidade de se produzir bionanocompósitos para atender as demandas dos setores de embalagens plásticas e agrícolas fazendo uso de materiais biodegradáveis mais baratos e sustentáveis em todas as fases de produção, em substituição a matéria-prima sintética, largamente utilizada nos dias de hoje, apresentando propriedades semelhantes e até melhoradas em relação a alguns tipos de polímeros utilizados por estes setores.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em geral, todos os objetivos propostos para esta tese foram concretizados, tendo surgido algumas ideias para trabalhos posteriores que possam complementar os resultados aqui discutidos:

- ✓ Avaliar a influência da inserção de diversas concentrações de nanofibras nas propriedades de biodegradação e compostagem dos bionanocompósitos produzidos.
- ✓ Investigar o efeito de outros reagentes químicos na alvura, rendimento e degradação das fibras/polpas de bambu durante a realização dos pré-tratamentos, considerando sua viabilidade econômica e sua sustentabilidade.
- ✓ Promover a modificação química da superfície das nanofibras, investigando seus efeitos nas propriedades mecânicas, óticas e de barreira dos bionanocompósitos a serem produzidos.
- ✓ Avaliar a viabilidade de se produzir bionanocompósitos híbridos com a inserção de nanopartículas inorgânicas na matriz do mesmo, visando melhorias nas suas propriedades mecânicas, físicas e de barreira.
- ✓ Investigar o efeito da inserção de outros biopolímeros, bem como de suas concentrações, na composição da blenda para produção de novos bionanocompósitos.
- ✓ Avaliar outras concentrações de nanofibras, bem como outras proporções de polímeros biodegradáveis na formação de novos bionanocompósitos.
- ✓ Investigar o efeito da introdução de surfactantes e agentes de reticulação nas propriedades mecânicas, óticas, de barreira e físicas dos bionanocompósitos a serem produzidos, a exemplo do SDS, trítion x-100, polisorbato 20 e 80, lecitina de soja, epiclorigrina, glutaraldeído e ácido cítrico.
- ✓ Avaliar a utilização dos bionanocompósitos em embalagens para diferentes produtos, a exemplo de frutas, verduras, bolachas, pães, carnes e queijos, analisando suas propriedades mecânicas e ótica, bem como as propriedades funcionais dos produtos envolvidos.
- ✓ Avaliar a utilização dos bionanocompósitos como plásticos na cobertura de solo, ensacamento de frutos na pré-colheita e sacos para muda, analisando tanto as propriedades mecânicas do mesmo, quanto as propriedades funcionais dos produtos envolvidos.

- ✓ Avaliar as propriedades mecânicas de tração (tensão e alongamento na ruptura) e punctura dos bionanocompósitos antes da utilização do mesmo na confecção de sacolas plásticas descartáveis.
- ✓ Avaliar as consequências ambientais e à saúde humana associada ao desenvolvimento do bionanocompósito ao longo de todo o seu ciclo de vida (ACV), desde a extração e processamento da matéria prima até o seu descarte final.
- ✓ Realizar o estudo econômico da produção do bionanocompósito contemplando todas as etapas do seu ciclo de vida concluindo sobre a viabilidade da sua produção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD EL-KADER, K. A. M. & ABDEL HAMIED, S. F. Preparation of poly (vinyl alcohol) films with promising physical properties in comparison with comercial polyethylene film. *Journal of Applied Polymers Science*, v.86, p.1219-1226, 2002.
- ABD EL-KADER, K. A. M. & ORABI, A. S. Spectroscopic behavior of poly (vinyl alcohol) films with different molecular weights. *Polymer Testing*, v.21, p.591-595, 2002.
- ABD EL-KADER, K. A. M.; ABDEL HAMIED, S. F.; MANSOUR, A. B.; EL-LAWINDY, A. M. Y.; EL-TANTAWAY, F. Effect of the molecular weights on the optical and mechanical properties of poly (vinyl alcohol) films. *Polymer Testing*, v.21, p.847-850, 2002.
- ABE, K. & YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*). *Cellulose*, v.17, p.271–277, 2010.
- ABEDAJO, M. O. & FROST, R. L. Infrared and ¹³C MAS nuclear magnetic ressonante spectroscopy study of acetylation of coton, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v.60, p.449-453, 2004
- AGGARWAL, P. & DOLLIMORE, D. A method of comparison between corn starch and its products using thermal analysis. *Instrumentation Science & Technology*, v.27, p.191-197.
- AGGARWAL, P. & DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. *Thermochimica Acta*, v.319, p.17-25, 1998.
- Agrolink. Evolução da produção mundial de mandioca. 2013. Disponível em <http://www.agrolink.com.br/colunistas/evolucao-da-producao-e-suprimento-mundial-de-mandioca_4830.html>; acessado em 23 de outubro, 2014.
- AHOLA, S.; ÖSTERBERG, M.; LAINE, J. Cellulose nanofibrils–adsorption with poly (amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. *Cellulose*, v.15, p.303-314, 2008.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, v.99, p.1664–1671, 2008.
- ALEXANDRE, S. A. Dispersões de nanotubos de carbono e nanocristais de celulose em diferentes quitosanas: estudo das suspensões e propriedades de nanocompósitos poliméricos. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, MG. 2015.
- ALI, F.; CHANG, Y. W.; KANG, S. C.; YOON, J. Y. Thermal, mechanical and rheological properties of poly (lactic acid)/epoxidized soybean oil blends, *Polymer Bulletin*, v.62, p.91–98, 2009
- ALILA, S.; BESBES, I.; VILAR, M. R.; MUTJÉC, P.; BOUFI, S. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. *Industrial Crops and Products*, v.41, p.250–259, 2013

ALMASI, H.; GHANBARZADEH, B.; ENTEZAMI, A. A. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules*. v.46, p.1-5, 2010.

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. *Journal of Food Engineering, Essex*, v. 78, p.941-946, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS. ASTM D 1921: Standards Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials, EUA, 2001

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. ASTM-D6400-99. Standard Specification for Compostable Plastics, EUA, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. ASTM-D5338-98. Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions, EUA, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. ASTM-D883-99. Standard terminology relating to plastics, EUA, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. ASTM E96-00. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, EUA, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. ASTM D882-00. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, EUA, 2000.

ANDRADY, A. L.; NEAL, M. A. Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, v.364, p.1977-1948, 2009.

ANKERFORS, M. Microfibrillated cellulose: energy-efficient preparation techniques and key properties. 2012. Licentiate Thesis. KTH Royal Institute of Technology, School of Chemical Science and Engineering, Department of Fiber and Polymer Technology, Stockholm, Sweden.

ANSETH, K. S.; METTERS, A. T.; BRYANT, S. J.; MARTENS, P. J.; ELISSEEFF, J. H.; BOWMAN, C. N. In situ forming degradable networks and their application in tissue engineering and drug delivery. *Journal of Controlled Release*, v.78, p.199-209, 2002.

AOI, K.; SEKI, T.; OKADA, M.; SATO, H.; SHIN-ICHI, M.; OHTANI, H.; TSUGE, S.; SHIOGAI, Y. Synthesis of a novel N-selective ester functionalized chitin derivative and water-soluble carboxyethylchitin. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v.201, p.1701-1708, 2005

ARCURI, A. S. A. Nanotecnologia: os riscos da tecnologia do future e seus impactos na saúde e meio ambiente, 2014, 143p. Disponível em <http://www.sesimt.com.br/protege/apresentacoes/apresentacao_Arline_Arcuri.pdf>; acessado em 06 de junho, 2015.

ASSIS, L. M. Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. *Brazilian Journal of food technology*, v.15, p.99-109, 2012.

Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST). Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico, 2012. 48p. Disponível em <http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012_versao_eletronica.pdf>; acessado em 11 de novembro, 2014.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, v.4, p.835-64, 2004.

AVEROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch – Part C: Polymers reviews. *Journal of Macromolecular Science*, v.44, p.231-274, 2004.

AVEROUS, F. & BOUQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors. *Carbohydrate Polymers*, v.56, p.111-122, 2004.

AVEROUS, L. & Le DIGABEL, F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. *Carbohydrate Polymers*, v.66, p.480-493, 2006.

AYUK, J. E.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. The Effect of Plasticizer and Cellulose Nanowhisker on the Dispersion and Properties of Cellulose Acetate Butyrate Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.114, p.2723-2730, 2009

AZAHARI, N. A.; OTHMAN, N.; ISMAIL, H. Biodegradation Studies of Polyvinyl Alcohol/Corn Starch Blend Films in Solid and Solution Media. *Journal of Physical Science*, v.22, p.15-31, 2011

AZZINI, A.; CIARAMELLO, D.; NAGAI, V. Número de feixes vasculares em três espécies de bambu. *Bragantia*, v.36, p.7-10, 1977.

AZIZ, A.; DAIK, R.; GHANI, M. A.; DAUD, N. I. N.; YAMIN, B. M – Hidroxypropylation and acetylation of sago starch. *Carbohydrate Polymers*, v.6, p.48-54, 2004.

AZZOLINI, M.; JACOMINO, A. P.; BRON, I. U. índices para avaliar qualidade pós-colheita de goiabas em diferentes estágios de maturação. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.39, p.139-145, 2004.

BARBANI, N.; BERTONI, F.; CIARDELLI, G.; CRISTALINNI, C.; SILVESTRI, D.; COLUCCIO, M. L.; GIUSTI, P. Bioartificial materials based on blends of dextran and poly (vinyl alcohol-co-acrylic acid). *European Polymer Journal*, v.41, p.3004-3010, 2005

BARR, L. G. Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade de São Paulo – USP, São Paulo. SP. 2007.

BASSNER, S. L. & KLINGENBERG, E.H., Using poly (vinyl alcohol) as a binder, *The American Ceramic Society Bulletin*, v.77, p.71-75, 1998.

BELHASSEN, R.; BOUFI, S.; VILASECA, F.; LOPEZ, J. P.; MENDEZ, J. A.; FRANCO, E.; PELACH, M. A.; MUTJE, P. Biocomposites based on alpha fibers and starch-based bipolymer. *Polymers Advanced Technologies*, v.20, p.1068-1075, 2009.

- BELIAKOVA, M. K.; ALY, A. A.; ABDEL-MOHDY, F. A. Grafting of poly(methacrylic acid) on starch and poly(vinyl alcohol). *Starch/Stärke*, v.56, p.407–412, 2004
- BELLO-PÉREZ, L. A.; AGAMA-ACEVEDO, E.; ZAMUDIO-FLORES, P. B.; MENDEZ-MONTEALVO, G.; RODRIGUEZ-AMBRIZ, S. L. Effect of low and high acetylation degree in the morphological, physicochemical and structural characteristics of barley starch. *LWT – Food Science and Technology*, v.43, p.1434-1440, 2010.
- BELLO-PÉREZ, L. A.; MONTEALVO, M. G. M.; ACEVEDO, E. A. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F. M. & MENEZES, E. W. Carbohidratos em alimentos regionales ibero-americano. São Paulo: EDUSP, 2006, cap. 1, p.17-46.
- BELLO-PÉREZ, L. A.; GARCÍA-SUÁREZ, F. J.; MENDEZ-MONTEALVO, G.; NASCOMENTO, J. R. O.; LAJOLO, F. M.; CORNENUNSI, B. R. Isolation and characterization of starch from seeds of *Araucária brasiliensis*: a novel starch for application in food industry. *Starch/Starke*, v.58, p.283-291, 2006.
- BEMILLER, J. N. – Starch Modification; challengers and prospects. *Starch/Stärke*, v.49, p.127-131, 1997.
- BERALDO, A L.; ZOULALIAN, A. Utilization Du bambou dans de éléments dès construction ruraux et urbains à base de ciment. Abstract os voluntary papers, v.2, Nancy: IUFRO, p.504, 754, 1992.
- BERALDO, A. L. & ZOULALIAN, A. Bambu-material alternativo para construções rurais. In: Anais do V Encontro Brasileiro de Madeiras e Estruturas de Madeira – EBRAMEM. Belo Horizonte, 1995.
- BERLYN, G. P. & MIKSCHE, J. P. Botanical microtechnique and cytochemistry. Ames: Yowa, State University, 1976, 326p.
- BERNDSSEN, R.S. Caracterização anatômica, física e mecânica de lâminas de bambu (*Phyllostachys pubescens*). 2008. 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2008.
- BESBES, I.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibers: Preparation, characteristics and reinforcing potential. *Carbohydrate Polymers*, v.86, p.1198– 1206, 2011.
- BICUDO, S. C. W. Caracterização de amidos nativos de diferentes fontes botânicas através de técnicas termoanalíticas e teor de amilose. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR. 2008.
- BIELECKI, S.; KRYSZYŃOWICZ, A.; TURKIEWICZ, M.; KALINOWSKA, H. Bacterial cellulose. *Biopolymer*. Online 14, 381, 2005. <http://dx.doi.org/10.1002/3527600035.bpol5003>.
- BILBAO-SAINZ, C.; BRAS, J.; WILLIAMS, T.; SÉNECHAL, T.; ORTS, W. HPMC reinforced with different cellulose nano-particles. *Carbohydrate Polymers*, v.86, p.1557, 2011.

- BILCK, A. P. Desenvolvimento de filmes biodegradáveis para cobertura de solo, ensacamentos de frutos e sacos para muda. 2010. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, 2010.
- BILCK, A. P.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. *Polymer Testing*, v.29, p.471-476, 2010.
- BILIADERIS, C. G. Structures and phase transitions of starch in food system. *Food Technology*, v.46, p.98-109, 1992.
- BILLMEYER JR, F. W. Textbook of polymer science. 3rd ed., Wiley Interscience Publication, New York, 1984, 578p.
- BONA, J. C. Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. 2007
- BOURTOON, T. & CHINNAN, M. S. Preparation and properties of rice starch/chitosan blend biodegradable film. *LWT - Food Science and Technology*, v.41, p.1633-1641, 2008
- BRASILEIRO, O. L. Comparação das propriedades funcionais de amido de inhame (*Dioscorea Cayennensis*) nativo e modificado por acetilação e succinilação. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. 2006.
- BRENDALISE R. N. Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli (álcool vinílico). 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, RS. 2008.
- BRIASSOULIS, D. Mechanical behavior of biodegradable agricultural films under real field conditions. *Polymer Degradation and Stability*, v.91, p.1256-1272, 2006.
- BRITTO, F. M. & CASTRO, G. R. Nanotecnología, hacia un nuevo portal científico-tecnológico. *Revista Química Viva*, v.3, p.171-183, 2012.
- BROADY, A. L. & MARSH, K. S. The Willey Encyclopedia of Packaging Technology, 2ª Ed. EUA: John Willey and Sons, Inc., 1997.
- BUFALINO, L. Filmes de nanocelulose a partir de resíduo madeireiros da Amazônia. 2014. Tese (doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em processamento e utilização da madeira. UFLA-MG – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. 2014.
- BUREAU, G.; COUTURIER, Y.; PRUDHOMME, J. C. Les Biopolymères comme matériaux d'emballage: Le principe et les possibilités. ESIEC/GREPAC; Reims, Industries Alimentaires et Agricoles, v.4, p.235-38; 1996.

- BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. Anatomia da madeira. São Paulo: Nobel, 1991. 154p.
- BUTLER, B. L., VERGANO, P. J., TESTIN, R. F., BUNN, J. M., & WILES, J. L. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science*, 61, 953 e 955, 1996.
- CADENA, E. M., VIDAL, T., TORRES, A. L. Influence of the hexenuronic acid content on refining and ageing in eucalyptus TCF pulp. *Bioresource Technology*. v.101, p.355-356, 2010.
- CAEL, J. J.; KOENIG, J. L.; BLACKWELL, J. Infrared and Raman Spectroscopy of carbohydrates. Part VI: Normal coordinate analysis of V-amylose. *Biopolymers*, v.14, p.1885-1903, 1975.
- CALCAGNO, C. I. W. Estudo da morfologia, do comportamento de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET e PP/PET com montmorilonita. 2007. Tese (doutorado em Ciência dos Materiais) – Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS. 2007.
- CALLISTER Jr., W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma introdução*; Editora LTC; 5ª edição; Rio de Janeiro, 2002.
- CAMARGO, F. A. Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de poli (3-hidroxi-butirato-co-valerato) / (phbv) com lignina de bagaço de cana de açúcar. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000317490>>. Acesso em 08 dez. 2014.
- CARR, L. G. Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca. 2007. Tese (doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP. 2007.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para Tecnólogos e Engenheiros*. 2ª ed.; Art Liber Editora, São Paulo, 2006, 275p.
- CARASCHI, J. C.; CAMPANA FILHO, S. P.; CURVELO, A. A. S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.3, p.24-29, 1996.
- CBIP – Curso Básico Intensivo de Plásticos. *Jornal de Plásticos online*. Disponível em <http://www.jorplast.com.br/secoes/aulas-5.htm>. Acesso dia 12 de outubro de 2015.
- CECAE – Coordenadoria Executiva de Cooperação Universitária e de Atividades Especiais. Biodegradável: conceito químico genérico / ênfase aos plásticos. Disponível em <<http://www.cecae.usp.br/aprotec/respostas/RESP68.htm>>. Acesso em 02 fev. 2015.
- CEDERVALL, T.; HANSSON, L. A.; LARD, M.; FROHM, B.; LINSE, S. Food chain transport of nanoparticles affects behavior and fat metabolism in fish. *PLoS One*, v.7, e32254, 2012. doi:10.1371/journal.pone.0032254

CELANESE. Celvol poly (vinyl alcohol): A versatile high-performance polymer. Disponível em: <<http://www.docstoc.com/docs/142379523/Celvol%C2%AE-Polyvinyl-Alcohol-A-Versatile-High-Performance-Polymer>>. Acesso em out. 2014. Celanese Chemicals, 2002.

CEREDA, M. P. Amidos modificados. Boletim SBCTA, v.1, n.30, p.31-36, 1996.

CEREDA, M. P. Propriedades gerais do amido. São Paulo, Fundação Cargill, p.221, Serie: Cultura de tuberosas amiláceas Latino-Americanas, v.1. 2001

CEREDA, M. P. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. 711 p.

CEREDA, M. P.; VEIGA, P.; FREDERICO, M.; VILPOUX, O. F. Possíveis usos da Fécula de Mandioca: Critérios de Qualidade. Boletim Técnico nº 3 – CERAT – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Botucatu, 1994.

CESARIN, S. A. Desenvolvimento e caracterização de blendas e de compostos empregando polímeros biodegradáveis. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. 2004.

CHAI, W. L., CHOW, J. D., CHEN, C. C., CHUANG, F. S., & LU, W. C. Evaluation of biodegradability of polyvinyl alcohol/starch blends: A methodological comparison of environmentally friendly materials. *Journal of the Polymers and the Environment*, v.17, p.71–82, 2009.

CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. microfibrils: a novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. *Holzforschung*, v.59, p.102–107, 2005.

CHANDRA, R. & RUSTGI, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, v.23, p.1273-1335, 1998

CHANG, P. R., JIAN, R., YU, J., MA, X. Starch-based composites reinforced with novel chitin nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, v.80, p.421–426, 2010

CHÁVEZ-PACHECO, J. L.; YEE, S. M.; ZENTELLA, M. C.; MARVÁN, E. E. Celulosa bacteriana en *gluconacetobacter xylinum*: biosíntesis y aplicaciones. *Revista Especializada en Ciencias Químico Biológicas*. v.7, p.18–25, 2004.

CHEN, H. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *Journal of Dairy Science*, v.78, p.2563-2583, 1995

CHEN, W. S. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers used a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, v.18, p.433-442, 2011

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; CHEN, P.; ZHANG, M.; HA, Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, v.83, p.1804–1811, 2011.

CHEN, X.; GUO, Q.; MI, Y. Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics. *Bamboo Fiber- Reinforced Polypropylene Composites: A Study of the Mechanical Properties*. *Journal of Applied Polymer Science*, v.69, p.1891-1899, 1998.

CHEN, Y., CAO, X., CHANG, P. R., & HUNEALUT, M. A. Comparative study on the films of poly (vinyl alcohol) / pea starch nanocrystals and poly (vinyl alcohol) / native pea starch. *Carbohydrate Polymers*, v.73, p.8–17, 2008.

CHENG, Q.; WANG, S.; RIALS, T. G.; Biodegradable nanocomposite reinforced with cellulose fibrils. Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI) & Forest Products Society, International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry, June 13-15, Knoxville, TN.61.

CHEN, E. C.; WU, T. M. Isothermal crystallization kinetics and thermal behavior of poly (ϵ -caprolactone)/multi-walled carbon nanotube composites. *Polymer Degradation and Stability*, v.92, p.1009-1015, 2007. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.019.

CHERIAN, B. M.; POTHAN, L. A.; NGUYEN-CHUNG, T.; GÜNTER, M.; KOTTAISAMY, M.; SABU, T. Novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.56, p.5617–5627, 2008

CHIELLINI, E., CINELLI, P., CORTI, A., KENAWY, E.R. Composite films based on waste gelatin: thermal–mechanical properties and biodegradation testing. *Polymer Degradation and Stability*, v.73, p.549–5517, 2001

CHIELLINI, E., CORTI, A., D'ANTONE, S., SOLARO, R. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials, *Progress in Polymer Science*, v.28, p.963-1014, 2003.

CHOI, W. S.; HAN, J. H. Physical and mechanical properties os pea-protein-based edible films. *Journal of Food Science*, v.66, p.319-322, 2001.

CINELLI, P., CHIELLINI, E., LAWTON, J. W., & IMAM, S. H. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol). *Polymer Degradation and Stability*, v.91, p.1147–1155, 2006.

COLEMAN, J. N.; CADEK, M.; BLAKE, R.; NICOLOSI, V.; RYAN, K. P.; BELTON, C.; FONSECA, A.; NAGY, J. B.; GUN'KO, Y. K.; BLAU, W. J. High performance nanotube-reinforced plastics: understanding the mechanism of strength increase. *Advanced Functional Materials*, v.14, p.791–798, 2004.

COLON, X.; CARRILHO, F.; NOGUES, F.; GARRIGA, P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, v.80, p.543-549, 2003

COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, J.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*, v.23, p.1527-1534, 2009.

CORRADINI, E. Desenvolvimento de blendas poliméricas de zeína e amido de milho. 2004. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2004.

CORRADINI, E.; MORAIS, L. C.; ROSA, M. F.; MAZZETTO, S. E.; MATTOSO, L. H.; AGNELLI, J. A. M. A preliminar study for the use of material natural fibres as reinforcement in starch-gluten-glycerol matriz. *Macromolecular Symposia*, v.245-246, p. 558-564, 2006.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. Amido Termoplástico. Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 27 p. Disponível em < http://www.cnpdia.embrapa.br/publicacoes/download.php?file=DOC30_2007.pdf DOC30 >. Acesso em 25 de novembro, 2014.

CORRÊA JUNIOR, C.; MING, L. C.; CORTEZ, D. A. G. Sazonalidade na produção de raízes e teor de beta-ecdisona em acessos de fáfia. *Horticultura Brasileira*, v.26, 2008. DOI: 10.1590/S0102-05362008000300020

COSTA JUNIOR, E. S. & MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico) reticulados quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. *Química Nova*, v.31, p.1460-1466, 2008.

COSTA, D. L. M. G. Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com Poli (Butileno Adipato co-tereftalato) (PBAT). 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, UEL, Londrina, PR. 2008.

COUPLAND, J.N., SHAW, N.B., MONAHAN, F.J., O’RIORDAN, E.D., O’SULLIVAN, M. Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. *Journal of Food Engineering*, v.43, p.25–30, 2000.

COUTINHO, F. M. B.; MELO, I. L.; SANTA MARIA. L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. Instituto de Química, UERJ. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.13, p.1-13, 2003.

COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fiber cement composites. *Cement and Concrete Composites*, v.27, p.518-526, 2005.

CRUZ, M. L. S. Caracterização física e mecânica de colmos inteiros do bambu da espécie *Phyllostachys aurea*: Comportamento à flambagem. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 2002.

CUNHA, M. A. A. Bioprodução de xilitol a partir de hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar em sistemas com células de *Candida guilliermondii* imobilizadas em hidrogéis de álcool polivinílico. 2006. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena, SP, 2006.

CUNNINGHAM, R. L.; GORDON, S. H.; FELKER, F. C.; ESKINS, K. Glycols in polyurethane foam formulations with a starch-oil composite. *Journal Applied the Polymer Science*, v.69, p.957-964, 1998.

CUQ, B., GONTARD, N., CUQ, J. L., GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein-based films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.61, p.580–584, 1996.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Proteins as agricultural polymers for packaging production. *Cereal Chemistry Journal*, v.75, p.1-9, 1998.

CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M. T.; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites films. *Carbohydrate Polymers* v.73, p.55-63, 2008.

D'ÁVILA, V. D. L. Biofilmes à base de gelatina aplicados na conservação de frutos de mirtilo (*vaccinium ashei* Reade). 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC. 2010.

DA RÓZ, A. L. Preparação e caracterização de amidos termoplásticos. 2004. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, USP, São Carlo, SP. 2004

DAIUTO, E. R. & CEREDA, M. P. Influência da granulometria de grânulos de amido sobre a densidade aparente de extratos atomizados. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, v.27, p.51-56, 2006.

DANG, K. M. & YOKSAN, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Carbohydrate Polymers*, v.115, p.575–581, 2015.

DAS, K.; RAY, D.; BANDYOPADHYAY, N. R.; GUPTA, A.; SENGUPTA, S.; SAHOO, S. Preparation and characterization of cross-linked starch/poly(vinyl alcohol) green films with low moisture absorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.49, p.2176–2185, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/ie901092n>.

DEMERLIS, C. C., SCHONEKER, D. R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology*, v.41, p.319-326, 2003.

DENARDIN, C. C. & DA SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural*, v.39, p.945-954, 2009.

DENCE, W.C., REEVE, W.D. *Pulp Bleaching Principles and Practice*. Tappi Press, Atlanta, USA, 1996.

DICHARRY, R. N., YE, P., SAHA, G., WAXMAN, E., ASANDEI, A. D., PARNAS, R. S. Wheat gluten-thiolated poly (vinyl alcohol) blends with improved mechanical properties. *Biomacromolecules*, v.7, p.2837–2844, 2006.

DINAND, E.; CHANZY, H.; VIGNON, M. R. Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp. *Food Hydrocolloid*, v.13, p.275–83, 1999

DOUG, S. Bioplastics: Technologies and global markets, 2010. BBC research reports PLS050A. Disponível em <<http://www.bccresearch.com/report/bioplastics-technologies-markets-pls050a.html> website>; acessado em 10 de novembro, 2014.

DUFRESNE, A.; CAVAILLE', J. Y.; VIGNON, M. R. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied and Polymer Science*, v.64, p.1185–1194, 1997

DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.363, p.1-24, 2011. doi:10.1016/j.jcis.2011.07.017.

Ecomania Blog. Te ayudamos a ser parte de la solución. Es el bambu sostenible? Disponível em <<http://ecomaniablog.blogspot.com.br/2009/11/es-el-bambu-sostenible.html>>; acessado em 12 de nov. 2014.

EICHHORN, S. J., DUFRESNE, A., ARANGUREN, M., MARCOVICH, N. E., CAPADONA, J. R., ROWAN, S. J., WEDER, C., THIELEMANS, W., ROMAN, M., RENNECKAR, S., GINDL, W., VEIGEL, S., KECKES, J., YANO, H., ABE, K., NOGI, M., NAKAGAITO, A. N., MANGALAM, A., SIMONSEN, J., BENIGHT, A. S., BISMARCK, A., BERGLUND, L. A., PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, v.45, p.1-33, 2010.

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Estudos das causas de reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto. *Cerne*, v.11, p.354-368, 2005.

EL SEOUD, O. A.; FIDALE, L. C.; RUIZ, N.; D'ALMEIDA, M. L. O.; FROLLINI, E. Cellulose swelling by protics solvent: which properties of the biopolymer and the solvent matter? *Cellulose*, v.15, p.371-392, 2008.

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

ELIZONDO, N. J. Propriedades mecânicas e de barreira, solubilidade e microestrutura de filmes de farinha de amaranto modificada com epiclorigrina ou misturada com poli (vinil álcool). 2007, 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, São Paulo. 2007.

ELOMAA, M.; ASPLUND, T.; SOININEN, P.; LAATIKAINEN, R.; PELTONEC, S.; HYYARINEN, S. L.; URTTI, A. Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, ¹H NMR and TGA/IR. *Carbohydrate Polymers*, v.57, p.261–267, 2004

EL-RAHIM, H. A. A.; HEGAZY, E. S. A.; ALI, A. M.; ROBIC, A. M. Synergistic effect of combining of UV-sunlight-soil burial treatment on the biodegradation rate LPDE/starch blends. *Journal of photochemical and Photobiology A: Chemistry*, v.163, p.547-556, 2004.

ENGELMANN, W.; VON HOHENDORFF, R.; SANTOS, P. J. T. A inovação nanotecnológica e suas consequências nas ciências de impacto: a necessária inovação e adaptação do direito. III Semana de Ciência Política, UFSCar-SP. Disponível em <<http://www.semecip.ufscar.br/wp-content/uploads/2014/12/Wilson-Engelmann.pdf>. > acessado em 26 de outubro, 2015.

EXAMA, A., ARUL, J., LENCKI, R.W., LEE, L.Z., TOUPIN, C. Suitability of plastics films for modified atmosphere packing of fruits and vegetables. *Journal of Food Science*, v.58, p.1365-1370, 1993.

EYHOLZER, C. H.; BORDEANU, N.; LOPEZ-SUEVOS, F.; RENTSCH, D.; ZIMMERMANN, T.; OKSMAN, K. Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose*, v.17, p.19-30, 2010.

FAIX, O. & BEINHOF, O. FTIR spectra of milled wood lignins and lignin polymer models (DHP'S) with enhanced resolution obtained by deconvolution. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, v.8, p.505-522, 1988.

FANG, J. M.; FOWLER, P. A.; TOMKINSON, J.; HILL, C. A. S. The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starches. *Carbohydrate Polymers*, v.47, p.245-252, 2002.

