

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELAINE CRISTINA LENGOWSKI

**FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES COM NANOCELULOSE**



CURITIBA

2016

ELAINE CRISTINA LENGOWSKI

## **FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES COM NANOCELULOSE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Engenharia Florestal. Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Graciela Inês Bolzon de Muñiz  
Coorientadores: Prof Dr. Alan Sulato de Andrade  
Prof Dr. Leonardo Simon  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana Nisgoski

**CURITIBA**

**2016**

Ficha catalográfica elaborada pela  
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Lengowski, Elaine Cristina

Formação e caracterização de filmes com nanocelulose / Elaine Cristina

Lengowski. – Curitiba, 2016.

224 f. : il.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Graciela Inês Bolzon de Muñiz

Coorientadores: Prof Dr. Alan Sulato de Andrade, Prof Dr. Leonardo Simon,  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana Nisgoski

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências  
Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa:  
Curitiba, 29/09/2016.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Fibras de celulose. 2. Biopolímeros. 3. Materiais nanoestruturados. 4.  
Teses. I. Bolzon de Muñiz, Graciela Inês. II. Andrade, Alan Sulato de. III. Simon,  
Leonardo. IV. Nisgoski, Silvana. V. Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Ciências Agrárias. VI. Título.

CDD – 676

CDU – 634.0.86



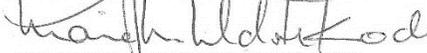
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA FLORESTAL  
Código CAPES: 40001016015P0

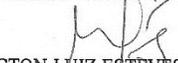
### TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **ELAINE CRISTINA LENGOWSKI**, intitulada: "**FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES COM NANOCELULOSE**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação.

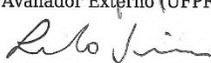
Curitiba, 29 de Setembro de 2016.

  
GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
MARINA MIEKO NISHIDATE KUMODE  
Avaliador Externo (PUC/PR)

  
WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES  
Avaliador Externo (EMBRAPA)

  
IVAN VENSON  
Avaliador Externo (UFPR)

  
LEONARDO COELHO SIMON  
Avaliador Externo (UW)



## AGRADECIMENTOS

A Deus e meus guias pela vida e oportunidade de evolução.

A minha família que sempre me apoiou e manteve um ambiente propício para minha criação e formação humana e social.

A minha orientadora Prof. Dra. Graciela Inês Bolzon de Muñiz pela confiança, orientação, apoio, ensinamentos e amizade ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade por toda ajuda, conhecimento passado e apoio no desenvolvimento do projeto.

Ao Prof. Dr. Leonardo Simon, pelo acolhimento, conhecimentos passados e incentivo no desenvolvimento do projeto do doutorado sanduíche.

A Prof. Dra Silvana Nisgoski pelo apoio.

A Prof. Rosilani Trianoski por todo apoio, ajuda e amizade durante o desenvolvimento do projeto.

A todos os Mestres que contribuíram para minha formação e ao programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal.

Ao laboratório de testes físicos do Sinpacel - Sindicato das Indústrias de Papel e Celulose do Paraná, ao Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica (ISI) Senai, ao Centro de Microscopia Eletrônica e ao laboratório de óptica e Instrumentação de Raios-x e Instrumentação da Universidade Federal do Paraná.

Aos servidores do Departamento de Tecnologia e Engenharia Florestal e aqueles que direta ou indiretamente participaram da execução deste trabalho.

Aos pesquisadores, amigos e colegas do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal da Universidade Federal do Paraná, do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Waterloo e da Embrapa Florestas que me apoiaram e contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram e me ajudaram em todos os momentos, tornando essa etapa mais leve.

A Universidade Federal do Paraná.

A Universidade de Waterloo.

À CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

## RESUMO

As nanoceluloses têm sido estudadas como biopolímeros de alta tecnologia para aplicação em diversos materiais, especialmente para o desenvolvimento de filmes. O objetivo desse trabalho foi avaliar a aplicação de celulose microfibrilada (CMF) de *Eucalyptus sp.* para a aplicação em recobrimento e barreira de filmes celulósicos, assim como o desenvolvimento de um biofilme onde a CMF possa atuar como reforço em uma matriz de amido (mandioca e mandioca hidroxipropilado). Foram utilizadas CMF's de duas fontes: CMF laboratorial produzida no moinho desfibrilador Masuko utilizando polpa branqueada e não branqueada; e a CMF industrial com diferentes graus de fibrilamento. As CMF's foram caracterizadas morfológicamente e termicamente. As folhas celulósicas com as deposições superficiais e os biofilmes foram caracterizados morfológica, física, mecânica e termicamente. Os resultados mostraram o desenvolvimento de materiais promissores para o setor de embalagens, com ganhos nas propriedades mecânicas, físicas e térmicas, porém a principal limitação do uso do amido e da CMF foi quanto a sua alta afinidade por umidade, o que limita a aplicação em ambientes com tempo elevado de exposição a umidade. A aplicação do filme de CMF reduziu significativamente a absorção de água, porém os resultados indicam que este ainda não é um material totalmente impermeável para determinadas aplicações. Uma aplicação potencial poderia ser quanto ao seu uso em embalagens de alimentos vendidos em padarias e *fast foods*, onde o tempo de contato com a umidade e óleos é mais curto. Já o biofilme de amido de mandioca apresentou características potenciais para o desenvolvimento de um bioplástico com boas propriedades físicas e mecânicas.

Palavras-chave: CMF. Embalagens. Nanotecnologia. Filme celulósico. Impermeabilidade.

## ABSTRACT

Nanocelluloses have been studied as a high-tech biopolymer to use in various materials, especially for the packaging industry. The aim of this study was to evaluate the application of microfibrillated cellulose (MCF) from *Eucalyptus sp.* for use in cellulosic sheet coatings and cellulosic film barriers as well as to develop a biofilm where MCF can act as a reinforcement in a starch matrix (hydroxypropylated cassava starch and cassava starch). MCFs were used from two sources: MCF produced in a laboratory with a Masuko defibrillator mill using bleached and unbleached pulp and industrial MCF with different degrees of fibrillation. The MCFs were characterized morphologically and thermally. The cellulosic sheets with the superficial deposits and biofilms were characterized by morphologic, physical, mechanical and thermal properties. The results show potential for a promising new material for the packaging sector with improvements in mechanical, physical and thermal properties. The major limitation on the use of starch and MCF was its high affinity for moisture, which limits its application in environments with exposure to moisture for long periods. The application of the MCF film significantly reduced the absorption of water, but the results indicated that the MCF film was not a completely waterproof material for certain applications. Since the cassava starch biofilm showed potential features for the development of a bioplastic with good physical and mechanical properties, one potential application could be in bakery and fast food packaging where the contact time with moisture and oils is shorter. The cassava starch biofilm showed potential features for the development of a bioplastic with good physical and mechanical properties.

Keywords: MCF. Packaging. Nanotechnology. Cellulosic film. Impermeability.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - VISCOSIDADE DA POLPA REFINADA E CMF PRODUZIDA EM LABORATORIO .....	88
TABELA 2 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS .....	91
TABELA 3 - POTENCIAL ZETA DA CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> BRANQUEADA E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> NÃO BRANQUEADA.....	92
TABELA 4 - PERDA DE MASSA NOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO ESPECIFICADOS PARA POLPA DE <i>Pinus sp.</i> E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> BRANQUEADA E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> NÃO BRANQUEADA .....	95
TABELA 5 - TEMPERATURAS DOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA POLPA DE <i>Pinus sp.</i> E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> BRANQUEADA E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> NÃO BRANQUEADA .....	95
TABELA 6 - VISCOSIDADE INTRÍNSECA DAS AMOSTRAS .....	100
TABELA 7- ÍNDICE DE CRISTALINIDADE.....	101
TABELA 8 - POTENCIAL ZETA .....	102
TABELA 9 - PERDA DE MASSA DAS CMF'S INDUSTRIAIS NOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO .....	105
TABELA 10 - TEMPERATURAS DOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DAS CMF'S INDUSTRIAIS .....	106
TABELA 11 - VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES E PAPEL SEM CMF E COM CMF E DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF NÃO BRANQUEADA E BRANQUEADA .....	133
TABELA 12 - CINÉTICA DE ÂNGULO DE CONTATO PARA ÁGUA .....	138
TABELA 13 - CINÉTICA DE ÂNGULO DE CONTATO PARA GLICEROL.....	141
TABELA 14 - PROPRIEDADE MECÂNICAS DOS PAPÉIS COM E SEM ADIÇÃO DE CMF NA COMPOSIÇÃO E DEPOSIÇÕES SUPERFICIAIS DE CMF NÃO BRANQUEADA E BRANQUEADA .....	145

TABELA 15 - PERDA DE MASSA DOS PAPÉIS COM E SEM ADIÇÃO DE CMF E DEPOSIÇÕES SUPERFICIAIS DE CFM NÃO BRANQUEADA E BRANQUEADA NOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO .....	152
TABELA 16 - TEMPERATURAS DOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS PAPÉIS COM E SEM ADIÇÃO DE CMF E DEPOSIÇÕES SUPERFICIAIS DE CFM NÃO BRANQUEADA E BRANQUEADA..	152
TABELA 17 - VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES COM AMIDO E CMF INDUSTRIAL.....	182
TABELA 18 - CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DA ÁGUA PARA AMIDO DE MANDIOCA .....	185
TABELA 19 - CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DA ÁGUA PARA AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO .....	185
TABELA 20 - CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DO GLICEROL PARA AMIDO DE MANDIOCA .....	189
TABELA 21 - CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DO GLICEROL PARA AMIDO DE MANDIOCA .....	189
TABELA 22 - VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES MECANICAS DOS FILMES COM AMIDO E CMF .....	191
TABELA 23 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DOS BIOFILMES DE AMIDO E CMF .....	197
TABELA 24 - TEMPERATURAS DOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS BIOFILMES DE AMIDO DE MANDIOCA E CMF INDUSTRIAL .....	199
TABELA 25 - PERDA DE MASSA NOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO ESPECIFICADOS DOS BIOFILMES DE AMIDO DE MANDIOCA E CMF INDUSTRIAL .....	199
TABELA 26 - TEMPERATURAS DOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS BIOFILMES DE AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO E CMF INDUSTRIAL .....	200

TABELA 27 - PERDA DE MASSA NOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO ESPECIFICADOS DOS BIOFILMES DE AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO E CMF INDUSTRIAL .....	200
--	-----

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA ESTRUTURAL DO TRABALHO .....	28
FIGURA 2 - VALOR BRUTO DA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS POR SEGMENTO.....	36
FIGURA 3 - ESTRUTURA HIERARQUICA DA CELULOSE EXTRAIDA DE PLANTAS.....	45
FIGURA 4 - LOCALIZAÇÃO DAS NANOCELULOSES NA ULTRAESTRUTURA DA MADEIRA .....	46
FIGURA 5 - ESTRUTURA QUÍMICA DA AMIOLOSE (A) E DA AMILOPECTINA (B). .....	51
FIGURA 6 - FLUXOGRAMA DA AMOSTRAGEM E ANÁLISES DO CAPÍTULO 277	
FIGURA 7 - MICROPROCESSADOR MASUKO SANGYO- SUPER MASSCOLLOIDER- A-PAINEL DE CONTROLE; B- DISCO ROTATORIO; C- DISCO ESTACIONARIO; D-AJUSTE DA DISTANCIA ENTRE OS DISCOS; E- ENTRADA DA AMOSTRA; F-SAÍDA DA AMOSTRA.....	80
FIGURA 8 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE MET. A-SUPORTE PARA PEGAR UMA GOTICUÇA NA SUSPENSÃO; B- PAPEL FILTRO; C-PORTA AMOSTRAS; D- TELA COM AMOSTRA; E- SUSPENSÕES DE CMF DILUÍDAS PARA ANÁLISE; F PINÇA. ....	81
FIGURA 9 - MET. A) CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> BRANQUEADA; B) CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> BRANQUEADA COM MEDIDAS; C) CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> NÃO BRANQUEADA; D) CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> NÃO BRANQUEADA COM MEDIDAS ...	85
FIGURA 10 - MET. CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> BRANQUEADA OS EFEITOS DA REFINAÇÃO. ....	87
FIGURA 11 - MEV. A) POLPA <i>Pinus sp.</i> REFINADA AUMENTO 100X; B) POLPA <i>Pinus sp.</i> REFINADA AUMENTO 10000X .....	88

FIGURA 12 - DIFRATOGRAMA DA POLPA DE <i>Pinus sp.</i> E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> BRANQUEADA E NÃO BRANQUEADA .....	90
FIGURA 13 - A) PERDA DE MASSA E B) DERIVADA DA PERDA DE MASSA DA POLPA DE <i>Pinus sp.</i> E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> BRANQUEADA E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE <i>Eucalyptus sp.</i> NÃO BRANQUEADA.....	93
FIGURA 14 - MET. A) N0; B) N300; C) N540; D) N780; E) N1600; F) N1600 .....	97
FIGURA 15 - MEV. A) N0 NO AUMENTO DE 1000X; B) N0 NO AUMENTO DE 20000X; C) N300 NO AUMENTO DE 20000X; D) N540 NO AUMENTO DE 20000X; E) N780 NO AUMENTO DE 20000X; F) N1600 NO AUMENTO DE 20000X .....	98
FIGURA 16 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS .....	101
FIGURA 17 - A) PERDA DE MASSA E B) DERIVADA DA PERDA DE MASSA.	104
FIGURA 18- FLUXOGRAMA DA AMOSTRAGEM, ANÁLISES DO CAPÍTULO 3 .....	121
FIGURA 19 - PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE CMF EM MATRIZ DE PAPEL. A- FILME CELULÓSICO; B – MODELO ADAPTÁVEL PARA DEPOSIÇÃO; C- DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF BRANQUEADA; D- FILME DE CMF EM FILME CELULÓSICO APÓS A PRÉ SECAGEM EM ESTUFA; E- SECADORA DE FOLHAS UTILIZADA; FILME DE CMF APÓS A SECAGEM SOB FILME CELULÓSICO.....	124
FIGURA 20 - A) ESQUEMA PARA RETIRADA DOS CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS MECANICOS; B) PÊNDULO DE ELMENDORF (RASGO); C) DINAMÔMETRO DIGITAL HORIZONTAL (TRAÇÃO); D) EQUIPAMENTO PARA ENSAIO ARREBENTAMENTO.....	127
FIGURA 21 - MEV. A) TESTEMUNHA SEM CMF AUMENTO 100X; B) TESTEMUNHA SEM CMF AUMENTO 10000X; C) TESTEMUNHA COM CMF AUMENTO 100X; D) C) TESTEMUNHA COM CMF AUMENTO 100X.....	129

- FIGURA 22 - MEV. A) TESTEMUNHA SEM CMF E FILME NÃO BRANQUEADO AUMENTO 10000X; B) TESTEMUNHA SEM CMF E FILME NÃO BRANQUEADO AUMENTO 50000X; C) TESTEMUNHA SEM CMF E FILME NÃO BRANQUEADO AUMENTO 100000X; D)..... 131
- FIGURA 23 - MEV. A) TESTEMUNHA SEM CMF E FILME 1MM BRANQUEADO AUMENTO 10000X; B) TESTEMUNHA SEM CMF FILME 1MM AUMENTO 50000X; C) TESTEMUNHA SEM CMF E FILME 1MM BRANQUEADO AUMENTO 100000X;..... 132
- FIGURA 24 - ABSORÇÃO DE ÁGUA COBB 60 A) PARA OS FILMES E PAPEL SEM E COM CMF NA COMPOSIÇÃO E COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF NÃO BRANQUEADA; B) PARA OS FILMES E PAPEL SEM CMF NA COMPOSIÇÃO E COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF BRANQUEADA..... 135
- FIGURA 25 - CINÉTICA DE ÂNGULO DE CONTATO PARA ÁGUA A) PARA OS FILMES E PAPEL SEM E COM CMF NA COMPOSIÇÃO E COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF NÃO BRANQUEADA; B) PARA OS FILMES E PAPEL SEM CMF NA COMPOSIÇÃO E COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF BRANQUEADA..... 139
- FIGURA 26 - CINÉTICA DE ÂNGULO DE CONTATO PARA GLICEROL A) PARA OS FILMES E PAPEL SEM E COM CMF NA COMPOSIÇÃO E COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF NÃO BRANQUEADA; B) PARA OS FILMES E PAPEL SEM CMF NA COMPOSIÇÃO E COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF BRANQUEADA..... 141
- FIGURA 27 - IMAGENS DO COMPORTAMENTOS DAS GOTÍCULAS DE ÁGUA E GLICEROL EM CONTATO COM O PAPEL COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL. A) GOTÍCULA DE GLICEROL DEPOSITADA DO LADO COM DEPOSIÇÃO; B) GOTÍCULA DE GLICEROL DEPOSITADA DO LADO COM DEPOSIÇÃO; C) GOTÍCULA DE GLICEROL DEPOSITADA DO LADO SEM DEPOSIÇÃO; D) GOTÍCULA DE GLICEROL DEPOSITADA DO LADO SEM DEPOSIÇÃO; E) GOTÍCULA DE ÁGUA LADO DEPOSITADA DO

	LADO COM DEPOSIÇÃO; F) GOTÍCULA DE ÁGUA LADO DEPOSITADA DO LADO COM DEPOSIÇÃO.....	142
FIGURA 28 -	GANHOS PERCENTUAIS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS FILMES NÃO BRANQUEADOS EM RELAÇÃO A TSN.....	147
FIGURA 29-	GANHOS PERCENTUAIS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DIFERENTES ESPESSURAS DE FILME BRANQUEADO EM RELAÇÃO A TSN.....	147
FIGURA 30-	GANHOS PERCENTUAIS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DIFERENTES CMF'S COMO FILME EM RELAÇÃO A TSN .....	148
FIGURA 31 -	TERMOGRAMA DOS FILMES CELULÓSICOS COM E SEM ADIÇÃO DE CMF NA COMPOSIÇÃO E DEPOSIÇÕES SUPERFICIAIS DE CFM NÃO BRANQUEADA E BRANQUEADA .....	151
FIGURA 32 -	TEMPERATURA DE INICIO DA DEGRADAÇÃO DOS FILMES CELULÓSICOS COM E SEM ADIÇÃO DE CMF NA COMPOSIÇÃO E DEPOSIÇÕES SUPERFICIAIS DE CFM NÃO BRANQUEADA E BRANQUEADA .....	153
FIGURA 33-	FLUXOGRAMA DA AMOSTRAGEM E ANÁLISES DO CAPÍTULO 4 .....	169
FIGURA 34 -	MEV DOS FILMES PRODUZIDOS COM AMIDO E CMF PELAS ROTAS: A- ROTA 1; B- ROTA 2; C- ROTA 3; D- ROTA 4.....	173
FIGURA 35 -	PRIMEIROS FILMES PRODUZIDOS COM 95% DE CMF E 5% DE AMIDO .....	174
FIGURA 36 -	MATERIAIS E SEQUÊNCIA METODOLÓGICA PARA PRODUÇÃO DE BIOFILMES .....	175
FIGURA 37-	MEV DOS BIOFILMES COM AMIDO DE MANDIOCA. A) TESTEMUNHA 1000X; B) TESTEMUNHA 10000X; C) N300 10000X; D) N540 10000X; E) N780 10000X; F) N1600 10000X. ....	180
FIGURA 38 -	MEV BIOFILMES COM AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO. A) TESTEMUNHA 1000X; B) TESTEMUNHA 10000X; C) N300 10000X; D) N540 10000X; E) N780 10000X; F) N1600 10000X.....	181

FIGURA 39 - VALORES MÉDIOS DA ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS FILMES COM AMIDO DE MANDIOCA COM CMF INDUSTRIAL (M) E AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO COM CMF INDUSTRIAL (H) ...	184
FIGURA 40 - CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DA ÁGUA PARA AMIDO DE MANDIOCA .....	187
FIGURA 41 - CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DA ÁGUA PARA AMIDO HIDROXIPROPILADO .....	187
FIGURA 42 - CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DO GLICEROL PARA AMIDO DE MANDIOCA .....	190
FIGURA 43 - CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DO GLICEROL PARA AMIDO DE MANDIOCA .....	190
FIGURA 44 - ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO EM RELAÇÃO A TESTEMUNHA .....	192
FIGURA 45 - ÍNDICE DE TRAÇÃO EM RELAÇÃO A TESTEMUNHA .....	193
FIGURA 46 - DIFRATOGRAMA DOS BIOFILMES DE AMIDO E CMF .....	196
FIGURA 47 - TERMOGRAMA DOS BIOFILMES PRODUZIDOS COM: (A) AMIDO DE MANDIOCA, E CMF INDUSTRIAL; (B) AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO E CMF INDUSTRIAL .....	198
FIGURA 48 - TEMPERATURA DE INICIO DE DEGRADAÇÃO PARA OS BIOFILMES .....	202

## LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A - IMAGENS OBTIDAS DURANTE A ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO.....	218
APÊNDICE B- CÁLCULO PARA PRODUÇÃO DOS BIOFILMES .....	224

## LISTA DE SIGLAS

ABRE- Associação Brasileira de Embalagem  
BIOFIX- Centro de Excelência em Pesquisas sobre Fixação Carbono na Biomassa  
CA- Contato aparente  
CED- Solução de cuproetilenodiamina  
CMF- Celulose microfibrilada  
CMF's- Celuloses microfibriladas  
CNC- celulose nanocristalina  
CNF- celulose nanofibrilada  
DP- Grau de polimerização  
DSC- Differential scanning calorimetry  
DTG- Derivada da curva termogravimétrica  
FDA- Food and Drug Administration  
FE- Fibrilação externa  
FGV - Fundação Getúlio Vargas  
FI – Fibrilação interna  
FTIR- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier  
H- Amido de mandioca hidroxipropilado  
IA- Índice de arrebatamento  
IBGE- Instituto Brasileiro de geografia e estatística  
IBRE - Instituto Brasileiro de Economia  
IC- Índice de cristalinidade  
IR- Índice de rasgo  
IT- Índice de tração  
M- Amido de mandioca  
MCF- Microfibrillated cellulose fiber  
MCTI- Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação  
MET- Microscopia eletrônica de transmissão  
MEV- Microscopia eletrônica de varredura  
N0- Polpa de *Eucalyptus sp.* sem processamento

N1600-Polpa de *Eucalyptus sp.* com energia gasta no processamento de 300 kW.h/t

N1600H - CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado

N1600M - CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca

N300 - Polpa de *Eucalyptus sp.* com energia gasta no processamento de 300 kW.h/t

N300H - CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado

N300M - CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca

N540 - Polpa de *Eucalyptus sp.* com energia gasta no processamento de 540 kW.h/t

N540H - CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado

N540M - CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca

N780 - Polpa de *Eucalyptus sp.* com energia gasta no processamento de 780 kW.h/t

N780H - CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado

N780M - CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca

°SR- Grau Shopper

P&D- Pesquisa e Desenvolvimento

PHB- poli-hidroxibutirato

PLA -poli ácido láctico

PVA – Álcool Polivinílico

RMN- Ressonância magnética nuclear

RPM- Rotações por minuto

SINPACEL -Sindicato das Indústrias de Papel e Celulose do Paraná

SN- sem nano

TCN- Testemunha com nanoceluloses

TCNNB - Testemunha com CMF e filme não branqueado lado com deposição

TCNNB2sn - Testemunha com CMF e filme não branqueado lado contrário a deposição

TG- Curva termogravimétrica

TG- Transição vítrea

TGA- Thermogravimetry analysis - Análise termogravimétrica

TH - CMF sem processamento e amido de mandioca hidroxipropilado

TM - CMF sem processamento e amido de mandioca

TSN - Testemunha sem nanocelulose

TSN1 - Testemunha sem CMF deposição de 1mm lado com deposição

TSNNB2 - Testemunha sem CMF e filme não branqueado lado com deposição

TSNNB2sn -Testemunha sem CMF e filme não branqueado lado contrário a deposição

TSN1sn- Testemunha sem CMF deposição de 1mm lado contrário da deposição

TSN2- Testemunha sem CMF deposição de 2mm lado com deposição

TSN2sn- Testemunha sem CMF deposição de 2mm lado contrário da deposição

Tonset – Temperatura de início da decomposição térmica

Tmáx- Temperatura onde ocorre a máxima variação de massa pela degradação

Tendset - Temperatura de término da decomposição térmica

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>2 HIPÓTESE .....</b>	<b>25</b>
<b>3 ESTRUTURA DO TRABALHO .....</b>	<b>26</b>
<b>4 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>29</b>
<b>CAPÍTULO 1:NANOCELULOSE E AMIDO PARA O DESENVOLVIMENTO DE BIOFILMES: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA. ....</b>	<b>32</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>33</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>34</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>35</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>36</b>
<b>2.1 Mercado de embalagens no brasil .....</b>	<b>36</b>
<b>2.2 Nanotecnologia.....</b>	<b>38</b>
<b>2.3 Uso da nanotecnologia em setor de embalagens.....</b>	<b>40</b>
<b>2.4 Madeira como fonte de matéria prima .....</b>	<b>43</b>
<b>2.5 A estrutura da celulose .....</b>	<b>43</b>
<b>2.6 Tipos de nanoceluloses .....</b>	<b>45</b>
<b>2.7 Celulose microfibrilada .....</b>	<b>47</b>
<b>2.8 Amido.....</b>	<b>50</b>
2.8.1 Amido de mandioca.....	53
2.8.2 Amido hidroxipropilado.....	53
<b>2.9 Biofilmes de amido.....</b>	<b>54</b>
<b>3 CONCLUSÕES .....</b>	<b>57</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>58</b>

<b>CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS FÍSICA E MORFOLÓGICA DAS CMF'S E DA POLPA CELULÓSICA .....</b>	<b>73</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>74</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>75</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>76</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>78</b>
<b>2.1 Material .....</b>	<b>78</b>
2.1.1 Polpa celulósica- Folhas para deposição e CMF produzida em laboratório .....	78
2.1.2 CMF produzida industrialmente .....	78
<b>2.2 Metodologia.....</b>	<b>79</b>
2.2.1 Produção CMF laboratorial .....	79
2.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	80
2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	81
2.2.4 Viscosidade.....	82
2.2.5 Difração de Raios-X .....	83
2.2.6 Potencial Zeta .....	83
2.2.7 Análise termogravimétrica (TGA/DTG).....	83
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>84</b>
<b>3.1 CMF produzida em laboratório .....</b>	<b>85</b>
3.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	85
3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	87
3.1.3 Viscosidade.....	88
3.1.4 Difração de Raios-X .....	90
3.1.5 Potencial Zeta .....	92
3.1.6 Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	93

<b>3.2 CMF industrial</b> .....	<b>96</b>
3.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	96
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	97
3.2.3 Viscosidade .....	99
3.2.4 Difração de raios-x.....	100
3.2.5 Potencial Zeta.....	102
3.2.6 Análise termogravimétrica (TGA/DTG) .....	104
<b>4 CONCLUSÕES</b> .....	<b>107</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>109</b>
<b>CAPÍTULO 3: ANÁLISE DA QUALIDADE DO REVESTIMENTO SUPERFICIAL DE CMF EM FILME CELULÓSICO</b> .....	<b>116</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>117</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>117</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>119</b>
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>122</b>
<b>2.1 Materiais</b> .....	<b>122</b>
2.1.1 Polpa celulósica .....	122
<b>2.2 Métodos</b> .....	<b>122</b>
2.2.1 Produção da nanoceluloses .....	122
2.2.2 Produção das folhas para deposição superficial.....	122
2.2.3 Aplicação da CMF .....	123
2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	124
2.2.5 Climatização.....	125
2.2.6 Ensaios físicos .....	125
2.2.7 Ensaios mecânicos .....	126

2.2.7 Propriedades térmicas .....	127
2.2.8 Análise estatística .....	128
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>129</b>
<b>3.1 MEV dos papéis utilizados para deposição de filme superficial .....</b>	<b>129</b>
<b>3.2 Análise da qualidade do revestimento superficial de CMF em filme     celulósico .....</b>	<b>131</b>
3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura .....	131
3.2.2 Propriedades físicas.....	133
3.2.3 Propriedades mecânicas.....	145
3.2.4 Propriedades térmicas .....	150
<b>4 CONCLUSÕES .....</b>	<b>155</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>158</b>
<b>CAPÍTULO 4: DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOFILMES DE AMIDO COM CMF .....</b>	<b>165</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>166</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>167</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>168</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>170</b>
<b>2.1 Material.....</b>	<b>170</b>
2.1.1 Celulose microfibrilada .....	170
2.1.2 Amido.....	170
2.1.3 Glicerol.....	171
<b>2.2 Métodos .....</b>	<b>171</b>
2.2.1 Produção de biofilmes.....	171
2.2.2 Caracterização dos biofilmes .....	176
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>180</b>

3.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	180
3.2	Ensaio físicos.....	182
3.2	Ensaio mecânicos.....	191
3.3	Difração de Raios-X.....	195
3.4	Propriedades térmicas .....	197
4	CONCLUSÕES.....	205
	REFERÊNCIAS.....	207
	CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	215
	APÊNDICE A - IMAGENS OBTIDAS DURANTE A ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO.....	218
	APÊNDICE B- CÁLCULO PARA PRODUÇÃO DOS BIOFILMES.....	224
	REFERÊNCIAS GERAIS.....	225

## 1 INTRODUÇÃO

Com um mercado cada vez mais competitivo e exigente, a sustentabilidade das empresas é mantida com o desenvolvimento de novos produtos, com características e propriedades diferenciadas, que garantam qualidade, segurança, praticidade, uma aparência atrativa, menor gasto com a matéria-prima, além da preocupação com os resíduos e rejeitos.

Cerca de 40% dos filmes utilizados para produção de das embalagens é produzida com base em polímeros oriundos do petróleo (ABRE, 2016). De modo geral, os filmes plásticos apresentam características como: resistência mecânica, baixo peso, alta flexibilidade, assim como outras características químicas e biológicas, vinculada à qualidade, saúde e segurança em relação a outros materiais como papel, madeira, metais, vidros e cerâmicas. Além dessas características, apresentam vantagens significativas no processamento de embalagens e aumento do valor agregado aos produtos que acondicionam, produzem também reduções de custo de produção e redução dos preços aos consumidores (DAVIS; SONG, 2006).

Estima-se que 2% de todos os filmes plásticos produzidos vão para o meio ambiente, contribuindo consideravelmente para um aumento do problema ecológico (WENBIN et al., 2012). Neste contexto, a embalagem é vista como um dos principais contribuintes para gerar impactos ambientais. (WENBIN et al., 2012, LUZ et al., 2013).

Outro fator a ser considerado no desenvolvimento de novos materiais com menor impacto ambiental está associado a Política Nacional de Resíduos Sólidos, onde as empresas são responsáveis por todo material colocado no meio ambiente durante a cadeia produtiva, assim como a absorção, reutilização, coleta e destinação ambientalmente correta a todos os materiais comercializados.

Assim, torna-se atrativo o uso de embalagens de base biológica, com polímeros biodegradáveis, derivados de recursos renováveis, que podem ser degradados de forma mais rápida sem gerar resíduos tóxicos por microrganismos em ambiente natural (VEIGA-SANTOS et al., 2007; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010;

WENBIN et al., 2012). Estas são algumas das principais razões pelas quais cresceu o interesse em métodos inovadores de embalagens.

A nanotecnologia, manipulação de materiais com pelo menos 100 nm ou estruturas menores, está sendo desenvolvida e aplicada em diversos setores industriais (HELBERT, CAVAILLÉ, DUFRESNE, 1996; OKSMAN et al. 2006; WEGNER; JONES, 2006; KAMEL, 2007; PETERSSON; KVIEN; OKSMAN, 2007). A aplicação de nanomateriais em filmes possibilita melhorar as propriedades físico-mecânicas, além de produzir embalagens mais eficientes na preservação do produto (SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2007).

Especificamente, a nanotecnologia apresenta a possibilidade de criação de novos produtos, em especial para o setor de embalagens. Embora as embalagens tradicionais tenham contribuído grandemente com os primeiros desenvolvimentos do sistema de distribuição, estas não são suficientes para atender às novas exigências dos consumidores por produtos com menos conservantes, ecologicamente corretas e com boa proteção (DAINELLI et al., 2008). Devido a isso, há grande interesse no desenvolvimento de embalagens obtidas a partir de materiais renováveis onde se encontram os filmes e revestimentos biodegradáveis.

Dentre os biopolímeros, dois polissacarídeos apresentam grande potencial no desenvolvimento de biofilmes e embalagens: as nanoceluloses (HELBERT, CAVAILLÉ, DUFRESNE, 1996; BHATNAGAR; SAIN, 2005; WU et al., 2007) e o amido (LARSEN, 2003; VEIGA-SANTOS et al., 2007; SOUZA et al., 2011; WENBIN et al., 2012; SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012).

As nanoceluloses são extraídas das fibras vegetais, e têm apresentado bons resultados, pois aliam fatores de sustentabilidade a melhoria de propriedades mecânicas, físicas e térmicas (MOHANTY; DRASAL; MISRA, 2003; PODSIADLO et al., 2005). Após sua secagem, as nanoceluloses apresentam uma força de adesão alta, o que propicia a formação de filmes extremamente resistentes e que não se desagregam em água, o que os tornam materiais potenciais como barreira a umidade (PARALIKAR; SIMONSEN; LOMBARDI, 2008; SANCHEZ-GARCIA; GIMENEZ; LAGARON, 2008; SVAGAN; HEDENOVIST; BERGLUND, 2009).

Os filmes a base de amido são transparentes, atóxicos, tem baixa permeabilidade ao oxigênio e barreira de umidade (SOUZA et al., 2011; SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012). No entanto, a baixa resistência mecânica e alta sensibilidade à água tende a restringir a utilização destes filmes, especialmente em alimentos com alto teor de umidade.

Nesse contexto, esse trabalho objetivou o estudo das propriedades físicas, mecânicas e térmicas da nanocelulose produzida através de microfibrilamento (CMF) e seu uso potencial para produção de filmes. Para isso, foi proposta avaliação do uso da CMF através da deposição superficial em filme celulósico, sua adição na mistura com polpa celulósica para produção de filme celulósico e posterior deposição superficial bem como o desenvolvimento de biofilmes com amidos.

Cabe ressaltar que não há outros estudos de deposição de filme de CMF efetuados em âmbito nacional e nenhum estudo avaliando o potencial em conjunto da adição de CMF na mistura e como recobrimento superficial. Destaca-se a existência de poucos estudos utilizando a CMF como reforço em matriz de amido na formação de biofilmes, porém nenhum deles avaliou o efeito de diferentes graus de fibrilamento para formulação de biofilmes. Desta forma, reforça-se o caráter inovador da pesquisa realizada nesse trabalho.

## **2 HIPÓTESE**

A hipótese fundamentada nesse trabalho foi:

É possível desenvolver filmes celulósicos utilizando a CMF como aditivo e recobrimento bem como desenvolver filmes de amido utilizando a CMF como aditivo.

### 3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho é apresentado em cinco capítulos, sendo eles:

#### **Capítulo 1: Nanocelulose e amido para o desenvolvimento de filmes: uma revisão bibliográfica.**

Nesse capítulo encontra-se a fundamentação teórica da pesquisa. Apresenta-se os conceitos básicos dos materiais empregados nessa pesquisa para o desenvolvimento dos biofilmes, levantamento do mercado de embalagens e principais tendências de mercado para esse setor.

#### **Capítulo 2: Caracterizações das estruturas física e morfológica das CMF's e da polpa celulósica**

Nesse capítulo encontra-se a caracterização das CMF's. Todas as amostras estudadas foram obtidas por processo de desfibrilamento. Nesse estudo foram avaliadas CMF's com duas procedências, sendo uma produzida em laboratório através do moinho Masuko, onde foram avaliadas CMF's produzidas com polpa com e sem branqueamento e a outra procedente de empresa produzidas com polpa branqueada e com diferentes energias de processamento. O material foi caracterizado por meio de microscopia eletrônica de transmissão, determinação da viscosidade, do índice de cristalinidade, potencial zeta e TGA. A análise deste capítulo não objetiva comparar os processos de produção de CMF's e sim, na discussão que embasara os demais capítulos da tese. Sendo assim, há uma subdivisão na discussão e comparação dos resultados deste capítulo de acordo com a aplicação da CMF: sendo elas a CMF laboratorial (Capítulo 3) e CMF industrial (Capítulo 4). A CMF produzida em laboratório foi utilizada para a deposição superficial em folha celulósica e na adição de CMF no filme celulósico que sofreu a deposição superficial. As CMF's industrializadas foram utilizadas na produção de biofilmes com amido.