FAORO, I. D. & MONDARDO, M. Ensacamento de frutos de Pereira cv. Housui. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v.23, p.86-88, 2004.

FARRIS, S.; INTROZZI, L.; PIERGIOVANNI, L. Evaluation of a bio-coating as a solution to improve barrier, friction and optical properties of plastic films. *Package Technology Science*, v.22, p.69-83, 2009.

FECHINE, G. J. M. A era dos polímeros biodegradáveis. *Plástico Moderno*, v. 423, p. 28-38, 2010.

FEIRA, J. M. C. Obtenção de polieletrólito a partir da modificação química de amido de mandioca. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2010.

FIALHO, E. G.; SILVA, A. P.; TONHOLO, J. Desenvolvimento da cadeia produtiva do bamboo: uma oportunidade para empreender. In: XI Simpósio Latino-Iberoamericano de Gestão Tecnológica – ALTEC, 2005, Salvador. *Anais do XI ALTEC: ALTEC-PGT/USP*, 2005. v.1, p.1-10.

FISCHER, T.; HAJALIGOL, M.; WAYMACK, B.; KELLOGG, D. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.62, p.331-349, 2002.

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – soy hulls. *Industrial Crops and Products*, v.42, p.480-488, 2013

FOLLAIN, N., JOLY, C., DOLE, P., BLIARD, C. Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, v.60, p.185–192, 2005.

- FOLLAIN, N.; JOLY, C.; DOLE, P.; BLIARD, C. Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, v.97, p.1783–1794, 2005b
- FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: effect of matrix molecular weight. *Polymer*, v.42, p.9929-9940, 2001
- FRANCHETTI, S. M. M. & MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Química Nova*, v.29, p.811-816, 2006
- FRANKLIN, G. L. Preparation of thin sections of synthetic resins and wood-resin composites, and a new macerating method for wood. *Nature*, v. 155, p.3924 - 3951, 1945.
- FRINGANT, C.; RINALDO, M.; FORAY, M. F.; BADET, M. Preparation of mixed esters of starch or user of external plasticizer: two different ways to change the properties of starch acetate films. *Carbohydrate Polymers*, v.35, p.97-106, 1998.
- FRONE, A. N.; PANAITESCU, D. M.; DONESCU, D.; SPATARU, C. I.; RADOVICI, C.; TRUSCA, R.; SOMOGHI, R. Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. *BioResource*, v.6, p.487-512, 2011.
- FROST, K.; BARTHES, J.; KAMINSKI, D.; LASCARIS, E.; NIERE, J.; SHANKS, R. Thermoplastic starch–silica–polyvinyl alcohol composites by reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, v.84, p.343–350, 2011.
- FUKUDA, K. A overview of the activities of the Biodegradable Plastic Society, in *Biodegradable Polymers and Plastics*, ed. M. Vert e al. Royal Society of Chemistry, p. 169, 1992.
- FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LINDHAUER, M. G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer Degradation and Stability*, v.59, p.293-296, 1998.
- GALDEANO, M. C.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; BELLO-PEREZ, L. A.; GARCIA, M. A.; ZAMUDIO-FLORES, P. B. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. *Material Science and Engineering C*, v.29, p.492–498, 2009.
- GALLO, J. A. Q.; DEBEAUFORT, F.; CALLEGARIN, F.; VOILLEY, A. Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based edible films. v.180, p.37-46, 2000.
- GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITSKY, N. E. Plasticized starch-based coatings to improve strawberry (*Fragaria* – *Ananassa*) quality and stability, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 46, p.3758-3767, 1998.
- GARG, S. & JANA, A. K. Characterization and evaluation of acylated starch with different acyl groups and degrees of substitution. *Carbohydrate Polymers*, v.83, p.1623-1630, 2011.

GASPAR, M.; BENKO, Z.; DOGOSSY, G.; RECZEY, K.; CZIGANY, T. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. *Polymer Degradation and Stability*, v.90, p.563-569, 2005.

GEORGE, J.; RAMANA, K. V.; BAWA, A. S.; SIDDARAMAIAH. Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.48, p.50-57, 2011.

GHAVAMI & MARINHO. Propriedades físicas e mecânicas do colmo inteiro do bambu da espécie *Guadua angustifolia*. *Revista Brasileira de engenharia Agrícola e Ambiental*. v.9, p. 107-114, 2005.

GILLGREN, T. & STADING, M. Mechanical and barrier properties of avenin, kafirin and zein films. *Food Biophysics*, v.3, p.287-294, 2008.

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

GOETZ, L. et al. A novel nanocomposite film prepared from crosslinked cellulosic whiskers. *Carbohydrate Polymers*, v. 75, n. 1, p. 85-89, Jan 2009. ISSN 0144-8617. Disponível em: <Go to ISI>://WOS:000260148600013 >.

GOMES, C. F. S & MAIA, A. C. C. Ordenação de alternativas de biomassa utilizando o apoio multicritério à decisão. *Production*, v.23, p.488-499, 2013.

GOMIDE, J. L. Estudo sobre a Constituição Química do *Bambusa vulgaris*, visando a Produção de Polpa celulósica. *O Papel*, São Paulo. v.47, p.64-68, 1986.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Estudo das potencialidades do *Bambusa vulgaris* para produção de papéis tipo kraft. *O Papel*. São Paulo, v.28, p.38-42, 1982.

GONG, G.; PYO, J.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Tensile behavior, morphology and viscoelastic analysis of cellulose nanofiber reinforced polyvinyl acetate. *Composites Part A*, v.42, p.1275-1282, 2011.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. *Ciência e Tecnologia de Alimentos SBCTA*, v.30, p.3-15, 1996

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: Technology and properties of edible and /or biodegradable material of agricultural origin. In: *Food packaging and preservation*. Mathouthi, M. ed. Blackie Academic & Professional, Glasgow, p. 159-181, 1994.

GONTARD, N. Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten. Montpellier, 1991. Tese (Doutorado) – Biochimie, Biologie Cellulaire et Moleculaire – Science des Aliments, Université Montpellier II, França.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Int. J. Food Sci. Technol.*, v.29, p.39–50, 1994. doi: 10.1111/j.1365-2621.1994.tb02045.x.

GOPAKUMAR, G.; LEE, J. A.; KONTOPULOU, M.; PARENT, J. S. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, v.43, p.5483-5491, 2002.

GRASSIAN, V. H.; O'SHAUGHNESSY, P. T.; ADAMCAKOVA-DODD, A.; PETTIBONE, J. N.; THOME, P. S. Inhalation Exposure Study of Titanium Dioxide Nanoparticles with a Primary Particle Size of 2 to 5 nm. *Environmental Health Perspectives*, v.115, p.397-402, 2007.

GRAZULEVICIENE, V., AUGULIS, L., GRAZULEVICIUS, J. V., KAPITANOVAS, P., VEDEGYTE, J. Biodegradable Starch, PVA, and Peat Composites for Agricultural Use. *Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials*, v.80, p.1904-1907, 2007

GRIFFIN, G. J. L. Synthetic resin sheet material. [S.l.:s.n], 1977. (US Patent n. 4.021.388).

GRITSCH, C. S.; MURPHY, R. J. Ultrastructure of fiber and parenchyma cell walls during early stages of culm development in *Dendrocalamus asper*. *Annals of Botany*, v.95, p.619-629, 2005. p.626.

GUIMARÃES JUNIOR, M.; BOTARO, V. R.; NOVACK, K. M.; FLAUZINO NETO, W. P.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v.15, p.6751-6768, 2015, doi:10.1166/jnn.2015.10854

GUIMARÃES JUNIOR, M., NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R. Bamboo pulp treated with NaOH and Bezophenone tetracarboxylic dianhydride as reinforcement of new polymeric materials. *Revista Latino Americana de Metalurgia y Materiales*, v.34, p.196-208, 2014.

GUIMARÃES JUNIOR, M., NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R. Caracterização anatômica da fibra de bambu (*Bambusa vulgaris*) visando sua utilização em compósitos poliméricos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, v.11, p.442-456, 2010.

GUIMARÃES JUNIOR, M. Caracterização de fibra e polpas de *Bambusa Vulgaris Schrad* refinadas e sem refino com modificação química visando sua utilização como agente de reforço em matrizes poliméricas. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. UFOP/REDEMAT – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG. 2011.

GÜNISTER, E.; PESTRELI, D.; ÜNLÜ, C. H.; ATICI, O.; GÜNGÖR, N. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. *Carbohydrate Polymers*, v.67, p.358-365, 2007.

GUOHUA, Z., YA, L., CUILIAN, F., MIN, Z., CAIQIONG, Z., ZONGDAO, C. Water resistance, mechanical properties of methylated-corn starch / poly (vinyl alcohol) blend film. *Polymer Degradation and Stability*, v.91, p.703–711, 2006.

HABIBI, Y., LUCIA, L. A., & ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, selfassembly, and applications. *Chemical Reviews*, v.110, p.3479–3500, 2010.

HAGE, E. & PESSAN, L. A Aperfeiçoamento em tecnologia de polímeros, Módulo 7; blendas poliméricas. São Carlos, 2001, p.142. Apostila. Universidade Federal de São Carlos.

- HAGENMAIER, R. D. & SHAW, P. E. Moisture permeability of edible films made with fatty acid and (hydroxypropyl) methylcellulose. *Journal and Agricultural and Food Chemistry*, v.38, p.1799-1803, 1990.
- HALLEY, P.; RUTGERS, R.; COOMBS, S.; KETTELS, J.; GRALTON, J.; CHRISTIE, G.; JENKINS, M.; BEH, H.; GRIFFIN, K.; JAYASEKARA, R.; LONERGAN, G. Developing biodegradable much films from starch-based polymers. *Starch/Starke*, v.53, p.362-367, 2001.
- HAN, X. Z.; CHEN, S. S.; HU, X. G. Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. *Desalination*, v.240, p.21–26, 2009.
- HARTLER, N.; LINDAHL, E.; MOBERG, C.; STOCKMAN, L. Peróxide bleaching of kraft pulps. *Tappi*, v.43, p.606-813, 1960.
- HELBERT, W., CAVAILLÉ, J. Y., & DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: Processing and mechanical behavior. *Polymer Composites*, v.17, p.604–611, 2004.
- HELIODORO, V. F. M. Estudo das propriedades físico-químicas de filmes de amido e blendas de amido/látex: Propriedades térmicas e de transporte de vapor de água. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- HECK, R. T.; VAZ, B. S.; FERREIRA, M. C.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Propriedades Viscoamilográficas dos géis de amidos de arroz, pinhão e milho com diferentes teores de goma xantana. In: III Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão, 2011, Uruguaiana. Propriedades Viscoamilográficas dos géis de amidos de arroz, pinhão e milho com diferentes teores de goma xantana, 2011.
- HENRIKSSON, M. Na environmentally friendly method for enzyme assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, v.43, p.3434-3441, 2007.
- HENRIQUE, C. M; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.28, p.231-240, 2008.
- HIGUCHI, H. 1957. Biochemical studies of lignin formation, III. *Physiologia Plantarum* 10:633-648.
- HUANG, S. J. Polymer waste management – biodegradation, incineration and recycling. *Journal and Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*, v.A32, p.593-597, 1995.
- IBRAHIM, H. L. Lignins: occurrence, formation, structure and reations. New York: John Wiley, 1971. 297p.
- IFUKU, S.; NOGI, M.; YOSHIOKA, M.; MORIMOTO, M.; YANO, H. Fibrillation of dried chitin into 10–20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic condition. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, p. 134–139, 2010.

IMAM, S. H., CINELLI, P., GORDON, S. H., & CHIELLINI, E. Characterization of biodegradable composite films prepared from blends of poly (vinyl alcohol), cornstarch, and lignocellulosic fiber. *Journal of Polymers and the Environment*, v.13, p.47–55, 2005.

INBAR – International Network for bamboo and Rattan. Bamboo: a new approach to carbono credits; Disponível em <<http://www.inbar.int/2012/11/bamboo-a-new-approach-to-carbon-credits-2>> acessado em 23 de julho, 2014.

INNOCENTINI-MEI, L. H. & MARIANI, P. D. S. C. Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis – PADs. Disponível em <http://www.feq.unicamp.br/images/stories/documentos/dtp_edps.pdf>; acessado em 21 de novembro, 2014.

INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR CEREAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Rapid pasting method using the Newport rapid visco analyser. Vienna, 1995. 10p. (Standard N° 162).

International Trade Fair for Plastics and Rubber Worldwide – European Bioplastics, 16-23 October. Dusseldorf, Germany, 2013. Disponível em <http://http://www.k-online.de/cipp/md_k/lib/all/lob/return_download,ticket,g_u_e_s_t/bid,806/no_mime_type,0/~FA_06_Biokunststoffe_Lang_en.pdf>; acessado em 15 de novembro, 2014.

IOELOVICH, M. Cellulose as nanostructured polymer: short review. *Bioresource*, v.3, p.1403-1418, 2008.

IOELOVICH, M.; LEYKIN, A. Structural investigations of various cotton fibers and cotton celluloses. *Bioresource*, v.3, p.170-177, 2008.

ISHIAKU, U. S.; PANG, K. W.; LEE, W. S.; ISHAK, Z. A.; Mechanical properties and enzymic degradation of thermoplastic and granular sago starch filled poly (caprolactone). *European Polymer Journal*, v.38, p.393-401, 2002.

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. *Biomacromolecular*, v.9, p.1022–1026, 2008.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A: Material Science and Processing*, v.89, p.461–466, 2007.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A.N.; YANO, H.; NOGI, M. Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. *Applied Physics A: Material Science and Processing*, v.81, p.1109–1112, 2005.

JACOB, R. F. Estudo das Propriedades das Blendas de Amido Termoplástico e Látex Natural. 2006. Tese (Doutor em Ciências – Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-26042007-090356/pt-br.php>>. Acesso em 05 dez. 2014.

JAILLAIS, B.; OTTENHOF, M. A.; FARHAT, I. A.; RUTLEDGE, D. N. Outer-product analysis (OPA) using PLS regression to study the retrogradation of starch, *Vibrational Spectroscopy*, v.40, p.10-19, 2006.

JAYAKODY, J, A. L. P. The effect of acid hydrolysis on granular morphology and physicochemical properties of native cereal starch granules. Thesis. Department of Biochemistry. Memorial University of Newfoundland. 141p. 2001.

JAYASEKARA, R., HARDING, I., BOWATER, I., CHRISTIE, G. B. Y., & LONERGAN, G. T. Preparation, surface modification and characterization of solution cast starch PVA blended films. *Polymer Testing*, v.23, p.17–27, 2004.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; LONERGAN, G. Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation. *Journal of Polymer and the Environment*, v.13, p.231-251, 2005.

JONJANKIAT, S.; WITTAYA, T.; SRIDACH, W. Improvement of Poly (Vinyl Alcohol) adhesives with cellulose microfiber from sugarcane bagasse. *Iranian Polymer Journal*, v.20, p.305-317, 2011.

JONOOBI, M., HARUN, J., SHAKERI, A., MISRA, M., & OKSMAN, K. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. *Bioresource*, v.4, p.626–639, 2009.

JONOOBI, M.; HARUN, J.; MATHEW, A. P.; HUSSEIN, M. Z. B.; OKSMAN, K. Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics. *Cellulose*, v.17, p.299–307, 2010.

JURAS, I. A. G. M. Plásticos Biodegradáveis. Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados. Julho/2013. 11p. Disponível em <http://www2.camara.leg.br/documentos-e-pesquisa/publicacoes/estnottec/areas-da-conle/tema14/2013_9515.pdf>. Acesso em 02 set. 2015.

JUSTIZ-SMITH, N. G.; VIRGO, G. J. Potencial of Jamaican banana, coconut coir and bagasse fibers as composite materials. *Materials Characterization*, v.59, p.1273-1278, 2008.

KABOORANI, A; RIEDL, B.; BLANCHET, P.; FELIN, M.; HOSSEINAEI, O.; WANG, S. Nanocrystalline cellulose (NCC): a renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive. *European Polymer Journal*, v.48, p.1829-1837, 2012.

KAMPEERAPAPPUN, P.; AHT-ONG, D.; PENTRAKOON, D.; SRIKULKIT, K. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*, v.67, p.155–63. 2007. doi: 10.1016/j.carbpol.2006.05.012.

KANDLIKAR, M.; RAMACHANDRAN, G.; MAYNARD, A.; MURDOCK, B.; TOSCANO W. A. Health risk assessment for nanoparticles: A case for using expert judgment. *Journal of Nanoparticle Research*, v.9, p.137-56, 2007.

KAPUSNIAK, J. & SIEMION, P. Thermal reactions of starch with long-chain unsaturated fatty acids. Part 2. Linoleic acid. *Journal of Food Engineering*, v.78, p.323-332, 2007.

KARAM, L. B. Propriedades funcionais de multi-misturas de amidos de milho, mandioca e cará e sua relação com as características físicas e moleculares. 2003. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. PR, 2003.

KARIMI, S.; TAHIR, P.; KARIMI, A.; DUFRESNE, A.; ABDULKHANI, A. Kenaf bast cellulosic fibers hierarchy: A comprehensive approach from micro to nano. *Carbohydrate polymers*, v.101, p.878-885, 2014.

KAUR, L.; SINGH, J.; MCCARTHY, O. J.; SINGH, H. Physico-chemical, rheological and structural properties of fractionated potato starches. *Journal of Food Engineering*, v.82, p.383-394, 2007.

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

KELLY, C. M.; DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R.; BORZELLECA, J. F. Subchronic toxicity study in rats and genotoxicity tests with polyvinyl alcohol. *Food and Chemical Toxicology*, v.41, p719-727, 2003.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. Edible films and coatings: a review. *Food Technology*, v.40, p. 47-59, 1986.

KHAN, M. A., Bhattacharia, S. K., Kader, M. A., & Bahari, K. Preparation and characterization of ultra violet (UV) radiation cured bio-degradable films of sago starch/PVA blend. *Carbohydrate Polymers*, v. 63, p.500–506, 2006.

KHAN, T. A.; PEH, K. K.; CHANG, H. S. Mechanical, bioadhesive strength and biological evaluations of chitosan films for wound dressing. *Journal Pharmacy Pharmaceutical Sciences*, v.3, p.303-311, 2000.

KIJCHAVENGKUL, T. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch film. Part I: Field study. *Chemosphere*, v.71, p.942-953, 2008.

KIM, B., PEPPAS, N. A. Synthesis and characterization of pH-sensitive glycopolymers for oral drug delivery systems *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*, v.13, p.1271–1281, 2002.

KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of Irradiated Starches by Using FT- Raman and FTIR Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.50, p.3912-3918, 2002.

KLASS, C. P. New nanoparticles latexes offers natural advantage. *Paper 360°*, v.2 p.30-31, 2007.

KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. *Química da Madeira*, 3.ed., Curitiba: UFPR, 2005. 86p.

KOKINI, J. L.; LAI, L.; CHEDID, L. L. Effects of starch structure on starch rheological properties. *Food Technology*, v.46, p.124-139, 1992.

- KONDO, T.; SAWATARI, C.; MANLEY, R. S. J.; GRAY, D. G. Characterization of hydrogen bonding in cellulose-synthetic polymer blend systems with regioselectivity substituted methylcellulose. *Macromolecules*, v.27, p.210-215, 1994.
- KRAFT, F. Bleaching of wood pulps. In: McDONALD, R. G. & FRANKLIN, J. N. ed. *Pulp and paper manufacture*. 2nd. Ed. New York, McGraw-Hill, 1970, p.628-725.
- KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.; Edible coatings and films to improve food quality. V. 1, Lancaster: CRC Press, 1994. 379p.
- LABOULFIE, F.; HEMATI, M.; LAMURE, A.; DIGUET S. Effect of the plasticizer on permeability, mechanical resistance and thermal behavior of composite coating films. *Powder Technology*, v.238, p.14-19, 2013.
- LACHENAL, D.; NGUYEN-THI, N. B. Which sequence to choose? In: *Tappi Pulping Conference, 1993, Atlanta. Proceedings...* Atlanta: Tappi, 1993. p.799-804.
- LACHENAL, D. Pulp Bleaching: Principles and Practice. In: Dence, C. W. & Reeve D. W. eds. *Atlanta. Tappi Atlanta – Geórgia Press, 1996.*
- LAI, L.S. & KOKINI, J. L. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (A review). *Biotechnology Progress*, v.7, p.251-266, 1991.
- LAI, S. M.; DON, T. M.; HUANG, Y. C. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/Poly (hydroxy butyrate) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, p.2371-2379, 2006.
- LAVIK, E. B., KLASSEN, H., WARFVINGE, K., LANGER, R., YOUNG, M. J. Fabrication of Degradable Polymer Scaffold to Direct the Integration and Differentiation of Retinal Progenitors. *Biomaterials*, v.26, p.3187-3196, 2005.
- LAWTON, J. W. Effect of starch type on the properties of starch containing film. *Carbohydrate Polymers*, v.29, p.203-208, 1996.
- LEE, S. S. & KIM, J. J. Surface modification of clay and its effect on the intercalation behavior of the polymer/clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v.42, p.2367-2372, 2004.
- LEE, S. H.; TERAMOTO, Y.; ENDO, T. Cellulose nanofiber-reinforced polycaprolactone/polypropylene hybrid nanocomposite. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, v. 42, p.151-156, 2011.
- LEE, S. H.; TERAMOTO, Y.; ENDO, T. Enzymatic saccharification of woody biomass micro/nanofibrillated by continuous extrusion process I -effect of additives with cellulose affinity. *Bioresource Technology*, v.100, p.275-279, 2009.
- LEMES, A. P. Nanocompósitos de Poli (3-Hidroxibutirato-co-3-Hidroxivalerato) e nanotubos de carbon. 2010. Teses (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-SP, Campinas, SP. 2010

LENZ e SILVA, G. F. B. Nanotecnologia: avaliação e análise dos possíveis impactos a saúde ocupacional e segurança do trabalhador no manuseio, síntese e incorporação de nanomateriais em compósitos refratários de matriz cerâmica. 2008. Monografia (Especialização em Engenharia de Segurança no Trabalho) – Escola de Engenharia da UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte. MG, 2008.

LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; CEREDA, M. P.; CÂMARA, F. L. A. Extração e caracterização de amido de jacatupé (*Pachyrhizus ahipa*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.23, p. 362-365, 2003.

LEPENIOTIS, S.; FEUER, B. I. Synthesis of starch acetate: statistical designed experiments to optimize the reaction conditions. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.36, p.229-243, 1997

LI, MENG, WANG, LI-JUN, LIA, DONG, CHENG, YAN-LING, ADHIKARI, BENU. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp. *Carbohydrate polymers*, v.102, p.1346-143, 2014.

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*, v.76, p.94–99, 2009.

LI, S. & VERT, M. Biodegradation of aliphatic polyesters. In: *Degradable Polymers: principles and Applications*. Chapman and Hall, p.43-76, 1995.

LI, X. B., SHAPE, T. F., PETER, G. F., HSE, C. Y., & EBERHARDT, T. L. Chemical changes with maturation of the bamboo species *Phyllostachys pubescens*. *Journal of Tropical Forest Science*, v.19, p.6-12, 2007.

LI, X. Physical, Chemical, and Mechanical Properties of bamboo and its utilization potential for fiberboard manufacturing. 2004. These (Master of Science in Renewable Natural Resources)-Faculty of Agriculture and Mechanical College, Louisiana State University. Louisiana, 2004.

LIESE, W. The anatomy of bamboo culms. Technical Report, International Network for Bamboo and Rattan. Beijing, Eindhoven, New Delhi, 2002, 208p.

LIMPAN, N.; PRODPRAN, T.; BENJAKUL, S.; PRASARPRAN, S. Influences of degree of hydrolysis and molecular weight of poly (vinyl alcohol) (PVA) on properties of fish myofibrillar protein/PVA blend films. *Food Hydrocolloid*. v.29, p.226-233, 2012.

LIU, C. H. & TUNG, C. H. The preparation of glycerol pseudo-thermoplastic starch (GTPS) via gelatinization and plasticization. *Polymer-plastics Technology and Engineering*, v.48, p.509-515, 2009.

LIU, T. B.; BURGER, C.; CHU, B. Nanofabrication in polymer matrices. *Progress in Polymer Science*, v.28, p.5-26, 2003.

LIU, W.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; ASKEL, P.; MISRA, M. Effects of alkali treatment on the structure, morphology and thermal properties of native grass fibers as

reinforcement for polymer matrix composites. *Journal of Materials Science*, v.39, p. 1051-1054, 2004.

LIU, X. X.; YU, L.; LIU, H. S.; CHEN, L.; LI, L. In situ thermal decomposition of starch with constant moisture in a sealed system. *Polymer Degradation and Stability*, v.93, p.260–262, 2008.

LIU, Y. & DONOVAN, J. A. Miscibility and crystallization of semicrystalline nylon 6 and amorphous nylon 6IcoT blends. *Polymer*, v.36, p.4797–4803, 1995.

LIU, Z. Edible films and coatings from starches. In: HAN, J. H. (Ed). *Innovations in food packaging*, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, p.318-336, 2005.

LIU, Z. Q., FENG, Y., YI, X. S. Thermoplastic starch/PVAI compounds: Preparation, processing and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v.74, p.2667–2673, 1999.

LOPEZ-RUBIO, A.; FLANAGAN, B. M.; GILBERT, E. P.; GIDLEY, M. J. A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: a combined XRD and NMR study. *Biopolymers*, v.89, p. 761-768, 2008.

LOUREIRO, P. E. G.; ANTUNES, J. M. C.; FERREIRA, L. M. G. A.; EVTUGUIN, D. V.; CARVALHO, M. G. V. S. Comparação das cinética de branqueamento no estágio final de peróxido de hidrogênio das sequências de branqueamento dEopDP e OQ(PO)DP. *O Papel*, v.70, n.5, p.56-68, 2009.

LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications, *Polymer*, v.49, p.1285-1296, 2008.

LU, X. & WINDLE, A. H. Crystallization of random copolymers of poly (ethylene terephthalate) and poly (ethylene naphthalene-2,6-dicarboxalate). *Polymer*, v.36, p.451-459, 1995.

LUO, X.; LI, J.; LIN, X. Effect of gelatinization and additives on morphology and thermal behavior of corn starch/PVA blend films. *Carbohydrate Polymers*. v.90, p.1595-1600, 2012.

LUZ, S. M.; DEL RIO, J.; ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO Jr, A. P. Cellulose and Cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: effect of acetylation on mechanical and thermal properties. *Composites Part A – Applied Science and Manufacturing*, v.39, p.1362-1369, 2008.

MA, L.; ZHANG, Y.; CAO, J.; YAO, J. Preparation of unmodified cellulose nanocrystals from *Phyllostachys heterocycle* and their biocompatibility evaluation. *Bioresource*, v.9, p.210-217, 2014.

MA, X. & YU, J. The effects on plasticizers containing amide groups on the properties of thermoplastic starch. *Starch/Starke*, v.56, p.545-551, 2004.

MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J. F. Study on the properties of natural-fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers*, v.62, p.19-24, 2005.

- MAIA, L. H; PORTE, A.; SOUZA, V. F. Filmes comestíveis: aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e oxigênio. Boletim do CEPPA, Curitiba, v.18, n.1, p.105-128, 2000.
- MALGARIM, M. Ensacamento de goiabas visando o manejo ecológico de moscas-das-frutas. Revista Brasileira de Agroecologia, v.2, 2007.
- MALI, S. & GROSSMAN, M. V. E. Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.24, p.7055-7061, 2003.
- MALI, S. Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará. 2002. Tese (Doutorado em Ciência em Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002.
- MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. Food Hydrocolloids, v.19, p.157-164, 2005.
- MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. Journal of Food Engineering, Essex, v. 75, p.453-460, 2006.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. Carbohydrate Polymers, v.56, p.129-135, 2004.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. Sêmia: Ciências Agrárias, v.31, p.137-156, 2010.
- MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect, Carbohydrate Polymers, v.60, p.283-289, 2005.
- MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly (vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v.20, p.462-473, 2013.
- MANDELKERN, L. Crystallization of polymers – kinetics and mechanisms, v.2, Cambridge: Cambridge University Press, 2ª edição, 2004.
- MANGALAM, A. P.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S. Cellulose/DNA Hybrid Nanomaterials. Biomacromolecules, v.10, p.497-504, 2009.
- MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia, 3ª ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2000.
- MANSUR, A. A. P. Mecanismo físico-químico de aderência na interface argamassa modificada com polímeros/cerâmica de revestimento. 2007 Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Ciência e Eng. de Materiais). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, MG. 2007

- MANSUR, H. E.; SADAHIRA, C. M.; SOUZA, A. N.; MANSUR, A. P. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl álcool) hydrogel with diferente hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science & Engineering C*, v.28, p.539-548, 2008.
- MAO, L. J., IMAM, S., GORDON, S., CINELLI, P., & CHIELLINI, E. Extruded cornstarch–glycerol–polyvinyl alcohol blends: Mechanical properties, morphology and biodegradability. *Journal of Polymers and the Environment*, v.8, p.205–211. 2000.
- MARTIN, O. AVEROUS, L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer*, v.42, p.6209-6219, 2001.
- MARTIN, O.; SCHWACH, E.; AVEROUS, L. Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch. *Starch/Starke*, v.53, p.372-380, 2001.
- MARTINEZ, C. Y.; CUEVAS, F. Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz. Guia del estudio. Cali: CIAT. 1989. 75 p.
- MATHEW, A. P., CHAKRABORTY, A., OKSMAN, K., & SAIN, M. The structure and mechanical properties of cellulose nanocomposites prepared by twin screw extrusion. In: OKSMAN, K. & SAIN, M. (Eds.). *Cellulose nanocomposites: Processing, characterization, and properties* (v.938, p.114–131). Washington, US: American Chemical Society, 1996.
- MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, v.101, p.300–310, 2006.
- MATHEW, A. P.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Mechanical properties of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*, v.109, p.4065–4074, 2008.
- MATSUMURA, S., TOMIZAWA, N., TOKI, A., NISHIKAWA K., TOSHIMA, K. Novel Poly (vinyl alcohol) degrading enzyme and the degradation mechanism, *Macromolecules*, v.32, p.7753-7761, 1999.
- MATTOS, P. P. & SALIS, S. M. Características de *Pfaffia glomerata* (Sprengel) Pedersen cultivada no pantanal, sub-região do Paraguai, Corumbá, Mato Grosso do Sul. In: SIMPÓSIO SOBRE RECURSOS NATURAIS E SOCIOECONÔMICOS DO PANTANAL, 4. Anais...Corumbá: SIMPAN, 2004. P.1-7.
- MATZINOS, P., TSUKI, V., KONTOYIANNIS, A., PANAYIOTOU, C. Processing and characterization of starch/ polycaprolactone products. *Polymer Degradation and Stability*, v.77, p.17-24, 2002.
- MEHYAR, G. F & HAN, J. H. Physical and mechanical properties of high amylose rice and pea starch films as affected by relative humidity. *Journal of Food Science*, v.69, p.449-454, 2004
- MEIER, H. Chemical and morphological aspects of the fine structure of wood. *Pure and applied chemistry*, v.5, p.37-52, 1962.