### **Capítulo 3: Análise da qualidade do revestimento superficial de CMF aplicado em filme celulósico**

Nesse capítulo encontra-se a descrição do processo e avaliação da qualidade da deposição o superficial de CMF sobre um filme celulósico. O delineamento experimental teve três variáveis. A primeira variável foi o tipo de filme utilizado como matriz para deposição, onde foram produzidos filmes celulósicos com e sem adição de CMF na suspensão de fibras que originaram as folhas pelo processo de decantação. A segunda variável foi a espessura do filme depositado, sendo avaliadas duas espessuras (1 e 2mm úmidos). A terceira variável testada foi a produção e deposição de CMF com e sem branqueamento. Os resultados foram analisados considerando: 1) filme celulósico com e sem adição de CMF e deposição de filme produzido com celulose não branqueada com a espessura de 2mm úmido; 2) filme celulósico sem adição de CMF e deposição de filme produzido com celulose branqueada com as espessuras de 1 e 2 mm úmido. As amostras foram caracterizadas através das propriedades morfológicas (MEV), físicas (umidade, espessura, gramatura, densidade aparente, absorção de água, permeância ao ar e ângulo de contato), mecânicas (resistência à tração, ao rasgo e ao arrebentamento) e térmicas (TGA).

### **Capítulo 4: Desenvolvimento e caracterização de biofilmes de amido com nanocelulose**

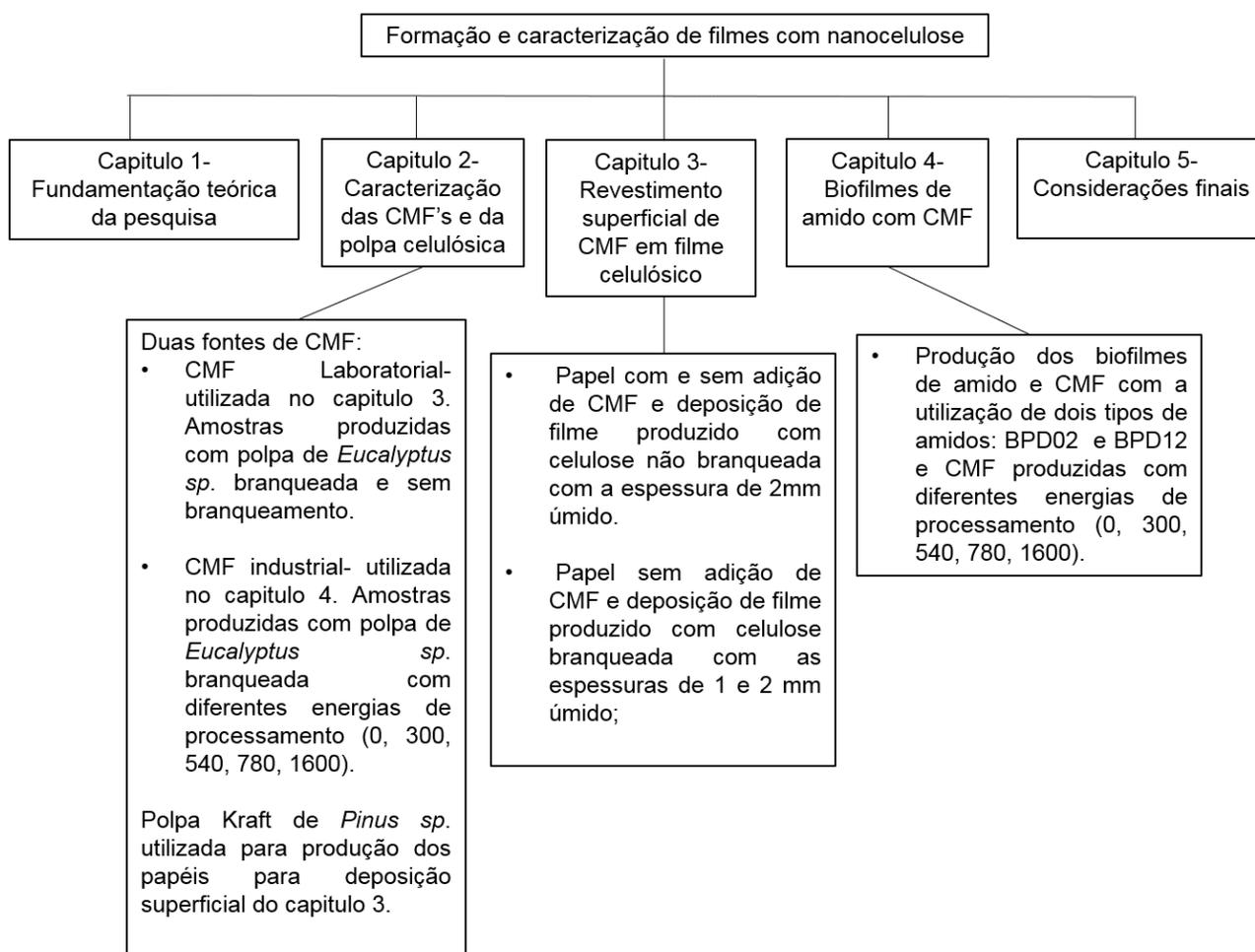
Nesse capítulo encontra-se a descrição do processo de produção dos biofilmes de amido e nanocelulose, bem como a caracterização do material desenvolvido. Os biofilmes foram caracterizados através das propriedades morfológicas (MEV e cristalinidade), físicas (umidade, espessura, gramatura, densidade aparente, absorção de água, permeabilidade ao ar e ângulo de contato), mecânicas (resistência à tração e ao arrebentamento) e térmicas (TGA).

## Capítulo 5: Considerações finais

Neste capítulo são destacadas as principais conclusões obtidas na tese, as recomendações para pesquisas futuras e as contribuições esperadas com a realização deste trabalho.

De forma simplificada, a estrutura do trabalho segue a sequência apresentada na Figura 1:

FIGURA1 - FLUXOGRAMA ESTRUTURAL DO TRABALHO



FONTE: O autor (2016).

## REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Embalagens (ABRE). **Dados de mercado**. Disponível em: <[https://www.abre.org.br/centro\\_dados.php](https://www.abre.org.br/centro_dados.php)>. Acesso em: 11 de abr. 2016.

BHATNAGAR, A; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 24, n. 12, p. 1259-1268, 2005.

DAINELLI, D.; GONTARD, N.; SYROPOULOS, D.; ZONDERVAN-VAN DEN BEUKEN E.; TOBBACK, P. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v.19, n. 1, p.103-112, 2008.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, Fargo v.23, n. 2, p. 147-161, 2006.

HABIBI, Y.; LUCIA, L.A.; ROJAS, O.J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviewer**, Washington, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2000.

HELBERT, W.; CAVAILLÉ, C. Y.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: processing and mechanical behaviour. **Polymer Composites**, Brookfield, v. 17, n. 4, p. 604-611, 1996.

KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: A Mini Review. **Express Polymer Letters**, Budapest v.1, n.9, p. 546-575, 2007.

LARSEN, N. Science Watch: Films and foams from grain. **World-Grain**, Kansas City, v. 21, n. 1, p. 50-51, 2003.

LUZ, J.M.R.; PAES, S.A.; NUNES, M.D.; SILVA, M.C.S.; KASUYA, M.C.M. Degradation of Oxo-Biodegradable Plastic by *Pleurotus ostreatus*. **Plos one**, San Francisco; Cambridge, v.8, n. 8. p.1-8. 2013.

MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M. Nano-reinforcement of bio-based polymers- The hope and reality. **Polymeric materials: science and engineering**, New Jersey, v. 88, p. 60-61, 2003.

OKSMAN, K.; MATHEW, A. P.; BONDESON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, n. 15, p. 2776-2784, 2006.

- PARALIKAR, S. A.; SIMONSEN, J.; LOMBARDI, J. Poly (vinyl alcohol/cellulose nanocrystal barrier membranes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 320, n. 1-2, p. 248-258, 2008.
- PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 67, n. 11-12, p. 2535-2544, 2007.
- PODSIADLO, P.; CHOI, S. Y.; SHIM, B.; LEE, J.; CUDDIHY, M.; KOTOV, N. A. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, n. 6, p. 2914-2918, 2005.
- ROSA, M. F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.81, n.1, p. 83-92, 2010.
- 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**, Barking, v. 71, v. 2, p. 235-244, 2008.
- SILVA J.B.A.; PEREIRA F.V; DRUZIAN J.I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science**, Raleigh, v. 77, n. 6, p.14-19, 2012.
- SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v. 18, n. 2, p. 84-95, 2007.
- SOUZA, C.O.; SILVA, L.T.; SILVA, J.R.; LOPEZ, J.A.; VEIGA-SANTOS, P.; DRUZIAN, J.I. Mango and Acerola Pulps as Antioxidant Additives in Cassava Starch Bio-based Film. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Freising, v. 56, n. 6, p. 2248-2254, 2011.
- SVAGAN, A. J.; HEDENOVIST, M. S.; BERGLUND, L. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 3-4, p. 500-506, 2009.
- VEIGA-SANTOS, P.; SUZUKI, C. K.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. O. Microstructure and color of starch–gum films: Effect of gum deacetylation and additives. Part 2. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 19, n. 6, p. 1064-1073, 2005.
- WEGNER, H.; JONES, P. E. Advancing cellulose-based nanotechnology. **Cellulose**, London, v. 13, n. 2, p. 115-118, 2006.

WENBIN, G.; JIAN, T.; CHAO, Y.; CUNJIANG, S. M.; WEITAO, G.; LI, Q.; WANG, Y.; KONG, M.; WANG, S. Introduction of Environmentally Degradable Parameters to Evaluate the Biodegradability of Biodegradable Polymers. **Plos One**, San Francisco; Cambridge, v.7, n. 5, p. 1-7, 2012.

WO, O.; HENRIKSSON, M.; LIU, X.; BERGLUND, L.A. A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 12, p. 3687-3692, 2007.

**CAPÍTULO 1:  
NANOCELULOSE E AMIDO PARA O DESENVOLVIMENTO DE FILMES: UMA  
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.**

## RESUMO

Ao longo do tempo, o desenvolvimento tecnológico tem revolucionado a produção de filmes. A mais notável e recente é a nanotecnologia. Entre as áreas que podem ser beneficiadas é o setor de produção de embalagens engenheiradas com desenvolvimento de novos filmes que visam a melhoria da segurança e de biossegurança. Outro apelo do setor de embalagens é a utilização de matérias-primas biodegradáveis. Nesse contexto dois materiais apresentam grande potencial: a CMF e o amido. O objetivo principal deste estudo foi apresentar as informações científicas de relevância no que tange a nanotecnologia e o desenvolvimento de biofilmes, gerando bases de conhecimento para a execução do trabalho. Assim, o conhecimento do mercado consumidor, como as tendências de mercado e da estrutura físico-química das nanoceluloses, bem como do amido é importante, pois é esperado que esses novos nanomateriais tragam benefícios para o aprimoramento e a descoberta de novas formas de produção de biopolímeros.

Palavras-chave: Mercado consumidor. Embalagens. Nanotecnologia. CMF.

## ABSTRACT

Over time, technological advances have revolutionized the packaging industry. The most notable and most recent is nanotechnology. Among the areas that may benefit is the packaging production sector, which may engineer and develop new films for improved safety and biosecurity. Another benefit to the packaging industry is the use of biodegradable raw materials. In this context two materials have shown great potential: MCF and starch. The goal of this study was to present nanotechnology and the development of biofilms in order to generate a knowledge base to help implement this work. Because of this, knowledge of the consumer market, such as market trends and the physical and chemical structure of nanocelluloses and starches are of paramount importance. It is anticipated that these new nanomaterials will bring great benefits and help improve and discover new forms of biopolymer production.

Keywords: Consumer Market. Packaging. Nanotechnology. MCF.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de embalagens engenheiradas, buscando melhores propriedades mecânicas e de barreira vem desde os anos 60, dando um salto nas últimas décadas com o advento da nanotecnologia.

Atualmente, o mercado demanda embalagens com propriedades mecânicas, de barreira aliados ao apelo ambiental por embalagens ecologicamente corretas, biodegradáveis e com baixo custo (MOHANTY; DRASAL; MISRA, 2003; PODSIADLO et al., 2005). Nesse contexto, dois matérias naturais apresentam destaque nas pesquisas: a celulose com a possibilidade da transformação em nanomateriais com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e ópticas (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012) e o amido (LARSEN, 2003; SOUZA et al., 2011; SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012) com a possibilidade de modificação química, física ou genética buscando melhor empregabilidade no setor industrial, além de originar filmes e revestimentos resistentes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

A aplicação de nanomateriais em embalagens e revestimentos promete abrir novas possibilidades para melhorar não só as propriedades, mas também a eficiência, além de reduzir os resíduos ambientais de embalagens (SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2007). Devido ao tamanho nanométrico (maior área superficial) apresentam acentuada melhora das propriedades quando comparados com os polímeros convencionais (microescala) (SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2007).

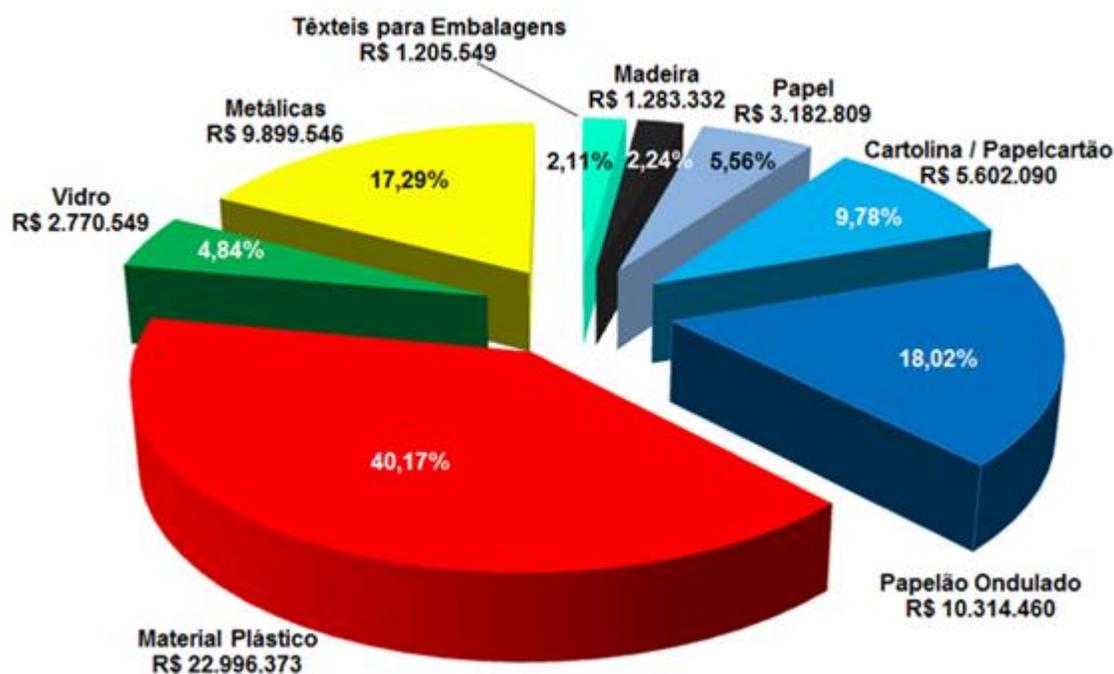
Esse capítulo busca contextualizar o setor de embalagens, mostrando as novas tendências com a aplicação de matérias biodegradáveis e da nanotecnologia no desenvolvimento de novos produtos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MERCADO DE EMBALAGENS NO BRASIL

Segundo o IBRE (Instituto Brasileiro de Economia) / FGV (Fundação Getúlio Vargas), o valor bruto da produção física de embalagens em 2015 atingiu R\$ 57,2 bilhões, um aumento de aproximadamente 4,76% em relação aos R\$ 54,6 bilhões de 2014. Os plásticos representam a maior participação no valor da produção, correspondente a 40,17% do total, seguido pelo setor de embalagens celulósicas com 33,36% (somados os setores de papelão ondulado com 18,02%, cartolina e papel cartão com 9,78% e papel com 5,56%), metálicas com 17,29%, vidro com 4,84%, madeira com 2,24% e têxteis para embalagens com 2,11% (FIGURA 2) (ABRE, 2016a).

FIGURA 2 - VALOR BRUTO DA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS POR SEGMENTO



NOTA: valores em milhares de reais.  
FONTE: ABRE 2016a

A produção da indústria de embalagem apresentou uma retração de 4,31% em 2015. De acordo com o estudo, o resultado foi influenciado pelo desempenho econômico do país, além de uma retração do consumo das famílias – que recuou 5,8%, entre o quarto trimestre de 2014 e o terceiro de 2015 – piora no cenário econômico tanto nacional como internacional e as incertezas referentes à crise política do país.

Para o ano de 2016, indústria de embalagem espera recuo de 2,8% na produção física devido às dificuldades econômicas do país. A retração de 2016 deve ser inferior à de 2015 por conta do efeito cambial, onde o dólar alto estimula exportações e inibe importações, então o setor de embalagem tende a ser indiretamente beneficiado e também devido a diminuição dos estoques de embalagens nas indústrias. Essa produção bruta deverá corresponder a um montante de R\$ 60,5 bilhões devido, principalmente, aos aumentos de custos de produção que serão repassados para os preços dos consumidores (ABRE, 2016b). Segundo Gasparim (2010), o setor de embalagens movimenta anualmente 500 bilhões de dólares no mundo.

Na análise por setor, todos os tipos de embalagens apresentaram retração, sendo que a madeira teve a maior queda (12,8%), seguida por embalagens de papel/papelão/cartão (5,6%), metal (3,7%), vidro (3,3%) e plástico (3,1%).

Os polímeros baseados na indústria petroquímica predominam no setor embalagem para alimentos, pois atendem a todas essas exigências e principalmente pelas suas características de facilidade de processamento, excelentes propriedades de barreira de água e baixo custo. No entanto, há um interesse crescente na substituição polímeros sintéticos com materiais mais sustentáveis.

O atual mercado apresenta algumas tendências de crescimento que devem ser consideradas durante o desenvolvimento das embalagens: preocupação com o meio ambiente; emprego do sistema "abre e fecha"; utilização de materiais que possam ser utilizados tanto no freezer quanto no microondas; adequação das porções às necessidades do consumidor, aumento do consumo de produtos instantâneos, *fast foods*, produtos de padaria e, finalmente, a conveniência e

facilidade de preparo (DEISENROTH et al.,1998; CAMPOS; NANTES, 1999 apud GONÇALVES et al., 2008).

Nesse sentido, há um incentivo à exploração de novos biomateriais de embalagem como o bioplástico, plástico verde assim como a celulose e o amido (THARANATHAN, 2003; AZEREDO, 2012). No entanto, o uso de embalagens biodegradáveis para embalagens de alimentos tem sido fortemente limitado por causa de problemas relacionados ao seu desempenho como propriedades de barreira a umidade e a gases, além de apresentarem um maior custo quando comparadas ao plástico.

## 2.2 NANOTECNOLOGIA

Segundo Drexler (2004), o conceito da nanotecnologia foi proposto em 1959, por Richard Feynman e desde então, pesquisas indicam que as propriedades de muitos materiais podem ser melhoradas com a adição de nanopartículas (ESPITIA et al., 2012).

A nanotecnologia é focada em caracterização, fabricação, manipulação e aplicação de estruturas biológicas e não biológicas (SAHOO et al., 2007) na escala nanométrica. O prefixo “nano” está relacionado a uma escala de medida em que um nanômetro representa um milionésimo do milímetro. O grande diferencial desses materiais é potencializar propriedades físicas e químicas em concentrações extremamente reduzidas e conferir características antes não apresentadas por um dado produto. Essa característica é consequência das dimensões nanométricas, que resultam em uma área superficial elevada, maior grau de dispersão e funcionalidades que são dependentes do tamanho da estrutura. Estruturas nessa escala apresentam propriedades funcionais únicas não encontradas na escala macro (CHAU et al., 2007).

Segundo Moore (2010), a nanotecnologia “é um conceito emergente que aplica princípios da nanociência à criação de produtos e proporciona um enfoque radicalmente novo ao processo produtivo”. Este fator envolve o interesse global no financiamento público e privado de pesquisas na área, com uma visão de destaque

no atual contexto, tendo em vista que serão raras as indústrias alheias aos efeitos e aplicações nanotecnológicas.

No âmbito mundial, os principais países investidores em P&D em nanociência são Estados Unidos, Japão e a comunidade Europeia. Em relação a produção intelectual, países como Taiwan, China e Reino Índia, Cingapura, China, Bélgica, Israel e Canadá apresentam posições de destaque, sendo o Brasil a 25<sup>o</sup> posição entre os líderes da produção científica em nanociência (MARQUES; VAZ, 2007).

O mercado mundial de produtos que incorporam nanotecnologias foi de US\$ 135 bilhões em 2007 e apresenta expectativa de atingir valores próximos a US\$ 3,3 trilhões em 2018. Dentre os vários setores com a utilização da nanotecnologia o destaque vai para o setor químico, que ocupa hoje a maior parcela desse mercado seguido pelos semicondutores. Setores como o farmacêutico, automotivo, defesa e antimicrobianos representam menores parcelas do mercado global de nanotecnologia (MCTI, 2012).

Já em âmbito nacional foram investidos entre 2000 e 2007 US\$ 320 milhões em pesquisas com nanotecnologia. Para o ano de 2018, o Brasil planeja alcançar 1% do mercado mundial, que significa a cifra de US\$ 33 bilhões de investimentos. As pesquisas nacionais têm enfoque nos setores cosmético, químico (catalisadores, tintas, revestimentos), petroquímico (plásticos, borrachas e ligas metálica) e agroindustrial. O potencial de produtos e processos nanotecnológicos e nanobiotecnológicos nesse campo é vasto, cobrindo desde materiais nanoestruturados para aplicação em agricultura, sistemas de entrega e liberação controlada de nutrientes e defensivos agrícolas, com menor impacto ao meio ambiente, até embalagens “inteligentes” que informam o consumidor sobre o estado do produto (MARQUES; VAZ, 2007).

### 2.3 USO DA NANOTECNOLOGIA NO SETOR DE EMBALAGENS

O desenvolvimento de embalagens engenheiradas começou na década de 60, onde os polímeros derivados do petróleo começaram a apresentar custo elevado. Para reduzir esse custo, e manter ou melhorar as propriedades das embalagens, iniciou-se o desenvolvimento de materiais compósitos com a adição de cargas minerais fibrosas ou particuladas. Para que a carga forneça resistência ao polímero é necessário que haja o controle das propriedades físico-químicas na interação da carga com a matriz, e caso esta interação não seja adequada o produto final será frágil (RABELLO, 2000; DAVIS; SONG, 2006).

Um dos fatores que afetam a resistência final do material compósito é o tamanho da partícula, pois o tamanho da carga determina a área de contato e a resistência aumenta com a diminuição do tamanho da partícula (RABELLO, 2000). Desta forma Alexandre e Duboi (2000) justificam a utilização das nanopartículas no desenvolvimento de nanocompósitos. A argila, o cálcio (CARR, 2007), o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) (KIM et al., 2003) e a nanofibra de celulose (PODSIADLO et al., 2005) são exemplos de cargas utilizadas em escala nanométrica.

A aplicação de nanomateriais em embalagens de alimentos promete abrir novas possibilidades para melhorar não só as propriedades, mas também a eficiência, contribuindo para a preservação de alimentos frescos ao estender sua vida útil. Devido ao tamanho nanométrico esses podem apresentar acentuada melhora nas propriedades quando comparados com os polímeros convencionais (que apresentam microescala) (SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2007), como: flexibilidade, durabilidade, biodegradabilidade, estabilidade a temperatura e umidade, e as propriedades de barreira a gás podem ser melhoradas (CHAUDRY; CASTLE, 2011; ZHOU et al., 2011).

A aplicação da nanotecnologia no setor leva a seguinte classificação das embalagens:

(1) aprimoradas, cujos nanomateriais podem alterar suas propriedades e aumentar a validade comercial do alimento;

(2) ativas pela adição de nanomateriais, como por exemplo, nanopartículas de óxido metálicos ou de metais com propriedades antimicrobianas;

(3) bioativas, incorporando compostos bioativos capazes de prevenir ou reduzir riscos de doenças e liberação controlada de substâncias;

(4) inteligentes, incorporadas com nanosensores para monitorar e relatar as condições dos alimentos acondicionados ou do ambiente ao redor (SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011).

No contexto de embalagens aprimoradas a adição de nanocelulose vem apresentando bons ganhos quanto as propriedades mecânicas, térmicas e propriedades de barreira à umidade, além de serem biodegradáveis e com baixo custo (MOHANTY; DRASAL; MISRA, 2003; PODSIADLO et al., 2005).

Em estudos com a aplicação de nanocelulose foi observado o efeito positivo sobre o módulo de elasticidade de matrizes poliméricas (HELBERT, CAVAILLÉ, DUFRESNE, 1996; BHATNAGAR e SAIN, 2005; WU et al., 2007). Segundo Helbert; Cavaillé; Dufresne (1996) esse incremento se deve não apenas à geometria e à rigidez das nanoceluloses, mas também à formação de uma rede de nanofibras na matriz polimérica, ligadas entre si, provavelmente por ligações de hidrogênio. Zimmermann; Pohler; Geiger (2004) observaram que até 5% de nanocelulose não surtiu efeito significativo sobre as propriedades mecânicas de compósitos de álcool polivinílico (PVA), e sugeriram que um teor mínimo de nanofibras seja provavelmente necessário para induzir interações significativas entre as nanofibras, resultando na formação de uma rede.

A adição de nanocelulose também podem melhorar a estabilidade térmica de alguns polímeros (HELBERT, CAVAILLÉ, DUFRESNE, 1996; OKSMAN et al., 2006; PETERSSON; KVIEN; OKSMAN, 2007), ao passo que os registros dos seus efeitos sobre a transição vítrea ( $T_g$ ) de polímeros têm se mostrado controversos. Alguns estudos indicam que a  $T_g$  tem relação direta com a concentração de nanocelulose na matriz (ANGLES; DUFRESNE 2000; ALEM DAR; SAIN, 2008), enquanto outros indicam que essa relação é inconsistente ou insignificante (MATHEW; DUFRESNE 2002; AZIZI SAMIR et al., 2004; SANCHEZ-GARCIA; GIMENEZ; LAGARON, 2008).

Arrieta et al., 2014 encontraram melhorias na estabilidade térmica após a adição nanocelulose a matrizes de poli (ácido lático) (PLA) e poli-hidroxibutirato (PHB).

Outro campo que vem sendo explorado é o uso de nanocelulose juntamente com amido desenvolvimento de biomateriais, buscando a substituição de polímeros derivados de petróleo. Como o amido apresenta uma característica quebradiça é necessário o uso de plastificantes que melhoram sua flexibilidade (AZEREDO, 2012), no entanto as propriedades mecânicas e de barreira tornam-se comprometidas.

A adição de nanocristais de celulose a materiais à base de amido melhora suas propriedades termomecânicas, mantendo sua biodegradabilidade (DUFRESNE; VIGNON, 1998; LIMA; BORSALI, 2004). Outra limitação que o uso de amido apresenta é sua hidroafinidade, porém com a adição de nanocristais de celulose a absorção de água diminui (DUFRESNE; VIGNON, 1998; DUFRESNE; DUPEYRE; VIGNON, 2000; LU; WENG; CAO, 2005; PARALIKAR; SIMONSEN; LOMBARDI, 2008; SANCHEZ-GARCIA; GIMENEZ; LAGARON, 2008; SVAGAN; HEDENOVIST; BERGLUND, 2009). Segundo Sanchez-Garcia, Gimenez e Lagaron (2008), acredita-se que esse efeito decorra do aumento da tortuosidade do caminho a ser percorrido pelos permeantes. Essa barreira também é favorecida por boa dispersão na matriz e pela alta razão de aspecto dos nanocristais de celulose (LAGARON; CATALÁ; GAVARA, 2004).

A utilização de nanomateriais em embalagens possibilita o desenvolvimento de embalagens bioativas, que ajudam a controlar a oxidação dos alimentos e evitam a formação de sabores estranhos e texturas indesejáveis dos alimentos. Compostos bioativos que são encapsulados na própria embalagem é uma abordagem promissora, porque se permite a liberação de compostos ativos de uma maneira controlável. Essas embalagens são capazes de manter os compostos bioativos (probióticos, vitaminas encapsuladas ou flavonoides biodisponíveis) em ótimas condições até que sejam liberados de forma controlável para o produto alimentício (SOZER; KOKINI, 2009).

Já no desenvolvimento de embalagens ativas incorporar-se nanometais com capacidade antimicrobiana. A razão de incorporar antimicrobianos em embalagens é

prevenir o crescimento superficial de microorganismos nos alimentos, evitando que ocorra contaminação e desperdícios (LACOSTE et al., 2005). Dessa forma, o uso de alguns nanocompósitos pode reduzir a quantidade incorporada de antimicrobianos normalmente utilizados, promovendo a qualidade e a segurança alimentar (CHA; CHINNAN, 2004).

Nanomateriais também podem ser usados como partículas reativas em materiais de embalagens, tais como os nanosensores que respondem às mudanças ambientais (temperatura ou a umidade nos locais de armazenagem e os níveis de exposição ao oxigênio), aos produtos de degradação ou à contaminação microbiana (BOUWMEESTER et al., 2009).

## 2.4 MADEIRA COMO FONTE DE MATÉRIA PRIMA

Os componentes macromoleculares constituintes da madeira são a celulose, hemicelulose e lignina, além das substâncias de baixo peso molecular que não fazem parte da estrutura da parede, mas conferem determinadas características à madeira (D'ALMEIDA, 1981). A estrutura das plantas é formada por paredes celulares primárias e secundárias. Aproximadamente 40-45% da matéria seca da madeira é celulose localizada predominantemente na parede secundária (MANTANIS; YOUNG; ROWELL, 1995).

A celulose como componente químico é extraída da madeira através do processo de polpação química, sendo um biopolímero utilizado extensamente pela humanidade, seja na sua forma natural ou derivada. Na última década a celulose foi muito estudada pelas áreas tecnológicas, como médicas e alimentícias, devido sua característica renovável, à abundância de material (CIOLACU; CIOLACU; POPA, 2011).

## 2.5 A ESTRUTURA DA CELULOSE

A celulose é um polissacarídeo constituído por unidades de  $\beta$  - D - anidroglicopiranosose, que se ligam entre si através dos carbonos 1- 4, possuindo uma

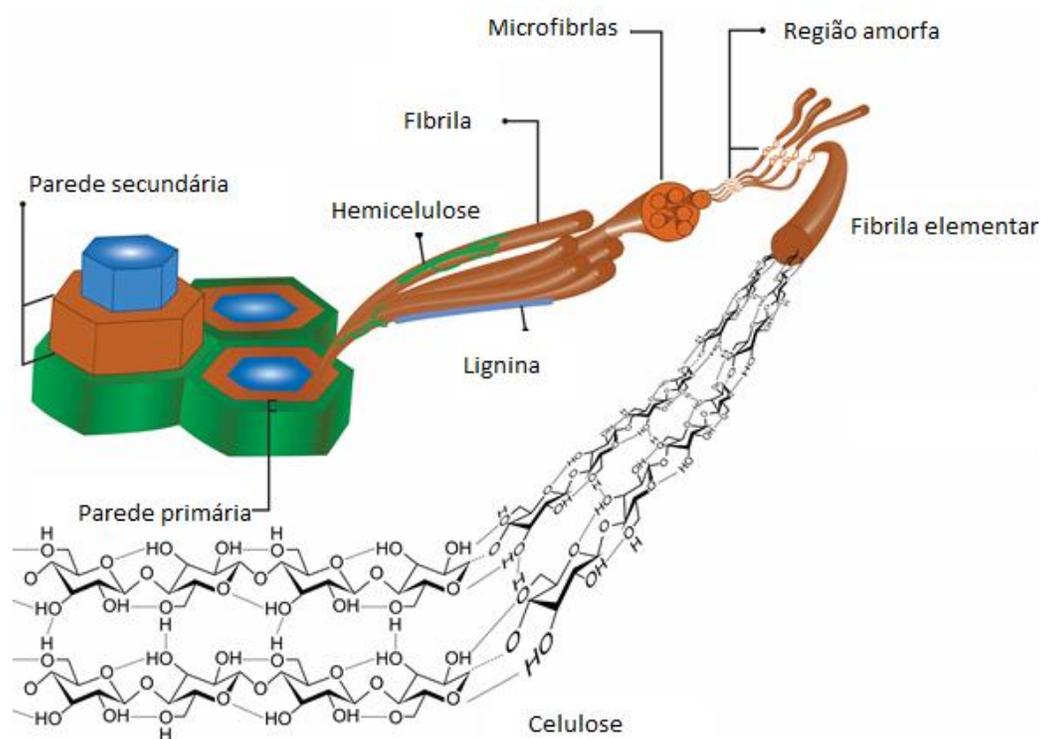
estrutura organizada e parcialmente cristalina (SJÖSTRÖM, 1981; GOMEZ, 1985). Apresenta-se como um polímero de cadeia linear, que tendem a formar ligações de hidrogênio intra e intermolecular entre moléculas de glucose (MIMMS, 1993). As fibras de celulose são compostas de microfibrilas que, por sua vez, são compostas por fibrilas elementares, que são constituídas por moléculas de celulose. Estas fibrilas elementares ou nanofibras são cerca de 2-20 nm de diâmetro e alguns micrometros de comprimento, onde os cristalitos medem por volta de 62nm e as zonas não cristalinas não devem exceder a 5 nm em comprimento (YOUNG, 1986 e MELO, et al. 2004). Cerca de 30 a 100 cadeias de celulose são agregadas para formar uma fibrila elementar (FIGURA 3) (SJÖSTRÖM, 1981; ROJAS; BEDOYA; CIRO, 2015).

O tamanho da cadeia de celulose é medido pelo grau de polimerização. O grau de polimerização para celulose varia de 200 a 15000, no caso de celulose nativa (tipo I) os valores são geralmente de 3500 a 12000, para polpa de madeira, de 300 a 1700 unidades. Esse comprimento é suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente.

Existem regiões no interior de cada uma destas fibrilas, em que as cadeias de celulose são dispostas de forma ordenada (cristalina) e outras em regiões altamente desordenadas (amorfo) (CIOLACU; CIOLACU; POPA, 2011). A relação entre a quantidade de domínios cristalinos e amorfos da celulose é denominada grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade medido por difração de raios - X varia de 50% a 70% para polpa celulósica. Também medidas pelo mesmo processo indicam que a cada 500 Angstroms de celulose cristalina, a estrutura apresenta regiões amorfas (KLOCK et al., 2005). A região cristalina e a orientação dos domínios cristalinos nas fibras de celulose, afetam as propriedades mecânicas (CHANZY et al., 1990; IYER et al., 1991; HU; HSIEH, 2001), por essa região apresentar maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação (FENGEL; WEGENER, 1984). Afetam também as propriedades elétricas, ópticas, magnéticas, ferromagnéticas, dielétricas, (MILEWSKI, 1994 citado por SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005) térmicas e na sua reatividade química. A maioria dos reagentes, enzimas, água e demais substâncias reativas penetra inicialmente nas regiões amorfas e na superfície

das regiões cristalinas, deixando as regiões intracristalinas intactas (CIOLACU; CIOLACU; POPA, 2011).

FIGURA 3 - ESTRUTURA HIERARQUICA DA CELULOSE EXTRAIDA DE PLANTAS



FONTE: Adaptado de Rojas; Bedoya; Ciro (2015).

## 2.6 TIPOS DE NANOCELULOSES

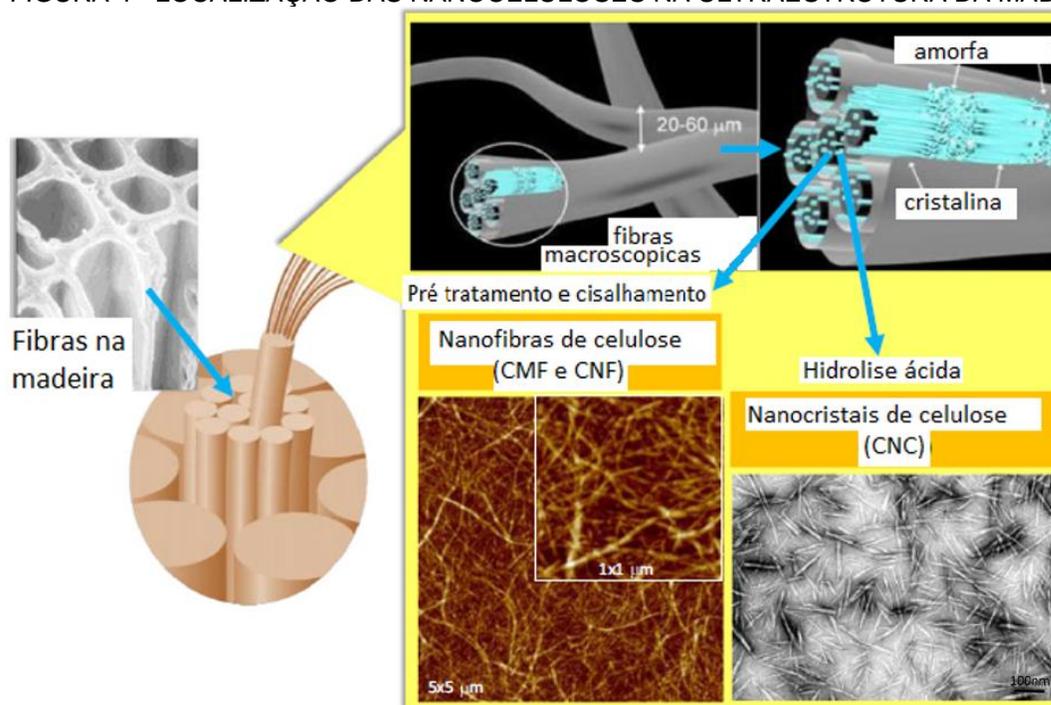
Por ser um polímero semicristalino, a celulose possibilita a extração de nanoestruturas com diferentes propriedades morfológicas (comprimento, diâmetro e relação de aspecto), mecânicas e físicas, dependendo do método de extração aplicado (ROJAS; BEDOYA; CIRO, 2015).