MENDES, F. M. Produção e caracterização de bioplásticos a partir de amido de batata. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, SP. 2009.

MENDEZ, C. M & ÁREA, M. C. Cinética do estágio Ep no branqueamento FCF de polpas kraft. *O Papel*, v.70, n.6, p.48-56, 2009.

MESQUITA, J. P. Nanocristais de celulose para preparação de nanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais. 2012. Tese (Doutorado em ciências) – Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, MG. 2012.

MESTRES, C.; MATÊNCIO, F.; PONS, B.; YAJID, M.; FLIEDEL, G. A rapid method for the determination of amylose content by using differential scanning calorimetry. *Starch/Starke*, v.48, p.2-6, 1996.

MINELLI, M., BASCHETTI, M. G., DOGHIERI, F., ANKERFORS, M., LINDSTROM, T., SIRO, I. Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films. *Journal of Membrane Science*, v.358, p.67–75, 2010.

Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comercio Exterior – NanoBusiness Informação e Inovação. Estudo de viabilidade de uma planta de insumos manométricos para aperfeiçoamento de embalagens plásticas. Rio de Janeiro, 2012. 122p.

MIKKONEN, K. S., STEVANIC, J. S., JOLY, C., DOLE, P., PIRKKALAINEN, K., SERIMAA, R. Composite films from spruce galactoglucomannans with microfibrillated spruce wood cellulose. *Cellulose*, v.18, p.713–726, 2011.

MISSOUM, K.; MARTOLA, F.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials. *Industrial Crops and Products*, v.48, p.98-105, 2013

MIYAMOTO, Y.; KAYSSER, W. A.; RABIN, B. H.; KAWASAKI, A.; FORD, R. G. Functionally graded materials: design, processing and applications. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999.

MOHANT, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable bio-composite from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment*, v.10, p.19-26, 2002.

MOORTHY, S. N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review. *Starch-Stärke*, v.54, p.559–592, 2002, <http://dx.doi.org/10.1002/1521-379X> (200212) 54:12<559: AID-STAR2222559> 3.0.CO;2- F.

MONTERREY, E. S. & SOBRAL, P. J. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de biofilmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia do Nilo usando uma metodologia de superfície-resposta. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.19, p.294-301, 1999.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, v.40, p. 3941-3944.

MORAES, M. F. V. Produção e caracterização da blenda biodegradável poli(hidroxibutirato)[PHB] / co-poliéster alifático aromático [Ecoflex®] para aplicações em embalagens. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2004.

MORAIS TEIXEIRA, E.; CORREA, A. C.; MANZOLI, A.; LIMA LEITE, F.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO L. H. C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose*, v.17, p.595–606, 2010.

MORAIS, R. L. C.; BENACHOUR, M.; DUARTE-COELHO, A. C. Estudo da caracterização reológica do licor negro do processo soda/*Bambusa vulgaris schrad* e do efeito da adição de peróxido de hidrogênio. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EM CELULOSA Y PAPEL, 2000.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* Parte I – estudos dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Árvore*, v.29, p.461-470, 2005.

MORÁN, J.; ALVAREZ, V.; CYRAS, V.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, v.15, p.149–159, 2008.

MOREIRA, F. K. V. Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos – Ufscar, São Paulo, SP. 2010.

MOTA, R. D. P. Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis através de blenda polimérica de amido de lírio do brejo (*Hedychium coronarium*) e de amido de fruto de lobo (*Solanum Lycocarpum St. Hill*). 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, GO, 2006.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloids* 23, 1328–1333, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.09.002>.

MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, v. 72, p. 82-87, 2008.

MUSCAT, D.; ADHIKARI, B.; CHUDHARY, D. S. Comparative study of film forming behavior of low and high amylose starches using glycerol and xylitol plasticizers, *Journal of Food Engineering*, v.109, p.189-201, 2012.

MWAIKAMBO, L. Y. Review of the history, properties and application of plant fibers. *African Journal of Science and Technology*, v.7, p.120-133, 2006.

- MYA, M.; IWAMOTO, R.; MIMA, S. FT-IR study of intermolecular interactions in polymer blends. *Journal of Polymers Science: Polymer Physics Edition*, v.22, p.1149-1151, 1984.
- NABAR, Y. U.; DRAYBUCK, D.; NARAYAN, R. Physicomechanical and hydrophobic properties of starch foams extruded with different biodegradable polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v.102, p.58–68, 2006.
- NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like networks structure. *Applied Physics A*, v.80, p.155-159, 2005.
- NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A*, v.78, p.547-552, 2004.
- NAKAMURA, E. M., CORDI, L., ALMEIDA, G. S. G., DURAN, N. MEI, L. H. I. Study and development of LDPE/starch partially biodegradable compound. *Journal of Materials Processing Technology*, v.162-163, p.236-241, 2005.
- NARA, S. & KOMIYA, T. Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. *Starch/Stärke*, v.35, p.407-410, 1983.
- NARAYAN, R., BLOEMBERGEN, S., LATHIA, A. Method of preparing biodegradable modified-starch moldable products and films: USA Patent n° 5.869.647, 1999.
- NGUYEN, X. T., & TAN, Z. Surface treatment with texturized microcrystalline cellulose microfibrils for improved paper and paper board. Patent United States Patent 7,497,924, 2009.
- NISH, T. & WANG, T. T. Thermally induced phase separation behavior of compatible polymer mixtures. *Macromolecules*, v.8, p.227-235, 1975.
- NISHIDA, H. & TOKIDA, Y. Distribution of poly (hydroxybutyrate) and poly (ϵ -caprolactone) aerobic degrading microorganisms in different environments. *Journal of Environment and Polymer Degradation*, v.1, p.227-233, 1993.
- NISHIYAMA, Y. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I alpha from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of American Chemical Society*, v.125, p.14300-14306, 2003.
- NUNES, L. B.; SANTOS, W. J.; CRUZ, R. S. Rendimento de extração e caracterização química e funcional de féculas de mandioca da região do semi-árido Baiano. *Alimentos e Nutrição*, v.20, p.129-134, 2009.
- OH, S. Y.; YOO, D.; SHIN, Y.; KIM, H. C.; KIM, H. Y.; CHUNG, Y. S.; PARK, W. H.; YOUK, J. H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of x-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, v.340, p. 2376-2391, 2005.

- OKAHISA, Y., YOSHIDA, A., MIYAGUCHI, S., & YANO, H. Optically transparent wood a cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. *Composites Science and Technology*, v.69, p.1958–1961, 2009.
- OKAHISA, Y.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; NAKATANI, T; YANO, H. Effects os delignification in the production of plant-based cellulose nanofibers for optically transparent nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v.71, p1342-1347, 2011.
- OKIYAMA, A., MOTOKI, M., & YAMANKA, S. Bacterial cellulose IV. Application to processed foods. *Food Hydrocolloids*, v.6, p.503–511, 1993.
- OKSMAN, K., SKRIFVAR, J., SELIN, J-F. Natural fibers as reinforcement in polylactic acid(PLA) composites. *Composites Science and Technology*, v. 63, p.1317-24, 2003.
- OKSMAN, K.; MATHEW, A. P.; BONDESON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v.66, p.2776-2784, 2006.
- OLABARRIETA, I. Strategies to improve the aging, barrier and mechanical properties of chitosan, whey and wheat gluten protein films. These (Doctored) – Department of Fiber and Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. Disponível em: <<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:7916/FULLTEXT01.pdf>>, Acesso em 21 out. 2014
- OLIVEIRA D. C. Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis. 2011.
- OLIVEIRA, M. P. Síntese de novos estabilizantes poliméricos do tipo poli (álcool vinílico-co-neo decanoato de vinila) para utilização na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila (Vac) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9). 2010. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2010.
- OLIVEIRA, M. C. C.; CARVALHO, M. G.; FERREIRA, D. T.; BRAZ-FILHO, R. Flavonóides das flores de *Stiffitia chrysantha* Mikan. *Química Nova*, v.22, p.182-184, 1999.
- ORTEGA-TORO, R.; JIMENEZ, A.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Films de almidón termoplástico. Influência de la incorporacion de hidroxipropil-metil-celulosa y acido cítrico. *Biotechnology en Sector Agropecuario y agroindustrial*, v.12, p.134-141, 2014.
- ORTS, W. J., SHEY, J., IMAM, S. H., GLENN, G. M., GUTTMAN, M. E., & REVOL, J. F. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, v.13, p.301–306, 2005.
- OTEY, F. H. & WESTHOFF, R. P. Biodegradable film compositions prepared from starch and copolymers of ethylene and acrylic acid. *Int. Cl2CO8L3/20. US 4, 1333, 789, 9 jan. 1979.*

PAAKKO, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKANEN, A.; AHOLA, S.; OSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P. T.; IKKALA, O.; LINDSTROM, T. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, v.8, p.1934–1941, 2007.

PACIA - Plastics and chemicals industries association. Biodegradable plastics developments and environmental impacts. Environment Australia. Australia, 2002, 66p. Disponível em: <<http://www.europeanplasticfilms.eu/docs/AustralianReportonBiodegradablePlastics.pdf>>; acessado em 25 de novembro, 2014.

PAN, I. F. & CABALLERO, J. I. M. Biopolymers for edible films and coatings in food applications, In: PLACKETT, D. (ed.), *Biopolymers – New Materials for sustainable films and coatings*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, UK, Chapter 11, 2011.

PANDEY, K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, v.71, p.1969-1975, 1999.

PARK, H. J. & CHINNAN, M. S. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. *Journal of Food Engineering*, v.25, p.497-507, 1995.

PARK, S. & ZHAO, Y. Incorporation of a high concentration of mineral or vitamin into chitosan-based films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.52, p.1933-1939, 2004.

PARVIN, F.; RAHMAN, A.; ISLAN, J. M. M.; KHAN, M. A.; SAADAT, A. H. M. Preparation and characterization of starch/PVA blend for biodegradable packaging material. *Advanced Material Research*, v.123-125, p.351-354, 2010.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO A. R. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. *Polímeros*, v.16, p.174-181, 2006.

PAUL, D. R. & NEWMAN, S. *Polymers Blends*. New York: Academic Press Inc, v.1, 1978

PELICANO, M.; PACHEKOSKI, W.; AGNELLI, J. A. M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação de blenda polimérica PHBV/Ecoflex. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.19, p.212-217, 2009.

PENG, L.; ZHONGDONG, L. KENNEDY, J. F. The study of starch nano-unit chain in the gelatinization process. *Carbohydrate Polymers*, v.68, p.360-366, 2007.

PENG, X.; ZHONG, L.; REN, J.; SUN, R. Laccase and alkali treatments of cellulose fibre: surface lignin and its influences on fiber surface properties and interfacial behavior of sisal fiber/phenolic resin composites. *Composites: Part A*, v.41, p.1848–1856, 2010.

PEREIRA, M. A. R.; GARBINO, L. V. Desenvolvimento e produção do bambu gigante (*Dendrocalamus giganteus*) com vistas sua utilização na Engenharia Agrícola. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola. Goiânia. 2003.

PEREIRA, A. L. S.; NASCIMENTO, D. M. do; MORAIS, J. P. S.; SOUZA FILHO, M. de S. M. de; ROSA, M. de F. Valorização de resíduos agroindustriais: uso do pseudocaule de

bananeira como matéria-prima para obtenção de nanoestruturas de celulose. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA AGROINDÚSTRIA TROPICAL, 8., 2010, Fortaleza. Resumos. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2010. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/34438/1/RE10163.pdf>>; acessado em 15 de nov. 2014

PERESIN, M. S.; HABIBI, Y.; VESTERINEN, A.; ROJAS, O. J.; PAWLAK, J. J.; SEPPALA, J. V. Effect of moisture on electrospun nanofiber composites of poly(vinyl alcohol) and cellulose nanocrystals, *Biomacromolecules*, v.11, p.2471–2477, 2010.

PÉREZ, S. & BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch- Stärke*, v. 62, p.389–420, 2010.

PERISSOTTO, D. O.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A L., Estudos dos Extrativos da Polpa Kraft de *Eucalyptus* - Parte 1: Caracterização Química. *O Papel*, p.82-86, n.7, 2000.

PERONI, F. H. G.; ROCHA, T. S.; FRANCO, C. M. L. Some structural and physicochemical characteristics of tuber and root starches. *Food Science and Technology International*, v.12, p.505-513, 2006.

PETERSEN, K. NIELSEN, P. V.; OLSEN, M. B. Physical and mechanical properties of biobased materials: starch, polylactate and polyhydroxybutyrate. *Starch/Starke*, v.53, p.356-361, 2001.

PETERSSON, L., KVIEN, I., OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites Science and Technology*, v. 67, p.2535–2544, 2007.

PETERSSON, L., MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Dispersion and properties of cellulose nanowhiskers and layered silicates in cellulose acetate butyrate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.112, p.2001-2009, 2009.

PHONG, N. T.; GABR, M. H.; OKUBO, K.; CHUONG, B.; FUJI, T. Enhancement of mechanical properties of carbon fabric/epoxy composites using micro/nano-sized bamboo fibrils. *Material and Design*, v.47, p.624-632, 2013.

PINTO, R. J. B. Compósitos de polímeros naturais e nanopartículas metálicas. Tese (doutorado em química) – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2012.

Plastics Europe Market. Research Group (PEMRG)/Consulting Marketing and Industrieberatung GmbH, 2013. Disponível em <<http://www.basf.com>>; acessado em 23 de out. 2014.

PODSIADLO, P., CHO, S. Y., SHIM, B., LEE, J., CUDDIHY, M.; KOTOV, N. A. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules*, v.6, p.2914–2918, 2005.

POLESI, L. F. Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e

Tecnologia dos Alimentos. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz – ESALQ/USP. Piracicaba, SP, 2009.

PONTES, B. R. B. Preparação e caracterização de termoplásticos a partir de amido de arroz. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, SP. 2012.

PRASAD, P.; GURU, G. S.; SHIVAKUMAR, H. R.; RAI, K. S. Miscibility, thermal, and mechanical studies of hydroxypropyl methylcellulose/pullulan blends. *Journal Applied and Polymer Science*, v.110, p.444–452, 2008.

QAISER, S.; SALEEMI, A. R.; UMAR, M. Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: Batch and column study. *Journal of Hazardous Materials*, v.166, p.998-1005, 2009.