Os métodos para produção de nanoceluloses podem ser divididos em químicos, físicos e biológicos (FRONE; PANAITESCU; DONESCU, 2011). Algumas formas de obtenção, vários tipos de equipamentos e também combinações de tratamentos químicos, enzimáticos e/ou mecânicos já foram experimentados para a

produção de nanocelulose. Dentre estes, pode-se citar o *electrospinning* (eletrofiação), hidrólise ácida e enzimática, sonicação, refinação e ultrassom.

Segundo Fujisawa et al. (2011), até o momento as nanoceluloses podem ser divididas em três grupos: os nanocristais de celulose (CNC), produzidos por um processo químico de hidrólise ácida seguido de agitação mecânica da suspensão em água; a celulose microfibrilada (CMF), obtida por desintegração mecânica da polpa celulósica em água; e a celulose nanofibrilada (CNF), preparada utilizando a combinação da oxidação química seguida da desintegração mecânica em água, ou somente pelo método de desintegração mecânica (FIGURA 4).

FIGURA 4 - LOCALIZAÇÃO DAS NANOCELULOSES NA ULTRAESTRUTURA DA MADEIRA



FONTE: Adaptado de Salas et al. (2014).

Sehaqui et al. (2011) definem CMF como fibras de diâmetro entre 25 e 100 nanômetros, enquanto CNF são as nanoceluloses com diâmetro entre 5 e 30 nanômetros e comprimento variável entre 2 e 10 micrômetros. Tanto a CMF quanto a CNF apresentam zonas amorfas e cristalinas compondo a sua estrutura. Por outro lado, CNC referem-se a nanopartículas de celulose que sofreram hidrólise em condições controladas e que levam à formação de estruturas em forma de pequenos

cilindros altamente cristalinos e dependendo da fonte de extração possui diâmetro de 3 a 50 nanômetros (SEHAQUI et al. 2011).

As CNF, assim como as CMF, apresentam zonas com elevada intensidade de fibrilações devido às forças de cisalhamento que as fibras são submetidas no processo de obtenção, enquanto os nanocristais são exclusivamente as regiões cristalinas da molécula de celulose. A celulose nanofibrilada apresenta regiões amorfas e cristalinas que compõem sua cadeia mais alongada no sentido longitudinal. Dessa forma o longo comprimento das cadeias de celulose nanofibrilada associado à sua superfície que contém vasta gama de grupos hidroxílicos expostos acaba potencializando a formação de inúmeras ligações de hidrogênio (PÄÄKKÖ et al., 2007).

## 2.7 CELULOSE MICROFIBRILADA

Turbark, Snyder e Sandberg, (1983) foram os primeiros pesquisadores a introduzirem o conceito de CMF. Para eles a CMF consiste num material obtido pela desintegração da celulose por um processo mecânico de homogeneização, onde é promovida a exposição e abertura das superfícies anteriormente situadas no interior das fibras: as fibrilas e as microfibrilas (TURBARK; SNYDER; SANDBERG, 1983; KOLAKOVIC et al., 2011). Este processo ocasiona a degradação da fibra, ocorrendo aumento da superfície externa e possibilita uma maior área de contato e melhor ligação entre as microfibrilas.

A produção de CMF pode ocorrer por processos que empregam forças de alto cisalhamento, homogeneização ou refinação (ZIMMERMANN; POHLER; GEIGER, 2004; IWAMOTO; NAKAGAITA; YANO, 2007). Utilizando ou não alta pressão, produtos químicos ou enzimas que promovam o inchamento das cadeias de celulose, promovendo a acessibilidade dos grupos hidroxila ou alteração da cristalinidade (ROJAS et al. 2015).

Durante o processo de desfibrilação mecânica ocorre a diminuição significativa no tamanho das fibras, ocasionando uma relação comprimento/diâmetro muito alta e conseqüente aumento da área específica das fibras. Isso permite um

maior número de ligações entre as nanofibrilas e menor espaço vazio entre elas, resultando em maior densidade e maior transparência (JONOOBI et al., 2009; VIANA, 2013; ROBLES, 2014). O grau de polimerização e o índice de cristalinidade das fibrilas diminuem de forma semelhante, com o aumento do número de passagens ou energia consumida pelo moinho. A diminuição da cristalinidade da celulose altera as propriedades mecânicas, diminuindo a resistência à tração e do módulo de elasticidade e aumento do alongamento das fibras (IWAMOTO; NAKAGAITA; YANO, 2007; UETANI e YANO, 2011).

A celulose proveniente da madeira é principal fonte para produção de nanocelulose (CARRASCO, 2011). Porém, se torna necessário a remoção da lignina no processo de produção para facilitar a fibrilação, reduzindo conseqüentemente a energia consumida no processo (IWAMOTO; KENTARO; YANO, 2008; MORÁN et al. 2008). A celulose kraft branqueada tem sido frequentemente utilizada como matéria-prima para produção de CMF (VARTIAINEN et al., 2001; IWAMOTO et al., 2005; JANARDHAN e SAIN, 2006; SPENCE et al., 2011). Esses autores ressaltam a importância da otimização do gasto energético no processo de desfibrilação, sendo essa a maior desvantagem do processo.

Quanto a presença de hemiceluloses, Iwamoto; Kentaro; Yano, (2008) citam que essas podem facilitar a obtenção de nanofibrilas durante o tratamento mecânico da polpa e aumentam as propriedades físicas de nanocompósitos. No processo de secagem presença de hemiceluloses impede a formação de ligações de hidrogênio irreversíveis entre as microfibrilas.

Como principal aplicação, a celulose microprocessada é utilizada na indústria de papel a fim de aumentar a densidade de impressão, ou seja, são aplicadas como um aditivo superficial (LUU; BOUSFIELD; KETTLE, 2011), para o aumento das propriedades físico-mecânicas (HASSAN; HASSAN; OKSMAN, 2011). Publicações recentes demonstram que a CMF pode ser utilizada para vários fins, por exemplo em nanocompósitos (NAKAGAITO; YANO 2005; BRUCE et al., 2005; MALAININE; MAHROUZ; DUFRESNE, 2005; LÓPEZ-RUBIO et al. 2007) agindo como estabilizadores de dispersão (OZA e FRANK, 1986; OUGIYA et al., 1997;

ANDRESEN; STENIUS,2007) e filmes como antimicrobianos (ANDRESEN et al., 2007).

Syverud e Stenius (2009) relatam que as pequenas dimensões das CMF's associadas a resistência das regiões cristalinas e a forte rede formada pelas ligações interfibrilares produzem filmes com altas propriedades de barreira e de resistência mecânica, vindo a ser uma alternativa interessante para substituição dos plásticos. Taniguchi (1998) relata que a resistência à tração de um filme a partir de CMF depolpa celulósica de madeira é de aproximadamente 2,5 vezes maior do que a resistência à tração de um papel de impressão.

Para os filmes baseados em CMF a porosidade pode ser modificada por secagem a partir de diferentes solventes, criando uma característica ajustável que proporciona uma vantagem sobre os plásticos formados por fusão. Henriksson et al. (2008) conseguiram modificar a porosidade dos filmes baseados em CMF secas de água de 28%, para porosidades de até 40% com películas secas a partir de solventes, tais como metanol e acetona. Além disso, quando utilizado como uma camada de revestimento de CMF sobre papel reduziu em 10% a permeabilidade do ar, como consequência da porosidade superficial (SYVERUD; STENIUS, 2009).

A celulose vem sendo pesquisada por diversos métodos e técnicas desde sua descoberta devido à complexidade de sua estrutura (SARKO, 1987) e assim como para seu material precursor, as mesmas técnicas de caracterização são empregadas para as nanoceluloses. Entre as técnicas utilizadas estão à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (MARCHESSAULT; LIANG, 1962), polarização cruzada/ângulo de rotação em RMN (EARL; VANDERHART, 1981; HORII; HIRAI; KITAMARU, 1982; DUDLEY et al., 1983; ATALLA; VANDERHART, 1989), difração de raios-X (ZUGENMAIER, 2008), microscopia eletrônica de varredura (FENGEL; STOLL, 1989), microscopia de força atômica (HANLEY et al., 1992; KUUTTI et al., 1995), microscopia eletrônica de transmissão (POTULSKI et al., 2014; TIBOLLA, 2014), microscopia de varredura (FROMMER, 1992) e potencial zeta (TONOLI et al., 2012; DUFRESNE; CAVAILLE; VIGNON, 1997).

## 2.8 AMIDO

O amido é um polissacarídeo composto por unidades  $\alpha$ - glicose, formados com a eliminação de água (LEHNINGER, 1976) é constituído por dois componentes moleculares: amilose e amilopectina ramificada. O amido é sintetizado pelos vegetais para ser utilizado como reserva energética, possui um centro original de crescimento, denominado hilo, onde camadas sucessivas de amido com diferentes graus de hidratação são depositadas na forma de amilose ou amilopectina, determinando se a camada é amorfa ou cristalina (GALLANT; BOUCHETT; BALDWIN, 1997).

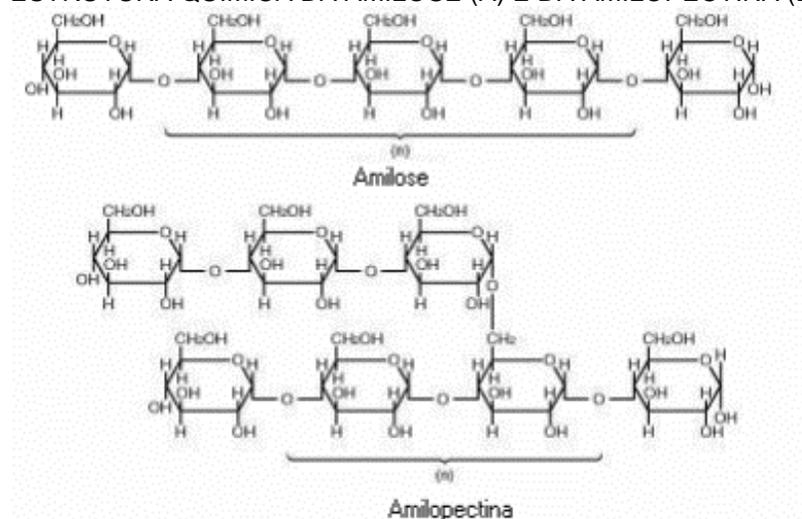
A quantidade de amilose encontrado no amido varia, dependendo da fonte botânica do amido, sendo que para o amido de mandioca são relatados na literatura teores de amilose que variam de 16 a 24% e de amilopectina que variam de 76 a 84% (DEFLOOR; DEHING; DELCOUR, 1998; HOOVER, 2001; TORAL et al., 2002). A molécula de amilose é essencialmente linear, com algumas poucas ramificações (MADHUSUDHAN; GOWDA; THARANATHAN, 1996), comparadas a amilopectina.

O tamanho molecular vai depender da fonte da planta e das condições do processamento empregados na extração do amido que pode variar entre 200 e 2000 unidades de glicose. A abundância de hidroxilas resulta em propriedades hidrofílicas para o polímero produzindo uma afinidade por umidade e dispersibilidade em água. Por outro lado, por conta da linearidade, mobilidade e dos grupos hidroxílicos, os polímeros de amilose tendem a se orientar de forma paralela e se aproximam para permitir pontes de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida e a solução torna-se opaca. Em soluções diluídas o tamanho dos polímeros associados pode aumentar a ponto de ocorrer precipitação. A linearidade da amilose favorece a formação de filmes fortes (WURZBURG, 1986).

A amilopectina é um polímero ramificado, com ligações  $\alpha$ -1,4 e com cerca de 5% de ramificações  $\alpha$ -1,6 no carbono de posição seis. A amilopectina apresenta um grau de ramificação de cerca de  $10^4$  a  $10^5$  com alto peso molecular ( $5-50 \times 10^7$ ) (BILIADERIS, 1991), onde cada ramificação possui cerca de 20 a 30 unidades de glicose (WURZBURG, 1986). O maior tamanho e natureza ramificada da molécula

de amilopectina reduzem a mobilidade desses polímeros e interferem na aproximação das moléculas a fim de permitir um nível significativo de pontes de hidrogênio. Como resultado, a solução aquosa de amilopectina apresenta características como claridade e estabilidade. A FIGURA 5 mostra a estrutura química da amilose e da amilopectina.

FIGURA5 -ESTRUTURA QUÍMICA DA AMILOSE (A) E DA AMILOPECTINA (B).



FONTE: CORRADINI et al., 2005

Dependendo do tipo de aplicação o amido pode passar por processo de modificação de sua estrutura, sendo os processos químico, físico, enzimáticos ou combinados empregados (SEVERO; MORAES; RUIZ, 2010), dependendo da finalidade do produto que deseja ser obtido. A modificação do amido permite a obtenção de produtos de grande importância para aplicação industrial (SINGH; ARORA; LAL, 2007).

Pode encontrar várias aplicações, tais como: espessante ou modificador de reologia (nos alimentos, tintas), adesivo ou aditivos adesivos, uma matriz ou material de enchimento em aplicações de revestimento e polímeros biodegradáveis, um agente de suporte e de liberação lenta em farmácia, cosméticos e alimentos, para liberação de pesticidas, fertilizantes e produtos químicos na agricultura, em fabricação de papel e indústria de embalagens (SZYMONSKA, 2007). Também pode servir tanto para estabilizar emulsões quanto para formar filmes resistentes ao óleo.

O amido ainda pode ser usado como auxiliar em processos na composição de embalagens e na lubrificação ou equilíbrio do teor de umidade (FANIE, 2009).

A hidratação dos grânulos de amido ocorre pela absorção de água que produz um intumescimento do grânulo. A consequência direta do intumescimento é o aumento na solubilidade, claridade e viscosidade da pasta de amido. Essas características são evidenciadas quando o amido hidratado é aquecido, chegando a temperatura de gelatinização (RÓZ, 2003). Durante o aquecimento do amido em excesso de água, ocorre o inchamento dos grânulos e consequente rompimento desses, ocasionando a destruição da ordem molecular e liberando a amilose para a fase aquosa e iniciando a gelatinização (ZHOU et al., 2002). Estas mudanças são irreversíveis pela perda de birrefringência e pelo desaparecimento da cristalinidade (GARCIA et al., 1997). A região amorfa do grânulo de amido hidrata-se inicialmente, pois é mais reativa ao tratamento térmico que a região cristalina. Como a gelatinização se propaga por toda a região do grânulo e ocorre a desestruturação da região cristalina, solubilizando-o.

O amido gelatinizado e seco possui a capacidade de formar filmes rígidos, transparentes, brilhantes, resistentes e semelhantes aos filmes de celulose (OLIVEIRA; CEREDA, 1999). A obtenção de filmes de amido é baseada na dispersão, solubilização e gelatinização do amido em um solvente, com formação de uma solução filmogênica (YAMASHITA et al., 2005).

Dentre as técnicas utilizadas para processar o amido temos: extrusão, moldagem, por injeção e fundição e o *casting*. No *casting*, os filmes se formam depois de solubilização do amido em um solvente, normalmente água, que após dissolvido é depositado sobre um suporte e por fim seco pela evaporação do solvente (KAMPEERAPPUN et al., 2007; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Após a gelatinização dos grânulos, a amilose e a amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem, se reorganizam, formando uma matriz contínua (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). As cadeias tendem a se orientar paralelamente devido a sua linearidade, aproximando-se o suficiente para formar ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes. Há então uma diminuição da

afinidade do polímero pela água, o que permite formar filmes estáveis e flexíveis (BOBBIO; BOBBIO, 1995).

### **2.8.1 Amido de mandioca**

O amido de mandioca possui baixa temperatura de gelatinização e pouca tendência a retrogradação (AMANTE, 1986). Quando gelatinizado se torna um fluido plástico e com alta viscosidade. Esta pasta possui também boa resistência à ruptura e ao alongamento (WHISTLER, 1984).

Quanto ao diâmetro dos grânulos, os maiores estão entre 16 e 26  $\mu\text{m}$  de comprimento por 12 e 22  $\mu\text{m}$  de largura, enquanto os menores encontram-se na faixa de 3 a 10  $\mu\text{m}$  de comprimento por 3 a 10  $\mu\text{m}$  de largura (AMANTE, 1986; FRANCO et al. 2001).

O conteúdo de amilose no amido de mandioca varia de 16 a 18 % a qual se encontra na forma cristalina, enquanto a amilopectina varia entre 82 a 84%. Os amidos de mandioca gelatinizam a temperaturas que oscilam entre 60 a 70  $^{\circ}\text{C}$  (AMANTE, 1986; MOORE, 2001).

O elevado conteúdo de amido na mandioca confere um alto valor industrial, já que a facilidade do processo de purificação é devida ao baixo conteúdo de outros constituintes na raiz. Segundo Gevaudan, Chuzel e Andieu, (1989) isso permite a obtenção de um amido de características ótimas na cor e de baixo custo. Comparando com amidos provenientes de outras fontes o gel de amido de mandioca se caracteriza por apresentar uma textura coesiva muito extensa, com alta transparência, boa estabilidade, com baixo custo e competitivo (SEDAS; WALISZEWSKI, 1994).

### **2.8.2 Amido hidroxipropilado**

De acordo com Richardson e Gorton (2003), amidos eterificados são produzidos principalmente por substituição com grupos alquil ou hidroxil. Industrialmente o amido nativo pode ser eterificado por processo relativamente

simples, e quando disperso em água apresenta relativamente alta reatividade comparado com a celulose nativa. Reagentes alcalinos NaOH e KOH catalisam a reação de substituição pela ativação da molécula de amido, o qual é realizado pela deprotonação do grupo hidroxil. A modificação do amido pode acontecer em diferentes fases heterogênea e homogênea (FLECHE, 1985 apud RICHARDSON; GORTON; 2003).

A introdução de grupamentos hidroxietil ou hidroxipropil ao amido, resulta em redução da temperatura de gelatinização, aumento do poder de inchamento, dispersão no cozimento, aumento da claridade de pasta, coesão e reduzem drasticamente a retrogradação (WHISTLER; PASCHALL, 1965). A introdução de 0,05 a 0,1 grupos hidroxietil por unidades de glucose tem considerável efeito sobre as propriedades físico-química dos géis de amido (WHISTLER; PASCHALL, 1965).

O aumento do caráter hidrofílico pelo processo de hidroxipropilação, resulta no enfraquecimento da estrutura interna dos grânulos. Um dos efeitos deste enfraquecimento está na redução da temperatura inicial de pasta neste amido modificado. Com o aumento do grau de substituintes hidroxipropil, ocorre redução na temperatura de pasta, até atingir o inchamento à temperatura ambiente (PAL et al., 2002). Com o aumento da substituição de 0,4 para 1,0 o hidroxipropil amido apresenta dispersibilidade em água fria (RUTENBERG; SOLARECK, 1987 apud PAL et al. 2002).

## 2.9 BIOFILMES DE AMIDO

Os filmes e revestimentos biodegradáveis vêm apresentando crescente importância comercial por contribuírem para a proteção do meio ambiente. As tendências mais modernas enfatizam também a necessidade de que sejam produzidos, preferencialmente, com matérias primas de fontes renováveis. Devido a isso, há grande interesse no desenvolvimento de embalagens obtidas a partir destas fontes e o amido tem se tornado uma boa alternativa (LARSEN, 2003).

Filmes constituídos por amidos normalmente apresentam alta resistência mecânica, óptica e sensorial e permeabilidade seletiva a gases, como oxigênio e gás

carbônico, mas são sensíveis à umidade e apresentam alta permeabilidade ao vapor de água (BATISTA; TANADA-PALMU; GROSSO, 2005; FAKHOURI et al., 2007). Tem-se buscado a melhoria das propriedades mecânicas e de barreira desses filmes utilizando aditivos na sua produção, como os plastificantes e nanomateriais. A influência do aditivo nas propriedades dos filmes depende de alguns fatores como concentração, grau de dispersão e interação com o polímero (KESTER; FENNEMA, 1986).

Os filmes e revestimentos contendo apenas amido são quebradiços. Plastificantes como os polióis (glicerol, sorbitol e polietilenoglicol) são comumente usados para superar essa fragilidade, pois reduzem as forças intermoleculares, suavizando a rigidez estrutural do filme e aumentando a mobilidade entre as cadeias poliméricas conferindo aos filmes e revestimentos flexibilidade e extensibilidade (VEIGA-SANTOS et al., 2005). No entanto, apesar dos plastificantes serem bons aditivos para os filmes de amido, pois melhoram a flexibilidade do filme e facilitam seu manuseio, a sua utilização pode prejudicar as propriedades de barreira, como permeabilidade aos vapores de água e solubilidade (SOUZA et al., 2012).

Um parâmetro que exerce grande influência nas propriedades mecânicas e de barreira em especial a força na perfuração, alongação (MALI et al., 2005) e a permeabilidade ao vapor de água, (MALI et al., 2004; LÓPEZ et al., 2011; ZAVAREZE et al., 2012; SOUZA et al., 2012) dos filmes é a espessura (CUQ et al., 1996). O controle da espessura é difícil, sobretudo nos processos de produção tipo *casting*, quando se trabalha com soluções filmogênicas viscosas, pois dificulta o espalhamento sobre a placa. Esse controle é uma etapa que exige atenção e é, ainda, um parâmetro pouco estudado (SOBRAL, 2001; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Além da espessura, as propriedades mecânicas dos filmes são influenciadas pela natureza do material filmogênico, das suas características inerentes e sua coesão estrutural, processo de obtenção e umidade de armazenagem. O tipo e concentração de amido utilizado também tem influência, pois a formação de uma matriz mais densa, com mais interações inter e intramoleculares produz filmes mais resistentes (MYLLÄRINEN et al., 2002).

Há estudos com uso de aditivos para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de amido. Alguns autores estudaram a adição de fibras naturais ao amido, que devido à boa compatibilidade química entre a fibra e as moléculas do amido, melhoram as propriedades mecânicas dos filmes (GILFILLAN et al., 2012; SAVADEKAR; MHASKE, 2012; SOUZA et al, 2012). Outros estudos enfocam mais para nanotecnologia com uso de nanoargilas ou nanocelulose (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; GAO et al., 2012; MBEY; HOPE; THOMAS, 2012; SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012; SOUZA et al., 2012; COSTA et al., 2014), além da adição de diversos plastificantes (AL-HASSAN; NORZIAH, 2012; YAN et al., 2012)

Entre as possíveis aplicações dos biofilmes de amido podem ser citados seu potencial nos setores alimentício, agrícola, farmacêutico e em diversos setores onde a biodegradabilidade é requerida (BASTIOLI, 2005; BATISTA et al, 2005). Alguns exemplos de produtos em estudo são: sacos de lixo, filmes para proteger alimentos, fraldas, hastes flexíveis; na agricultura como filme na cobertura do solo e recipientes para plantas e na produção de fertilizantes de liberação lenta. Também pode ser usado na preparação de cápsulas, na liberação de medicamentos, na substituição do poliestireno expandido (isopor), na proteção de equipamentos durante o transporte e em diversas outras aplicações (RÓZ, 2003; TUOVINEN; PELTONEN; JÄRVINEN, 2003; OLIVEIRA et al., 2006; FAKHOURI et al., 2007; SOUZA et al, 2012;).

### 3 CONCLUSÕES

A indústria de embalagens é um amplo campo para investimento e desenvolvimento, pois atua diretamente em diversos setores da economia.

O maior desafio da nanotecnologia é encontrar e reconhecer aplicações comerciais das pesquisas já realizadas, assim como o desenvolvimento de larga escala e a redução dos custos dos nanomateriais. Além disso, o desenvolvimento de uma rota para melhoria de processos ou produtos, assim como o desenvolvimento de produtos melhores e/ou mais competitivos.

Diante das atuais exigências do mercado para utilização de produtos com menor impacto ambiental, a nanocelulose e o amido apresentam elevado potencial de aplicação no desenvolvimento de embalagens.

O uso do amido apresenta limitações em usos em ambientes com elevada umidade. Em contrapartida o uso de aditivos tem melhorado as propriedades de baixo desempenho nesses biofilmes, em especial a perda das propriedades mecânicas em contato com a água. Um dos aditivos estudados no desenvolvimento dos biofilmes são as nanoceluloses.

As pesquisas no desenvolvimento de biofilmes com matriz de amido utilizam a CNC como aditivo, porém seu processo produtivo apresenta maior custo impacto ambiental que a CMF e a CNF.

A aplicação da nanociência no desenvolvimento de novos materiais para o setor de embalagens aumenta a durabilidade e a confiabilidade do produto a ser entregue ao consumidor, além da possibilidade de produzir embalagens com matérias primas renováveis, biodegradáveis e com qualidades iguais ou superiores as utilizadas atualmente.

## REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Embalagens (ABRE). **Dados de mercado**. Disponível em: <[https://www.abre.org.br/centro\\_dados.php](https://www.abre.org.br/centro_dados.php)>. Acesso em: 11 de abr. 2016a.

Associação Brasileira de Embalagens (ABRE). **Indústria de embalagem vê retração de 2,8% na produção em 2016**. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/imprensa/industria-de-embalagem-ve-retracao-de-28-na-producao-em-2016-4/>>. Acesso em: 25 de abr. 2016b.

ALEM DAR, A; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 68, n. 2, p. 557-565, 2008.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28. 1-2, p.1-63, 2000.

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch-gelatin edible films: water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food hydrocolloids**, Wrexham, v. 26, n. 1, p. 108-117, 2012.

AMANTE, E.R; **Caracterização de amidos de variedades de mandioca (Manihot esculenta, Crants) e de batata doce (Ipomoea batatas)**. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 1986.

ANDRESEN, M.; STENIUS, P. Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose. **Journal of Dispersion Science Technology**, Abingdon, v.28, n.6, p.837-844, 2007.

ANDRESEN, M.; STENSTAD, P.; MORETRO, T.; LANGSRUD, S.; SYVERUD, K.; JOHANSSON, L-S.; STENIUS, P. Nonleaching antimicrobial films prepared from surface-modified microfibrillated cellulose. **Biomacromolecules**, Washington, v.8, n.7, p. 2149-2155, 2007.

ANDRESEN, M.; JOHANSSON, L.S.; TANEM, B.S.; STENIUS, P. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. **Cellulose**, London, v. 13, n. 6, p. 665 - 677, 2006.

ANGLES, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. **Macromolecules**, Easton, v. 33 n. 22, p. 8344-8353, 2000.

ARRIETA, M. P.; FORTUNATI, E.; DOMINICI, F.; RAYÓN, E., LÓPEZ, J.; KENNY, J. M. Multifunctional PLA–PHB/cellulose nanocrystal films: processing, structural and thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.107, p.16-24, 2014.

ATALLA, R. H.; VANDERHART, D. L.. **Studies on the structure of cellulose using Raman spectroscopy and solid state <sup>13</sup>C NMR**. Nova York: John Wiley and Sons, 1989.

AZEREDO, H. M. C. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. Brasília: Embrapa, 2012.

BASTIOLI, C. **Handbook of biodegradable polymers**. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.

BATISTA, J. A.; TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Efeito da adição de ácidos graxos em filmes a base de pectina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 781-788, dez. 2005.

BHATNAGAR, A; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 24, n. 12, p. 1259-1268, 2005.

BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, Ottawa, v. 69, n. 1, p. 60-79, 1991.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2ª Edição. ed. São Paulo: Varela, 1995.

BOUWMEESTER, H.; DEKKERS, S.; NOORDAM, M. Y.; HAGENS, W. I.; BULDER, A. S.; HEER, C.; VOORDE, S. E.; WIJNHOFEN, S. W.; MARVIN, H. J.; SIPS, A. J Review of health safety aspects of nanotechnologies in food production. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Oxford, v. 53, n. 1, p. 52-62, 2009.

BRUCE, D. M.; HOBSON, R. N.; FARRENT, J.W.; HEPWORTH D. G. High-performance composites from low-cost plant primary cell walls. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Bristol, v. 26, n. 11, p.1486-1493, 2005.

CARR, G. L. **Desenvolvimento de Embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-08012008-150706/pt-br.php>.

CARRASCO, G.C. Cellulose fibers, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fiber technology point of view. **Nanoscale Research Letter**, London, v. 6, n. 1, 417, 2011.

CHA, D. S.; CHINNAN, M. S. Biopolymer-based antimicrobial packaging: review. **Critical review food science nutrition**, United Kingdom, v. 44, n. 4, p. 223-37, 2004.

CHANZY, H.; PAILLET, M.; HAGEGE, M. Spinning of cellulose from N-methyl morpholine N-oxide in the presence of additives. **Polymer**, v.31, p.400–405, 1990.  
CHAU, C-F.; WU, S-H.; YEN, G-C. The development of regulations for food nanotechnology. **Trends in food science & technology**, Amsterdam, v. 18, n. 5, p. 269-280, 2007.

CHAUDRY, Q.; CASTLE, L. Food applications of nanotechnologies: An overview of opportunities and challenges for developing countries. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v. 22, n. 11, p. 595-603, 2011.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V.I. Amorphous cellulose – structure and characterization. **Cellulose Chemical Technology**, Bucarest, v.45, n.1-2, p.13-21, 2011.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; DE MEDEIROS, E. S. CARVALHO, A.J.F.; CURVELO, A.A.S.; MATTOSO, L.H.C. Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 268-273, out. 2005.

COSTA, S.S.; DRUZIAN J.I.; MACHADO, B.A.S.; de SOUZA, C.O.; GUIMARÃES, A.G. Bi-Functional Biobased Packing of the Cassava Starch, Glycerol, Licuri Nanocellulose and Red Propolis. **Plos one**, San Francisco, v. 9, n.11, 2014.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J-L.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. **Journal of Food Science**, Raleigh, v. 61, n. 3, p. 580-584, 1996.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação de pasta celulósica .2. ed. v.1. São Paulo: IPT-SENAI, 1981.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, Fargo v.23, n. 2, p. 147-161, 2006.

DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR, J. A. Physico-chemical properties of cassava starch. **Starch - Stärke**, New York, v. 50, n. 2, p. 58-64,1998.

DEISENROTH, E.; JHO, C.; HANIFF, M.; JENNINGS, J. The designing of a new grease repellent fluorochemical for the paper industry. **Surface coatings international**, London, v. 81, n. 9, p. 440-447, 1998.

DREXLER, K. E. Nanotechnology: From Feynman to Funding. Bulletin of Science, **Technology & Society**, Los Angeles, v.24, n. 1, p.21-27, 2004.

DUDLEY, R. L.; FYFE, C. A.; STEPHENSON, P. J.; DESLANDES, Y.; HAMER, G. K.; MARCHESSAULT, R. H. High-resolution <sup>13</sup>C CP-MAS-NMR spectra of solid

cellulose oligomers and the structure of cellulose II. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.105, n. 8, p. 2469-2472, 1983.

DUFRESNE, A., CAVAILLE, J., VIGNON, M. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 64, n.6, p. 1185-1194, 1997.

DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 76, n. 14, p. 2080-2092, 2000.

DUFRESNE, A.; VIGNON, M. R. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. **Macromolecules**, Easton, v. 31, n.8, p. 2693-2696, 1998.

EARL, W. L.; VANDERHART, D. L. Observations by high-resolution C-13 NMR of cellulose-I related to morphology and crystal-structure. **Macromolecules**, Washington, v.14, n. 3, p. 570-574, 1981.

ESPITIA, P.; SOARES, N. F.; COIMBRA, J. S. R.; ANDRADE, N. J.; CRUZ, R. S.; MEDEIROS, E. A. A. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. **Food and Bioprocesses Technology**, Dublin, v.5, n.5, p.1447-1464, 2012.

FAKHOURI, F. M.; FONTES, F.M.B.; GONÇALVES, P.V.M.; MILANEZ, C.R.; STEEL, C.J.; COLLARES-QUEIROZ, F.P. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 369-375, 2007.

FANIE, M. Amidos: fontes, estruturas e propriedades funcionais. **Aditivos e Ingredientes**, São Paulo, n. 63, p. 26-37, 2009.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry: ultrastructure and reactions**. Berlin: Walter De Gruyter, 1989.

FENGEL, D.; STOLL, M. Crystals of cellulose grown from TFA solution. **Wood Science Technology**, v.23, p.85-94, 1989.

FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E.R.; DEMIATE, I.M.; CARVALHO, L.J.C.B.; LEONEL, M.; CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F.; SARMENTO, S.B.S. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: 2001. p

FRONE, A.N.; PANAITESCU, D.M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. **UPB Scientific Bulletin**, Bucharest, v. 73, n. 2, p. 133-152, 2011.

FROMMER, J. Scanning tunnelling microscopy and atomic force microscopy in organic chemistry. **Angewandte chemie international**, Berlin, v.31, n. 10, p.1298-1328, 1992.

FUJISAWA, S.; OKITA, Y.; FUKUZUMI, H; SAITO, T.; ISOGAI, A. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 84, n. 1, p. 579-583, 2011.

GALLANT, D. J.; BOUCHETT, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 32, n. 3-4, p. 177-191, 1997.

GAO, W.; HAIZHOU, D.; HANXUE, H.; HUI, Z. Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch–clay nanocomposites by film blowing. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 88, n. 1, p. 321-328, 2012.

GARCIA, V.; COLONNA, P.; BOUCHET, B.; GALLANT, D.J. Structural changes of cassava starch granule after heating at intermediate water contents. **Starch/stärke**, Weinheim, v. 49, n. 5, p. 171-179, 1997.

GASPARIM, M. Embalagens: um Mercado antigo, mas muito dinâmico para empreender. **Jornale**, 2010. Disponível em: <<http://jornale.com.br/mirim/?p=11952>>. Acesso em: 15 abr. 2016.

GEVAUDAN, A. G.; CHUZEL, S. D.; ANDIEU, J. Physical properties of cassava mash. **International Journal of Food Science and Technology**, Washington, v. 24, n. 6, p. 637-645, 1989.

GILFILLAN, W. N.; NGUYEN, D.M.T; SOPADE, P.A.; DOHERTY, W.O.S. Preparation and characterization of composites from starch and sugar cane fiber. **Industrial crops and products**, Fargo, v. 40, p. 45-54, nov. 2012.

GOMEZ, C. H. R. J. **Sacarificação da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar e sua fermentação por *Pachysolen tannophilus***. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1985.

GONÇALVES, A.A.; PASSOS, M.G.; BIEDRZYCKI, A. Percepção do consumidor com relação à embalagem de alimentos: tendências. **Estudos Tecnológicos**, São Leopoldo, v. 4, n.3, p. 271-283, 2008.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, selfassembly, and applications. **Chemical Reviewer**, Washington, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2000.

HANLEY, S. J.; GIASSON, J.; REVOL, J.F.; GRAY, D. G. Atomic force microscopy of cellulose microfibrils - comparison with transmission electron-microscopy. **Polymer**, Amsterdam, v.33, n. 22, p.4639-4642, 1992.

HASSAN, E. A.; HASSAN, M. L.; OKSMAN, K. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. **Wood and Fiber Science**, Madison, v. 43, n. 1, p. 76-82, 2011.

HELBERT, W.; CAVAILLÉ, C. Y.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: processing and mechanical behaviour. **Polymer Composites**, Brookfield, v. 17, n. 4, p. 604-611, 1996.

HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L.; ISAKSSON, P.; LINDSTROM, T.; NISHINO, N. Cellulose nanopaper structures of high toughness. **Biomacromolecules**, Washington, v.9, n.6, p.1579-1585, 2008.

HOOVER, R. Composition, molecular structure and physicochemical of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 45, n. 3, p. 253-367, 2001.

HORII, F.; HIRAI, A.; KITAMARU, R. Solid-state high-resolution <sup>13</sup>C NMR studies of regenerated cellulose samples with different crystallinities. **Polymer Bulletin**, Chan, v.8, n. 2, p.163-170, 1982.

HU, X. P.; HSIEH, Y. L. Effects of Dehydration on the Crystalline Structure and Strength of Developing Cotton Fibers. **Textile Research Journal**, Clarksville, v. 71, n.3, p.231–239, 2001.

IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**, Washington, v.9, n. 3, p.1022-1026, 2008.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H.; NOGI, N. Optically transparent composites reinforced with plant fibre-based nanofibres. **Applied Physics A: Material Science & Processing**, New York, v. 81, p. 1109–1112, 2005.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A: Material Science & Processing**, NewYork, v. 89, n. 2, p. 461-466, 2007.

IYER, P. B.; SREENIVASAN, S.; CHIDAMBARESWARAN, P. K.; BATIL, N. B.; SUNDARAM, V. Induced Crystallization of Cellulose in Never-Dried Cotton Fibers. **Journal AppliedPolymersScience**, v.42, n. 6, p.1751–1757, 1991.

JANARDHANAN, S; SAIN, M. Isolation of cellulose microfibrils - an enzymathic approach. **BioResources**, Raleigh, v. 1, n. 2, p. 176-188, 2006.

JONOBI, 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. **BioResources**, Raleigh, v. 4, n. 2, p. 626-639, 2009.

KAMPEERAPAPPUN, P.; AHT-ONG, D.; DUANGHATHAI, P.; SRIKULKIT, K. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 67, n. 2, p. 155–163, 2007.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food technology**, Chicago, v. 40, n. 12, p. 47-59, 1986.

KIM, B.; KIM, D.; CHO, D.; CHO, S. Bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. **Chemosphere**, Amsterdam, v.52, n.1, p.277-281, 2003.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. 3. ed., Curitiba, FUPEF, 2005. 85 f.

KOLAKOVIC, R.; PELTONEN, L.; LAAKSONEN, T.; PUTKISTO, K.; LAUKKANEN, A.; HIRVONEN, J. Spray-Dried Cellulose Nanofibers as Novel Tablet Excipient. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, Arlington, v. 12, n. 4, p. 1366-1373, 2011.

KUUTTI, L., PELTONEN, J., PENE, J.; TELEMAN, O. Identification and surface-structure of crystalline cellulose studied by atomic force microscope. **Journal of microscopy**, Oxford, v.178, n. 1, p.1-6, 1995.

LACOSTE, A.; SCHAICH, K. M.; ZUMBRUNNEN, D.; YAM, K. L. Advancing controlled release packaging through smart blending. **Packaging technology and science**, Inglaterra, v. 18, n. 2, p. 77-87, 2005.

LAGARON, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier polymeric materials. **Materiais Science and Technology**, London, v. 20, n. 1, p. 1-7,2004.

LARSEN, N. ScienceWatch: Films and foams from grain. **World-Grain**, Kansas City, v. 21, n. 1, p. 50-51, 2003.

LEHNINGER, A. L. **Bioquímica**: componentes moleculares das células. São Paulo: Edgar Blucher, 1976.

LIMA, M. M. D.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, Weinheim, v. 25, n. 7, p. 771-787, 2004

LÓPEZ, O. V. LECOT, C.J. ZARITZKY, N.E.; GARCIA, M.A. Biodegradable packages development from starch based heat sealable films. **Journal of food engineering**, Auckland City, v. 105, n. 2, p. 254-263, 2011.

LÓPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M.; ANKERFORS, M.; LINDSTRÖM, T.; NORDQVIST, D.; MATTOZZI, A.; HEDENQVIST, M. S. Enhanced film forming and film properties of amylopectin using micro-fibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v.68, n. 4, p.718-727, 2007.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of plasticizers starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. **Macromolecular Bioscience**, Weinheim, v. 5, n. 11, p. 1101-1107, 2005.

LUU, W. T.; BOUSFIELD, D. W.; KETTLE, J. **Application of nano-fibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing**. PAPERCON, 2011, Covington. Disponível em: <<http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/2011/2011-PaperCon-Conference/11PAP34.aspx>>. Acesso em: 02 fev. 2016.

MADHUSUDHAN, B.; GOWDA, L. R.; THARANATHAN, R. N. Studies on sweet potatoes - iii. Distribution of unit chains of branched and unbranched molecules of starch. **Food chemistry**, Barking, v. 57, n. 2, p. 201-204, 1996.

MALAININE, M. E.; MAHROUZ, M.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from *Opuntia ficus-indica* parenchyma cell. **Composites Science Technology**, Barking, v.65, n. 10, p.1520-1526, 2005.

MALI, S. GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 56, n. 02, p. 129-135, jun. 2004.

MALI, S. GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food hydrocolloids**, Wrexham, v.19, n.1, p.157-164, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: ciências agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p.137-156, 2010.

MANTANIS, G. I.; YOUNG, R. A.; ROWELL, R. M. Swelling of Compressed Cellulose Fiber Webs in Organic Liquids. **Cellulose**, London, v.2, n.1, p.1-22. 1995.

MARCHESSAULT, R. H.; LIANG, C. Y. The infrared spectra of crystalline polysaccharides VIII. Xylans, **Polymer Chemistry**, New York, v. 59, n. 168, p. 357-376, 1962.

MARQUES, R.; VAZ, A. **Briefing da Nanotecnologia no Brasil**. Brasília: ABDI. CGEE. Mimeo, 2007.

MATHEW, AP.; DUFRESNE, A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. **Biomacromolecules**, Washington, v. 3, n. 3, p. 609-617, 2002.

MBEY, J. A.; HOPPE, S.; THOMAS, F. Cassava starch–kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 88, n. 1, p. 213-222, 2012.

Ministério da Ciência e tecnologia (MCTI). **Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação 2012 – 2015 Balanço das Atividades Estruturantes 2011**, Brasília, 2012.

MELO, J.S.S.; MORENO, M.J.; BURROWS, H.D.; GIL, M.H. **Química de polímeros**. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004.

MICHELMAN, J.S.; HOMOELLE, J.B. Wax emulsions in aqueous polymeric coatings: contributions and mechanisms. **Tappi journal**, v.72, p.159-163, 1989.

MIMMS, A. **Kraft pulping, a compilation of notes**. Atlanta: Tappi Press, 1993.

MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M. Nano-reinforcement of bio-based polymers- The hope and reality. **Polymeric materials: science and engineering**, New Jersey, v. 88, p. 60-61, 2003.

MOORE, G. **Nanotecnologia em embalagens**. São Paulo: Editora Blucher, 2010.

MOORE, G. R. P. **Amido de Milho e Mandioca na Produção de Maltodextrinas**. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

MORÁN, J.I.; ALVAREZ, V.A.; CYRAS, V.P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, London, v. 15, n. 1, p. 149-159, 2008.

MYLLÄRINEN, P.; PARTANEN, R.; SEPPÄLÄ, J.; FORSSELL, P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 50, n. 4, p. 355-361, 2002.

NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. **Applied Physics A**, New York, v.80 p.155–159, 2005.

OKSMAN, K.; MATHEW, AP.; BONDESON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, p. 2776-2784, 2006.

OLIVEIRA, A. F. D.; SOLDI, V.; COELHO, C.M.M.; MIQUELOTO, A.; COIMBRA, J.L.M. **Desenvolvimento, caracterização e aplicação de biofilmes obtidos a partir de carboximetilcelulose e alginato de sódio na liberação de nutrientes.** In 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.

OLIVEIRA, M. A.; CEREDA, M. P. Efeitos da película de mandioca na conservação de goiabas. **Brazilian journal of food technology**, Campinas, v. 2, n. 3, p. 97-102, 1999.

OUGIYA, H.; WATANABE, K.; MORINAGA, Y.; YOSHINAGA, F. Emulsion-stabilizing effect of bacterial cellulose. **Bioscience Biotechnology Biochemical**, Abingdon, v. 61, n. 9, p.1541-1545,1997.

OZA, K.P.; FRANK, S.G.J. Microcrystalline cellulose stabilized emulsions. **Journal of Dispersion and Science Technology**, Abingdan, v.7, n. 5, p.543-561, 1986.

PÄÄKKÖ, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKÄNEN, A.; AHOLA, S.; ÖSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P.T.; IKKALA, O.; LINDSTRÖM, T. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High- Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.

PAL, J.; REKHA. S. S.; PUSHPA. R. K. Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.48, p. 49-53, 2002.

PARALIKAR, S. A; SIMONSEN, J.; LOMBARDI, J. Poly (vinyl alcohol/cellulose nanocrystal barrier membranes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 320, n. 1-2, p. 248-258, 2008.

PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly (lactic acid) / cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 67, n. 11-12, p. 2535-2544, 2007.

PODSIADLO, P.; CHOI, S. Y.; SHIM, B.; LEE, J.; CUDDIHY, M.; KOTOV, N. A. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, n. 6, p. 2914-2918, 2005.

RABELLO, M. **Aditivção de polímeros**. São Paulo: Editora Artiber, 2000.

RICHARDSON, S.; GORTON, L. Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives. **Analytica Chimica Acta**, Rapid, v. 497, n. 1-2, p. 27-65, 2003.

RISSA, K.; VÄHÄ-NISSI, M.; LEPISTÖ, T.; SAVOLAINEN, A. Talc-filled water-based barrier coatings. **Paperi ja puu**, v.84, n.7, p.467-472, 2002.

ROBLES, N.B. **Tailoring cellulose nanofibrils for advanced materials**. Tese de doutorado. KTH Royal Institute of Technology. p. 82. 2014.

ROJAS J; BEDOYA M; CIRO, Y. Current Trends in the Production of Cellulose Nanoparticles and Nanocomposites for Biomedical Applications. In: POLETTI, M.; ORNAGHI JUNIOR, H. L. (Ed.). **Cellulose -Fundamental Aspects and Current Trends**. Rijeka: INTECH, 2015.

RÓZ, A. L. D. O. Futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos v. 13, n. 4, p. e4-e5, 2003.

SAHOO, S. K.; PARVEEN, S.; PANDA, J. J. The present and future of nanotechnology in human health care. **Nanomedicine: nanotechnology, biology, and medicine**, Oxford, v. 3, n. 1, p. 20-31, 2007.

SALAS, C.; NYPELÖ, T.; RODRIGUEZ-ABREU C.; CARRILLO, C.; ROJAS, O.J. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, Madison, v.19, n. 5, p. 383-396, 2014.

SAMIR, M.A.S.A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, Washington, v.6, n. 2, p.612-626, 2005.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; SANCHEZ, J. Y.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). **Polymer**, Amsterdam, v. 45, n. 12, p. 4149-4157, 2004.

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**, Barking, v. 71, v. 2, p. 235-244, 2008.

SARKO, A. Cellulose: how much do we know about its structure. In: KENNEDY, J. F. (Ed.). **Wood and Cellulosics: Industrial utilization, biotechnology, structure and properties**. Manchester: Ellis Horwood, 1987. p. 55-70.

SAVADEKAR, N. R.; MHASKE, S. T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 89, n. 1, p. 146-151, 2012.

SEDAS, T.V.; WALISZEWSKI, N. K. Evaluación de la yuca como materia prima no convencional para la industria alimentaria. **Archivos Latino Americano de Nutrición**. México, v. 44, n. 1, p. 2-5, 1994.

- SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 71, n. 3, p. 382-387, 2011.
- SEVERO, M. G.; MORAES, K.; RUIZ, W. A. Modificação enzimática da farinha de arroz visando a produção de amido resistente. **Química nova**, São Paulo, v. 33, n.2, p. 345-350, 2010.
- SILVA J. B. A.; PEREIRA F. V; DRUZIAN J. I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science**, Raleigh, v.77, n. 6, p.14-19, 2012.
- SILVESTRE, C.; DURACCIO, D.; CIMMINO, S. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, Pittsburgh, v.36, n.12, p.1766-1782, 2011.
- SING, J. M.; KAUR. L.; MCCARTHYB, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-a review. **Food hydrocolloids**, Wrexham, v. 21, p. 1–22, 2007.
- SINGH, R; ARORA, S; LAL, K. Thermal and spectral studies on cellulose modified with various cresyldichlorothiophosphates. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 289, n. 1, p.9-21, 1996.
- SJÖSTRÖM. E. **Wood Chemistry fundamentals and applications**. Nova York: Academic Press. 1981.
- SOBRAL, P. J. A. **Estado da arte da tecnologia de filmes comestíveis no Brasil**. In. 4º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, Campinas, p. 3, 2001.
- SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v. 18, n. 2, p. 84-95, 2007.
- SOUZA, A. C.; BENZE, R.; FERRÃO, E.S.; DITCHFIELD, C.; COELHO, A.C.V.; TADINI, C.C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **LWT -Food Science and Technolog**, Athens, v. 46, n. 1, p. 110-117, 2012.
- SOUZA, C. O. D.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpa de manga e acerola. **Química nova**, São Paulo, v. 35, n. 02, p. 262-267, 2012.
- SOUZA, C. O.; SILVA, L. T.; SILVA, J. R.; LOPEZ, J. A.; VEIGA-SANTOS, P.; DRUZIAN, J. I. Mango and Acerola Pulps as Antioxidant Additives in Cassava

Starch Bio-based Film. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Freising, v. 56, n. 6, p. 2248-2254, 2011.

SOZER, N.; KOKINI, J. L. Nanotechnology and its applications in the food sector. **Trends in Biotechnology**, Oxford, v. 27, n. 2, p. 82-89, 2009.

SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J.J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, London, v. 18, n. 4, p. 1097–1111, 2011.

SVAGAN, A J.; HEDENOVIST, M. S.; BERGLUND, L. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 3-4, p. 500-506, 2009.

SYVERUD, K.; STENIUS; P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, London, v.16, n. 1, p.75–85; 2009.

SZYMOŃSKA, J. Starch nanoparticles. In: TOMASIK P, YURYEV V.P., BERTOFT, E. (Ed.). **Starch: progress in basic and applied science**. Cracow: Polish Society of Food Technologists, 2007.

TANIGUCHI, T. New films produced from microfibrillated natural fibers. **PolymerInternacional**, New York, v.47, n. 3, p.291-294, 1998.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in food science & technology**, Amsterdam, v. 14, n. 3, p. 71-78, 2003.

TIBOLLA, H. **Produção de nanofibras de celulose por hidrólise enzimática**. Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP, 2014.

TORAL, F. L. B.; FURLAN, A.C.; SCAPINELLO, C.; PERALTA, R.M.; FIGUEIREDO, D.F. Digestibilidade de duas fontes de amido e atividade enzimática em coelhos de 35 e 45 dias de idade. **Revista brasileira de zootecnia**, Viçosa, v. 31, n. 03, p. 1434-1441, 2002.

TSUNEMITSU, K.; MURAKAMI, Y. **Use of poly (vinyl alcohol) in paper manufacture**, John Wiley & Sons: UK, 1973.

TUOVINEN, L.; PELTONEN, P.; JÄRVINEN, K. Drug release from starch-acetate films. **Journal of controlled release**, Salt Lake City, v.91, n.3, p.345–354, 2003.

TURBARK, A.; SNYDER, F.; SANDBERG, K. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and commercial potential. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.37, 1983.

UETANI, K.; YANO, H. Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender. **Biomacromolecules**, Washington, v. 12, n. 2, p. 348–353, 2011.

VARTIAINEN, J.; PÖHLER, T.; SIROLA, K.; PYLKKÄNEN, L.; ALENIUS, H.; HOKKINEN, J.; TAPPER, U.; LAHTINEN, P.; KAPANEN, A.; PUTKISTO, K.; HIEKKATAIPALE, P.; ERONEN, P.; RUOKOLAINEN, J.; LAUKKANEN, A. Health and environmental safety aspects of friction grinding and spray drying of microfibrillated cellulose. **Cellulose**, London, v. 18, n. 3, p. 775-786, 2011.

VEIGA-SANTOS, P.; SUZUKI, C. K.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. O. Microstructure and color of starch–gum films: Effect of gumdeacetylation and additives. Part 2. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 19, n. 6, p. 1064- 1073, 2005.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da madeira de *Pinus sp.*** 124 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2013.

WHISTLER, R. L.; PASCHALL, E. F. **Starch: Chemistry and Technolog.** New York: Academic Press, 1984. p. 463.

WHISTLER, R.L. Fractionation of Starch. In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. **Starch: Chemistry and Technology.** New York: Academic Press, 1965.

WU, O.; HENRIKSSON, M.; LIU, X.; BERGLUND, L. A. A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 12, p. 3687-3692, 2007.

WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses.** Florida: CRC Press, 1986.

YAMASHITA, F.; NAKAGAWA, A.; VEIGA, G.F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V.E. Filmes biodegradáveis para aplicação em frutas e hortaliças minimamente processadas. **Brazilian journal of food technology**, Campinas, v. 8, n. 4, p. 335-343, 2005.

YAN, Q.; HOU, H.; GUO, P.; DONG, H. Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 87, n. 1, p. 707–712, 2012.

YOUNG, R. A. **Structure, swelling and bonding of cellulose fibers.** In: Cellulose-Structure, Modification and Hydrolysis, R. A. Young; R. M. Rowell (Ed.). New York: John Wiley, 1986. P. 91-120.

ZAVAREZE, E. D. R. PINTO, V.Z.; KLEIN, B.; HALAL, S.L.M.; ELIAS, M.C.; HERNANDEZ, C.P; DIAS, A.R.G. Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. **Food chemistry**, Barking, v. 132, n. 1, p. 344-350, 2012.

ZHOU, Q.; PRAMODA, K. P.; LEE, J. M.; WANG, K.; LOO, L. S. Role of interface in dispersion and surface energetics of polymer nanocomposites containing hydrophilic POSS and layered silicates. **Journal of Colloid and Interface Science**, Uppsala, v.355, n. 1, p. 222-230, 2011.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food, Science and Technology**, Washington, v. 37, n. 8, p. 849-868, may. 2002.

ZIMMERMANN, T.; POHLER E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, New Jersey, v. 6, n. 9, p. 754-761, 2004.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures**. Berlin: Springer, 2008.

**CAPÍTULO 2:**  
**CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS FÍSICA E MORFOLÓGICA DAS CMF'S**  
**E DA POLPA CELULÓSICA**

## RESUMO

A produção de nanoestruturas utilizando matérias-primas renováveis apresenta vantagens ecológicas e econômicas, assim como propriedades física, química e mecânicas favoráveis para o desenvolvimento de produtos. O objetivo principal deste capítulo foi caracterizar as nanoestruturas oriundas de duas fontes de produção: CMF laboratorial, produzida com moinho desfibrilador com 10 passes, utilizando polpa branqueada e não branqueada de *Eucalyptus sp.*; e CMF produzida por um processo industrial, com diferentes níveis de energias gastas no processamento da polpa branqueada de *Eucalyptus sp.*. Para visualização das estruturas e dimensões das nanofibrilas de celulose foi usada a microscopia eletrônica de transmissão e a microscopia eletrônica de varredura. A viscosidade das suspensões nanocelulósicas foi determinada para analisar a degradação da celulose resultante do processo de desfibrilação. O índice de cristalinidade da celulose nos filmes foi obtido usando difração de Raios-X. O potencial zeta foi avaliado para verificar a estabilidade das suspensões e a análise TGA para avaliar o comportamento térmico das amostras. Todos os processos de produção reduziram as dimensões das fibras, produzindo nanoestruturas. A CMF produzida com polpa não branqueada se apresentou mais escura, enquanto que filmes produzidos com polpa branqueada são mais translúcidos. Após o processo de microfibrilamento, há uma queda na viscosidade e na cristalinidade da polpa de *Eucalyptus sp.* Essa queda é observada com o aumento do tempo de processamento na CMF industrial, apesar desse processo ser menos agressivo que o laboratorial, que apresentou os menores valores para essas propriedades. O potencial zeta foi influenciado pela composição química e pelo tempo de processamento. Quanto maior o tempo de processamento, menor a estabilidade térmica e maior a entalpia de fusão das amostras. As principais transições térmicas nas CMF's ocorrem após 170°C o que pode indicar o grande potencial desse material para aplicações que venham a sofrer aquecimento.

Palavras-chave: CMF. MET. Potencial zeta. Viscosidade. Cristalinidade.

## ABSTRACT

The production of nanostructures using renewable materials has economic and ecological advantages, as well as favorable mechanical, physical and chemical properties for product development. The goal of this chapter is to characterize the nanostructures derived from two production sources: MCF produced in the laboratory with a defibrillator mill with 10 passes using bleached pulp and unbleached pulp from *Eucalyptus sp.*; and MCF produced by an industrial process with different levels of energy in the processing of bleached pulp from *Eucalyptus sp.* To determine the size and structure of the cellulose nanofibrils, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy were used. The viscosity of nanocellulosic suspensions was determined in order to analyze the degradation of cellulose resulting from the defibrillation process. The crystallinity index of cellulose in the films was obtained using X-ray diffraction. The zeta potential was measured to verify the stability of the suspensions and TGA analysis were used to evaluate the thermal behavior of the samples. All production processes reduced the size of the fibers and produced nanostructures. MCF produced using unbleached pulp was darker, while films produced from bleached pulp were more translucent. After the microfibrillation process, there was a decrease in viscosity and crystallinity of the pulp from *Eucalyptus sp.* This decrease was observed with an increase in processing time of the industrial MCF. Although this process was less aggressive than the laboratory, it had the lowest values for viscosity and crystallization. The zeta potential was influenced by the chemical composition and the processing time. Longer processing time resulted in lower thermal stability and increased enthalpy of fusion in the samples. The main thermal transitions in the MCFs occurred after 170 ° C, which may indicate great potential for this material in applications exposed to heat.

Keywords: MCF. MET. Zeta potential. Viscosity. Crystallinity.

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento da demanda por produtos com baixo impacto ambiental e/ou biodegradáveis que apresentem potencial de reciclagem na cadeia produtiva tem ganhado destaque no meio industrial. Outro aspecto que apresenta destaque no meio industrial é a aplicação da nanotecnologia para o desenvolvimento de novos materiais. Dentre esses materiais naturais a celulose destaca-se como um material renovável, biodegradável e com baixo custo, mostrando ainda excelentes propriedades físico-mecânicas. Associando a celulose a nanociência temos o desenvolvimento de uma nova classe de materiais chamadas de nanoceluloses.

O termo “nanocelulose” se refere a materiais celulósicos que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Além disso as nanoceluloses podem ser produzidas por diferentes métodos e a partir de várias fontes lignocelulósicas (KHALIL et al., 2014).

O uso de nanocelulose no desenvolvimento de materiais compósitos tem despertado a atenção de pesquisadores por apresentar-se como material com alta resistência e rigidez, aliado ao fato do baixo peso (SIRÓ; PLACKETT, 2010) e transparência DUFRESNE, 2008. As pesquisas no setor de embalagens têm apontado a nanocelulose como um material promissor no desenvolvimento de embalagens modernas (DUFRESNE, 2008; EICHHORN et al., 2010).

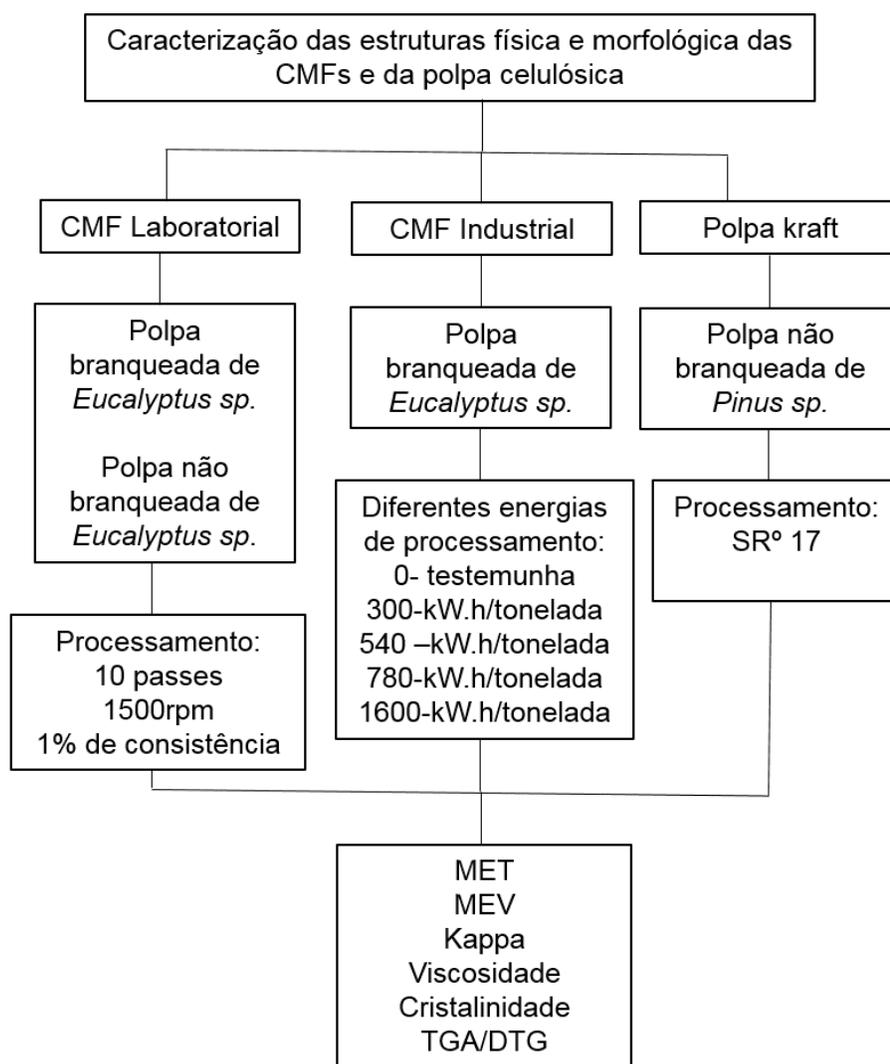
Diante desses aspectos o objetivo principal deste capítulo foi avaliar a qualidade de diferentes nanoceluloses produzidas em laboratório e industrialmente com diferentes energias de processamento através do processo de microfibrilamento (CMF).

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a morfologia das CMF's;
- Avaliar o efeito da microfibrilação na viscosidade intrínseca;
- Analisar o efeito da microfibrilação na cristalinidade;
- Caracterizar o desempenho térmico das CMF's.

A análise deste capítulo não objetiva comparar os processos de produção de CMF's e sim embasar os demais capítulos da tese. Sendo assim há uma subdivisão na discussão e comparação dos resultados deste capítulo de acordo com a aplicação da CMF: sendo elas a CMF laboratorial e CMF industrial. Esquemáticamente a estrutura desse capítulo segue a seguinte amostragem e sequencia de análises (FIGURA 6):

FIGURA 6 - FLUXOGRAMA DA AMOSTRAGEM E ANÁLISES DO CAPÍTULO 2



FONTE: O autor (2016).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAL

#### 2.1.1 Polpa celulósica- Folhas para deposição e CMF produzida em laboratório

Neste estudo foi utilizada polpa Kraft não branqueada obtida da madeira de *Pinus sp.* para produção dos filmes celulósicos para deposição dos filmes nanoestruturados. A utilização de polpa de *Pinus sp.* foi devido ao enfoque do trabalho ser a aplicação de embalagens. No entanto o principal efeito a ser avaliado é sobre a utilização das CMF's como recobrimento e seu efeito combinado com a adição da CMF na matriz celulósica na confecção dos filmes.

A polpa de *Pinus sp.* passou pelo processo de desintegração mecânica em moinho Bauer durante o tempo de cinco minutos em baixa consistência (2%) com o objetivo de promover a individualização dessas, seguindo então para as etapas de lavagem para retirada do excesso do licor de cozimento e centrifugação. Após a centrifugação foi determinada o teor umidade da polpa por meio de pesagens de amostras em balança analítica de precisão. As amostras foram pesadas antes e após secagem completa em estufa à  $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . O teor de umidade do material é necessário para a realização dos procedimentos de determinação do número Kappa (TAPPI. T236 om-85). A polpa de *Pinus* apresentou número Kappa de 62.

Para a produção das CMF's não branqueadas e branqueadas foi utilizado polpa de *Eucalyptus sp.* industrial. As amostras de polpa de *Eucalyptus sp.* não branqueada apresentou um número Kappa de 95,9 e a polpa de *Eucalyptus sp.* branqueada um número Kappa 1,9.

#### 2.1.2 CMF produzida industrialmente

As amostras de CMF com diferentes energias de processamento foram doadas por uma empresa papelreira, recebidas em frascos plásticos e armazenadas em refrigerador até processamento. A polpa celulósica utilizada antes do

processamento para obtenção das CMF passou pelas etapas de branqueamento da planta industrial, apresentando um número Kappa próximo a 0 e grau de refino em torno de 19-20°SR.

As seguintes condições de processamento foram adotadas para as amostras:

- Consistência de 3% com energia gasta para processamento de 1600 kW.h/t;
- Consistência de 4% com energia gasta para o processamento de 780 kW.h/t;
- Consistência de 4% com energia gasta para o processamento de 540 kW.h/t;
- Consistência de 4% com energia gasta para o processamento de 300 kW.h/t;
- Consistência de 4% sem processamento;

sendo adotada a seguinte nomenclatura no trabalho de: N1600, N780, N540, N300 e N0.

## **2.2 METODOLOGIA**

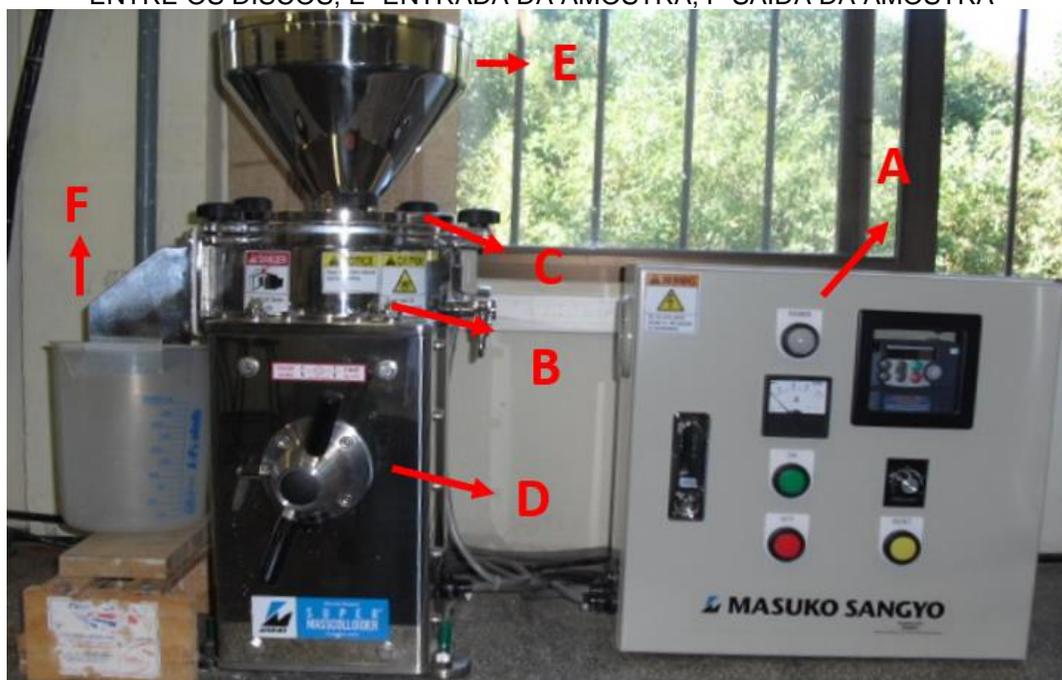
### **2.2.1 Produção CMF laboratorial**

A polpa celulósica foi desintegrada em liquidificador com 450W de potência por 10 minutos com a consistência de 1%. As CMF's foram produzidas através do Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo (FIGURA 7) que consiste em um disco giratório e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles, para que através do atrito entre as fibras e os discos ocorra a desfibrilação. Os parâmetros adotados para obtenção das microfibrilas de celulose foram: rotação de 1500rpm; 10 passes pelo moinho; e consistência de 1%. Os parâmetros adotados nesse estudo foram determinados em função do estudo desenvolvido por Viana (2013) para produção de filmes nanoestruturados, e visto que essa configuração resultou em filmes mais resistentes mecanicamente e com as melhores propriedades de barreira.

Foram adotados 10 passes pelo moinho devido a outros estudos já realizados pela equipe (POTULSKI, 2012; VIANA, 2013; POTULSKI, 2016) que comprovam que a partir de 5 passes não ocorrem alterações nas dimensões das nanofibrilas, além do aumento do número de passes provocar a degradação da

celulose, ocasionando uma diminuição significativa nas propriedades mecânicas, consequência da redução no grau de cristalinidade e polimerização da celulose (IWAMOTO; NAKAGAITA; YANO, 2007; VIANA, 2013).

FIGURA 7 - MICROPROCESSADOR MASUKO SANGYO- SUPER MASSCOLLOIDER- A-PAINEL DE CONTROLE; B- DISCO ROTATORIO; C- DISCO ESTACIONARIO; D-AJUSTE DA DISTANCIA ENTRE OS DISCOS; E- ENTRADA DA AMOSTRA; F-SAÍDA DA AMOSTRA



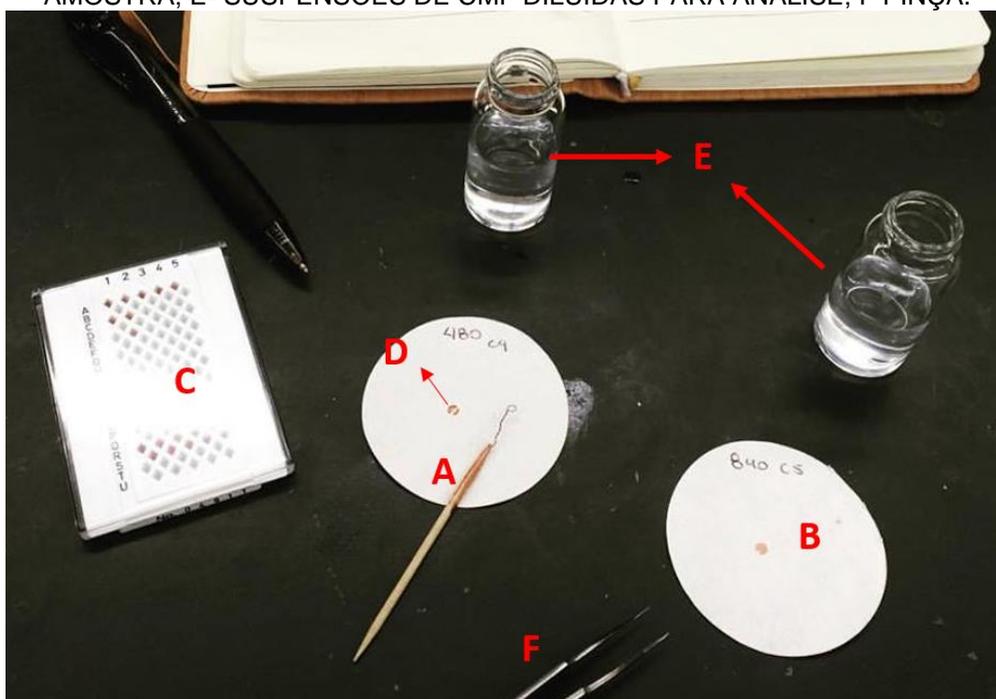
FONTE: O autor (2016).

### 2.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Como o trabalho foi efetuado em duas etapas, foram utilizados dois diferentes microscópios para as análises nas nanoestruturas. Para as amostras produzidas em laboratório, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo Jeol JEM 1200EXII Electron Microscope (600 mil X). Esse equipamento encontra-se localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. Para as amostras produzidas industrialmente foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo Philips CM10, localizado no departamento de biologia da Universidade de Waterloo.

A suspensão das CMF foi diluída em água deionizada e gotejada na superfície da tela destinada à observação no microscópio eletrônico de transmissão (FIGURA 8). As amostras foram deixadas à temperatura ambiente para evaporação do solvente e secagem, seguindo para análise. Foram mensuradas 3 regiões por tratamento.

FIGURA 8 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE MET. A-SUPORTE PARA PEGAR UMA GOTICUÇA NA SUSPENSÃO; B- PAPEL FILTRO; C-PORTA AMOSTRAS; D- TELA COM AMOSTRA; E- SUSPENSÕES DE CMF DILUÍDAS PARA ANÁLISE; F PINÇA.



FONTE: O autor (2016).

### 2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Como o trabalho foi efetuado em duas etapas foram utilizados dois microscópios, sendo o utilizado o Microscópio de varredura da Marca HITACHI, modelo TM-1000 e o da Philips, modelo XL 30 series, localizado no centro de microscopia da Universidade Federal do Paraná, para as amostras produzidas em laboratório e o Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Hitachi S-3000N, localizado no departamento de nanotecnologia da Universidade de Waterloo para as amostras produzidas industrialmente.

A suspensão das CMF foi diluída em água deionizada, gotejada na superfície do porta amostras sob fita condutora. As amostras foram deixadas à temperatura ambiente para evaporação do solvente e secagem formando um filme nanocelulósico e seguiram para metalização para melhor identificação das estruturas.

#### 2.2.4 Viscosidade

Para efetuar a análise da viscosidade das amostras produzidas em laboratório as polpas celulósicas tiveram a determinação do número Kappa (Norma TAPPI T236 om-85) antes e após a deslignificação para medir a quantidade de lignina residual. A deslignificação foi necessária para avaliação da viscosidade das polpas celulósicas e CMF não branqueadas.