QING, YAN.; SABOB, RONALD.; ZHUB, J.Y., AGARWAL, UMESH.; CAIB, ZHIYONG.; WUA, YIQIANG. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches, *Carbohydrate Polymers*, v. 97, p.226– 234, 2013.

RAJ, B.; RAJ, A. E.; KUMAR, K. R. Moisture sorption characteristics starch/low density polyethylene films. *Journal of Applied Polymer Science*, v.84, p.1193-1202, 2002.

RAMARAJ, B. Crosslinked poly (vinyl alcohol) and starch composite films.II. Physico mechanical, thermal properties and swelling studies. *Journal of Applied Polymer Science*, v.103, p.909–916, 2007.

RAMARAJ, B. Modified poly (vinyl alcohol) and coconut shell powder composite films: Physico-mechanical, thermal properties, and swelling studies. *Polym-Plast. Technology and Engineering*, v.45, p.1227–1231, 2006.

RAPSON, W. H.; ANDERSON, C. B.; MAGUED, A. Brightness of naturally aged laboratory-bleached pulps. *Tappi Journal*, v.72, p.147-151, 1989.

RAWLINS, J. S.; FERGUSON, R. C.; STOCKETT, A. S.; DUTTA, S; DELATTE, D. E. Synthesis of alkud/acrylic hybrid latexes for papers coating applications, *Tappi Journal*, June 2009, p.18-23, 2007

REDDY, C. S. K.; GHAI, R.; KALIA, V. C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource Technology*. v.87, p.137-186, 2007.

REDDY, N., & YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*, v.118, p.702-711, 2010.

REN, J. L.; SUN, R. C. G.; PENG, F. Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, v.93, p.786-793, 2008.

RIGO, L. N. Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, RS, 2006.

RINDLAV, A.; HULLEMAN, S. H. D.; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, v.34, p.25–30, 1997.

RINDLAV-WESTLING, A.; STADING, M.; GATENHOLM, P. Crystallinity and morphology in films of starch amylose and amylopectin blends. *Biomacromolecules*, v.3, p.84–91, 2002. <http://dx.doi.org/10.1021/bm010114i>.

RIPPEL, M. M. & GALEMBECK, F. Nanostructures and adhesion in natural rubber: new era for a classic. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.20, p.1024-1030, 2009.

ROCHA, M. Ensacamento de frutos de goiaba (*Psidium guajava* L.) visando à melhoria da qualidade da produção. 2005. Trabalho de conclusão de curso – Departamento de Agronomia. Universidade Estadual de Londrina, Londrina. PR. 2005.

RODRIGUES, N. L. G.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal Cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose*. v.13, p. 261-270, 2006. DOI 10.1007/s10570-005-9039-7.

RODRIGUEZ, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. Combined effect of plasticized and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*, v.39, p.840-846, 2006.

RODWELL, D. E.; KELLY, C. M.; DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R.; BORZELLECA, J. F. Effects of polyvinyl alcohol administered in the diet to rats on fertility, early embryonic development, growth and development. *Food and Chemical Toxicology*, v.41, p.729-737, 2003.

ROGULSKA, M.; KULTYS, A.; PODKOSCIELNY, W. Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane derivative diols I. Synthesis and characterization of nonsegmented polyurethanes from HDI and MDI. *European Polymer Journal*, v.42, p.1786-1797, 2006.

ROPER, H. & KOCH, H. The role of starch in biodegradable thermoplastic materials. *Starch*, v.42, p.123-130, 1990.

ROSA, D. S. & FILHO R. P. Biodegradação: um ensaio com polímeros. Editora Universitária São Francisco e Moara Editora: Itatiba, 2003. 112p.

ROSA, S. M. L.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, K. S.; GREGORSKI, D. F.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLEN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fiber: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, v.81, p.83-92, 2010.

ROUILLY, A.; RIGAL, L.; GILBERT, R. G. Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber. *Polymer*, v.45, p.813-820, 2004.

ROZ, A. L. Preparação e caracterização de amidos termoplásticos. 2004. Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, SP. 2004

RUSSO, M.A.L., O'SULLIVAN, C., ROUSEFELL, B., HALLEY, P.J., TRUSS, R., CLARKE, W.P. The anaerobic degradability of thermoplastic starch: Polyvinyl alcohol blends: Potential biodegradable food packaging materials. *Bioresource Technology*. 100, p. 1705-1710, 2009.

RUTIAGA, M. O.; GALAN, L. J.; MORALES, L. H.; GORDON, S. H.; IMAM, S. H.; ORTS, W. J.; GLENN, G. M.; NINO, A. Mechanical property and biodegradability of cast films prepared from blends of oppositely charged biopolymers, v.13, p.185-191, 2005.

SAITO, T. & ISOGAI, A. Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 289, p.219-225, 2006.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant starch: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v.5, p.1-16, 2006.

SAHEBIAN, S.; ZEBARJAD, S. M.; KHAKI, J. V.; SAJJADI, S. A. The effect of nano-sized calcium carbonate on thermodynamic parameters of HDPE. *Journal of Materials Processing Technology*, v.209. p.1310-1317, 2009.

SAKANAKA, L. S. Confecção Filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA). Tese de doutorado (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2007.

SAMAL, S.S.; JEYARAMAN, P.; VISHWAKARMA, V. Sonochemical Coating of Ag-TiO₂ Nanoparticles on Textile Fabrics for Stain Repellency and Self-Cleaning- The Indian Scenario: A Review, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, v. 9, p.519-525, 2010.

SAMIR, M. A. S. A., ALLOIN, F., GORECKI, W., SANCHEZ, J., & DUFRESNE, A. Nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, v.108, p.10845–10852, 2004.

SANCHEZ, C.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M.; NICOLE, L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chemical Society Reviews*, v.40, p.696-753, 2011.

SANCHEZ, E. M. S.; CABRAL, L. C.; FELISBERTI, M. I., Envelhecimento térmico do poli(tereftalato de butileno): alterações no grau de cristalinidade. In: *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, pp. 14, Águas de São Pedro, SP, 2000.

SANCHEZ-GARCIA, M. D.; GIMENEZ, E.; LAGARON, J. M. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers* v.71, p.235–244, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.041>.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, M. L.; CANAVESI, E. Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis. Campinas. CETEA/ITAL. 2001. 215p.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. 1. ed. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SAVADEKAR, N. R. & MHASKE, S. T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. *Carbohydrate Polymers*, v.89, p.146–151, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.063>.

SAXENA, A. & RAGAUSKAS, A. J. Water vapor transmission properties of biodegradable films based on cellulosic whiskers and xylan. *Carbohydrate Polymers*, v.78, p.657-360, 2009.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. SCAN-C15:62: Viscosity of Cellulose in Cupricethylenediamine Solution (CED). Stockholm, Sweden, 1962. 4p.

SCHLIN, P. Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. DOI: 10.1007/978-0-387-85731-2, Springer Science Business Media, LLC, 2009, 330p.

SCHLLEMER, M. A. Preparação e caracterização de biofilmes a base de manipueira para imobilização de caulinita intercalada com uréia. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia em processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Pato Branco, PR. 2010.

SCHWARTZBERG, H. G. Modeling of gas vapor transport through hydrophilic films, in: Food packaging and preservation: Theory and Practice, Mathlouthi, M., (Ed.). Elsevier Applied Science, London, p.115–135, 1986

SCOTT, G. Green Polymer. *Polymer Degradation and Stability*, v.68, p.1-7, 2000

SEGAL, L.; CREELY, L.; MARTIN, A. E.; Conrad, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, v.29, p.786–794, 1959.

SENA, A. M. Géis de acetato de celulose reticulados: síntese, caracterização e estudos de adsorção de íons Cu^{+2} . 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, SP. 2011.

SHI, J., SHI, S. Q., BARNES, H. M., PITTMAN, C. U., Jr. A chemical process for preparing cellulose fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *Bioresource*, v.6, p.879–890, 2011.

SHI, Q. F.; CHEN, C.; G. A. O. L.; JIAO, L.; XU, H. Y.; GUO, W. H. Physical and degradation properties of binary or ternary blends composed of poly (lactic acid), thermoplastic starch and GMA grafted POE. *Polymer Degradation and Stability*, v.96, p.175–182, 2011.

SHI, R., BI, J., ZHANG, Z., ZHU, A., CHEN, D., ZHOU, X. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate Polymers*, v.74, p.763–770, 2008.

SHILIN, C.; HUAIYU, Z.; SHIYU, F.; LIHUI, C. Regulation of Superoxide Anion Radical During the Oxygen Delignification Process. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.15, p.132-137, 2007.

SHIMAO, M. Biodegradation of plastics. *Current Opinion Biotechnology*, v.12, p.242-247, 2001.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. *Semina Ciências Agrárias, Londrina*, v. 28, n. 1, p. 79 – 88, 2007.

SHIROSAKI, Y.; OKAYAMA, T.; TSURU, K.; OSAKA, A. Synthesis and cytocompatibility of porous chitosan–silicate hybrids for tissue engineering scaffold application. *Chemical Engineering Journal*, v.137, p.122-128, 2008.

SHOGREN, R. L. Preparation, thermal properties and extrusion of high-amylose starch acetates. *Carbohydrate Polymers*, v.29, p.57-62, 1996.

SIDDARAMAIAH, S., RAJ, B., & SOMASHEKAR, R. Structure–property relation in polyvinyl alcohol/starch composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.91, p.630–635, 2004.

SIEGRIST, M.; COUSIN, M.E.; KASTENHOLZ, H.; WIEKD, A. Public acceptance of nanotechnology foods and food packaging: The influence of affect and trust, *Appetite*, v.49, p. 459–466, 2007.

SILVA W. A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C. W. P.; FERRUA, F. Q. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de biofilmes de diferentes fontes de amido. *Ciência e Agrotecnologia*, v.31, p.154-163, 2007.

SILVA, E. L. Caracterização dos efeitos cumulativos das etapas de branqueamento TCF sobre a composição química e estrutural de polpas kraft. 2000. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2000

SILVA, F. I. & CABELLO, C. Caracterização das estruturas moleculares de amido de mandioca utilizando metodologia de permeação em gel. *Energia Agrícola*, v.21, p.50-68, 2006.

SILVA, G. O. TAKIZAWA, F. F; PEDROSO, R.A; FRANCO, C. M. L; LEONEL, M. SARMENTO, S. B. S; DEMIATE, I. M.– Características Físico-químicas de amidos Modificados de Grau Alimentício Comercializados no Brasil – *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.26, p.188-197, 2006.

SILVA, P. L. Desenvolvimento de blendas de amido de inhame modificado com quitosana e PVA. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE. 2010

SILVERIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites, *Industrial Crops and Products*, v.44, p.427– 436, 2013.

SILVERSTEIN, R. M. & BASSLER, G. C. identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5. Ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan S. A. 110, 146-151, 1994.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Sixth. New York: John Wiley & Sons, 1998.

SIN, L. T., RAHMAN, W. A., RAHMAT, A. R., & SAMAD, A. A. Computational modeling and experimental infrared spectroscopy of hydrogen bonding interactions in polyvinyl alcohol–starch blends. *Polymer*, v.51, p.1206–1211, 2010a

SIN, L. T., RAHMAN, W. A., RAHMAT, A. R., SUN, Z., & SAMAD, A. A. Rheology and thermal transition state of polyvinyl alcohol-cassava starch blends. *Carbohydrate Polymers*, v.81, p.737–739, 2010b.

SIN, L. T., RAHMAN, W. A. W. A., RAHMAT, A. R., KHAN, M. I. Detection of synergistic interactions of polyvinyl alcohol–cassava starch blends through DSC. *Carbohydrate Polymers*, v.79, p.224–226, 2010.

SIN, L. T.; RAHMAN, W. A. W. A.; RAHMAR, A. R.; MOKHTAR, M. Determination of thermal stability and activation energy of polyvinyl alcohol-cassava starch blends. *Carbohydrate polymers*, v.83, p.303-305, 2011.

SIN, L. T.; RAHMAN, W. A. W. A.; RAHMAT, A. R.; MORAD, N. A.; SALLEH, M. S. S. A study of specific heat capacity functions of polyvinyl alcohol-cassava starch blends. *International Journal of Thermophysics*, v.31, p.525-534, 2010c.

SINGH, B.; SHARMA, D. K.; GUPTA, A. A study of towards release dynamics of thiram fungicide from starch-alginate beads to control environmental and health hazards. *Journal of Hazardous Materials*, v.161, p.208-216, 2009.

SINGH, J.; KAUR, L.; McCARTHY, O. J. Factors influencing the physic-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – A review. *Food Hydrocolloids*, v.21, p.1-22, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.02.006>.

SINGH, J. & SINGH, N. Studies on the morphological, thermal and rheological properties of starch separated from some Indian potato cultivars. *Food Chemistry*, v.75, p.67-77, 2001.

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

SIQUEIRA, G., FRASCHINI, C., BRAS, J., DUFRESNE, A., PRUD’HOMME, R., LABORIE, M. P. Impact of the nature and shape of cellulosic nanoparticles on the isothermal crystallization kinetics of poly (caprolactone). *European Polymer Journal*, v.47, p.2216–2227, 2011.

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

SIRO, I., & PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*, v.17, p.459–494, 2010.

SJÖSTRÖM, E. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. 2.ed. London: Academic, 1993. 293p.

SMOOK, G. A. *Handbook for pulp and paper technologists*. Atlanta. TAPPI. 419p. 1989.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos a base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.35, p.1251-1259, 2000.

SOUZA, L. C. F. S.; SOUZA, J. S.; BORGES, M. G. B.; MACHADO, A. V.; SILVA, M. J. S.; FERREIRA, R. T. F. V.; SALGADO, A. B. Tecnologia de embalagens e conservação de alimentos quanto aos aspectos físico, químico e microbiológico. *Agropecuária Científica no Semiárido*, v.8, p.19-27, 2012.

SOUZA, R. C. R & ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, p. 24-30, 2000.

SOUZA, S. M. A. *Elaboração e caracterização de filmes comestíveis biodegradáveis a base de proteínas miofibrilares de origem bovina*. 2001. Tese (doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP. 2001.

SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer Science*. John Wiley & Sons, Inc., Fourth Edition, 880p. 2006.

SPERLING, L. H. *Polymeric Multicomponent Materials – An introduction*. 1.Ed., John Willey & Sons: New York, 2001.

SQUIO, C. R. & ARAGÃO, G. M. F. Estratégias de cultivo para produção dos plásticos biodegradáveis poli(3-hidroxitirato) e poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) por bactérias. *Química Nova*, v.27, p.615-622, 2004.

SREEDHAR, B., CHATTOPADHYAY, D. K., SRI HARI KARUNAKAR, M., & SASTRY, A. R. K. Thermal and surface characterization of plasticized starch polyvinyl alcohol blends crosslinked with epichlorohydrin. *Journal of Applied Polymer Science*, v.101, p.25–34, 2006.

SREEKALA, M. S.; GODA, K.; DEVI, P. V. Sorption characteristics of water, oil and diesel in cellulose nanofiber reinforced corn starch resin/ramie fabric composites. *Composites Interfaces*, v.15, p.281–299, 2008.

SREEKUMAR, P. A.; MAMDOUH, A. A.; DE, S. K. Studies on compatibility of biodegradable starch/polyvinyl alcohol blends. *Polymer Engineering and Science*. v.52, p.2167-2172, 2012.

SRINIVASA, P. C.; RAMESH, M. N.; KUMAR, K. R.; THARANATHAN, R. N. Properties and sorption studies of chitosan-polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers*, v.53, p.431-438, 2003.

SRITHEP, Y.; LI-SHENG, T.; SABO, R.; CLEMONS, C. Nanofibrillated cellulose (NFC) reinforced polyvinyl alcohol (PVOH) nanocomposites: properties, solubility of carbon dioxide and foaming. *Cellulose*, v.19, p.1209-1223, 2012.

STADING, M. Environment-friendly packaging solutions for enhanced storage and quality of Southern Africa's fruit and nut exports, In: BELTON, P. S. & TAYLOR, J. R. N. (ed), AFRIPRO, Workshop on the Proteins of Sorghum and Millets: Enhancing Nutrition and Functional Properties for Africa. Pretória, South Africa, April 2-4, 2003.

STELTE, W. & SANADI, A. R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.48, p.11211–11219, 2009.

STUCHELL, Y. M. & KROCHTA, J. M. Enzymatic treatments and thermal effects on edible soy protein films. *Journal of Food Science*. v.59, p.1322-1337, 1994.

SU, J. F.; HUANG, Z.; ZHAO, Y. H.; YUAN, X. Y.; WANG, X. Y.; LI, M. Moisture sorption and water vapor permeability of soy protein isolate/poly (vinyl alcohol)/glycerol blend films. *Industrial Crops and Products*, v.31, p.266–276, 2010.

SUDHAMMANI, S. R.; PRASAD, M. S.; SANKAR, K. U. DSC and FTIR studies on gellan an Polyvinyl alcohol (PVA) blend films. *Food Hydrocolloid*, v.17, p.245-250, 2003

SUESS, H. U. *Pulp Bleaching Today*. [S.l.]: De Gruyter, 2010. 320 p.

SURYANEGARA L, NAKAGAITO AN, YANO H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Composites Science and Technology*, v.69, p.1187–1192, 2009.

SVAGAN, A. J.; AKESSON, A.; CARDENAS, M.; BULUT, S.; KNUDSEN, J. C.; RISBO, J.; PLACKETT, D. Transparent films based on PLA and montmorillonite with tunable oxygen barrier properties. *Biomacromolecules*, v.13, p.397-405, 2012.

SVAGAN, A. J.; HEDENQVIST, M. S.; BERGLUND, L. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Composites Science and Technology*, v.69, p.500–506, 2009.

SWINKELS, J. J. M. Composition and properties of commercial native starches. *Starch-starke*, v.37, p.1-5, 1985.

SYVERUD, K., CHINGA-CARRASCO, G., TOLEDO, J., & TOLEDO, P. G. A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, v.84, p.1033–1038, 2011.

TABUCHI, M. Nanobiotech versus synthetic nanotech. *Nature Biotechnology*, v.25, p. 389-390, 2007.

TALJA, R A.; HELEN. H.; ROSS, Y. H.; JOUPPILA K. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, v.67, p.288-295, 2007

- TAJLA, R. & POPPIUS-LEVLIN, K. Xylan from wood biorefinery – A novel approach. Flex Pak Renew Workshop, Lyon, France, may 10, 2011.
- TANADA-PALMU, P. S.; PROENÇA, P. S. P.; TRANI, P. E.; PASSOS, F. A.; GROSSO, C. R. F. Recobrimento de sementes de brócolos e salsa com coberturas e filmes biodegradáveis, *Bragantia*, v.4, p.291-297, 2005.
- TANG, X. & ALAVI, S. Structure and physical properties of starch/polyvinyl alcohol/laponite RD nanocomposites films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.60, p.1954-1962, 2012.
- TANG, X. ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate Polymers*, v.85, p.7-16, 2011.
- TANG, J.; CHEN, K.; XU, J.; LI, J.; ZHAO, C. Effects of dilute acid hydrolysis on composition and structure of cellulose in *Eulaliopsis binata*. *Bioresources*, v.6, p.1069-1078, 2011.
- TAPPI Useful Method. (1999). Technical Association of the Pulp and Paper Industry: *Sampling and preparing wood for analysis* (Test Method T 257 cm-97). Atlanta, USA.
- TAPPI Useful Method. (1999). Technical Association of the Pulp and Paper Industry: *Viscosity of pulp (capillary viscometer method)* (Test Method T 230 cm-97). Atlanta, USA.
- TAPPI Useful Method. (1999). Technical Association of the Pulp and Paper Industry: *Preparation of wood for chemical analysis* (Test Method T 264 cm-99). Atlanta, USA.
- TAPPI Useful Method. (1999). Technical Association of the Pulp and Paper Industry: *Holocellulose in wood* (Test Method T 9 m-54). Atlanta, USA.
- TAPPI Useful Method. (1999). Technical Association of the Pulp and Paper Industry: *Alpha, beta and Gama cellulose in pulp* (Test Method T 203 cm-99). Atlanta, USA.
- TAPPI Useful Method. (1999). Technical Association of the Pulp and Paper Industry: *Acid insoluble lignin in wood and pulp* (Test Method T 222 cm-88). Atlanta, USA.
- TAPPI Useful Method. (1999). Technical Association of the Pulp and Paper Industry: *Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525° C* (Test Method T 211 cm-93). Atlanta, USA.
- TAPPI Useful Method. (1999). Technical Association of the Pulp and Paper Industry: *Solvent extractives of wood and pulp* (Test Method T 204 cm-97). Atlanta, USA.
- TATE, J. S.; AKINOLA, A. T.; KABAKOV, D. Bio-based Nanocomposites: An Alternative to Traditional Composites. *Journal of Technology Studies*, v.1, p.25-32, 2010.
- TECHAWIPHARAT, J.; SUPHANTHARIKA, M.; BEMILLER, J. N. Effects of cellulose derivatives and carrageenans on the pasting, paste, and gel properties of rice starches. *Carbohydrate Polymers*, v.73, p.417-426, 2008.

TEIXEIRA, E. M. Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos. 2007. Tese (Doutorado em Ciência, Físico-Química) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2007.

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

TEIXEIRA, E. M.; PASQUIN, D.; CURVELO, A. A. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, v.28, p.422-431, 2009.

TERAMOTO, Y.; TANAKA, N.; LEE, S. H.; ENDO, T. Pretreatment of eucalyptus wood chips for enzymatic saccharification using combined sulfuric acid-free ethanol cooking and ball milling. *Biotechnology and Bioengineering*, v.99, p.75-85, 2008.

TERASHIMA M. & NAGAO S. Solubilization of [60] fullerene in water by aquatic humid substances. *Chemistry Letter*, v.36, 302-303, 2007.

TESTER F. R.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, v.39, p.151-161, 2004.

TETENS, V. O. Uber einige meteorologische. Begriffe. *Z-Geophysik*, v.6, p.297-309, 1930.

THIRÉ, R. M. S. M. RIBEIRO, T. A. A. ANDRADE, C. T. Effect of starch addition on compression-molded poly (3-hydroxybutyrate) / starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v.100, p.4338-4347, 2006.

TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian Curauá fibers. *Composites: Part A*, v.38, p.2227-2236, 2007.

TOMIHATA, K. & IKADA, Y. In vitro and in vivo degradation of films of chitin and its deacetylate derivatives. *Biomaterials*, v.18, p.567-575, 1997.

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORREA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; PEREIRA DA SILVA, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, v.89, p.80-88, 2012.

TOROSEAN, S.; FLYNN, B.; AXELSSON, J.; GUNN, J.; SAMKOE, K.S.; HASAN, T.; DOYLEY, M.M.; POGUE, B.W. Nanoparticle uptake in tumors is mediated by the interplay of vascular and collagen density with interstitial pressure. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, v.9, p.151-158, 2012.

TRAN, A. V. Thermal yellowing of hardwood kraft pulp bleached with chlorine dioxide based sequence. *Journal Pulp Paper Science*, Montreal, v.28, n.4, p.115, 2002

TRAN, D. T. & SALMON. R. Potential photocarcinogenic effects of nanoparticle sunscreens. *Australian Journal of dermatology*, v. 52, p.1-6, 2011. doi: 10.1111/j.1440-0960.2010.00677.x

TUDORACHI, N.; CASAVAL, C. N.; RUSU, M.; PRUTEANU, M. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polymer Testing*, v.19, p.785–799, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00049-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00049-5).

UNLU, C.; GUNISTER, E.; ATICI, O. Synthesis and characterization of NaMt biocomposites with corn cob xylan in aqueous media. *Carbohydrate Polymers*, v.76, p.585-592, 2009

UNRINE, J. M.; HUNYADI, S. E.; TSYUSKO, O. V.; RAO, W.; SHOULTS-WILSON, W.; BERTSCH, P. M. Evidence for bioavailability of Au nanoparticles from soil and biodistribution within earthworms (*Eisenia fétida*). *Environmental Science & Technology*, v.44, p.8308-8313, 2010.

UTRACKI, L. A. *Polymer and blends: thermodynamics and rheology*, 1. Ed., Hanser Publishers, New York, 1989.

VALLIN, R. M. Efeito compatibilizante do polietileno de alta densidade pós-consumo em blendas com poliamida-6. 2007. Tese (doutorado em Ciências) – Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP. 2007.

VAN SOEST, J. J. G. HULLEMAN, S. H. D. DE WIT, D. Vliegenthart, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, v.5, p.11-22, 1996.

VAN SOEST, J. J. G.; TOURNOIS, H.; DE WIT, D.; Vliegenthart, J. F. G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fouriertransform IR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, v.279, p.201-214, 1995.

VANDEPUTTE, G. E. & DELCOUR, J. A. From sucrose to starch granule to starch physical behavior: a focus on rice starch. *Carbohydrate Polymers*, v.58, p.245-266, 2004.

VANDERWERKEN, J. E. & WILCOX-LEE, D. Influence of plastics mulch and type and frequency of irrigation on growth and yield of bell pepper. *Hortscience*, v.23, p.985-988, 1988.

VERT, M.; SANTOS, I. D.; PONSART, S.; ALAUZET, N.; MORGAT, J. L.; GARREAU, H. Degradation polymers in a living environment: where do you end up. *Polymer International*, v.51, p.840-844, 2002.

VICENTINO, S. L.; FLORIANO, P. A.; DRAGUNKI, D. C. Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas. *Química Nova*, v.34, p.1309-1314, 2011.

VILLANOVA, J. C. O., AYRES, E., CARVALHO, S. M., PATRÍCIO, P. S., PEREIRA, F. V.; ORÉFICE, R. L. Pharmaceutical acrylic beads obtained by suspension polymerization containing cellulose nanowhiskers as excipient for drug delivery. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.42, p.406–415, 2011.

VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. H. *Fundamentos de Bioquímica*. Art med: Porto Alegre, 2000.

WAHAB, R.; MUSTAFA, M. T.; SALAM, M. A.; SUDIM, M.; SAMSI, H. W.; RASAT, M. S. M. Chemical Composition of four cultivated tropical bamboo in Genus *Gigantochloa*. *Journal of Agricultural Science*, v.5, 66-75, 2013.

WALKER, A. M., TAO, Y., TORKELESON, J. M. Polyethylene/starch blends with enhanced oxygen barrier and mechanical properties: effect of granule morphology damage by solid-state shear pulverization. *Polymer*, v.48, p.1066-1074, 2007.

WANG, B.; SAIN, M.; OKSMAN, K. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Applied Composite Materials*, v.14, p.89–103, 2007.

WANG, S.; SONG, C.; CHEN, G.; GUO, T.; LIU, J.; ZHANG, B. Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, v.87, p.69-76, 2005. doi: 10.1016/j.polyimdeggradstab.2004.07.008.

WOLFF, I. A., DAVIS, H. A., CLUSKEY, J. E., GUNDRUM, L. J., RIST, C. E. Preparation of films from amylose. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.43, p.915, 1951.

World Packaging Organization (WPO) / PIRA International Ltda. Market Statistics and Future Trends in Global Packaging, 2008. 44p. Disponível em <http://www.worldpackaging.org/i4a/doclibrary/index.cfm?category_id=4>; acessado em 11 de novembro, 2014.

WURZBURG, O. B. Cross-linking starches. In: WURZBURG, O. B. Modified starches: properties and uses. Florida: CRC Press, 1989, p. 41-53.

XIAO, B.; SUN, X. F.; SUN, R. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stem, rye straw, and rice straw. *Polymer Degradation and Stability*, v.74, p.307-319, 2001,

XIAOFEI, M.; PETER, R. C.; JIUGAO, Y.; MARK, S. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate Polymer*, v.75, p.1-8, 2009.

XU, J.; JIA, H. B.; PIAO, J. N.; YE, S. R.; HUANG, J. Crystallization behavior of poly(trimethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites with individual dispersed nanotubes and strong interfacial adhesion. *Polymer*, v.50, p.3285-3291, 2008.

XU, X.; LIU, F.; JIANG, L.; ZHU, J. Y.; HAAGENSON, D.; WISENBORN, D. P. Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: a comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v.5, p.2999–3009, 2013. <http://dx.doi.org/10.1021/am302624t>.

XU, Y. X.; DZENIS, Y.; HANNA, M. A. Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams. *Industrial Crops and Products*, v.2, p.361–368, 2005.

YANG, J. H.; YU, J. G.; MA, X. F. A novel plasticizer for the preparation of thermoplastic starch. *Chinese Chemical Letters*, v.17, p.133-136, 2006.

- YIN, Y., LI, J., LIU, Y.; LI, Z. Starch cross-linked with poly (vinyl alcohol) by boric acid. *Journal of Applied Polymer Science*, v.96, p.1394–1397, 2005.
- YOON, S. D.; CLOUGH, S. H.; PARK, H. R. Effect of additives with different functional groups on the physical properties of starch/PVA blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, v.100, p.3733-3740, 2006.
- YOON, S., CHOUGH, S., PARK, H. Preparation of resistant starch/poly (vinyl alcohol) blend films with added plasticizer and crosslinking agents. *Journal of Applied Polymer Science*, v.106, p.2485–2493, 2007.
- YOSHIZAWA, N., SATOH, T., YOKOTA, S., IDEI, T. Lignification and peroxidase activity in bamboo shoots (*Phyllostachys edulis*), v.45, p.169-174, 1991.
- YU, L., PETINAKIS, E., DEAN, K., LIU, H., YUAN, Q. Enhancing compatibilizer function by controlled distribution in hydrophobic polylactic acid/hydrophilic starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v.119, p.2189–2195, 2011.
- YUAN, Y.; ZHANG, L.; DAI, Y.; YU, J. Physico chemical properties of starch obtained from *Dioscorea nipponica* Makino comparasion with other tuber starches. *Journal of Food Engineering*, v.82, p.436-442, 2007.
- ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. *Química Nova*, v. 30, p.1469-1479, 2007.
- ZHAI, M., YOSHII, F.; KUME, T. Radiation modification of starch-based plastic sheets. *Carbohydrate Polymers*, v.52, p.311–317, 2003.
- ZHANG, L.; WANG, Y.; LIU, H.; YU, L.; LIU, X.; CHEN, L.; ZHANG, N. Developing Hydroxyl propyl methylcellulose/hydroxypropyl starch blends for use as capsule materials. *Carbohydrate Polymers*, v.98, p.73–79, 2013.
- ZHANG, L. L.; GOH, S. H.; LEE, S. Y.; HEE, G. R. Miscibility, melting and crystallization behavior of two bacterial polyester/poly (epichlorohydrin-co-ethylene oxide) blend system, *Polymer*, v.41, p.1429-1439, 2000.
- ZHANG, Y. & HAN, J. H. Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science*, v.71, p.109-118, 2006.
- ZHAO, X. & LIU, D. Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from Siam weed stem by acetic acid and formic acid delignification. *Industrial Crops and Products*, v.32, p.284-291, 2010.
- ZHOU, X. Y., CU, Y. F., JIA, D. M., XIE, D. Effect of a complex plasticizer on the structure and properties of the thermoplastic PVA/starch blends. *Polymer- Plastics Technology and Engineering*, v.48, p.489–495, 2009.
- ZHOU, Y. M.; FU, S. Y.; ZHENG, L. M.; ZHAN, H. Y. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced Poly (Vinyl Alcohol) nanocomposites films. *Express Polymer Letter*, v.6, p.794-804, 2012.