O processo de deslignificação foi realizado utilizando 10% de carga de clorito de sódio -  $\text{NaClO}_2$ , utilizando a mesma quantidade de solução Buffer - Acetado de Sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) e Ácido Acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) em um sistema com a consistência de 10%. O material foi mantido em banho maria na temperatura de  $70^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Foram realizadas duas etapas de deslignificação, e em cada intervalo a polpa celulósica foi lavada com água destilada em abundância a fim de eliminar possíveis resíduos de  $\text{NaClO}_2$  e lignina. Os valores do número Kappa encontrados antes e depois das etapas de deslignificação foram de: 62 e 4,4, para a polpa de *Pinus sp.*; 95,9 e 17,4 para a polpa de *Eucalyptus sp.* não branqueada e para a CMF não branqueada após deslignificação e de 1,9 para a polpa de *Eucalyptus sp.* branqueada.

Os ensaios para determinação das viscosidades da polpa e das suspensões nanocelulósicas foram realizados no Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná e para as amostras industrializadas pela própria empresa que as produziu.

A análise da viscosidade da polpa celulósica permite associar ao grau médio de polimerização das cadeias de celuloses e detectar sua degradação após os processos de polpação, deslignificação e desfibrilação mecânica, foi determinada em

solução de cuproetilenodiamina (CED) por meio de um viscosímetro capilar de acordo com a Norma TAPPI T 230 om-94.

### **2.2.5 Difração de Raios-X**

A determinação do índice de cristalinidade das amostras foi realizada no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação da Universidade Federal do Paraná. O equipamento utilizado foi o difratômetro de Raios-X XRD-7000 da SHIMADZU. A configuração adotada para a análise foi o monocromador com fendas (1, 1, 0,3), operado a 40 kV com uma corrente de 20 mA. A velocidade adotada foi de 1°/min usando uma radiação de Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda de 0,15418 nm.

O índice de cristalinidade foi obtido pelo método de Segalet al., (1959). Utilizou-se o software Origin Pro8.5 onde os dados tiveram um tratamento de alisamento por transformada de Fourier com 20% de corte nos pontos para alisamento e obtenção das intensidades dos picos cristalino e amorfo.

### **2.2.6 Potencial Zeta**

O potencial zeta das nanoceluloses foi determinado pela técnica de dispersão de luz. A análise permite determinar a mobilidade electroforética de estruturas carregadas. Para a análise foi utilizado o equipamento NanoBrook ZetaPALS da Brookhaven Instruments Corporation. As suspensões nanocelulosicas na concentração de 1% tiveram 1g de alíquotas diluídas em 50ml de água destilada, seguindo para análise.

### **2.2.7 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)**

Para análise termogravimétrica das CMF produzidas em laboratório e da polpa celulósica para produção dos papéis, utilizou-se o TGA SETARAM Setsys Evolution TGA/DSC, Centro de Excelência em Pesquisas sobre Fixação Carbono em Biomassa (BIOFIX) da Universidade Federal do Paraná. As análises foram realizadas

sob atmosfera de gás argônio, a uma vazão constante de 40 mL.min<sup>-1</sup>, utilizando-se aproximadamente 5 mg de amostra. A rampa adotada foi de 10°C por minuto e temperatura de 35°C a 650°C.

Para análise termogravimétrica das CMF's industriais utilizou-se o TGA Q500, TA Instruments. As análises foram realizadas sob atmosfera de gás oxigênio, a uma vazão constante de 40 mL.min<sup>-1</sup>, utilizando-se aproximadamente 5 mg de amostra. A rampa adotada foi de 10°C por minuto e temperatura de 35°C a 650°C.

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas para avaliar a perda de massa em função da temperatura. A partir da derivada primeira da perda de massa foi gerada a segunda curva (DTG), que permite a determinação das temperaturas de onset (início da decomposição térmica), máxima (maior variação de massa pela degradação) e endset (término da decomposição térmica) para degradação térmica.

A partir das curvas TG, foram feitos os cálculos de perda de massa nos seguintes intervalos de temperatura: temperatura 100-200 °C, 200-300 °C, 300-400 °C, 400-500 °C e 500-600 °C.

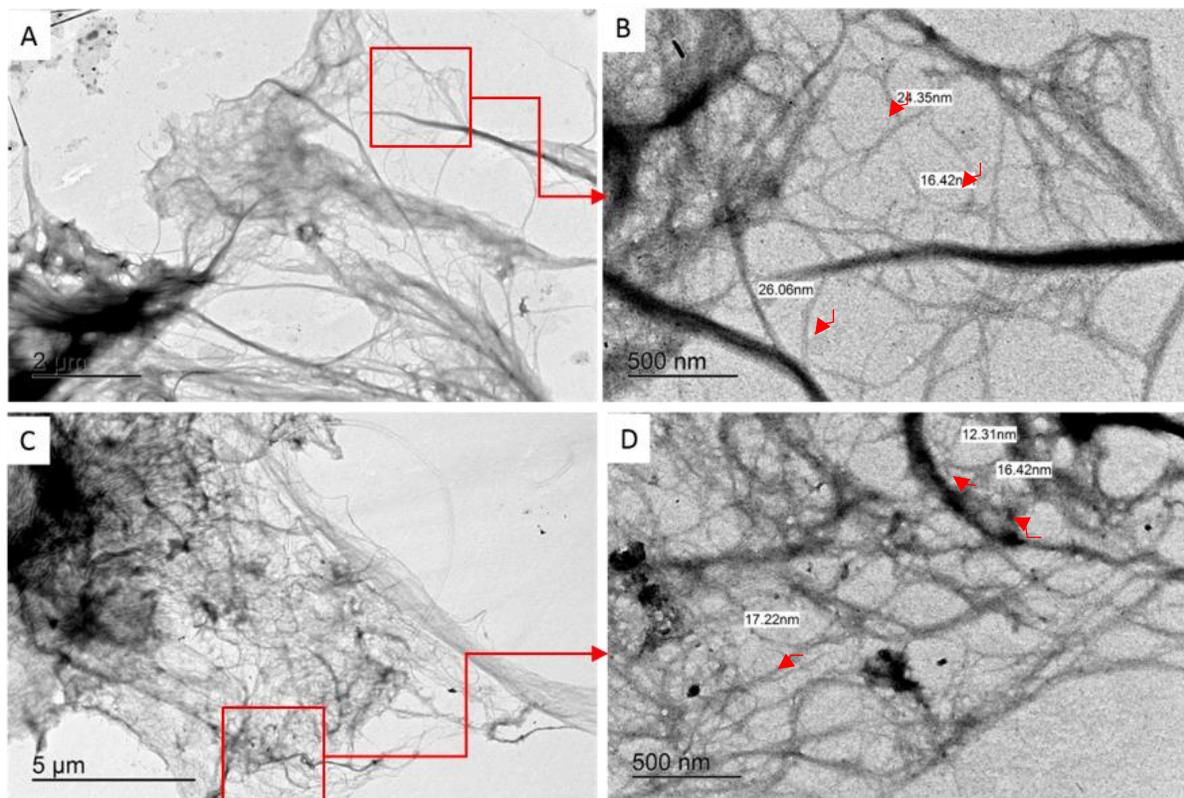
### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 3.1 CMF PRODUZIDA EM LABORATÓRIO

#### 3.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A FIGURA 9 apresenta as micrografias obtidas por MET para as CMF's obtidas a partir de polpa celulósica de *Eucalyptus sp.* branqueada (FIGURAS 9 A e B) e sem branqueamento (FIGURAS 9 C e D).

FIGURA 9 - MET. A) CMF PRODUZIDA COM POLPA DE *Eucalyptus sp.* BRANQUEADA; B) CMF PRODUZIDA COM POLPA DE *Eucalyptus sp.* BRANQUEADA COM MEDIDAS; C) CMF PRODUZIDA COM POLPA DE *Eucalyptus sp.* NÃO BRANQUEADA; D) CMF PRODUZIDA COM POLPA DE *Eucalyptus sp.* NÃO BRANQUEADA COM MEDIDAS.



FONTE: O autor (2016).

O processo mecânico resultou na desfibrilação da parede celular produzindo as CMF's tanto para polpa branqueada como para não branqueada. A análise de mensuração das dimensões da CMF's através das micrografias revelou que a CMF branqueada possui diâmetro médio de 22,28 nm (FIGURA 9B), já a CMF não

branqueada possui diâmetro médio de 15,32 nm (FIGURA 9D). Ambas apresentam comprimento de vários micrômetros. Diante da grande variabilidade dimensional dentro da amostra, esses valores são estatisticamente iguais, porém foi possível observar que a presença da lignina não afetou o processo de microfibrilamento, sendo possível a produção das nanoestruturas independentemente da polpa celulósica passar ou não passar pelo do processo de branqueamento. A CMF produzida com polpa não branqueada apresentou um tom marrom e opaco. Esse resultado é interessante para algumas aplicações onde não se deseje ou não necessite que a embalagem seja translúcida.

De acordo com Zimmermann, Bourdeanu e Strub (2010) há inúmeros grupamentos hidroxílicos expostos ao longo de toda a cadeia da celulose nanofibrilada, portanto inúmeras ligações de hidrogênio e aproximações físicas podem ser realizadas de modo a conferir o aspecto de nano rede de nanofibrilas entrelaçadas e desordenadas, o que dificulta o isolamento de uma única nanocelulose. Segundo Pääkkö et al. (2007) o comprimento das cadeias de CMF potencializa grandes zonas de redes que garantem inúmeras ligações de hidrogênio a essas nanofibras. Essa característica gera bons resultados quando utilizadas como reforço na produção de compósitos (DUFRESNE, 2008).

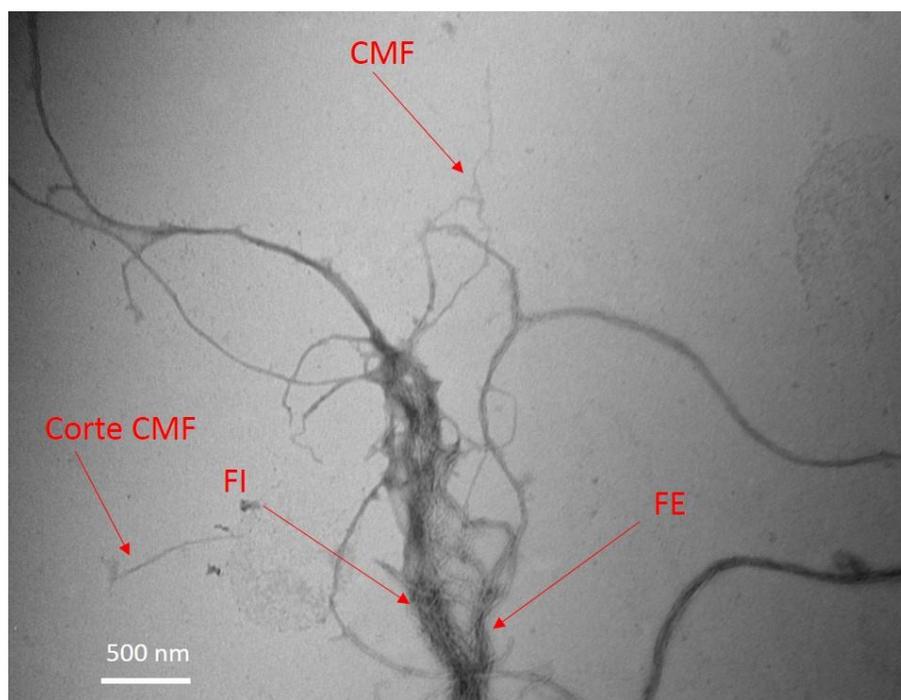
Alguns trabalhos relatam a possibilidade da produção de CMF's sem o branqueamento (SPENCE et al. 2010a; OKAHISA et al. 2011; VIANA, 2013). Em seu trabalho, Spence et al. (2010a) encontrou um aumento nos diâmetros das CMF com o aumento do teor de lignina, sendo o oposto ao encontrado nesse trabalho. Os autores também realçam que a utilização de CMF contendo lignina tende a reduzir os custos de produção, com melhor aproveitamento da madeira e menores gastos energéticos e produtos químicos para branqueamento. Spence et al. (2010b) encontraram fibrilas mais individualizadas com a presença da lignina, justificando que a lignina torna mais fácil a desfibrilação devido a menor quantidade de grupos OH disponíveis para ligações

Kumar, Singh e Singh (2014) ao produzirem CMF's de bagaço de cana, madeira de folhosas e coníferas encontraram uma variação nos diâmetros das

nanofibras, sendo respectivamente de 12 a 75 nm, 16 a 80 nm e 21 a 97 nm. Essa diferença ocorre principalmente em função dos processos de isolamento utilizados e à natureza das fibras vegetais empregadas.

O processo de desfibrilação é descrito por Coutts (2005) como quatro fenômenos associados: a fibrilação interna (FI), onde ocorre o desprendimento do feixe de fibras, gerando o inchamento e aumento da flexibilidade das fibras; a fibrilação externa (FE), fibrilação sem a completa remoção das fibrilas; o terceiro efeito é desprendimento das fibrilas, produzindo as CMF's; e por último ocorre a redução dimensional da própria fibra (corte) (FIGURA 10).

FIGURA 10 - MET. CMF PRODUZIDA COM POLPA DE *Eucalyptus sp.* BRANQUEADA OS EFEITOS DA REFINAÇÃO.

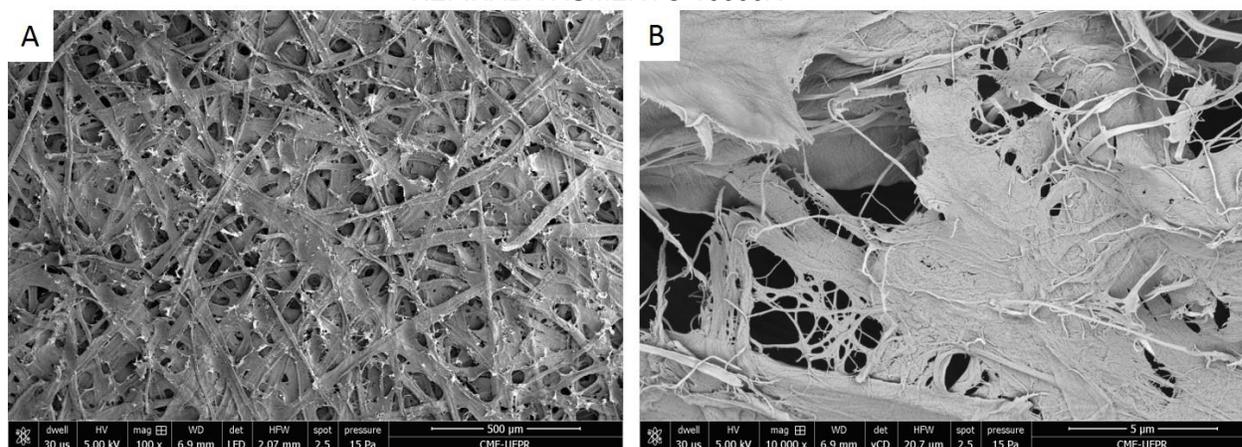


### 3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A FIGURA 11 apresenta as micrografias obtidas por MEV para as polpas celulósicas refinadas de *Pinus sp.* Nota-se que o refino produziu um pequeno desfibrilamento das paredes celulares, porém há uma grande predominância de fibras com dimensões na faixa de 35-45  $\mu\text{m}$ , ficando em média de 40  $\mu\text{m}$ . Esse valor

encontra-se dentro da média encontrada por outros autores. Tomazello Filho (1987) estudando as dimensões dos traqueídes de *Pinus oocarpa* com 11 anos de idade obteve diâmetro médio de 48 $\mu$ m. Foelkel et al. (1976) encontrou para madeira juvenil de *Pinus elliottii* 42,84 $\mu$ m para madeira juvenil e de 38,40 $\mu$ m para madeira adulta. Nisgoski (2005) encontrou valores médios para diâmetro de traqueídes de *Pinus taeda* de diferentes idades de 39,3 e 40,4  $\mu$ m para árvores de 10 e 17 anos, respectivamente.

FIGURA 11 - MEV. A) POLPA *Pinus sp.* REFINADA AUMENTO 100X; B) POLPA *Pinus sp.* REFINADA AUMENTO 10000X



FONTE: O autor (2016).

A desfibrilação produziu a fibrilação externa das fibras, delaminando as camadas externas da parede celular (P e S1 camadas) e expondo a camada S2 (YANO; NAKAGAITO, 2004).

### 3.1.3 Viscosidade

A TABELA 1 apresenta os valores médios encontrados para a viscosidade da polpa celulósica e nas suspensões de CMF branqueada e não branqueada.

TABELA 1- VISCOSIDADE DA POLPA REFINADA E CMF PRODUZIDA EM LABORATÓRIO

AMOSTRA	VISCOSIDADE (mPa.s)
---------	---------------------

CMF branqueada	3,27 a (8,62)
CMF não branqueada	3,60 a (8,15)
Polpa <i>Eucalyptus sp.</i> não branqueada	30,90 c (10,64)
Polpa <i>Eucalyptus sp.</i> branqueada	16,6 b (4,60)
Polpa <i>Pinus sp.</i>	32,60 c (9,80)

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: Valores entre parênteses são os coeficientes de variação percentual das amostras. Letras diferentes demonstram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey.

O valor médio da viscosidade da polpa celulósica de *Pinus sp.* após o refino foi de 32,6 mPa.s. Os valores das viscosidades estão dentro do esperado para polpas Kraft de *Pinus sp.* não branqueadas. Maia e Colodette (2003) encontraram para polpas Kraft de *Pinus taeda* produzidas em laboratório, valores de viscosidade variando de 14,9 a 35,2 mPa.s para polpas celulósicas com número Kappa entre 18,7 a 37,2, respectivamente.

Para a polpa de *Eucalyptus sp.* não branqueada a viscosidade foi de 30,9 mPa.s e para a polpa de *Eucalyptus sp.* branqueada foi de 16,6 mPa.s. Com a produção das CMF's houve uma queda na viscosidade para 3,27 mPa.s para CMF produzida com branqueamento para 3,6 mPa.s para CMF produzida sem branqueamento. Essa queda ocorre devido o processo de desfibrilação degradar parte das cadeias de celulose (IWAMOTO; KENTARO; YANO, 2008). Pesquisas indicam que quanto maior o tempo de processamento da polpa celulósica maior é a diminuição da viscosidade (ABE; NAKATSUBO; YAN, 2009; SYVERUD et al., 2011; VIANA, 2013).

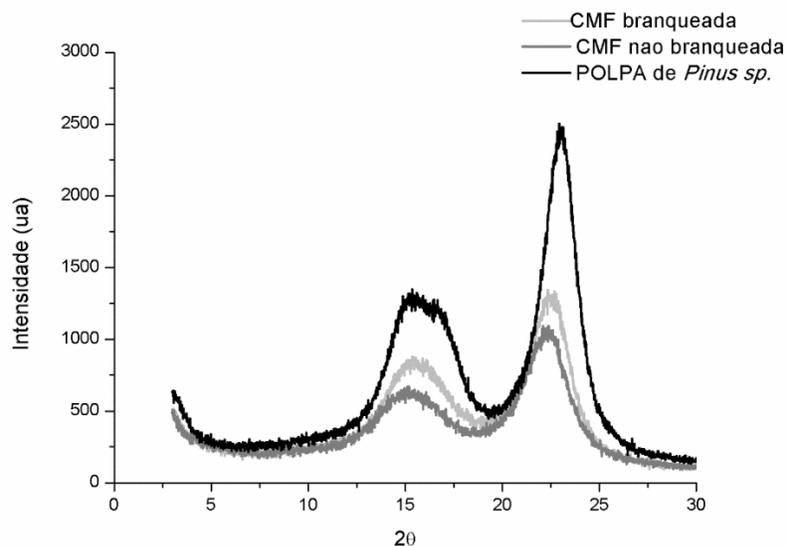
Viana (2013) encontrou uma viscosidade de 9,15 mPa.s para CMF's produzidas com 10 passes utilizando como matéria prima polpa celulósica de *Pinus sp.* branqueada. Potulski (2016) encontrou uma viscosidade de 48,63 mPa.s para polpa de *Eucalyptus sp.* deslignificada, e de 14,84 mPa.s para a CMF produzida com 10 passes. Potulski (2012) observou uma redução da viscosidade de polpa celulósica de *Eucalyptus sp.* de 17,3 mPa.s para 6,8 mPa.s para celulose nanofibrilada com 30 passes pelo moinho. Os menores valores encontrados em relação aos outros trabalhos já efetuados podem ser resultado do processo de branqueamento adotado, sendo o processo industrial mais agressivo que a deslignificação laboratorial efetuada pelas autoras.

Iwamoto, Nakagaita e Yano (2007) verificaram a mesma tendência de redução da viscosidade após o tratamento mecânico de desfibrilação. As fibras de folhosas são mais resistentes do que fibras de coníferas ao desfibrilamento mecânico. Stelte e Sanadi (2009) observaram que os traqueídes das coníferas perdem a sua estrutura quase completamente após 25 passes pelo moinho, enquanto que as fibras da madeira de folhosa, na sua maioria, permanecem intactas após 75 passes. Segundo os autores a estrutura das fibras de madeira dura resiste ao processo de refinação e que apenas as partes exteriores da célula parede são afetadas (fibrilação externa).

### 3.1.4 Difração de Raios-X

A FIGURA 12 demonstra o difratograma das amostras polpa, CMF branqueada e não branqueada. As curvas são características de celulose tipo I, onde o halo amorfo e o pico cristalino entre os ângulos  $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$  e  $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ .

FIGURA 12 - DIFRATOGRAMA DA POLPA de *Pinus sp.* E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE *Eucalyptus sp.* BRANQUEADA E NÃO BRANQUEADA



FONTE: O autor (2016).

Através do difratograma, foram obtidos os valores médios encontrados para o índice de cristalinidade (IC) da polpa celulósica e nas suspensões de CMF branqueada e não branqueada (TABELA 2)

TABELA 2- ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS

AMOSTRAS	IC (%)
CMF não branqueada	68,44 <sup>(0,80)</sup>
CMF branqueada	70,81 <sup>(0,90)</sup>
Polpa <i>Pinus sp.</i>	80,64 <sup>(1,25)</sup>

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: Valores entre parênteses são os coeficientes de variação percentual das amostras.

A polpa celulósica de *Pinus sp.* apresentou uma cristalinidade de 80,64%. Esse resultado é similar aos encontrados por Viana (2013) e Lengowski et al., (2013) sendo de 80,8% para polpa de *Pinus sp.* não branqueada e de 79,22% para polpa celulósica de *Eucalyptus sp.* branqueada. Já para as CMF, há uma queda no percentual cristalino em relação a polpa celulósica. Isso se deve as regiões cristalinas também serem afetadas no processo de desfibrilamento. Foi observada uma queda maior para CMF não branqueada. De maneira geral maiores valores são encontrados para os tratamentos onde ocorreu o processo de deslignificação. A presença da lignina e das hemiceluloses, que são estruturas amorfas, refletiu no IC da CMF não branqueada, sendo esse resultado inferior ao encontrado para CMF branqueada.

Iwamoto, Nakagaita e Yano (2007) avaliaram o comportamento da celulose processada no mesmo moinho utilizado neste trabalho com 1, 3, 5, 9, 15 e 30 passes com uma rotação de 1500rpm, observando que o grau de polimerização e o IC diminuíram com o aumento do número de passagens através do moinho. Hori e Wada (2005) concluíram que com a diminuição do IC há um menor número de ligações de hidrogênio intermoleculares entre as cadeias moleculares de celulose, o que causa um aumento do coeficiente de expansão térmica das folhas e compósitos. Na produção de compósitos, as microfibrilas têm atraído o interesse como revestimento e filmes por causa de sua área superficial específica, renovabilidade, e propriedades mecânicas (SPENCE et al., 2010a).

De modo geral materiais com maiores índices de cristalinidade são mais resistentes à degradação térmica. Esta hipótese é baseada em trabalhos que comprovam que as regiões amorfas da celulose são mais suscetíveis à ação do calor e possuem menor estabilidade térmica quando comparadas às regiões cristalinas (MAJOR, 1958; KIM; EOM; WADA, 2010).

### 3.1.5 Potencial Zeta

A TABELA 3 apresenta os valores médios encontrados para o potencial zeta das suspensões de CMF branqueada e sem branqueamento.

TABELA 3 - POTENCIAL ZETA DA CMF PRODUZIDA COM POLPA DE *Eucalyptus sp.* BRANQUEADA E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE *Eucalyptus sp.* NÃO BRANQUEADA.

AMOSTRA	POTENCIAL ZETA (mV)
CMF branqueada	-21,43 a (0,47)
CMF não branqueada	-20,27 a (14,28)

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: Valores entre parênteses são os coeficientes de variação percentual das amostras. Letras diferentes demonstram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo teste de *Tukey*.

Os valores médios de potencial zeta encontrados para a CMF branqueada foi de -21,42mV e de -20,27mV para a CMF não branqueada. Essa característica deve ser levada em consideração, pois afeta o grau de dispersão, provocando a aglomeração da CMF. Lu et al., (2014) indicam que elevados valores de potencial zeta indicam alta capacidade de dispersão na água, enquanto valores menores desse parâmetro indicam baixa estabilidade.

A amostra CMF não branqueada apresentou uma variabilidade maior. Segundo Siqueira, Bras e Dufresni (2009), as diferenças nos tamanhos das CMF podem resultar em entrelaçamento dessas nanoceluloses, é um fator que influencia a diferença do valor do potencial zeta. A presença da lignina residual, que é responsável pela rigidez das fibras, pode ter dificultado a dispersão das CMF's na análise. A presença de um maior teor de hemiceluloses em relação a CMF branqueada (o processo de branqueamento remove parte das hemiceluloses) pode ter influenciado na leitura. Segundo Dufresne, Cavaille e Vignon (1997) e Tonoli et

al. (2012) presença de hemiceluloses residuais também pode provocar alteração da leitura desse parâmetro, devido à sua capacidade de aglutinação.

Segundo a classificação proposta por Silva (1999) para colóides, as CMF's produzidas em laboratório apresentam pequena estabilidade (potencial entre -21 e -30) indicando a formação de aglomerados.

Sabe-se que fibras de celulose quando dispersas em água apresentam pH em torno de 6, o que indica o caráter ácido da superfície, portanto tendência a adsorver preferencialmente grupo OH<sup>-</sup>. Dessa forma que as dispersões aquosas de fibras de celulose são influenciadas em sua estabilidade coloidal pela presença de uma dupla camada elétrica sob sua superfície, resultado de dissociações de diferentes grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, carbonilas, ácidos sulfônicos entre outros (TANAKA, 1998; ABRIL; MOGOLLÓN, 2012).

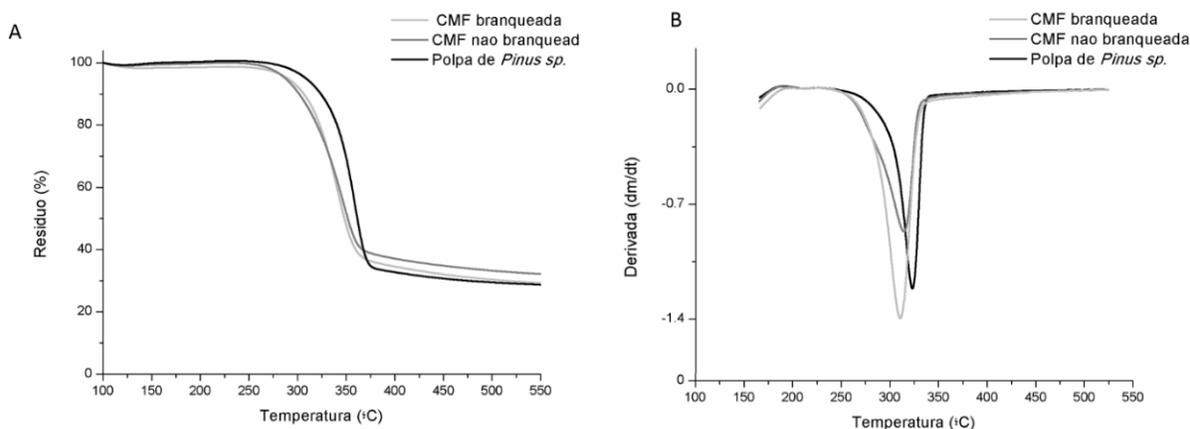
De acordo com Hubbe (2007) à medida que se intensifica a refinação ocorre um aumento da área superficial e a torna acessível a polieletrólitos catiônicos. Todavia, o potencial Zeta tende a tornar-se menos negativo.

Os valores encontrados nesse trabalho foram próximos ao encontrado por Damásio (2015) para CMF utilizada em seu estudo.

### 3.1.6 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A FIGURA 13 demonstra o comportamento térmico das amostras.

FIGURA13 - A) PERDA DE MASSA E B) DERIVADA DA PERDA DE MASSA DA POLPA DE *Pinus sp.* E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE *Eucalyptus sp.* BRANQUEADA E NÃO BRANQUEADA



FONTE: O autor (2016).

Celuloses altamente ordenadas do tipo I começam a primeira decomposição térmica a temperaturas mais baixas do que os outros alomorfos, em torno de 178°C. A polpa celulósica de *Pinus sp.* teve o início de sua degradação a uma temperatura de 226°C, valor próximo as CMF's CMF branqueada (232°C) e CMF não branqueada (227°C) (FIGURA 13A). No entanto a CMF não branqueada apresentou uma temperatura máxima maior que a celulose (347°C) e que a CMF branqueada (341°C). A temperatura final de degradação foi maior para as amostras lignificadas (Polpa de *Pinus sp.* e CMF não branqueada) devido a lignina ser o componente que apresenta sua degradação final a temperaturas mais elevadas (FIGURA 13B e TABELA 5).

As inversões no comportamento da estabilidade térmica para as CMF's branqueada e não branqueada após 350°C pode ser explicada devido a celulose inibir as reações de despolimerização da lignina a temperaturas inferiores a 300°C, porém esse efeito acaba desaparecendo em temperaturas mais elevadas devido a degradação da celulose (KAWAMOTO; WATANABE; SAKA, 2015). As fortes ligações formadas pelas CMF's reduzem a perda de massa após 350°C.

As CMF's apresentam a maior perda de massa até 300°C, porém na faixa de 300-400°C a menor estabilidade térmica foi da polpa celulósica. A presença da lignina aumentou a estabilidade na faixa de 400-500°C. Até 400°C a perda de massa para polpa de *Pinus sp.* foi de 71,14%, para CMF branqueada de 63,47% e de 62,90% para CMF não branqueada (TABELA 4).

Segundo Le Van (1992) a degradação térmica da celulose pode ser acelerada na presença de água, ácidos e oxigênio. Com o aumento da temperatura, surgem os radicais livres, que ocasionam o aparecimento de grupos carbonila, carboxila e hidroperóxido (WHITE; DIETENBERGER, 2001; QINGFENG et al., 2005). Dessa maneira, a degradação térmica é acelerada quando há a presença de oxigênio na atmosfera do forno (LE VAN, 1992). Isso justifica as maiores temperaturas e a menor perda de massa para a degradação das amostras quando analisadas em atmosfera inerte.

A perda de massa de 200 a 260°C está associada à degradação das hemiceluloses; a região entre 240 e 350°C está relacionada à decomposição da celulose e a região que compreende as temperaturas de 200 a 500°C está

relacionada à decomposição da lignina (SJÖSTRÖM, 1981). Porém quando a degradação térmica ocorre em atmosfera inerte não há uma separação de eventos, mas sim uma sobreposição conforme observado tanto nas curvas de massa em função da temperatura, quanto nas curvas de DTG. Em geral, no intervalo de temperatura de 200 a 350 °C, ocorrem estágios múltiplos de decomposição como a competição entre a desidratação e a formação de componentes voláteis da celulose (QINGFENG et al., 2005; MING et al., 2005).

TABELA 4 - PERDA DE MASSA NOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO ESPECIFICADOS PARA POLPA DE *Pinus sp.* E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE *Eucalyptus sp.* BRANQUEADA E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE *Eucalyptus sp.* NÃO BRANQUEADA

AMOSTRA	PERDA DE MASSA (%)				
	100-200 °C	200-300 °C	300-400 °C	400-500 °C	APÓS 500 °C
CMF BRANQUEADA	0,02	6,47	56,98	3,85	32,68
CMF NÃO BRANQUEADA	0,19	9,11	53,60	3,85	33,25
POLPA	0,38	4,15	65,11	3,26	27,10

FONTE: O autor (2016).

TABELA 5 - TEMPERATURAS DOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA POLPA DE *Pinus sp.* E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE *Eucalyptus sp.* BRANQUEADA E CMF PRODUZIDA COM POLPA DE *Eucalyptus sp.* NÃO BRANQUEADA

INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA (°C)			
AMOSTRA	Tonset	Tmax	Tendset
CMF BRANQUEADA	232	341	383
CMF NÃO BRANQUEADA	227	347	411
POLPA	226	359	390

FONTE: O autor (2016).

Moran et al. (2008) relataram que até 400°C quase toda celulose é completamente pirolisada. Lou et al. (2004) sugere que o pico de perda de massa para a celulose é posterior à degradação térmica das hemiceluloses, devido à maior quantidade de energia necessária para a despolimerização da cadeia de celulose e para a quebra de seus monômeros.

A estabilidade térmica é essencial para que as nanoceluloses sejam utilizadas como material de reforço eficaz. A temperatura típica de processamento de

materiais termoplásticos é acima de 200°C, logo as nanoceluloses que são cada vez mais utilizadas como agentes de reforço devem ser avaliadas quanto ao seu comportamento termomecânico (NETO et al., 2013).

## 3.2 CMF INDUSTRIAL

### 3.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

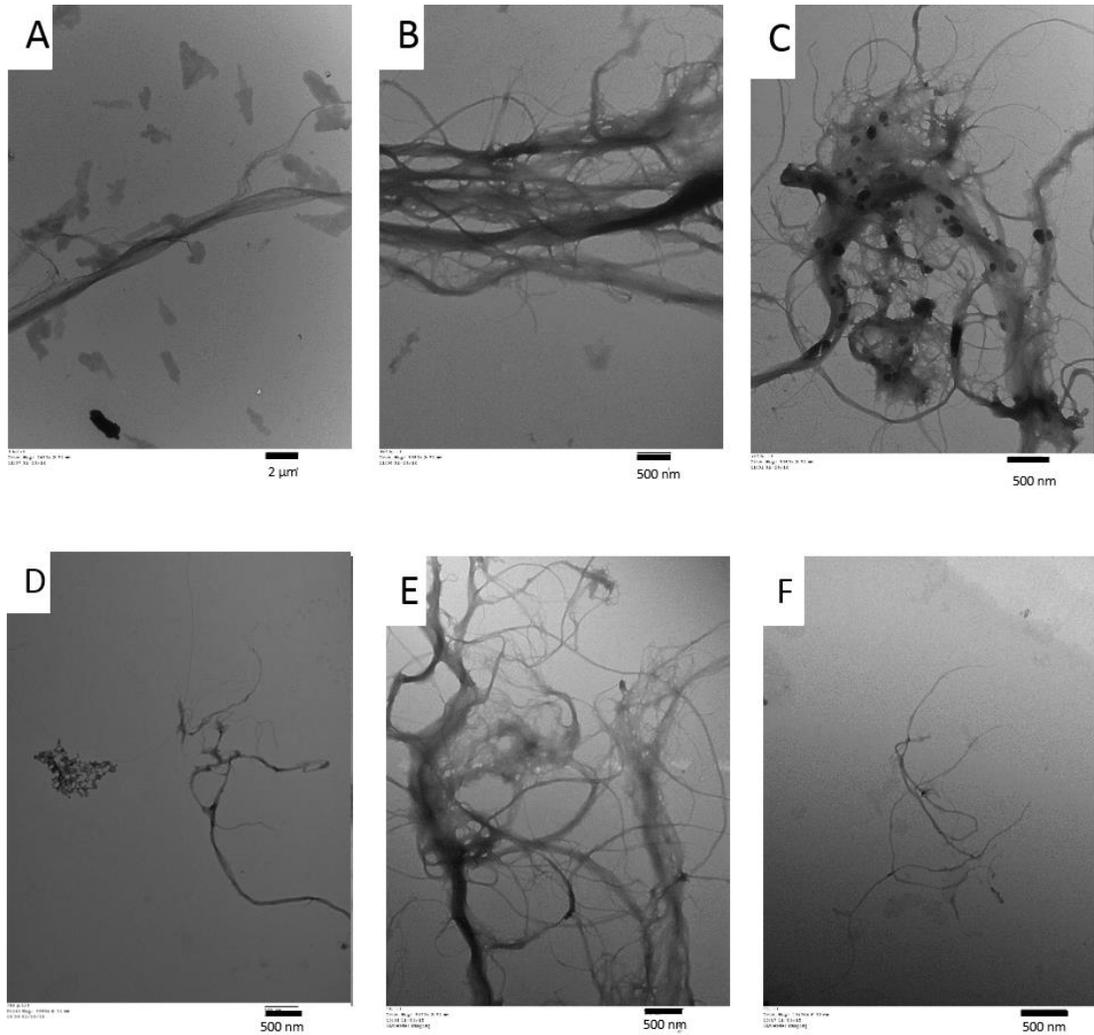
O processo de desfibrilação mecânica resultou na desfibrilação da parede celular produzindo as CMF's tanto para polpas com menor tempo de refino como para maiores tempos de refino. A amostra N0 que não passou pelo processo de refino apresentou dimensões de 1-2µm (FIGURA 14A). Já a amostra que foi microfibrilada com a energia de 300Kw/tonelada apresenta fibrilas com dimensões de 500nm (FIGURA 14B), enquanto as outras amostras apresentaram dimensões na faixa de 20-30nm nanofibrilada (FIGURAS 14C, 14D, 14E, 14F)

Na amostra N300 (FIGURA 14B) é possível verificar a delaminação descrita por Hamad (1997). O mesmo explica que o processo de desfibrilação inicia pela delaminação nas camadas mais externas da parede celular começando então pela parede primária e na sequência ocorre a exposição das camadas da parede secundária: camada S1, S2 e por último a S3.

Já para a amostra de N540 (FIGURA 14C) é possível encontrar regiões com dimensões menores, cerca de 500nm, porém diferentemente da amostra N300 (FIGURA 14B), essa amostra apresenta aparentemente um maior grau de refino, sendo essas regiões com aspecto de um aglomerado de CMF's (redes) e não de fibrilas que não foram processadas. A presença de CMF's como dimensões menores que 20nm é maior que na amostra N300. Para a amostra N780 (FIGURA 14D) ficou bem evidente a formação do emaranhado de nanofibrilas. As maiores dimensões encontradas foram de 60nm para esse aumento. Porém em outras imagens há regiões com aglomerados na faixa de 500nm nessa amostra. Na amostra N1600 (FIGURA 14E) foram encontradas regiões de aproximadamente 300nm e regiões onde a rede forma aproximadamente 500nm. Todavia a predominância são de

nanofibrilas menores (FIGURA 14F) com dimensões na faixa de 10nm. Todas as amostras apresentam comprimento de micrômetros.

FIGURA 14 - MET. A) N0; B) N300; C) N540; D) N780; E) N1600; F) N1600



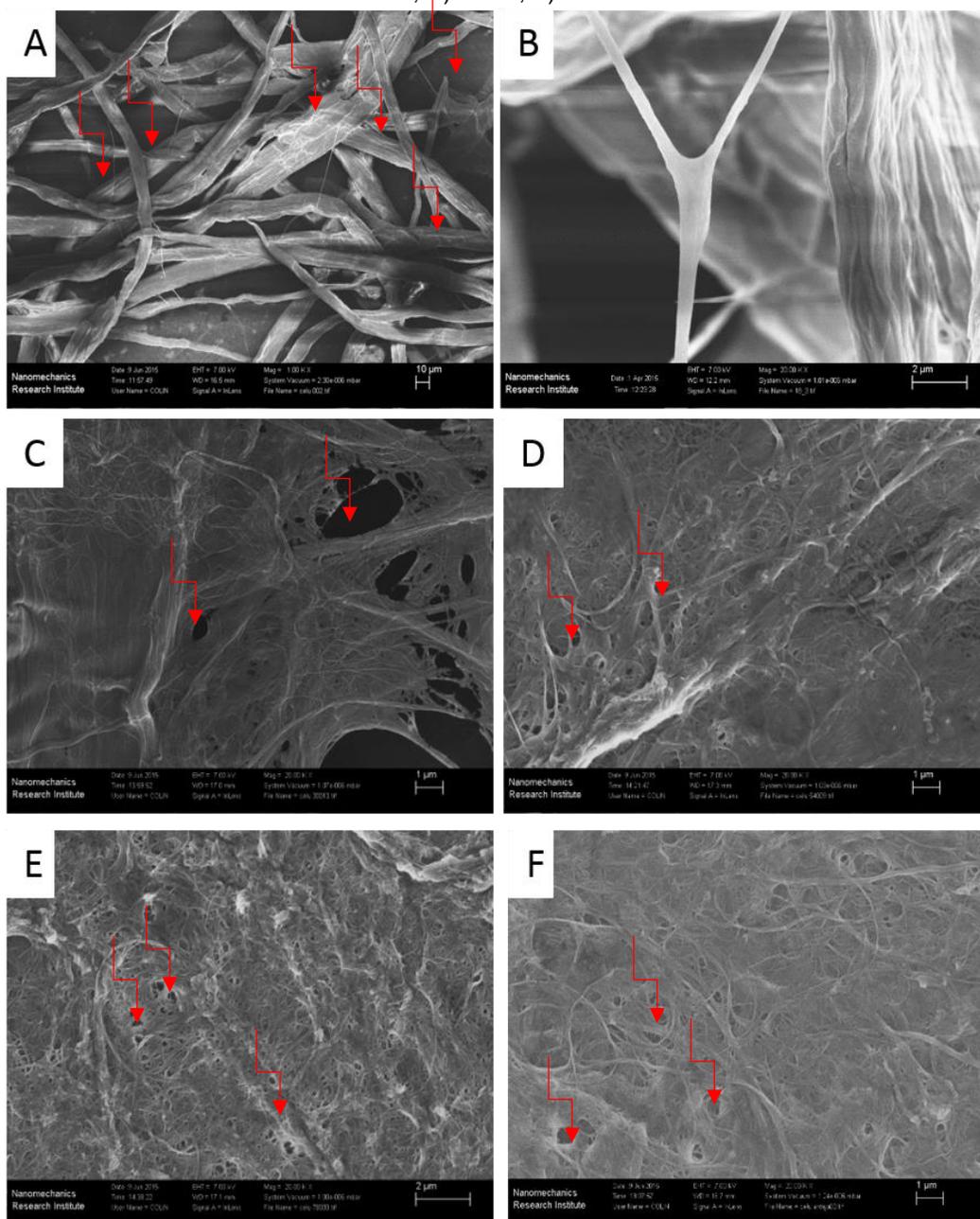
FONTE: O autor (2016).

A amostra N540 apresentou a presença de pequenas estruturas residuais juntamente com as nanofibrilas. Como as amostras N300, N540 e N780 são do mesmo lote de processamento e essas estruturas não foram encontradas nas outras amostras, possivelmente foi algum contaminante dentro do frasco onde a amostra foi armazenada.

### 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A FIGURA 15 apresenta as microscopias obtidas por MEV para as CMF's obtidas a partir de processo industrial com polpa de *Eucalyptus sp.*

FIGURA15- MEV. A) NO NO AUMENTO DE 1000X; B) NO NO AUMENTO DE 20000X; C) N300; D) N540; E) N780; F) N1600



FONTE: O autor (2016).

O processo de desfibrilação mecânica resultou na fibrilação da parede celular das fibras produzindo a redução dos diâmetros das fibras, como é possível perceber na FIGURA 15. Nas FIGURAS 15A e 15B correspondem as imagens das fibras que

não sofreram processo mecânico, sendo possível notar as dimensões iniciais destas células ficam em torno de 15µm. Nota-se que ocorreu uma diminuição considerável, na largura das paredes das fibras antes (FIGURA 15A) e após o processo de desfibrilação (FIGURAS 15C, 15D, 15E, 15F). A largura das fibras diminuiu de micrômetros para nanômetros.

Nota-se que a quantidade de espaços vazios do filme formado após a secagem da gotícula que foi colocada no porta amostra é reduzida com o aumento do tempo de processamento (indicado por setas nas imagens). São observadas estruturas maiores (fibras) nas amostras N300 (FIGURA 15C) e N540 (FIGURA 15D). Os filmes formados pelas amostras N780 (FIGURA 15E) e N1600 (FIGURA 15F) apresentam elevada homogeneidade e possivelmente elevada densidade devido ao melhor entrelaçamento das CMF's.

Foram encontradas em média 16µm de diâmetro (FIGURA 15A) para as dimensões das fibras. Essas dimensões encontram-se de acordo com outros trabalhos que avaliaram as fibras de *Eucalyptus sp.*. Gonzalez et al. (2015) encontraram um diâmetro médio de 17 µm para fibras de *Eucalyptus urograndis* enquanto que Tomazello Filho (1985) encontrou uma média de 21 µm para fibras de *Eucalyptus grandis* e de 18 µm para o *Eucalyptus saligna*.

### 3.2.3 Viscosidade

A TABELA 6 apresenta os valores médios encontrados para a viscosidade das amostras de polpa celulósica de *Eucalyptus sp.* (N0) e nas suspensões de CMF produzidas industrialmente.

Os resultados demonstraram que o tratamento de fibrilação mecânica influenciou significativamente na redução da viscosidade da celulose gerando cinco grupos estatísticos distintos. Esse resultado sugere uma maior despolimerização dos carboidratos com o aumento do tempo do processo de desfibrilação. A perda de viscosidade foi significativa variando de 17,12mPa.s para a amostra N0, sem processamento, e para a suspensão nanocelulósica obtida com um maior gasto energético (N1600) 7,9mPa.s.

TABELA 6 – VISCOSIDADE INTRÍNSECA DAS AMOSTRAS

Amostra	Viscosidade (mPa.s)
N0	17,12 a (11,68)
N300	11,47 b (10,20)
N540	9,34 c (5,35)
N780	8,20 d (5,47)
N1600	7,9 e (6,85)

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: Valores entre parênteses são os coeficientes de variação em percentual das amostras.

Letras diferentes demonstram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo teste de *Tukey*.

Outros autores encontraram o mesmo comportamento para obtenção de nanofibrilas pelo método de desfibrilação mecânica (ABE; NAKATSUBO; YAN, 2009; SYVERUD et al., 2011; VIANA, 2013; POTULSKI, 2016).

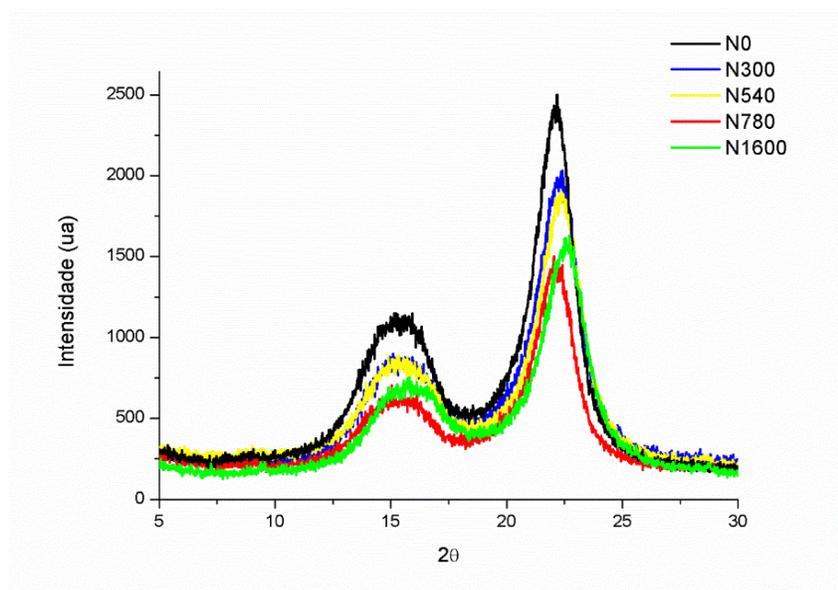
Viana (2013) encontrou uma redução da viscosidade de 20,13mPa.s para 6,63mPas para CMF's produzidas compolpa deslignificada de *Pinus sp.* com 40 passes no moinho Masuko. Como os tipos de moinhos utilizados e o tipo de polpa é diferente, podemos somente observar e comparar a mesma tendência de queda da viscosidade em relação ao tempo de processamento. O valor mais alto de viscosidade encontrado pela autorapode ser atribuído ao tipo de celulose utilizado no processamento.

Gomide et al. (2005) e Viana (2013) sugerem que o grau de fibrilação e as propriedades da CMF's estão correlacionados. No entanto elevados tempos de processamento levam a degradação da celulose, e conseqüentemente na queda as propriedades mecânicas de filmes produzidos com CMF.

### 3.2.4 Difração de raios-x

Pode ser observado através da FIGURA16 que os difratogramas das CMF's são característicos de celulose tipo I, onde o halo amorfo e o pico cristalino ficam situados entre os ângulos  $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$  e  $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ . Esses picos já foram identificados e descritos por diversos autores (KLEMM et al., 2005; BESBES; VILAR; BOUFI, 2011).

FIGURA16- DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS



FONTE: O autor (2016).

Os difratogramas mostraram menor intensidade de reflexão nesse plano para as amostras mais processadas, mudança atribuída a diferença na geometria da amostra e mudança na conformação estrutural dentro das fibrilas, ocasionando a redução da cristalinidade. Através da análise da intensidade dos picos foram obtidos os índices de cristalinidade para as amostras (TABELA 7).

TABELA 7- ÍNDICE DE CRISTALINIDADE

AMOSTRA	IC (%)
N0	79,11 (1,35)
N300	76,50 (1,05)
N540	76,45 (0,98)
N780	75,46 (1,11)
N1600	74,51 (1,32)

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: Valores entre parênteses são os coeficientes de variação percentual das amostras.

O aumento do tempo de desfibrilamento ocasionou a diminuição do índice de cristalinidade das CMF's. Houve uma redução de 4,6% em relação a amostra sem processamento (N0) com a amostra com maior tempo de processamento (N1600).

Diversos autores atribuem esse comportamento de queda no índice de cristalinidade devido a desestruturação das regiões cristalinas durante a desfibrilação

(IWAMOTO; NAKAGAITA; YANO, 2007; IWAMOTO; KENTARO; YANO, 2008). Essa tendência na diminuição do índice de cristalinidade foi observada por Iwamoto, Nakagaita e Yano (2007) onde eles estudaram o efeito do número de passes (1, 3, 5, 9, 15 e 30 passes) em relação ao índice de cristalinidade e concluíram que ocorreu uma diminuição do índice de cristalinidade com um maior número de passes.

Lengowski et al. (2013) avaliaram o índice de cristalinidade em nanofibrilas de celulose de *Eucalyptus sp.* obtidas por processo mecânico no moinho Masuko nas rotações de 1000 e 1500rpm, encontrando menores valores de cristalinidade para o material produzido com a frequência de 1000rpm. O trabalho também encontrou uma redução do índice de cristalinidade em relação as nanoceluloses produzidas no processo industrial. Esses resultados mostram que o processo adotado pela empresa que doou as amostras para a pesquisa é menos agressivo desestruturação das cadeias de celulose em relação ao moinho Masuko, utilizado pelos autores, não afetando significativamente a região cristalina. Possivelmente a região amorfa da celulose foi a mais desfibrilada no processo adotado pela empresa.

### 3.2.5 Potencial Zeta

A TABELA 8 apresenta os valores médios encontrados para o potencial zeta das suspensões de CMF produzidas industrialmente.

TABELA 8 - POTENCIAL ZETA

Amostra	Potencial zeta (mV)
N300	-34.11 b <sup>(1.01)</sup>
N540	-38.77 c <sup>(7.84)</sup>
N780	-40.08 c <sup>(5.84)</sup>
N1600	-29,63 a <sup>(1,46)</sup>

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: Valores entre parênteses são os coeficientes de variação percentual das amostras.

Todos os valores encontrados para as amostras processadas industrialmente foram superiores a -25mV. Quanto maior o potencial zeta para as amostras maior a estabilidade da emulsão, sendo considerado o valor limite para que aconteça

floculação ou coagulação das partículas na suspensão é de  $\pm 15,0\text{mV}$  e valores acima de  $\pm 30,0\text{mV}$  resultam em suspensões mais estáveis.

Segundo a classificação proposta por Silva (1999), as amostras N300, N540 e N780 apresentam uma estabilidade moderada, sem aglomerados na suspensão, enquanto a amostra N1600 apresenta pequena estabilidade com a formação de poucos aglomerados pelas nanopartículas.

Amostras com potencial zeta baixo indicam que as partículas tendem a se aglomerar muito facilmente, e se o objetivo é a dispersão em outras soluções, será necessária a aplicação de métodos físicos/mecânicos para manter a dispersão por mais tempo. Devido a isso, o entendimento das cargas superficiais para as CMF's é de grande importância, já que está diretamente ligada a uma boa dispersão na matriz.

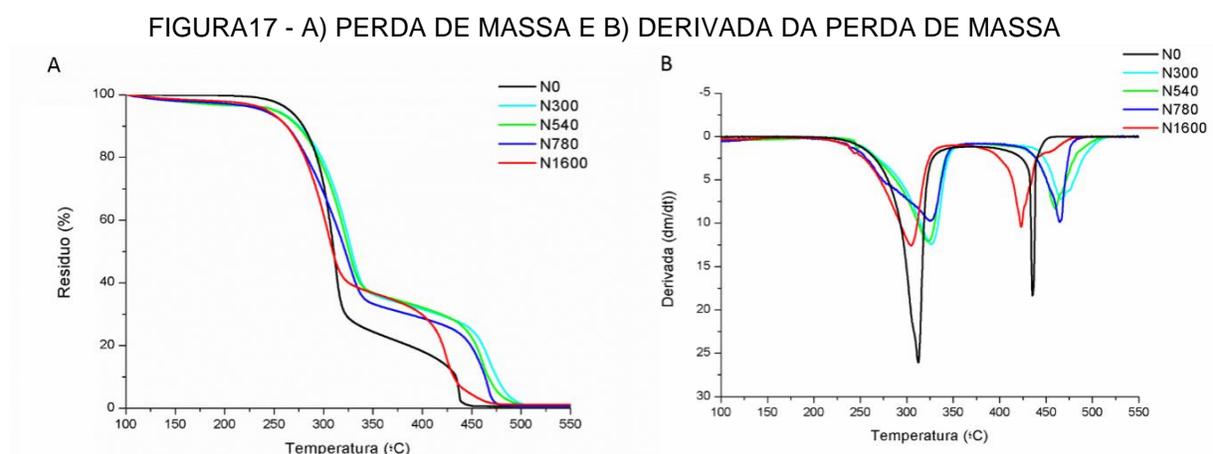
Um dos grandes problemas encontrados na utilização da CMF como aditivo na formulação de papéis buscando a melhora das propriedades mecânicas é a alta capacidade de aglomeração das nanopartículas, além da baixa retenção pela massa celulósica. Normalmente observava-se a maior tendência das CMF's ligarem-se as próprias CMF's formando regiões com grande quantidade de nanoceluloses quando adicionadas no papel. Isso ocorre devido a maior presença de grupos OH para as CMF's reagirem entre elas mesmas e pela própria carga superficial similar para interagirem. A utilização de CMF's com potencial zeta maior ou similar ao da polpa celulósica que será produzida o papel poderá melhorar a dispersão e/ou retenção das CMF's dentro da matriz celulósica e melhorará a homogeneidade da dispersão assim como a das propriedades do papel. Para aplicações tipo *coating* o ideal é a maior agregação possível das nanofibrilas, diminuindo assim a rugosidade do filme formado pelas nanoestruturas.

Houve aumento no potencial zeta de N300 até N780, entretanto houve uma queda significativa para a amostra N1600. Essa queda pode ser justificada pelo aumento do entrelaçamento das fibrilas devido ao aumento das forças de atração com o aumento do tempo de processamento e também devido ao menor diâmetro das fibras em relação ao comprimento. Outra explicação para o aumento do potencial zeta no início do processo de microfibrilamento e depois sua queda com aumento excessivo da energia de processo ocorre em função da área superficial das fibrilas.

Como a análise do potencial zeta se fundamenta na carga líquida na superfície da partícula que afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra-íons junto à superfície, formando assim uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido, ao desfibrilarmos fibras de celulose ocorre uma alteração da dupla camada eletrostática. Essa mesma variação foi encontrada por Uetani e Yano (2011). Os autores justificaram que essa variação ocorre devido ao distanciamento das fibrilas alterando a dupla camada elétrica formada na interface das nanoceluloses nas soluções. O aumento dessa carga ocorre até um determinado ponto, onde o aumento da área superficial da amostra com o aumento do tempo de processamento interfere na formação da carga elétrica superficial, devido a espessura da camada dupla ficar menor, diminuindo assim a força de repulsão medida pelo potencial zeta.

### 3.2.6 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

Através das análises de TGA e DTG pode ser observada uma mudança na estabilidade térmica das amostras, onde quanto maior o tempo de processamento menor a estabilidade. Esse fator pode ser possivelmente justificado pela quebra das ligações intracelulares com o aumento do tempo de processamento.



FONTE: O autor (2016).

Como observado nas curvas de TGA (FIGURA 17A), a decomposição das CMF's ocorreu essencialmente em duas fases, indicando a presença de componentes diferentes que se decompõem a diferentes temperaturas: as hemiceluloses (até 260°C) e a celulose (entre 240 e 350°C).

A amostra N0 foi mais estável no início da primeira etapa de degradação, apresentando uma perda de massa baixa na primeira etapa de degradação (100-200°C) (TABELA 9). No entanto na etapa seguinte (200-300°C) a perda de massa para N0 foi bem acentuada, sendo superior as amostras N300, N540 e N780. Devido a maior despolimerização pelo tempo de processamento empregado, a amostra N1600 foi a que apresentou a maior degradação até 300°C.

TABELA 9 - PERDA DE MASSA DAS CMF'S INDUSTRIAIS NOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO

AMOSTRA	PERDA DE MASSA (%)				
	100-200 °C	200-300 °C	300-400 °C	400-500 °C	APÓS 500 °C
N0	0,25	28,08	53,26	17,53	0,88
N300	3,26	18,05	47,05	30,07	1,58
N540	3,29	19,96	44,52	30,95	1,28
N780	3,41	20,62	43,86	30,36	1,74
N1600	2,16	36,00	31,84	28,60	1,40

FONTE: O autor (2016).

Esse comportamento ocorre também devido a cristalinidade das amostras, a celulose mais cristalina precisar de maior energia para começar a decomposição térmica intermoleculares devido ao maior ordenamento das cadeias poliméricas. Esse resultado também é observado através das curvas DTG (FIGURA 17B e TABELA 10) onde o início do processo de degradação das amostras variou, as amostras N300, N540 e N780 foram as que apresentaram a primeira degradação a temperaturas mais elevadas. As CMF são mais estáveis que a polpa celulósica devido as ligações de hidrogênio serem mais fortes. Até 400°C em atmosfera oxidante a perda de massa para as amostras foi de N0 de 81,59%, N300 de 68,36%, N540 de 67,77%, N780 de 67,89 e N1600 de 70%. Com exceção da N0 (polpa sem processamento) o aumento do tempo de processamento aplicado nas amostras observou-se a maior perda de massa.

TABELA 10 - TEMPERATURAS DOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DAS CMF'S INDUSTRIAIS

AMOSTRA	INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA (°C)					
	PRIMEIRA DEGRADAÇÃO			SEGUNDA DEGRADAÇÃO		
	Tonset	Tmax	Tendset	Tonset	Tmax	Tendset
N0	205	312	350	390	435	456
N300	229	326	366	433	466	522
N540	228	322	362	423	460	518
N780	234	324	358	416	455	516
N1600	206	305	338	375	423	486

FONTE: O autor (2016).

A curva DTG foi deslocada para temperaturas mais elevadas para amostras de CMF com cristalinidade mais elevada (N300, N540, N780, N1600) demonstrando que o IC aumenta a estabilidade das amostras. Materiais com maiores índices de cristalinidade são mais resistentes à degradação térmica, o que contribuiria para diversificar a aplicação dos nanocristais de celulose. Esta hipótese é baseada em trabalhos que comprovam que as regiões amorfas da celulose são mais suscetíveis à ação do calor e possuem menor estabilidade térmica, quando comparadas às regiões cristalinas (MAJOR, 1958; CHATTERJEE; CONRAD, 1966; BASCH; LEWIN, 1973; BROIDO; JAVIER-SON; BARRALL, 1973; KIM; EOM; WADA, 2010).

Sing, Arora e Lal (1996) encontraram uma temperatura máxima de 335°C para DTG da celulose. Na faixa de temperatura de 140-265°C ocorre a desidratação da anidroglucopiranoose, com uma perda de 1% de massa. Na faixa de 265-355°C ocorre a decomposição térmica das cadeias de anidroglucopiranoose com uma perda de 76% de massa. A segunda degradação da celulose ocorre na faixa de 355-475°C, sendo esse o estágio de maior degradação e com perda de 19% de massa.

## 4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que para a CMF produzida em laboratório:

- Foi possível produzir CMF a partir de polpas branqueadas e não branqueadas;
- A CMF não branqueada é um material interessante para aplicações em filmes que não demandem de transparência, já que sua coloração é marrom;
- Após o processo de microfibrilamento há uma queda acentuada na viscosidade da polpa de eucalipto e na CMF;
- O índice de cristalinidade diminuiu com o microfibrilamento;
- Não foi observado diferença no potencial zeta para as amostras de CMF;
- As CMF's apresentaram uma temperatura mais baixa para o início da degradação térmica que a polpa celulósica;
- Após 350°C as CMF's apresentaram maior estabilidade térmica que a polpa;
- As principais degradações térmicas nas CMF's ocorrem próximo a 200°C o que demonstra o potencial desse material para aplicações que são submetidas ao aquecimento.

Para a CMF industrial:

- Através das análises de microscopia foi possível observar que todos os tratamentos foram eficientes para produção de CMF;
- O aumento da energia gasta no processamento é proporcional à produção de CMF's com dimensões menores;
- A redução nos diâmetros fibrilares propiciou a formação de uma superfície mais homogênea, com uma menor rugosidade/porosidade da superfície;
- A viscosidade das suspensões nanocelulósicas diminuiu em função do aumento da energia de processamento;
- O índice de cristalinidade das CMF's diminuiu em função do aumento da energia gasta no processamento;

- O processo adotado pela empresa apresentou uma menor redução no índice de cristalinidade e da viscosidade quando comparados a processos de microfibrilamentos de outros trabalhos;
- O potencial zeta aumentou para as amostras com maior energia gasta no processamento, no entanto observa-se a queda do potencial zeta com o aumento excessivo da energia de processamento;
- As principais transações térmicas nas CMF's ocorrem próximo a 200°C o que pode demonstrar o grande potencial desses materiais para aplicações que possam ser submetidas a aquecimento.

## REFERÊNCIAS

- ABE, K.; NAKATSUBO, F.; YAN, H. High-strength nanocomposite based on fibrillated chemi-thermomechanical pulp. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 14, p. 2434–2437, 2009.
- ABRIL, A.; MOGOLLÓN, G. – Química del papel. In: ZANUTTINI, M (org.). Reciclado celulósico. 1ª ed. Santa Fé: Argentina, Riadycip, 2012, p.303 19. (Surfactant Science, 76).
- BASCH, A.; LEWIN, M. The influence of fine structure on the pyrolysis of cellulose I: Vacuum pyrolysis. **Journal of Polymer Science and Polymer Chemistry**, New York, v.11, n. 12, p. 3071-3093, 1973.
- BEALL, F. C.; EICKNER, H. W. **U.S.D.A. Forest Service Research Paper**, p.130, 1970.
- BESBES, I., VILAR, M. R., BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from tempo oxidized eucalyptus fibers: Effect of the carboxyl content. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 84, n. 3, p.975-983, 2011.
- BROIDO, A.; JAVIER-SON, A.C.; BARRALL, E.D. Molecular weight decrease in the early pyrolysis of crystalline and amorphous cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.17, n. 12, p.3627-3635, 1973.
- CHATTERJEE, P.K.; CONRAD, C.M. Kinetics of the pyrolysis of cotton cellulose. **Textile Research Journal**, v.36, n. 6, p.487-494, 1966.
- COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fiber cement composites. **Cement and concrete composites**. Gifu, v. 27, n. 5, p. 518-526, 2005.
- DAMÁSIO, R. A.P. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.
- DUFRESNE, A. Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. **Canadian Journal of Chemistry**, Ottawa, v. 86, n. 6, p. 484-494, 2008.
- DUFRESNE A., CAVAILLE J., VIGNON M. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 64, n.6, p. 1185 -1194, 1997.
- DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. **Ultrasound for characterizing colloids** – Particle sizing, zeta potential. Rheology. Elsevier, 2002.

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. M.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Material Science**, Hong Kong, v. 45, n.1, p. 1–33, 2010.

FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO, L.E.G.; GARCIA, W.; BRITO, J.O. Celulose kraft de madeiras juvenil e adulta de *Pinus elliottii*. **IPEF**, Piracicaba, n.12, p.127-142, 1976.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005

GONÇALEZ, J.C.; DOS SANTOS, G. L.; DA SILVA JUNIOR, F.G.; MARTINS, I.S.; COSTA, J.DE A. Relações entre dimensões de fibras e de densidade da madeira ao longo do tronco de *Eucalyptus urograndis*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 101, p. 81-89, 2014.

GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÉLACH, M. A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉ, P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. **BioResources**, Raleigh, v. 7, n. 4, p. 5167-5180, 2012.

HAMAD, W.Y. Some microrheological aspects of woodpulp fibres subjected to fatigue loading, **Cellulose**, v. 4, p. 51–56, 1997.

HANAOR, D., MICHELAZZI, M., LEONELLI, C., SORRELL, C. C. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO<sub>2</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**, v.32, n.1, p.235–244, 2012.

HORI, R.; WADA, M. The termal expansion of wood cellulose crystals. **Cellulose**, London, v.12, n.5, p.479, 2005.

HUBBE, M.A. Sensing the electrokinetic potencial of cellulosic fiber surfaces. **BioResources**, Raleigh, v.1, n.1. p 116-149,2006.

IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. **BioResources**, Raleigh, v. 3, n.4), p. 1403-1418, 2008.

IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**, Washington, v.9, n. 3, 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 & Processing**, New York, v. 89, n. 2, p. 461-466, 2007.

KAWAMOTO, H.; WATANABE, T.; SAKA, S. Strong interactions during lignin pyrolysis in wood – A study by in situ probing of the radical chain reactions using model dimmers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Rapid, v.113, p.630-637, 2015.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 99, p. 649-665, 2014.

KIM, U.J.; EOM, S.H.; WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. **Polymer Degradation and Stability**, Atlantic City, v. 95, n. 5, p. 778-781, 2010.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, Berlin, v.44, n. 22, p. 2-37, 2005.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Reviews: Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, Berlin, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.

KUMAR, A.; SINGH, S. P.; SINGH, A. K. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from bleached pulp using a mechanical treatment method. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 13, n. 5, p. 25-31, 2014.

LENGOWSKI, E.C.; MUNIZ, G.I.B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W.L.E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013.

LE VAN S. L. Thermal degradation. in: SCHNIEWIN, A. P. (Ed.). **Concise Encyclopedia of Wood & Wood-Based Materials**. Oxford: Pergamon Press, 1992.

LOU, Z.; WANG, S.; LIAO, Y.; CEN, K. Mechanism study of cellulose pyrolysis. **Industrial Engineering Chemistry Research**. Washington, v. 43, n. 18, p. 5605-5610, 2004

LU, Q.; TANG, L.; WANG, S.; HUANG, B.; CHEN, Y.; CHEN, X. An investigation on the characteristics of cellulose nanocrystals from Pennisetum sinese. **Biomass and Bioenergy**, Aberdeen, v. 70, p. 267-272, 2014.

MAIA, E.P.; COLODETTE, J.L. Efeito do conteúdo e da natureza da lignina residual na eficiência e na seletividade do branqueamento com ozônio. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 217-232, 2003.

MAJOR, W.D. The degradation of cellulose in oxygen and nitrogen at high temperatures, **TAPPI**, Atlanta, v.41, p.530-537,1958.

MING, G.; BIAOCAN, L.; SHOU SHENG, Y.; MIN, Z. Flame retardance of wood treated with guanidine compounds characterized by thermal degradation behavior. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, Rapid, v.73, n. 1, p.151-156, 2005.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C.P.; HAMID, N.S.A.; YUSOF, S. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on  $\zeta$ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engenier Aspects**, v.315, p.47–56, 2008.

MORAN, J. I.; ALVAREZ, V. A., CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibres. **Cellulose**, London, v. 15, n. 1, p. 149-159, 2008.

NAKAGAITO, A. N.; FUJIMURA, A.; SAKAI, T.; HAMA, Y.; YANO, H. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Composites Science and Technology**. Barking, v. 69. p. 1293–1297, 2009.

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

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** 160f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

OKAHISA, Y.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A.N.; NAKATANI, T.; YANO, H. Effects of delignification in the production of plant-based cellulose nanofibers for optically transparent nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 71, n. 10, p. 1342–1347, 2011.

PÄÄKKÖ, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKÄNEN, A.; AHOLA, S.; ÖSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P.T.; IKKALA, O. LINDSTRÖM, T. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.

POTULSKI, D. C. **Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel**. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

POTULSKI, D. C. **Influência da nanocelulose nas propriedades físicas e mecânicas de papel primário e reciclado de Pinus e Eucalyptus**. 97f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

QINGFENG, L.; CHUNXIANG, L.; YONGGANG, Y.; FU, H.; LICHENG, L. Study on the pyrolysis of wood-derived rayon fiber by thermogravimetry–mass spectrometry. **Journal of Molecular Structure**, Oklahoma, v.733, n. 1-3, p.193-202, 2005.

QUA, E.H.; HORNSBY, P.R. Preparation and characterization of nanocellulose reinforced polyamide-6. **Plastics, Rubber and Composites**, v.40, n6/7, p.300-306, 2011.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, Claksville, v.29, n.10, p.786-794, 1959.

SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de tanino vegetais em água de abastecimento e esgoto**. Fundação Oswaldo Cruz, 1999. Disponível em: <<http://portaldeses.iciet.fiocruz.br/pdf/FIOCRUZ/1999/silvatssm/capa.pdf>>. Acesso em: 19 agos. 2016.

SINGH, R; ARORA, S; LAL, K. Thermal and spectral studies on cellulose modified with various cresyldichlorothiophosphates. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v.289, n. 1, p.9-21, 1996.

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**, Washington, v. 10, p. 425–432, 2009.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, London, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry fundamentals and applications**. New York: Academic Press. 1981.

SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, London, v. 17, n. 4, p. 835-848, 2010a.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O. J.; PAWLAK, J. J. Aspects of Raw Materials and Processing Conditions on the Production and Utilization of Microfibrillated Cellulose. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF NANOTECHNOLOGY FOR THE FOREST PRODUCTS INDUSTRY, 2010, Espoo, **Anais...** Espoo: TAPPI. 2010b.

STELTE, W.; SANADI, A. R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 48, n. 24, p. 11211-11219, 2009.

SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, v.16, p.75–85, 2009.

SYVERUD, K.; CARRASCO, G.C.; 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**, Barking, v. 84, n. 3, p. 1033-1038,2011.

TANAKA, H. Paper. In: OSHIMA, H.; FURUSAWA, K. (Ed.). **Electrical phenomena at interfaces: fundamentals, measurements, and applications**. New York: Marcel Dekker, 1998. p. 389-403.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - **TAPPI**. **T236 om-85**: Kappa number of pulp. Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - **TAPPI**. **T230 om-94**: Viscosity of pulp: capillary viscometer method. Atlanta, 1999.

TOMAZELLO FILHO, M. Análise da madeira de compressão em *Pinus oocarpa* estrutura anatômica e quantificação. **IPEF**, Piracicaba, n. 37, p. 61-68, 1987.

TOMAZELLO FILHO, M. Variação radial da densidade básica e da estrutura anatômica da madeira do *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus grandis*. **IPEF**, Piracicaba, n.29, p.37-45, 1985.

TONOLI, G.H.D.; TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, 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**, Barking, v. 89, n. 1, p. 80-88, 2012.

UETANI, K.; YANO, H. Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender. **Biomacromolecules**, Washington, v. 12, n. 2, p. 348–353, 2011.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da madeira de *Pinus sp.*** 124 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2013.

WHITE, R. H.; DIETENBERGER, M. A. Wood products: thermal degradation and fire. In: Buschow, K. H. J.; Cahn, R. W.; Flemings, M. C.; Ilshner, B.; Kramer, E. J. & Mahajan, S. (Ed.). **Encyclopedia of materials: science and technology**. Amsterdam: Elsevier Science, 2001.

YANO H.; NAKAGAITO A. N. 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: Materials Science & Processing**, New York, v.78, n. 4, p. 547–552, 2004.

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

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 79, n. 4, p. 1086-1093, 2010.