ZULLO, R & IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch; correlation among process, elongational properties and macromolecular. Carbohydrate Polymers, v.77, p.376-383, 2009.

PUBLICAÇÕES DO AUTOR NO PERÍODO

Revistas indexadas

- 1) BUFALINO, L.; **TONOLI, G. H. D.**; COSTA, T. G.; PROTÁSIO, T. P.; SENA NETO, A. R.; MARCONCINI, J. M.; **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; MENDES, L. M.;. Nanocellulose films from amazon forest wood wastes: structural and thermal properties. Key Engineering Materials, v.668, p.110-117, 2016, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.668.110.
- 2) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; **BOTARO, V. R.**; **NOVACK, K. M.**; FLAUZINO NETO, W. P.; MENDES, L. M.; **TONOLI, G. H. D.** Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v.15, p.6751-6768, 2015, doi:10.1166/jnn.2015.10854.
- 3) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; **BOTARO, V. R.**; **NOVACK, K. M.**; TEIXEIRA, F. G.; **TONOLI, G. H. D.** Starch/PVA based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. Industrial Crops and Products, v.70, p.72-83, 2015, doi:10.1016/j.indcrop.2015.03.014.
- 4) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; **BOTARO, V. R.**; **NOVACK, K. M.**; TEIXEIRA, F. G.; **TONOLI, G. H. D.** High moisture strength of cassava starch/PVA compatible blends for packaging and agricultural sector. Journal of Polymer Research, v.22, p.1-18, 2015, doi:10.1007/s10965-015-0834-z.
- 5) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; **NOVACK, K. M.** ; **BOTARO, V. R.** Bamboo pulp treated with NaOH and Benzophenone Tetracarboxylic Dianhydride as reinforcement of new polymeric materials. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, v.34, p.196-208, 2014.
- 6) PROTÁSIO, T.P.; BUFALINO, L.; **TONOLI, G. H. D.**; **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M. BioResources Raleigh N.C. Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: characterization and comparison with fossil fuels, v.8, p.1166-1185, 2013.
- 7) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; **BOTARO, V. R.**; **NOVACK, K. M.** Caracterização Química de Fibra e Polpas de Bambu Submetidas ao Processo Industrial de Polpação Kraft para Utilização em Novos Materiais. Revista SODEBRAS, v.8, p.44-47, 2013.
- 8) PROTASIO, T. P.; **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; MELO, I. C. N. A.; MENDES, R. F.; TRUGILHO, P. F. Thermal decomposition of torrefied and carbonized briquettes of residues from coffee grain processing. Ciência e Agrotecnologia, v.37, p.221-228, 2013.
- 9) PROTASIO, T. P.; BUFALLINO, L.; **GUIMARÃES JÚNIOR, M.**; **TONOLI, G. H. D.** ; TRUGILHO, P. F. Técnicas multivariadas aplicadas à avaliação de resíduos lignocelulósicos para a produção de bioenergia. Ciência Florestal, v.23, p.771-781, 2013.
- 10) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; **NOVACK, K. M.**; **BOTARO, V. R.**; PROTASIO, T. P.; COUTO, A. M. Caracterização Físico-química de Fibra e Polpas de Bambusa vulgaris Schrad Para Utilização em Compósitos Poliméricos. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, v.33, p.33-42, 2013.
- 11) **GUIMARÃES JUNIOR, M.** Estudo da modificação química de polpa kraft de bambu com dianidrido 3,3',4,4' Benzofenona Tetracarboxílico. Revista Iberoamericana de Polimeros, v.14, p.196-205, 2013.
- 12) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; **BOTARO, V. R.**; **NOVACK, K. M.** Dimensional stability of Bambusa vulgaris for the production of GLB and furniture. Journal of the Indian Academy of Wood Science, v.10, p.196-208, 2013.

- 13) **GUIMARÃES JUNIOR, M.; NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R.;** PROTASIO, T. P. Caracterização de polpas de bambu modificadas quimicamente visando melhorias em suas interações interfaciais para aplicações em compósitos. Revista Iberoamericana de Polimeros, v.13, p.89-102, 2012.

Capítulo de Livros

- 1) **GUIMARÃES JUNIOR, M.; MENDES, R. F.; TONOLI, G. H. D.;** GOMIDE, L.; MENDES, L. M.; SCOLFORO, J. R. Nanofibras obtidas da polpa celulósica de bambu: propriedades e aplicação em polímeros biodegradáveis. Livro sobre bambu: EMBRAPA.
- 2) MENDES, R. F. ; **GUIMARÃES JUNIOR, M.; RAABE, J.; SILVA, D. W.; TONOLI, G. H. D.;** MENDES, L. M.; Painéis aglomerados produzidos com bambu. Livro sobre bambu: EMBRAPA.

Entrevistas e mesa redonda

- 1) **GUIMARÃES JUNIOR, M.** Estudo avalia uso de fibra e polpa de bambu para substituir plástico. Blog Minas faz Ciência, FAPEMIG, 2012, 16/06/2012. <https://fapemig.wordpress.com/?s=bambu&submit=Pesquisa>.
- 2) **GUIMARÃES JUNIOR, M.** Bambu para toda obra. Revista o Papel, Abril/2015. p.23-34. <https://www.google.com.br/webhp?sourceid=chrome-instant&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#q=bambu%20para%20toda%20obra%20revista%20o%20papel>.

Congressos

- 1) FONSECA, A. S.; PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M.; RAABE, J.; **GUIMARÃES JÚNIOR, M.;** COSTA, T. G.; **TONOLI, G. H. D.** Morphology and thermal properties of surface modified cellulose aerogels. In: XIV Brazil MRS Meeting of SBPMat-2015, Annual Meeting of the Brazilian Materials Research Society, Rio de Janeiro-RJ, Brazil, 2015. Anais do XIV Brazil MRS Meeting of SBPMat-2015, 27/09 a 01/10/2015. CDROM.
- 2) MAIA, A. L. F.; OLIVEIRA, L. L. M. S.; **GUIMARÃES JÚNIOR, M.; NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R.;** BEZERRA, A. C. S. Compósitos cimentícios reforçados com fibras de bambu em temperaturas elevadas. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. Anais do 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 17 a 20 de maio de 2015, 2015. CDROM
- 3) BUFALINO, L.; MENDES, L. M.; COSTA, T. G.; **GUIMARÃES JÚNIOR, M.;** PROTASIO, T. P.; MARCONCINI, J. M.; **TONOLI, G. H. D.** High strength nanocellulose films from amazon forest wastes: structural and chemical properties. In: 15th International Conference on Non-Conventional Materials and Technology - 15NOCMAT2014 - 'Construction for Sustainable Development' - 23 a 25 de novembro, 2014, Pirassununga-SP. Anais do 15th International Conference on Non-Conventional Materials and Technology. São Paulo: Editora USP, 2014. CDROM.
- 4) FONSECA, A. S.; PANTHAPULAKKAL, S.; LAW, S.; MOHINI, S.; **GUIMARÃES JÚNIOR, M.;** MIRANDA, I. P. A.; **TONOLI, G. H. D.** Effect of Pretreatments on the Production of Cellulose Nanofibers from Amazon Liberian Fibers. In: 15th International Conference on Non-Conventional Materials and Technology - 15NOCMAT2014 - 'Construction for Sustainable Development' - 23 a 25 de novembro, 2014, Pirassununga-SP. Anais do 15th International Conference on Non-Conventional Materials and Technology. São Paulo: Editora USP, 2014. CDROM.
- 5) **GUIMARÃES JUNIOR, M.;** PRADO, D. B.; **TONOLI, G. H. D.;** SOARES, P. L. Influência da adição de polpa celulósica e bentonita nas propriedades de permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em filmes com matrizes de amido. In: XXVII Congresso de Iniciação Científica (CIUFLA), 2014, Lavras. Anais do XXVII Congresso de Iniciação Científica - CIUFLA. Lavras: Editora da UFLA, 2014. CDROM.
- 6) **GUIMARÃES JUNIOR, M.;** PRADO, D. B.; **TONOLI, G. H. D.;** SOARES, P. L. Influência da adição de bentonita e polpas celulósicas nas propriedades mecânicas de tração de filmes com matrizes de amido. In: XXVII Congresso de Iniciação Científica (CIUFLA), 2014, Lavras. Anais do XXVII Congresso de Iniciação Científica - CIUFLA. Lavras: Editora da UFLA, 2014. CDROM.

- 7) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; OLIVEIRA, I. R. C.; **TONOLI, G. H. D.** Análise morfológica de nanofibras celulósicas de bambu obtidas por processo de desfibrilação mecânica. In: XXVII Congresso de Iniciação Científica (CIUFLA), 2014, Lavras. Anais do XXVII Congresso de Iniciação Científica - CIUFLA. Lavras: Editora da UFLA, 2014. CDROM
- 8) MELERO-BARROS, A. M. C. ; FREITAS, R. R. M. ; CARMO, K. P. ; OLIVEIRA, C. T. ; RAIMUNDO, I. F. ; **SENNA, A. M. ; GUIMARÃES JÚNIOR, M. ; YAMAJI, F. M. ; BOTARO, V. R.** . Análise de Adsorção de Metais por Hidrogel de Acetato de Celulose e EDTAD, Compósito de PHB Reforçado com Nanofibras de Celulose e Fibras de Bagaço de Cana Utilizando MEV.. In: VIII Congresso de Microscopia dos Materiais - VIII MICROMAT - 16 a 20 de novembro, 2014, Campinas-2014. Anais do VIII Congresso de Microscopia dos Materiais - VIII MICROMAT. São Paulo: Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise (SBMM), 2014. CDROM.
- 9) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; NARCISO, C. R. P.; MENDES, R. F.; FONSECA, A. S.; MENDES, L. M.; **BOTARO, V. R.** Caracterização estrutural, funcional e viscosimétrica de polissacarídeos para utilização em matrizes de bionanocompósitos. In: XXVI CIUFLA - Congresso de Iniciação Científica da UFLA, 14 a 18 de Outubro, 2013, Lavras - MG. Anais do XXVI Congresso de Iniciação Científica da UFLA-MG. Lavras-MG: Editora a UFLA, 2013. CDROM.
- 10) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; **NOVACK, K. M.**; **BOTARO, V. R.** Modificação química de polpa kraft de bambu para utilização como agente de reforço em matrizes poliméricas apolares. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, ISSN 2176-0128, 2013, Florianópolis. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, CBPol 2013, 22 a 26 de setembro de 2013, 2013. CDROM.
- 11) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; NARCISO, C. R. P.; MENDES, R. F.; FONSECA, A. S.; MENDES, L. M. Mercerização e branqueamento de polpa kraft de bambu para obtenção de materiais nanoestruturados de celulose. In: XXVI CIUFLA - Congresso de Iniciação Científica da UFLA, 14 a 18 de Outubro, 2013, Lavras - MG. Anais do XXVI Congresso de Iniciação Científica da UFLA-MG. Lavras-MG: Editora a UFLA, 2013. CDROM.
- 12) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; **NOVACK, K. M.**; **BOTARO, V. R.** Caracterização de fibra e polpas de bambu tratadas quimicamente para produção de compósitos. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 09/09/2012 a 12/09/2012, 2012, Buzios - RJ. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (ISSN 2178-3659), 2012. CDROM.
- 13) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; **NOVACK, K. M.**; **BOTARO, V. R.** Efeito do tratamento químico na estabilidade térmica de polpas de bambu para produção de novos materiais. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 09/09/2012 a 12/09/2012, 2012, Buzios - RJ. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química ((ISSN 2178-3659), 2012_ CDROM.
- 14) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; PROTASIO, T. P.; **NOVACK, K. M.**; **BOTARO, V. R.** Polpas de Bambu: Estudo da Variação da Densidade Básica em Função da Granulometria e Processamento. In: XIII EBRAMEM - ISBN 978-85-61890-19-3, 2012, Vitória - ES. XIII Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira, 2012. CDROM.
- 15) PROTASIO, T. P; BUFALINO, L.; **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; CESAR, A. A. S.; TRUGILHO, P. F. Classificação de Combustíveis de Biomassa Vegetal para Produção de Energia. In: XIII EBRAMEM - ISBN 978-85-61890-19-3, 2012, Vitória - ES. XIII Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira, 2012. CDROM.
- 16) **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; PROTASIO, T. P.; **NOVACK, K. M.**; **BOTARO, V. R.** Polpas de Bambu: Estudo da Variação da Densidade Básica em Função da Granulometria e Processamento. In: XIII EBRAMEM - ISBN 978-85-61890-19-3, 2012, Vitória - ES. XIII Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira, 2012. CDROM.
- 17) PROTASIO, T. P; BUFALINO, L.; **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; **TONOLI, G. H. D.**; TRUGILHO, P. F. Modelagem do Poder Calorífico Superior em Função dos Componentes Elementares e Minerais. In: XIII EBRAMEM - ISBN 978-85-61890-19-3, 2012, Vitória - ES. XIII Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira, 2012. CDROM.

- 18) PROTASIO, T. P.; **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; MELO, I. C. N. A.; TRUGILHO, P. F. Avaliação térmica de briquetes torreficados e carbonizados de resíduos dos grãos de café. In: XXV Congresso de Iniciação Científica da UFLA, 2012, Lavras - MG. Anais do XXV Congresso de Iniciação Científica da UFLA. Lavras-MG: Editora da UFLA-MG, 2012. CDROM.
- 19) PROTASIO, T. P.; BUFALINO, L.; **GUIMARÃES JUNIOR, M.**; TRUGILHO, P. F.; MARIN, L. M. Evaluation of lignocellulosic residues as bioenergy source. In: 2012 IUFRO (International Union of Forest Research Organizations) CONFERENCE, 2012, Lisboa (Portugal). IUFRO CONFERENCE - 8/13 July /12 - Estoril Congress Centre, Lisboa, Portugal, 2012. p. 250-250.