**CAPÍTULO 3:**  
**ANÁLISE DA QUALIDADE DO REVESTIMENTO SUPERFICIAL DE CMF**  
**APLICADO EM FILME CELULÓSICO**

## RESUMO

As perspectivas do aumento da demanda global por produtos mais confiáveis, práticos e ecologicamente corretos desafiam o crescimento do setor de celulose e papel. Investimentos em pesquisas e a inserção da nanotecnologia na criação de novos produtos nanoestruturados aplicados ao segmento de papel, podem estimular o desenvolvimento do setor. A utilização da CMF para revestimento de superfície sobre filmes celulósicos base proporcionou características muito promissoras como materiais para a produção de embalagem. O objetivo principal deste capítulo foi determinar as propriedades morfológicas, físicas, mecânicas e térmicas de filmes celulósicos com e sem adição de CMF na mistura e da deposição superficial de filmes de CMF branqueada e sem branqueamento para recobrimento dos filmes celulósicos. Foram avaliadas as influências da espessura de deposição superficial (1mm e 2mm), da composição química da polpa (branqueada e não branqueamento) e da adição de CMF na mistura da folha celulósica (base para a deposição superficial) sobre as propriedades avaliadas. Amostras previamente acondicionados em sala climatizada, foram destinados a confecção dos corpos de prova e realização dos ensaios morfológicos (MEV) físicos (umidade, espessura, gramatura, absorção de água, densidade aparente, ângulo de contato a água e ao glicerol e permeância ao ar), mecânicos (resistência à tração, ao rasgo e ao arrebentamento) e térmico (TGA). As análises em micrografias MEV indicaram que a camada CMF melhorou a superfície, reduzindo a porosidade do filme celulósico, formando uma camada densa pelas CMF, o que resultou em propriedades de barreira superiores a folha celulósica sem deposição. A presença de CMF na mistura e na superfície do papel proporcionou um aumento na densidade em relação ao papel sem deposição e uma redução considerável na absorção de água (3,5 vezes inferior) após a deposição. Na análise de molhabilidade, o ângulo de contato foi reduzido com passar do tempo para as amostras com CMF branqueada. Não foi observado o rompimento da barreira de CMF pela água e pelo glicerol quando observada em ambos sentidos (lado com deposição e sem deposição) para os tratamentos com CMF branqueada e não branqueada. A presença residual da lignina e hemiceluloses do processo de polpação nos filmes não branqueados aumentou a absorção de água, o que sugere que a absorção independe da composição química dos filmes. Com a deposição da CMF na mistura houve uma diminuição da permeância ao ar, já com a deposição do filme de CFM não foi possível mensurar a propriedade. Todas as propriedades mecânicas foram melhoradas, sendo os maiores observados incrementos para a resistência ao arrebentamento e a tração, porém os maiores incrementos foram para as deposições com CMF branqueada. Os ganhos percentuais para as propriedades mecânicas dos filmes celulósicos com adição de CMF foram inferiores em relação a testemunha sem adição de CMF após a deposição superficial. A adição de CMF na mistura da polpa para a produção de folha celulósica aumentou a estabilidade térmica das amostras.

Palavras-chave: Filme celulósico. Deposição superficial. CMF. Propriedades mecânicas. Permeabilidade.

## ABSTRACT

The prospects of increased global demand for more reliable, practical and environmentally friendly products provide an opportunity for growth in the pulp and paper industry. Investments in research and the inclusion of nanotechnology to create new nanostructured products for the paper industry have the potential to stimulate the development of the sector. MCF shows promising characteristics to surface coat cellulosic sheet for packaging. The main objective of this chapter was to determine the morphological, physical, mechanical and thermal properties with the addition of MCF to the mix (TCN) and without the addition of MCF to the mix (TSN) and surface deposition of bleached MCF films and unbleached MCF films to cover the TCN cellulosic sheets and TSN cellulosic sheets. The samples previously conditioned to moisture levels in the atmosphere, were then used to make the specimens for physical tests (moisture, thickness, weight, bulk density, water absorption, contact angle of water and glycerol and air-permeance), mechanical (tensile, tear and burst), thermal (TGA) and morphological (SEM). We evaluated the influence of the thickness of surface deposition (1mm e 2mm), on the chemical composition of the pulp (bleached and not bleached), added the mixture MCF to the cellulosic film (which was the basis for the surface deposition) and evaluated its properties. SEM micrographs analysis indicated that the MCF layer reduced the roughness of the sheet to form a dense structure of MCF, which resulted in superior barrier properties. The presence of the mixture MCF and MCF surface coated cellulosic sheet resulted in an increase in density and a considerable reduction in the water absorption (less than 3.5 times) after deposition. For the moisture analysis, the contact angle decreased over time for the samples bleached with MCF. There was no disruption to the MCF barrier by water and glycerol when viewed in both directions (side with deposition and side without deposition) for treatments with bleached and unbleached MCF. The presence of the residual lignin of the pulping process and residual hemicelluloses of the pulping process in the films increased the absorption of water, which suggests that the diffusion of the water is independent of the chemical composition of films. There was a reduction of air-permeance after the addition of MCF to the mixture and it was not possible to measure the permeance to air after surface deposition of MCF films. All mechanical properties were improved, with the largest increases being resistance to burst and traction; however, the greatest increases were for depositions with bleached MCF. The percentage increase of the mechanical properties of TCN papers was lower compared to TSN after surface deposition. The addition of MCF to the mixture of pulp for cellulosic films production increased the thermal stability of the samples.

Keywords: Cellulosic film. Surface deposition. MCF. Mechanical properties. Permeability.

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das embalagens que apresenta potencial para atender o mercado da vez mais exigente em relação a qualidade e preservação do produto, aliando as propriedades de resistência e a responsabilidade por todos os materiais que são colocados no meio ambiente pela indústria produtora de bens (Política nacional de resíduos sólidos) são as embalagens celulósicas. As embalagens celulósicas apresentam boas propriedades mecânicas e térmicas, no entanto as propriedades de barreira são baixas. Para a produção de embalagens com alta impermeabilidade atualmente são utilizadas as técnicas de tratamento mecânico da polpa celulósica, aplicação de compostos fluorados ao papel e principalmente através do revestimento de superfície do papel com polietileno (KLASS, 2002; ROJAS, 2002; KJELLGREN; ENGSTRÖM, 2005). Porém esses processos apresentam algumas peculiaridades como o elevado custo de produção, a utilização de compostos não biodegradáveis ou até mesmo com elevada toxicidade (KISSA, 2001; KLASS, 2002) o que impulsiona as pesquisas na busca por novos materiais técnicas ou processos que possam suprir essas propriedades. Outro fator que é de grande relevância ao setor de embalagens é o aumento no consumo por alimentos rápidos, como *fast foods*, produtos instantâneos e de padaria (DEISENROTH et al., 1998; SEBRAE, 2014) que além da impermeabilidade demandam de propriedades específicas no papel ou cartão que são base para a produção das embalagens.

Algumas pesquisas utilizando materiais biodegradáveis para substituir os materiais derivados de petróleo já foram realizadas (MCHUGH; KROCHTA 1994a, MCHUGH; KROCHTA 1994b, MCHUGH; KROCHTA 1994c; ARVANITOYANNIS et al. 1997; MILLER; KROCHTA 1997; PSOMIADOU; ARVANITOYANNIS; YAMAMOTO, 1997; ARVANITOYANNIS; NAKAYAMA; AIBA, 1998; ARVANITOYANNIS; NARASIMHAN, 2006; HARTMAN et al. 2006a, b; KROCHTA 2007). Os autores avaliaram as propriedades de barreira e mecânicas dos biofilmes produzidos apresentando resultados promissores para o setor de embalagens. Um material que apresenta características potenciais a essas duas aplicações

filmogênicas é a celulose microfibrilada (CMF). As CMF's são polímeros parcialmente cristalinos (AULIN et al. 2009) e apresentam alta capacidade de formar ligações intra e interfibrilares formando uma densa rede de fibrilas. Além dessa característica, que gera pequenos espaços vazios (FUKUZUMI et al. 2009; SYVERUD; STENIUS 2009), as CMF's possuem elevado índice de cristalinidade (AULIN et al. 2009), características que associadas podem apresentar baixa permeabilidade ao ar, ao óleo e a água.

O objetivo geral deste capítulo foi avaliar o potencial do uso da CMF como cobertura filmogênica em filmes celulósicos buscando a melhora das propriedades de barreira, mecânicas e térmicas.

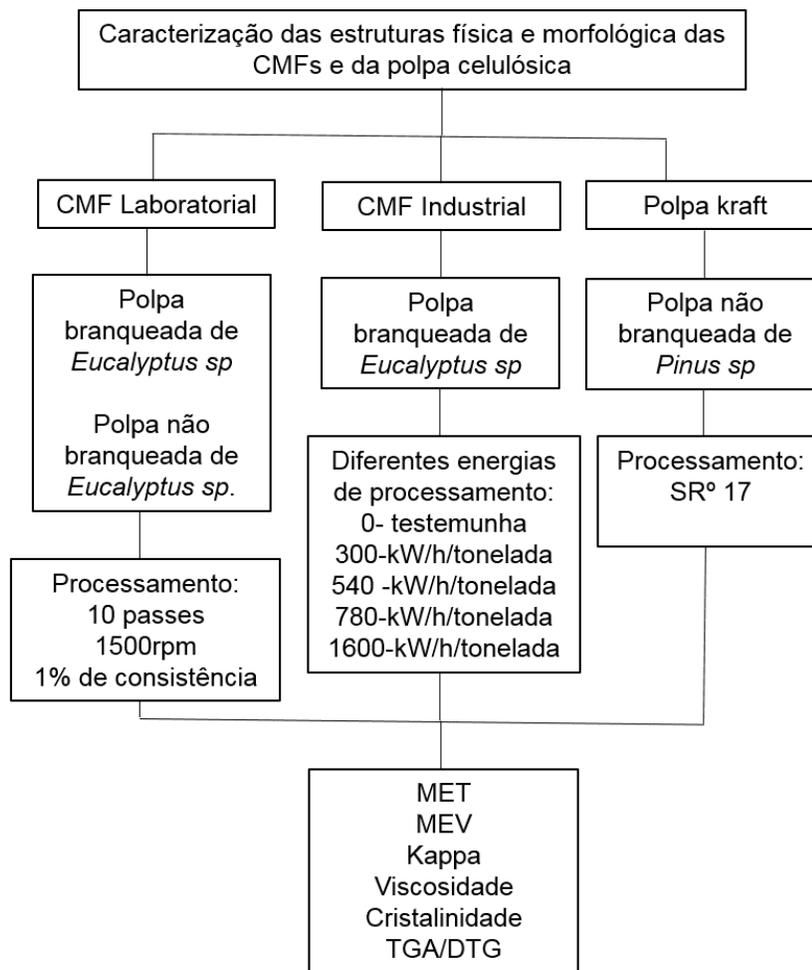
Como objetivos específicos esse capítulo apresenta:

- Avaliar o efeito combinado da adição da CMF branqueada na formulação do papel kraft com o recobrimento superficial de CMF;
- Avaliar o potencial do uso de diferentes espessuras de recobrimento;
- Avaliar a aplicação de CMF's produzidas com celulose branqueada e sem branqueamento como recobrimento superficial;
- Avaliar as propriedades, morfológicas, físicas, mecânicas e térmicas dos papéis com recobrimento superficial.

A ideia inicial do projeto foi testar o efeito combinado da deposição superficial de 2 mm de CMF não branqueada em papel com a adição de CMF e sem adição de CMF na mistura. A partir desse resultado as amostras que apresentaram maiores ganhos percentuais foram analisadas com variação da espessura de filme de CMF a ser depositado (1 e 2mm) utilizando CMF branqueada. Essas variações testadas visam potencializar o ganho das propriedades físicas, mecânicas e térmicas das amostras com a menor aplicação de CMF.

Esquemáticamente a estrutura desse capítulo segue a seguinte amostragem e sequência de análises (FIGURA 18):

FIGURA18- FLUXOGRAMA DA AMOSTRAGEM, ANÁLISES DO CAPÍTULO 3



FONTE: O autor (2016).

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 MATERIAIS**

#### **2.1.1 Polpa celulósica**

A descrição dos materiais utilizados nesse capítulo encontra-se no capítulo 2 da tese no item 2.1.1 Polpa celulósica- Folhas para deposição e CMF produzida em laboratório.

### **2.2 MÉTODOS**

#### **2.2.1 Produção da nanoceluloses**

A descrição dos materiais utilizados nesse capítulo encontra-se no capítulo 2 da tese no item 2.2.1 Produção CMF laboratorial

#### **2.2.2 Produção das folhas para deposição superficial**

A polpa de *Pinus sp.* utilizada para formar as folhas para efetuar a deposição dos filmes passou por um processo de refinação em moinho Jokro com consistência de 6% até chegar ao °SR 17, totalizando um tempo de 30 minutos de refino. As folhas foram formadas objetivando uma gramatura de 60g/m<sup>2</sup>, em que duas variações de formação foram consideradas: produção de folhas utilizando somente a polpa celulósica refinada (TSN) e a produção de folhas com adição de 5% de CMF branqueada ao peso de polpa refinada, considerando a gramatura final de 60g/m<sup>2</sup> (TCN).

Foi utilizada uma estação formadora tipo Rapid-Köethen para a confecção das folhas de papel seguindo as recomendações da norma ISO 5269-2 e TAPPI 205 sp-02.

Como o foco do trabalho foi aplicação em embalagens, optou-se pela utilização de polpa de *Pinus sp.* para a confecção das folhas usadas como base para as deposições.

As amostras de papel seguiram a seguinte nomenclatura no decorrer do trabalho:

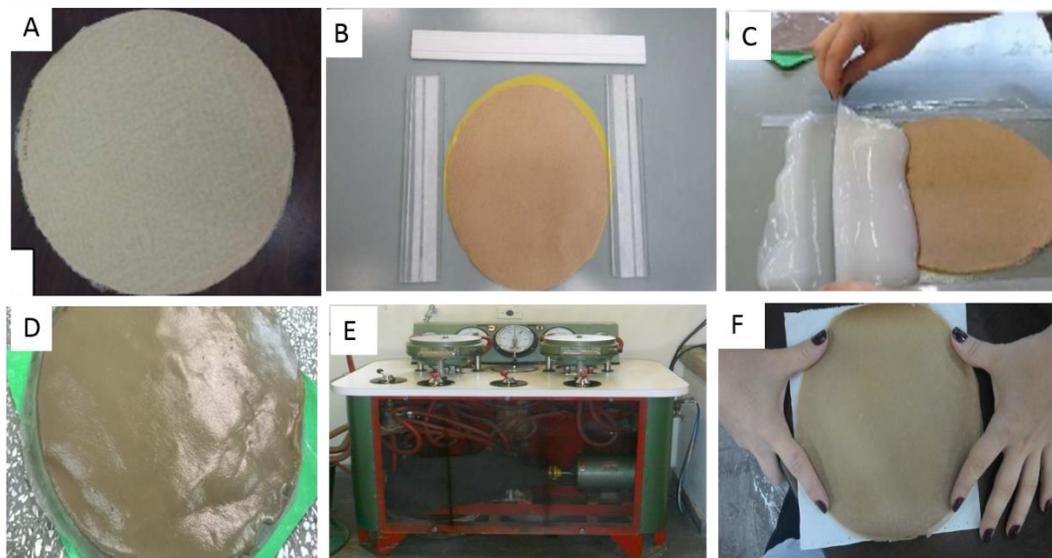
- TSN- papel testemunha produzido com a polpa refinada de *Pinus sp.*, utilizado para deposição dos filmes de CMF;
- TCN- papel testemunha produzido com a polpa refinada de *Pinus sp.*, utilizado para deposição dos filmes de CMF com a adição de CMF no processo de formação da folha.

### 2.2.3 Aplicação da CMF

A partir de um modelo adaptável foi aplicado por toda a extensão da folha de papel a CMF. A deposição dos filmes úmidos sobre o papel seco foi efetuada em mesa plana com espessura de 2 mm e 1mm, seguindo para a pré-secagem em estufa a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  e posteriormente para secagem em uma formadora de papel com uma pressão de 80kPa e  $90^\circ\text{C}$ , ambas por 20 minutos. É possível acompanhar a sequência de passos executadas durante o processo (FIGURA 19).

O processo de deposição de CMF em matriz de papel ocorreu utilizando uma matriz celulósica seca (FIGURA 19A) através de um modelo adaptável para o depósito do material, que consiste em uma superfície plana (duas placas de acrílico de 1 mm ou 2 mm de espessura fixas à essa superfície (varia com a espessura do filme desejada) (FIGURA 19B). Para a deposição superficial foi utilizada uma placamaleável para o arraste da CMF de forma laminar (FIGURA 19C), que permite que a nanocelulose seja dispersa uniformemente por toda a extensão da folha. Após a deposição foi efetuada uma pré-secagem em estufa de ar forçado a  $50^\circ\text{C}$  por 20 minutos (FIGURA 19D), seguindo para a secadora de folhas (FIGURA 19E) até a secagem completa. Na FIGURA 19F é possível observar a folha seca com deposição de um filme de CMF superficial.

FIGURA 19 - PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE CMF EM MATRIZ DE PAPEL. A- FILME CELULÓSICO; B – MODELO ADAPTÁVEL PARA DEPOSIÇÃO; C- DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF BRANQUEADA; D- FILME DE CMF EM FILME CELULÓSICO APÓS A PRÉ SECAGEM EM ESTUFA; E- SECADORA DE FOLHAS UTILIZADA; FILME DE CMF APÓS A SECAGEM SOB FILME CELULÓSICO.



FONTE: O autor (2016).

Após seca, a gramatura (base seca) dos filmes de 2 mm branqueados foi em média de 28,51g/m<sup>2</sup>, para os filmes de 1 mm branqueados de 21,26 g/m<sup>2</sup> e para os filmes de 2 mm não branqueados de 29,27g/m<sup>2</sup>.

Como foram avaliados diferentes tipos de materiais esse capítulo apresenta a seguinte amostragem dividida pela discussão de resultados

- 1) papel com e sem adição de CMF na formulação da folha e deposição de filme produzido com celulose não branqueada com a espessura de 2mm úmido e;
- 2) papel sem adição de CMF e deposição de filme produzido com celulose branqueada com as espessuras de 1 e 2 mm úmido.

#### 2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise da morfologia das folhas TSN e TCN antes e após a deposição dos filmes de CMF foi utilizado o Microscópio de varredura da Marca HITACHI, modelo TM-1000 e o da Philips, modelo XL 30 series, localizado no centro de microscopia da Universidade Federal do Paraná.

As amostras foram coladas em suporte para análise seguindo para metalização para melhor identificação das estruturas pelo feixe de elétrons.

### **2.2.5 Climatização**

Os filmes previamente acondicionados em sala climatizada com temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar de  $50 \pm 2\%$  (Norma T402–om-03), foram destinados à confecção dos corpos-de-prova e realização dos ensaios físicos (espessura, gramatura, absorção de água, ângulo de contato, permeância ao ar *Gurley*) e mecânicos (resistência à tração, ao rasgo e ao arrebentamento).

### **2.2.6 Ensaios físicos**

Os ensaios físicos foram realizados no Laboratório Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná em ambiente controlado (temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar de  $50 \pm 2\%$ ). Para realização de cada ensaio físico foram avaliados cinco corpos-de-prova por tratamento. A determinação da umidade (TAPPI T412–om02) dos filmes foi realizada pelo método gravimétrico. Os corpos-de-prova foram primeiramente pesados em balança analítica em ambiente controlado e posteriormente foram secos em estufa a  $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  até atingir peso constante, para serem novamente pesados. A espessura dos filmes, expressa em micrometros ( $\mu\text{m}$ ), foi determinada por meio do medidor de espessura modelo ME-1000 da Regmed, seguindo as recomendações da norma TAPPI T411–om97. Para determinação da gramatura (TAPPI T410–om02), os filmes foram pesados em balança analítica e determinada a área dos mesmos. A gramatura expressa a relação da massa em gramas pela área em metro quadrado ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) de um papel ou filme. A densidade aparente foi medida por meio da norma TAPPI T220-om01.

A absorção de água pelo método COBB ( $\text{g}/\text{m}^2$ ), corresponde a massa de água absorvida por 1 metro quadrado do filme ou papel em um determinado intervalo de tempo, sendo neste estudo adotado o tempo de 60 segundos. O método foi adaptado da norma TAPPI T441–om98 devido a área do filme disponível para

análise. A análise foi efetuada nas duas superfícies: lado com deposição do biofilme e lado sem deposição.

A caracterização da molhabilidade da superfície foi realizada por meio da determinação do ângulo de contato aparente (CA) das amostras. Utilizou-se um goniômetro DataPhysics OCA 15+ (método gota séssil) em temperatura ambiente ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Foram depositadas 3 gotículas de água deionizada ( $5\mu\text{l}$ ) e 3 gotículas de glicerol ( $5\mu\text{l}$ ) em 3 diferentes amostras, totalizando 9 repetições para cada tratamento e solvente. Determinou-se o CA nos intervalos, momentos de contato, 5s, 15s e 30s após a dispersão da gotícula. Assim como o ensaio de absorção, essa análise foi efetuada nas duas superfícies.

O ensaio de permeância a passagem do ar pelo método *Gurley*, mede a quantidade de tempo necessário para um determinado volume de ar passar através de uma amostra e pode ser expresso em  $\text{s}/100\text{cm}^3$  (TAPPI T460–om02).

### **2.2.7 Ensaios mecânicos**

Os ensaios mecânicos foram realizados no laboratório do SINPACEL em ambiente controlado (temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $50 \pm 2\%$ ). Para realização do ensaio de tração e de arrebentamento foram avaliados 10 corpos de prova por tratamento e para o ensaio de rasgo foram avaliadas 5 amostras por tratamento.

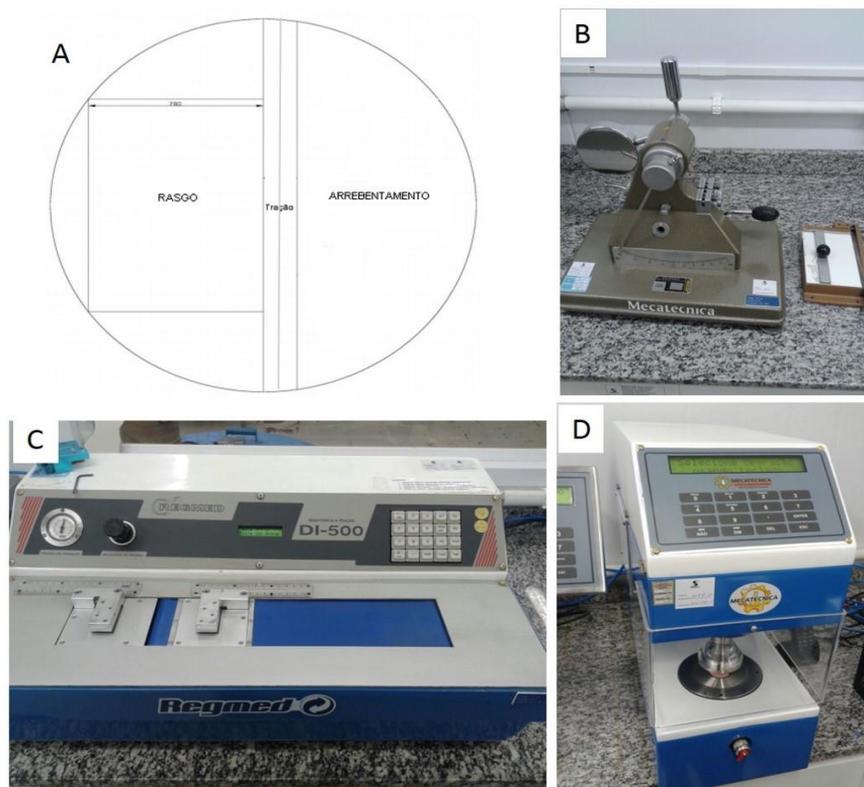
O ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma NBR NM-ISO 1924-3:2006, utilizando-se um dinamômetro digital horizontal com distância entre as garras ajustada para 100mm e velocidade de ensaio de 10mm/min. A resistência à tração foi apresentada por meio do índice de tração (IT) que corresponde a relação entre a resistência e a gramatura de uma amostra, sendo expresso em N.m/g.

A resistência ao arrebentamento seguiu as recomendações da norma NBR NM ISO 2471:2001. O índice de arrebentamento (IA) calculado pela relação entre a resistência ao arrebentamento e a gramatura de um corpo de prova é expresso em  $\text{KPa.m}^2/\text{g}$ .

A resistência ao rasgo foi determinada através do equipamento Pêndulo de Elmendorf sendo expressa em mN. Seu índice foi calculado pela razão entre a resistência ao rasgo e a gramatura, sendo expresso em  $\text{mN.m}^2/\text{g}$ .

A FIGURA 20 mostra o esquema de retirada das amostras para os ensaios mecânicos e os respectivos equipamentos para as análises realizadas.

FIGURA 20 - A) ESQUEMA PARA RETIRADA DOS CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS MECANICOS; B) PÊNDULO DE ELMENDORF (RASGO); C) DINAMÔMETRO DIGITAL HORIZONTAL (TRAÇÃO); D) EQUIPAMENTO PARA ENSAIO ARREBENTAMENTO



FONTE: O autor (2016).

### 2.2.7 Propriedades térmicas

Para análise termogravimétrica das nanoceluloses utilizou-se o TGA SETARAM Setsys Evolution TGA//DSC, Centro de Excelência em Pesquisas sobre Fixação Carbono na Biomassa (BIOFIX) da UFPR. As análises foram realizadas sob atmosfera de gás argônio, a uma vazão constante de  $40 \text{ mL.min}^{-1}$ , utilizando-se

aproximadamente 5 mg de amostra. A rampa adotada foi de 10°C por minuto e temperatura de 35°C a 650°C.

A curva termogravimétrica (TG) foi obtida para avaliar a perda de massa em função da temperatura. A partir da derivada primeira da perda de massa foi gerada a segunda curva (DTG), que permite a determinação das temperaturas de onset, máxima e endset para degradação térmica.

A partir das curvas TG, foram feitos os cálculos de perda de massa nos seguintes intervalos de temperatura: temperatura 100-200 °C, 200-300 °C, 300-400 °C, 400-500 °C e 500-600 °C. As temperaturas de degradação térmica inicial, máxima e final foram determinadas.

### **2.2.8 Análise estatística**

Para avaliar o efeito do recobrimento superficial nos papéis sobre as propriedades avaliadas os resultados foram analisados estatisticamente com auxílio do software STATGRAPHICS Centurion XVI.

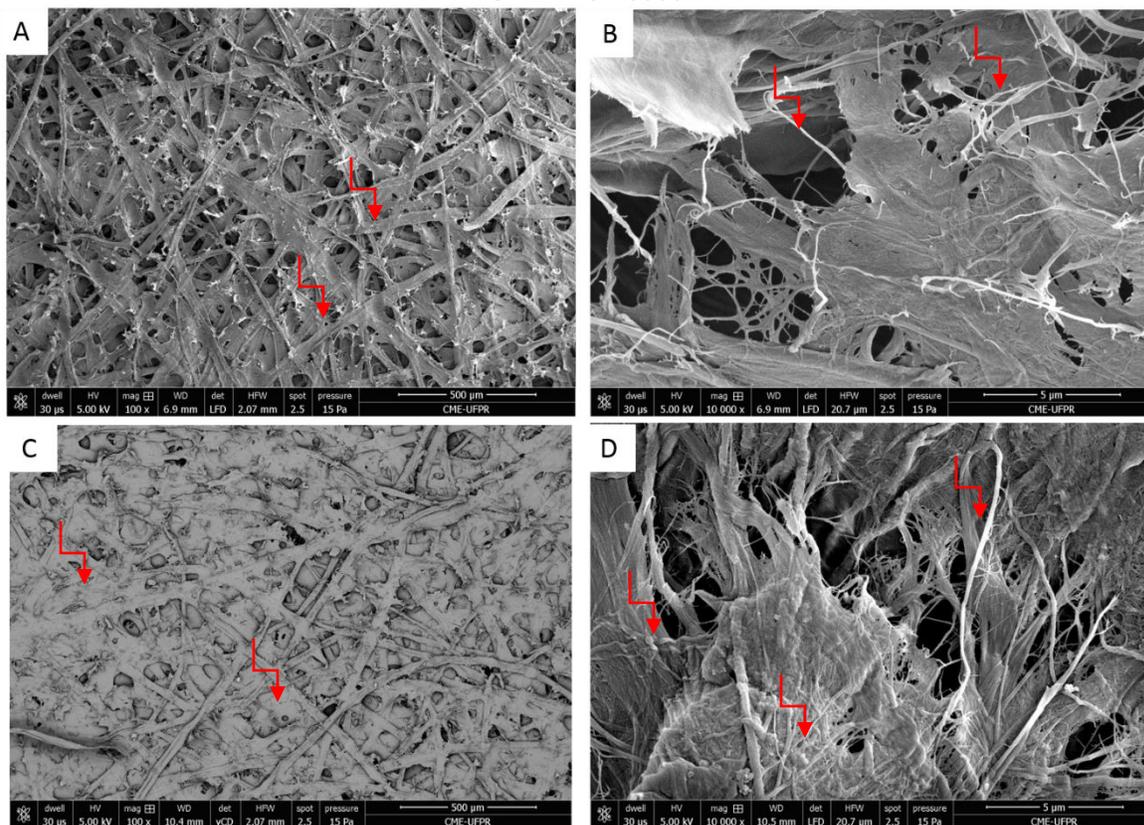
Os seguintes testes foram efetuados: teste de Grubb's para avaliar a ocorrência de outliers, O teste de Shapiro Wilk para avaliar a normalidade de dados, Teste de Levene para verificar a homogeneidade de variância e análise ANOVA para testar a variância. Quando rejeitada a hipótese de igualdade, foi efetuado o teste de comparação de médias de Tukey. Todos os testes foram efetuados no Programa Statgraphics Centurion XV a 5% de probabilidade.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 MEV DOS PAPÉIS UTILIZADOS PARA DEPOSIÇÃO DE FILME SUPERFICIAL

A FIGURA 21 apresenta as micrografias obtidas por MEV para as polpas refinadas a partir de polpa celulósica de *Pinus sp.*, utilizadas na formação das bases para deposição superficial dos filmes de CMF. Foram realizadas as micrografias das folhas sem a adição de CMF na massa (FIGURAS 21A e 21 B) e com a adição de CMF na massa (FIGURAS 21C e 21D).

FIGURA 21 - MEV. A) TESTEMUNHA SEM CMF AUMENTO 100X; B) TESTEMUNHA SEM CMF AUMENTO 10000X; C) TESTEMUNHA COM CMF AUMENTO 100X; D) TESTEMUNHA COM CMF AUMENTO 10000X.



FONTE: O autor (2016).

Nota-se que as fibras de *Pinus sp.* apresentaram diâmetro na escala micrométrica (FIGURA 21A), porém o processo de refino empregado propiciou uma

pequena fibrilação da parede (FIGURA 21B). Os diâmetros encontrados para os traqueídes de pinus variaram entre 35-45 $\mu$ m, ficando em média com 40 $\mu$ m.

Com o processo de refinação as fibras de *Pinus sp.* sofrem a fibrilação interna e externa delaminando as camadas externas da parede celular (P e S1 camadas) expondo a camada S2 (YANO; NAKAGAITO, 2004) produzindo elementos nanométricos nas superfícies das fibras (FIGURA 21B).

Nota-se que a adição da CMF na formulação do papel resultou na diminuição dos espaços vazios (FIGURA 21C). Essa aproximação das fibras tende a ocorrer devido aos diversos sítios reativos hidroxílicos presentes na superfície das CMF's, produzindo um efeito similar ao refino (GONZÁLEZ et al., 2012).

Esse resultado é evidenciado pela drenabilidade do material, em que o grau Schopper Riegler (SR<sup>o</sup>) aumentou após à adição de CMF à polpa celulósica na formação das folhas. Na polpa sem adição de CMF o SR<sup>o</sup> foi de 17, já com a adição de 5% das nanoestruturas houve um aumento para 23 SR<sup>o</sup>.

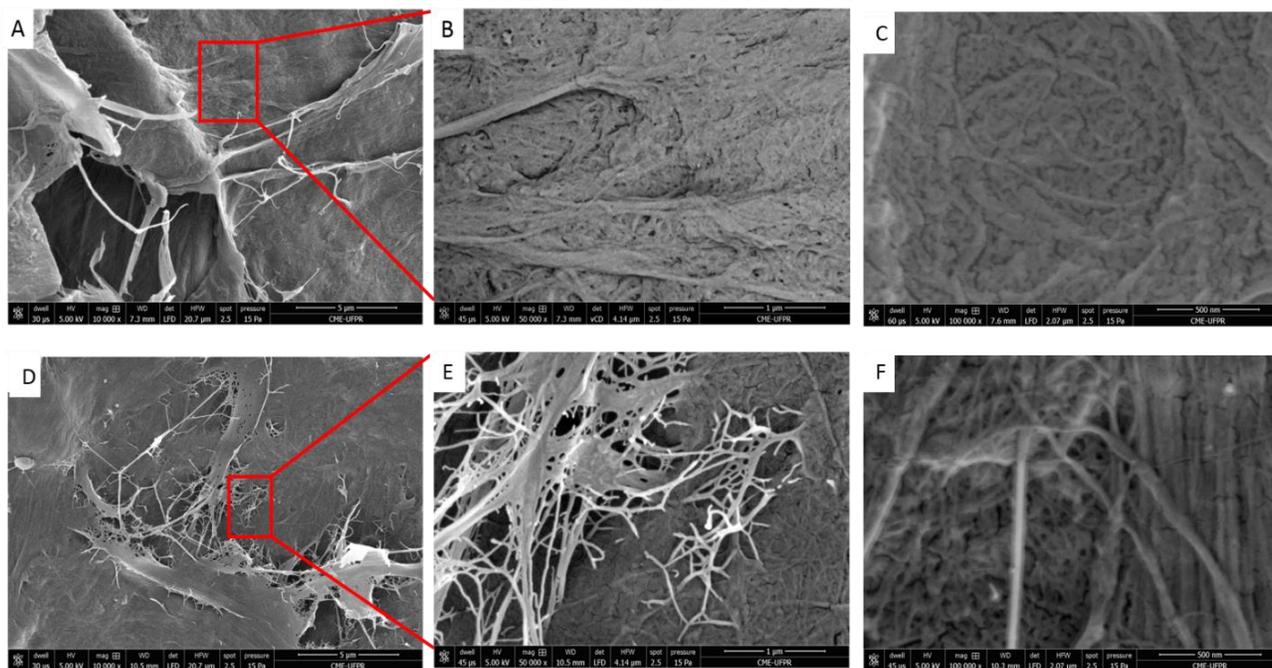
Segundo Zimmermann; Bourdeanu; Strub (2010) os sítios reativos expostos na superfície da CMF realizam ligações de hidrogênio com as fibras no sistema aquoso em que se encontram. Por causa da escala nanométrica em que a CMF se encaixa a frequência e o número dessas ligações são potencializados pela maior superfície de contato das nanofibras com as fibras na produção do papel. Esse fato ocasiona no aumento da densidade aparente do papel tornando-o mais resistente à passagem de ar (KUMAR; SINGH; SINGH, 2014).

## 3.2 ANÁLISE DA QUALIDADE DO REVESTIMENTO SUPERFICIAL DE CMF EM FILME CELULÓSICO

### 3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

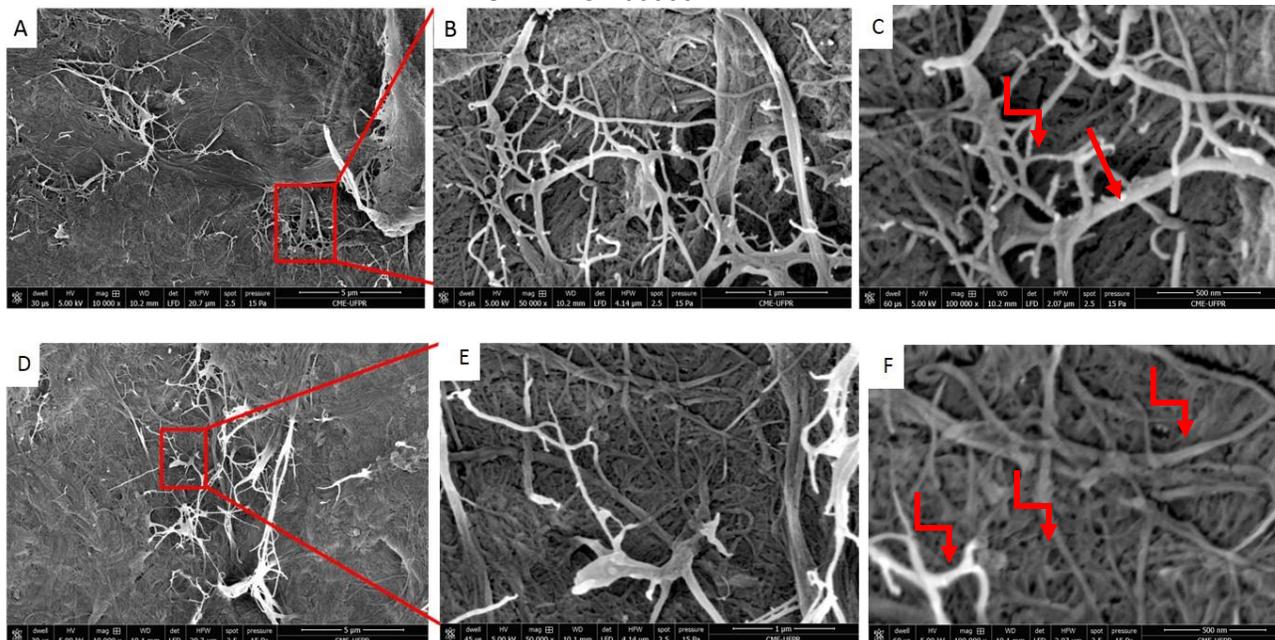
As FIGURAS 22 e 23 apresentam as micrografias obtidas por MEV para as deposições superficiais de CMF sem branqueamento em folha celulósica sem e com adição de CMF na composição do filme celulósico e para as deposições superficiais de CMF com branqueamento em filme celulósico sem adição de CMF na composição, respectivamente.

FIGURA 22- MEV. A) TESTEMUNHA SEM CMF E FILME NÃO BRANQUEADO AUMENTO 10000X; B) TESTEMUNHA SEM CMF E FILME NÃO BRANQUEADO AUMENTO 50000X; C) TESTEMUNHA SEM CMF E FILME NÃO BRANQUEADO AUMENTO 100000X; D) TESTEMUNHA COM CMF AUMENTO FILME NÃO BRANQUEADO AUMENTO 10000X; E) TESTEMUNHA COM CMF FILME NÃO BRANQUEADO AUMENTO 50000X; F) TESTEMUNHA COM CMF FILME NÃO BRANQUEADO AUMENTO 100000X.



FONTE: O autor (2016).

FIGURA 23 - MEV. A) TESTEMUNHA SEM CMF E FILME 1MM BRANQUEADO AUMENTO 10000X; B) TESTEMUNHA SEM CMF FILME 1MM AUMENTO 50000X; C) TESTEMUNHA SEM CMF E FILME 1MM BRANQUEADO AUMENTO 100000X; D) TESTEMUNHA SEM CMF E FILME 2MM BRANQUEADO AUMENTO 10000X; E) TESTEMUNHA SEM CMF E FILME 2MM BRANQUEADO AUMENTO 50000X; F) TESTEMUNHA SEM CMF E FILME 2MM BRANQUEADO AUMENTO 100000X.



FONTE: O autor (2016).

Após a deposição dos filmes de CMF sobre os filmes celulósicos, foi possível observar pelas micrografias a diminuição da rugosidade superficial das folhas (FIGURAS 21A e 21B; 22A 22C; 23A e 23B). Com uma maior área superficial as CMF's propiciam uma superfície mais densa e homogênea.

Como a qualidade superficial é um critério importante para embalagem, pois é uma das características que determinam as propriedades de barreira, foi observado uma melhora significativa na qualidade superficial (menos espaços vazios) após a deposição de um filme de CMF (FIGURAS 22A e 23A) em relação ao filme celulósico sem deposição (FIGURAS 21A e 21C).

Como há uma pequena remoção das nanoestruturas pela tela usada para secagem dos filmes, porém através dessa imagem fica evidente tamanho nanométrico das CMF's. Nas FIGURAS 22 e 23F através das setas indicativas, é possível observar as dimensões reduzidas das CMF depositadas, sendo encontradas

fibrilas na faixa de 25-100nm nas superfícies dos filmes celulósicos que sofreram deposição.

### 3.2.2 Propriedades físicas

A TABELA 11 apresenta os valores médios encontrados para as propriedades físicas dos filmes não branqueados com 2mm úmidos depositados sobrefilme celulósico com adição de CMF na massa (TCN) e filme celulósico sem adição de CMF na massa (TSN) e para as deposições de filmes de CMF's branqueadas sobre filme celulósico sem adição de CMF na massa (TSN). Foram testados os dois lados do filme celulósico após a deposição superficial de CMF, sendo o lado sn o lado oposto ao lado que apresentou a deposição de CMF e lado cn sendo lado que apresentou a deposição de CMF.

TABELA 11 - VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES E PAPEL SEM CMF E COM CMF E DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF NÃO BRANQUEADA E BRANQUEADA

AMOSTRA	DENSIDADE APARENTE (g/cm <sup>3</sup> )	COBB 60 (g/m <sup>2</sup> )
TSN	0,44 a (1,73)	133,15 b (3,49)
TCN	0,47 b (0,63)	130,72 b (7,56)
TSN NB2	0,65 d (1,83)	70,04 a (16,89)
TSN NB2 sn	0,65 d (1,83)	222,80 c (9,51)
TCN NB2	0,64 d (1,54)	65,01 a (4,59)
TCN NB2 sn	0,64 d (1,54)	203,28 c (10,33)
TSN 1	0,61 c (1,75)	55,82 a (1,43)
TSN 1 sn	0,61 c (1,75)	192,82 c (5,46)
TSN 2	0,64 d (1,64)	60,55 a (4,16)
TSN 2 sn	0,64 d (1,64)	195,86 c (2,40)

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: TSN: Testemunha sem CMF; TCN: Testemunha com CMF; TSNNB2: Testemunha sem CMF e filme não branqueado lado com deposição; TSNNB2sn : Testemunha sem CMF e filme não branqueado lado contrário a deposição; TCNNB: Testemunha com CMF e filme não branqueado lado com deposição; TCNNB2 sn: Testemunha com CMF e : filme não branqueado lado contrário a deposição; TSN1- Testemunha sem CMF deposição de 1mm lado com deposição; TSN1 sn- Testemunha sem CMF deposição de 1mm lado contrário da deposição; TSN2- Testemunha sem CMF deposição de 2mm lado com deposição; TSN2 sn- Testemunha sem CMF deposição de 2mm lado contrário da deposição; Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de *Tukey* a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação percentual das amostras.

Através da análise da densidade aparente dos filmes foi verificada que há diferença estatística entre os dois filmes celulósicos analisados para as deposições (TSN e TCN) e após a deposição superficial da camada de CMF (TCNNB e TSNNB, TSN2 e TSN1). Há um aumento de 48% para TSNNBe de 45% para TCNNB em relação a TSN. Após a deposição superficial dos filmes branqueados foi observado o aumento da densidade aparente de 43% após a deposição do filme de 2mm e de 34% para o filme de 1mm. Não houve diferença estatística entre as deposições de 2mm independentemente do tipo de CMF utilizado.

A maior densidade ocorre devido a maior superfície de contato das CMF's e a maior interação e compactação entre elas. A densidade dos filmes está relacionada com o diâmetro das fibras, sendo que fibras de menores dimensões produziram filmes mais densos.

O menor aumento percentual em relação a densidade para TCNNB ocorre em função da maior densidade da TCN que apresenta CMF em sua composição. Esse mesmo comportamento foi encontrado por Potulski (2012) após a adição de CMF na formação de folhas com polpa de *Pinus sp.* A menor rugosidade (FIGURAS 22 e 23) após a adição das CMF e após a deposição superficial é proporcionada devido a maior superfície de contato das nanofibrilas e a maior interação e compactação entre elas explica os maiores valores de densidade aparente encontrados.

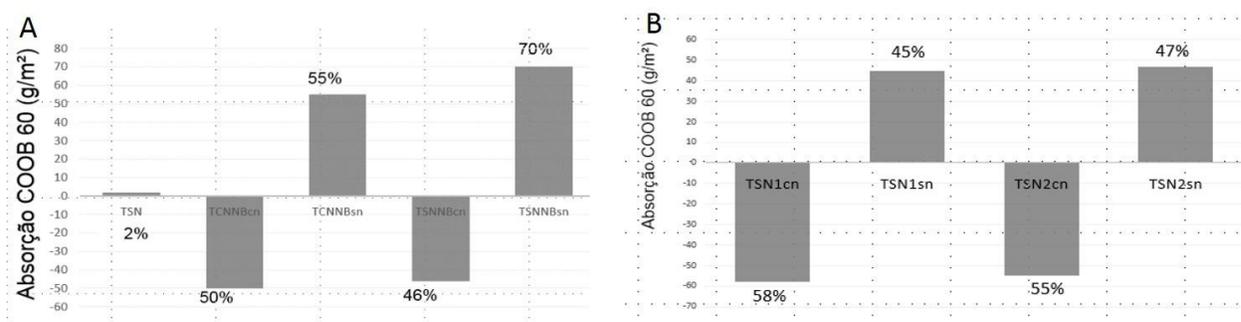
Uma superfície densa dos filmes é uma característica importante pois é relacionada com a porosidade, que determina as propriedades de barreira dos filmes (NAKAGAITO et al. 2009; SPENCE et al., 2010a; RICHMOND, 2014). Richmond (2014) usou um recobrimento superficial de nanocelulose em papel buscando a melhora das propriedades do brilho, rugosidade superficial, a absorção e permeabilidade ao ar. Ele notou melhora na absorção e porosidade e um impacto muito pequeno nas outras propriedades.

Spence et al. (2010a) encontraram uma densidade aparente de  $0,972\text{g/cm}^3$  para filmes produzidos com polpa não branqueada de fibra curta, já Viana (2013) encontrou uma densidade aparente de  $1.04\text{ g/cm}^3$  para 10 passes no moinho. Os resultados encontrados nesse trabalho foram inferiores aos encontrados por esses autores devido a base de filme celulósica utilizada para deposição.

A TABELA 11 também apresenta os resultados de absorção de água pelo método COBB60. A diminuição da absorção de água foi de 55% menor após a deposição do filme não branqueado na folha TCN e 47,39% menor após a deposição do filme não branqueado na folha TSN. Já para os filmes branqueados a diminuição da absorção de água foi de 58% menor após a deposição do filme de 1mm e 55% para amostra com deposição do filme de 2mm. Esse comportamento fica evidenciado na FIGURA 24. Não foi observada uma melhora significativa na absorção de água COBB60 após a adição de CMF na massa celulósica para confecção do filme. Isso mostra que somente a camada superficial de CMF depositada já proporciona os mesmos resultados que a deposição superficial e a adição na massa de CMF associadas. O mesmo foi observado em relação a diferentes espessuras, sendo a espessura de 1mm de CMF branqueada a que apresentou o melhor resultado.

Não foi verificada diferença estatística para absorção COBB60 pelo teste *Tukey* 95% de probabilidade entre as duas folhas usadas para deposição superficial (TSN e TCN) e entre as amostras que tiveram as deposições superficiais (TCNNB, TSNNB, TSN1 e TSN2).

FIGURA 24 - ABSORÇÃO DE ÁGUA COBB 60 A) PARA OS FILMES E PAPEL SEM E COM CMF NA COMPOSIÇÃO E COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF NÃO BRANQUEADA; B) PARA OS FILMES E PAPEL SEM CMF NA COMPOSIÇÃO E COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF BRANQUEADA



FONTE: O autor (2016).

Houve um aumento considerável quando se analisou a absorção de água na superfície contrária a deposição de superficial, em que a absorção da testemunha TSN foi de 130,72g/m<sup>2</sup> e da TCN de 133,15g/m<sup>2</sup> e após a deposição do filme de 2mm

não branqueado houve um aumento para 222,81 g/m<sup>2</sup> para TSNNBsne de 203,28 g/m<sup>2</sup> para TCNNBsn. Já com a deposição do filme de 1mm branqueado houve um aumento para 192.82g/m<sup>2</sup> e de 195.86g/m<sup>2</sup> para 2mmbranqueado. Ao colocar a superfície oposta a deposição em contato com a água, a absorção de água ocorre de forma similar a folha sem deposição, no entanto a presença na CMF com maior área superficial e a maior disponibilidade de grupos hidroxílicos resulta em uma retenção superior as próprias folhas sem deposição (TSN). O maior aumento foi para a amostra que teve a deposição superficial de CMF não branqueada, (70%) mostrando o potencial da utilização de CMF não branqueada em aplicações que exijam boa capacidade retenção de líquidos (FIGURA 24A).

De forma geral foi observado uma queda na absorção de água quando houve um aumento da densidade aparente. Exceto a absorção no sentido contrário a deposição superficial (sn), todas as amostras apresentaram essa tendência.

Spence (2011) observou também que a área de superfície é fortemente correlacionada com a dificuldade de remover conteúdo de água para as polpas, sugerindo que a difusão da água é mais dependente da estrutura dos poros e a geometria de área de superfície, o que justifica a maior absorção no sentido contrário a deposição superficial.

Normalmente para facilitar o processamento as CMF's são produzidas a partir de fibras de celulose purificadas, as quais expressam um carácter hidrófilo e conseqüentemente, filmes com propriedades de barreira pobres contra água. Este fator constitui a principal desvantagem para a aplicação de CMF em algumas categorias de embalagem, como para alimentos. CMF's contendo lignina (produzidos a um alto rendimento) poderiam fornecer oportunidades para reduzir os custos operacionais com os potenciais benefícios de melhores propriedades de resistência e de barreira devido ao carácter hidrofóbico da lignina. Porém notou-se que a composição química não é o único fator relevante para a absorção de água, já que a lignina é um componente hidrofóbico e apresentou uma maior absorção. A fibra que contém mais lignina residual é mais rígida e por isso dificulta a formação da rede, podendo gerar mais espaços vazios que poderiam ser preenchidos com água.

Spence et al. (2010b) avaliaram filmes de CMF's com diferentes teores de lignina e as amostras com maior teor de lignina apresentaram maiores taxas de transmissão de vapor de água. Os mesmos autores encontraram que a CMF preparada a partir de madeira de folhosas não branqueadas apresentaram valores de retenção de água significativamente maiores e área de superfície maior do que as outras amostras.

Spence (2011) justificou que a presença da lignina na produção dos seus filmes de CMF proporcionou poros mais longos, estreitos e mais conectados, aumentando assim a taxa de transmissão de água. Hu et al. (2000) citam que poros maiores e lignificados aumentam a taxa de transmissão de vapor de água pois apresentam menor adsorção. Spence (2011) observou também que a área de superfície específica é fortemente correlacionada com a dificuldade de remover conteúdo de água para as polpas mas não para as microfibrilas. Sugerindo que a difusão da água é mais dependente da estrutura dos poros e a geometria de área de superfície.

A menor absorção de água mostrada pelos filmes nanocelulósicos quando comparada as folhas produzidas com polpa celulósicas, já foi verificada por outros autores. Características como porosidade, rugosidade da superfície, teor de umidade e hidrofobicidade dos filmes podem influenciar na resistência dos mesmos à penetração de líquidos (SJÖSTRÖM; ALEN, 1999). Por outro lado, o aumento da superfície das fibras com o processo de desfibrilação favorece um maior número de ligações interfibras pela maior disponibilidade de grupos-OH (CARRASCO; MUTJÉ; PÈLACH, 1996; GONZÁLEZ et al., 2012), que indica uma maior capacidade de retenção de água e aumento no grau Schopper-Riegler, implicando no aumento do custo de secagem. Spence et al. (2010b) estudaram a capacidade de retenção de água em filmes de nanocelulose produzidos a partir de polpa branqueada e não branqueada a partir de madeiras de fibra curta e longa. Os autores observaram que a retenção de água foi menor para os filmes formados por fibra longa quando comparados aos de fibra curta e em polpas com lignina em relação a polpas branqueadas.

A molhabilidade a solventes polares (água e glicerol) para as deposições de CMF foi mensurada através da análise de ângulo de contato. Os resultados encontram-se nas TABELAS 12 e 13.

TABELA 12 - CINÉTICA DE ÂNGULO DE CONTATO PARA ÁGUA

ÁGUA	MOMENTO DE CONTATO- 0"	APÓS 5"	APÓS 15"	APÓS 30"
TSN	65,36 d (11,79)	18,45 a (30,28)	0	0
TCN	70,36 ab (32,66)	73,5 b (20,57)	0	0
TSNNB	74,42 ab (9,04)	63,00 b (15,55)	62,20 a (17,73)	60,57 a (20,88)
TSNNBsn	90,07 c (8,71)	50,28 ab (34,87)	0	0
TCNNB	73,04 ab (17,48)	59,77 b (25,03)	56,68 a (27,78)	55,01 a (29,10)
TCNNBsn	81,64 bc (9,04)	36,80 a (28,33)	0	0
TSN1	53,37 cd (32,75)	45,03 bc (35,42)	43,47 a (46,08)	44,28 a (49,34)
TSN1sn	64,38 d (16,19)	0	0	0
TSN2	45,46 bc (17,09)	41,18bc (23,82)	42,32 a (27,59)	41,95 a (28,32)
TSN2sn	64,42 d (12,32)	0	0	0

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: TSN: Testemunha sem CMF; TCN: Testemunha com CMF; TSNNB2: Testemunha sem CMF e filme não branqueado lado com deposição; TSNNB2sn : Testemunha sem CMF e filme não branqueado lado contrário a deposição; TCNNB: Testemunha com CMF e filme não branqueado lado com deposição; TCNNB2 sn: Testemunha com CMF e : filme não branqueado lado contrário a deposição; TSN1- Testemunha sem CMF deposição de 1mm lado com deposição; TSN1 sn- Testemunha sem CMF deposição de 1mm lado contrário da deposição; TSN2- Testemunha sem CMF deposição de 2mm lado com deposição; TSN2 sn- Testemunha sem CMF deposição de 2mm lado contrário da deposição; Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de *Tukey* a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação percentual das amostras.

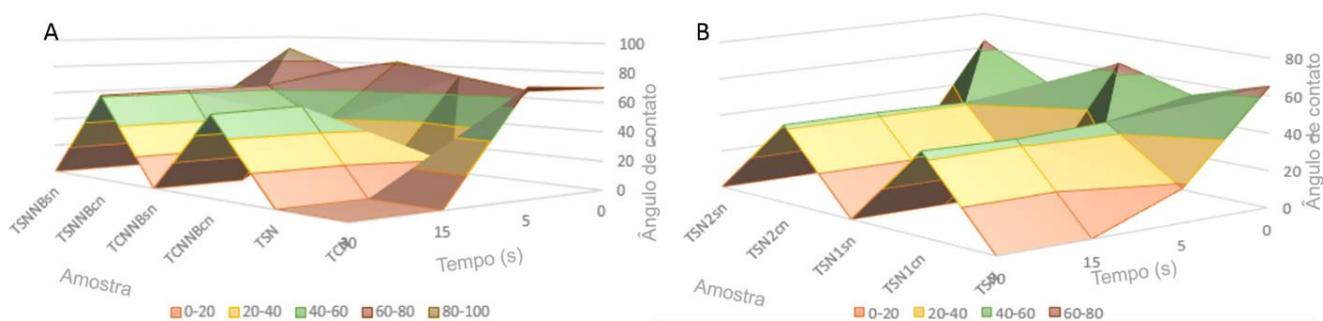
Para as testemunhas TCN e TSN houve uma rápida absorção das gotículas pelo papel, não sendo possível mensurar a gotícula com 15 segundos. Esses resultados são confirmados pela análise COBB60 na TABELA 11, onde a absorção de água foi elevada para as amostras TSN e TCN. A sequência de imagens do Apêndice A, mostram o comportamento do ângulo de contato para as amostras TSN, TCN, TSNNB e TCNNB TSN1 e TSN2. Foi observado que as amostras TSN e TCN apresentam absorção em inchamento ao entrar em contato com água.

Para as amostras TSNNB, TCNNB, TSN2 e TSN1 quando analisadas do lado que apresentaram a deposição do filme de CMF, o ângulo de contato se manteve

praticamente constante, com uma pequena redução do momento do contato até 5 segundos. Quando analisadas no lado oposto a deposição da camada de CMF (sn) a absorção foi praticamente instantânea, não podendo ser mensurado o ângulo de contato em 5 segundos. Esse resultado reafirma o resultado encontrado pela análise COBB 60, em que a absorção nessa superfície foi superior a TSN e TCN e três vezes superior à absorção da superfície da mesma amostra porém ao ser analisada ao lado com deposição (cn).

As FIGURAS 25 (A e B) mostram a absorção de água pelas superfícies das amostras avaliadas. Pode ser observada a queda acentuada (completa absorção) para as amostras que não apresentaram a deposição superficial da CMF.

FIGURA 25- CINÉTICA DE ÂNGULO DE CONTATO PARA ÁGUA A) PARA OS FILMES E PAPEL SEM E COM CMF NA COMPOSIÇÃO E COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF NÃO BRANQUEADA; B) PARA OS FILMES E PAPEL SEM CMF NA COMPOSIÇÃO E COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF BRANQUEADA



FONTE: O autor (2016).

Uma queda mais acentuada é observada para as amostras avaliadas no sentido contrário da deposição que para própria testemunha. Esse resultado é reflexo da absorção de água COBB60 encontrada na TABELA 11. Devido à alta tensão superficial presente na superfície com deposição, a absorção de água ocorre de forma mais rápida que em relação a própria testemunha.

Fatores como porosidade, rugosidade da superfície, teor de umidade e hidrofobicidade dos filmes ou papéis, podem influenciar na resistência dos mesmos à penetração de líquidos (SJÖSTRÖM; ALEN, 1999). Sabe-se que o ângulo de contato está correlacionado com a rugosidade da superfície por causa das interfaces

líquido-gás-sólido associados com uma superfície macroporosa (TAMAI; ARATANI, 1972).

Spence et al. (2010a) encontraram um ângulo de contato inicial de 50,8° para filmes produzidos com polpa não branqueada de fibra curta, e uma variação no ângulo crescente com o aumento do teor de lignina nos filmes. Os autores concluíram que a presença de um componente hidrofóbico (lignina) resultou em um ângulo de contato inicial maior que em filmes com menor teor de lignina. Os autores acreditam que esse aumento foi relacionado a uma estrutura de poro diferente estrutura formada entre as microfibrilas branqueadas no filme, uma vez que não encontraram relação entre o maior ângulo de contato com a rugosidade do filme. Em seu trabalho Spence (2011) encontrou um ângulo de contato de 59° para o mesmo teor de lignina residual na polpa utilizada para a produção de CMF, sendo um valor inferior ao encontrado nesse trabalho.

Para análise do ângulo de contato com glicerol foi observada uma diminuição do ângulo de contato com o aumento do tempo de contato para todas amostras (TABELA 13 e FIGURAS 26 A e B).

Devido a maior viscosidade o glicerol apresenta uma maior dificuldade de penetração nos poros das amostras. Para as amostras TSNNB, TCNNB, TSN1 e TSN2 foi observado o espalhamento superficial enquanto que para as amostras TSN, TCN, TSNNBsn, TCNNBsn, TSN1sn e TSN2sn ocorreu a absorção das gotículas. As sequências de imagens estão no APÊNDICE A.

De modo geral as superfícies mais lisas (TSNNBcn, TCNNBcn, TSN1cn e TSN2cn) apresentam menor ângulo de contato em relação as superfícies rugosas no momento de contato. Isso ocorre devido a tensão superficial ser similar em ambas, devido apresentarem similar afinidade pelo solvente, porém as superfícies lisas favorecem o espalhamento superficial (FIGURAS 26 A e B). Para as amostras TSN1cn e TSN2cn foi observado o espalhamento superficial, enquanto que para as amostras TSN, TSN2sn e TSN1sn foi observado a absorção da gotícula (APÊNDICE A).

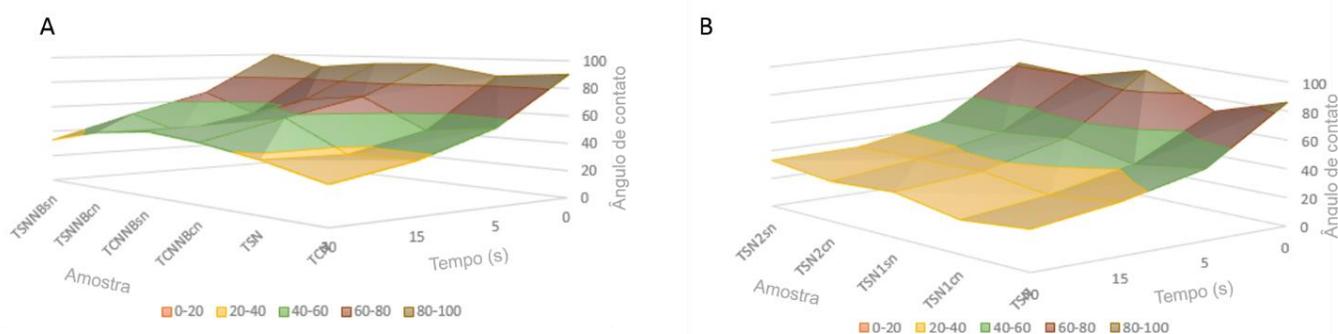
TABELA 13 - CINÉTICA DE ÂNGULO DE CONTATO PARA GLICEROL

GLICEROL	MOMENTO DE CONTATO - 0"	APÓS 5"	APÓS 15"	APÓS 30"
TSN	86,56 cd (9,55)	49,01 b (13,47)	35,88 b (18,70)	27,92 cd (19,27)
TCN	90,43 a (10,10)	54,57 abc (26,69)	36,53 a (32,31)	27,40 a (34,53)
TSNNB	89,75 a (10,57)	52,02 ab (19,20)	39,80 ab (23,05)	42,68 bc (13,5)
TSNNBsn	102,35 b (5,84)	67,36 cd (11,71)	50,68 bc (11,96)	32,8 ab (24,41)
TCNNB	95,45 ab (5,22)	71,36 d (12,14)	57,79 bc (13,72)	43,74 bc (28,21)
TCNNBsn	94,14 ab (9,08)	65,74 bcd (17,73)	50,52 bc (24,64)	47,84 c (13,45)
TSN1	71,24 a (12,60)	42,79 ab (34,89)	29,80 ab (31,90)	22,90 bc(21,64)
TSN1sn	92,20 d (5,98)	51,70 b (15,40)	36,57 b (18,51)	30,56 cd (22,40)
TSN2	80,33 abcd (13,98)	46,51 ab (25,99)	35,57 b (36,99)	27,58 cd (20,99)
TSN2sn	82,03 bcd (9,18)	45,54 ab (19,09)	34,53 b (26,83)	33,21 d (20,67)

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: TSN: Testemunha sem CMF; TCN: Testemunha com CMF; TSNNB2: Testemunha sem CMF e filme não branqueado lado com deposição; TSNNB2sn : Testemunha sem CMF e filme não branqueado lado contrário a deposição; TCNNB: Testemunha com CMF e filme não branqueado lado com deposição; TCNNB2 sn: Testemunha com CMF e filme não branqueado lado contrário a deposição; TSN1- Testemunha sem CMF deposição de 1mm lado com deposição; TSN1 sn- Testemunha sem CMF deposição de 1mm lado contrário da deposição; TSN2- Testemunha sem CMF deposição de 2mm lado com deposição; TSN2 sn- Testemunha sem CMF deposição de 2mm lado contrário da deposição; Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação percentual das amostras.

FIGURA 26 - CINÉTICA DE ÂNGULO DE CONTATO PARA GLICEROL A) PARA OS FILMES E PAPEL SEM E COM CMF NA COMPOSIÇÃO E COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF NÃO BRANQUEADA; B) PARA OS FILMES E PAPEL SEM CMF NA COMPOSIÇÃO E COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE CMF BRANQUEADA

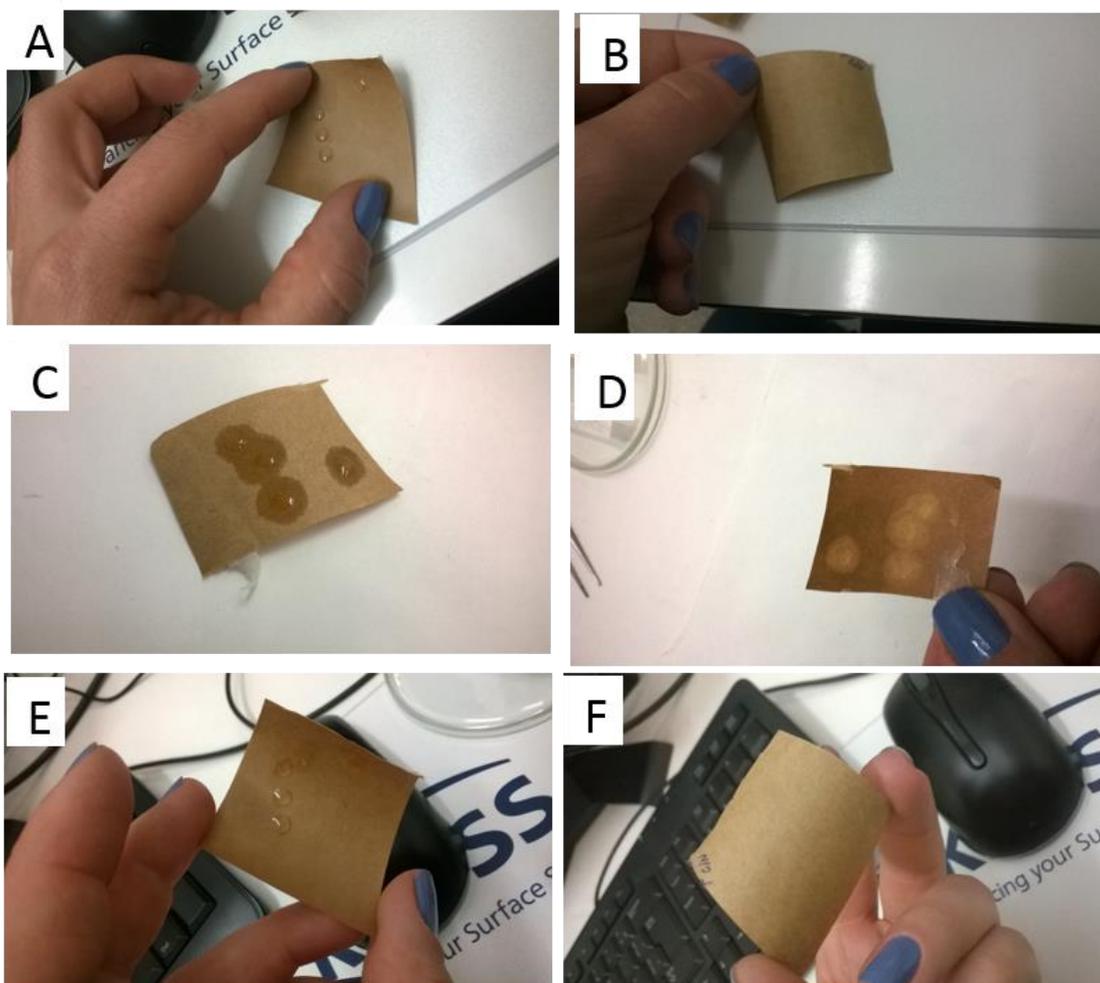


FONTE: O autor (2016).

Através da FIGURA 27 é possível observar o comportamento das amostras após a deposição superficial de CMF. Nas FIGURAS 27E e 27F a amostra que teve a deposição de gotículas de água na superfície com deposição e no lado oposto a

deposição respectivamente. Pode ser observado que a água não ultrapassou a barreira do filme, demonstrando a superfície seca na FIGURA 27F.

FIGURA 27 - IMAGENS DO COMPORTAMENTOS DAS GOTÍCULAS DE ÁGUA E GLICEROL EM CONTATO COM O PAPEL COM DEPOSIÇÃO SUPERFICIAL. A) GOTÍCULA DE GLICEROL DEPOSITADA DO LADO COM DEPOSIÇÃO; B) GOTÍCULA DE GLICEROL DEPOSITADA DO LADO LADO COM DEPOSIÇÃO; C) GOTÍCULA DE GLICEROL DEPOSITADA DO LADO SEM DEPOSIÇÃO; D) GOTÍCULA DE GLICEROL DEPOSITADA DO LADO SEM DEPOSIÇÃO; E) GOTÍCULA DE ÁGUA LADO DEPOSITADA DO LADO COM DEPOSIÇÃO; F) GOTÍCULA DE ÁGUA LADO DEPOSITADA DO LADO COM DEPOSIÇÃO



FONTE: O autor (2016).

Para o glicerol o resultado foi similar. Nas FIGURAS 27A e 27B demonstram a amostra que teve a deposição de gotículas de glicerol na superfície com deposição e no lado oposto a deposição respectivamente, o glicerol não ultrapassou a barreira. Quando a gotícula de glicerol foi depositada na superfície contrária foi observado a

mancha proporcionada pela absorção do glicerol pela celulose (FIGURA 27C), porém o glicerol não ultrapassou a barreira no sentido oposto também (FIGURA 27D).

Em relação aos revestimentos superficiais em papel, Nygard (2011) aponta sua aplicabilidade para melhorar suas propriedades de superfície, como qualidade de impressão e indicadas novas funcionalidades como propriedades de barreira de oxigênio, água e óleo.

Spence et al. (2010a) encontraram para filmes produzidos com polpa branqueada de fibra curta e um ângulo de contato inicial de 55° para análise com água. Segundo Dufresne (2012) pela estrutura do filmes e revestimentos ser significativamente mais compacta, por conseguinte, menos água e glicerol podem penetrar na película em comparação com aqueles gerado a partir das amostras de pasta original.

O valor de permeância ao ar encontrado foi de 1,29 s/100m<sup>3</sup> para a amostra TSN e de 3,14 s/100m<sup>3</sup> para a amostra TCN. Para as amostras que tiveram a deposição de filmes o tempo estipulado pela norma para a análise foi extrapolado. A permeância ao ar para TSN foi inferior ao encontrado por CIT (2007) e Viana (2013) que encontram uma permeância de 3,51 s/100m<sup>3</sup> e 6,50 s/m<sup>3</sup>, porém foi superior ao encontrado por Bittencourt (2004) sendo de 0,45 s/100m<sup>3</sup> para *Pinus taeda* com 20 minutos de refino no moinho Jokro a 150 rpm. O valor encontrado por TCN foi inferior ao encontrado por Potulski (2012) para uma adição de 5% de CMF na mistura, sendo um valor de 8,19s/100m<sup>3</sup> para uma polpa refinada a um SR15°.

A permeabilidade medida está altamente relacionada com a porosidade do material. Após a deposição do filme, foi observado através da análise MEV (FIGURA 21, FIGURA 22 e FIGURA 23) a redução significativa dos espaços vazios e pelo aumento considerável da densidade aparente após a deposição (TABELA 11).

Vários trabalhos já foram efetuados utilizando a CMF como propriedades de barreira aos gases (LÓPEZ-RUBIO et al., 2007; YVERUD; STENIUS, 2009; FUKUZUMI et al., 2009; AULIN; GALLSTED; LINDSTROM, 2010; HULT; IOTTI; LEMES, 2010; NYGARDS, 2011; SIRO et al., 2011; OSTERBERG et al., 2013; BARDET et al., 2015).

Nygards (2011) analisou a permeância ao ar de papéis revestidos com camadas contendo 1,2 e 1,8% de nanofibrilas. O autor citado anteriormente encontrou elevados valores de permeância após o revestimento, sendo que algumas vezes o limite máximo de tempo indicado para este ensaio para um determinado volume de ar era ultrapassado. A permeabilidade ao ar pode ser usada para estimar a permeabilidade do papel a outros fluidos. Na impressão de papéis com maior porosidade pode haver uma maior penetração da tinta podendo ocasionar defeitos de impressão (D'ALMEIDA, 1981).

Aulin, Gallstedt e Lindstrom (2010) constataram que filmes nanoestruturados tem boas propriedades de barreira a oxigênio, contudo o desempenho dos filmes é limitado pela sua capacidade de atrair e reter moléculas de água de seus arredores (higroscópica) e suas propriedades de barreira ficam limitadas a umidades relativamente altas. Aulin, Gallstedt e Lindstrom (2010) também avaliaram a influência da espessura do filme com propriedade de barreira. Os autores concluíram que com o aumento da espessura ocorria uma diminuição da permeância ao ar e ao óleo. Isso indica que a utilização de espessuras maiores atua simplesmente um aumento do caminho tortuoso de oxigênio e um aperfeiçoamento das propriedades de barreira. Uma vez que a permeância ao ar dos filmes diminuiu com o aumento da espessura da película acredita-se que a maioria poros estão localizados à superfície das películas e CMF que estes poros não estão conectados, contribuindo assim para a natureza impermeável dos filmes.

Em um estudo Osterberg et al. (2013) fabricaram e avaliaram as propriedades de barreira de filmes CMF ao oxigênio, vapor de água e óleos. Eles concluíram que os filmes apresentam boas propriedades ao oxigênio e a óleos a umidades relativas abaixo de 65%. Quando amostras nanocelulósicas estão em contato com umidade ocorre uma redução das forças intermoleculares entre as CMF's, aumentando assim permeabilidade. Stenius (2014) também encontrou ganhos significativos nas propriedades de barreira de buscando produzir produtos de papel de embalagem para alimentos. Syverud e Stenius (2009) demonstraram que ao utilizarem uma camada de revestimento de CMF obtiveram papéis com a permeância ao ar reduzida.

### 3.2.3 Propriedades mecânicas

A TABELA 14 apresenta os resultados das propriedades mecânicas dos filmes celulósicos com deposição superficial filmes não branqueados com 2mm úmidos, usando TCN e TSN como base e para as amostras que tiveram a deposição superficial dos filmes branqueados com 1 e 2mm úmidos usando a TSN como base.

TABELA 14- PROPRIEDADE MECÂNICAS DOS PAPÉIS COM E SEM ADIÇÃO DE CMF NA COMPOSIÇÃO E DEPOSIÇÕES SUPERFICIAIS DE CFM NÃO BRANQUEADA E BRANQUEADA

AMOSTRA	IA (kPa.m <sup>2</sup> /g)	IR (mN.m <sup>2</sup> /g)	IT (N.m/g)
TSN	4,20 a <sup>(5,76)</sup>	17,97 a <sup>(3,80)</sup>	57,81 a <sup>(10,27)</sup>
TCN	6,76 cd <sup>(5,22)</sup>	22,50 c <sup>(0)</sup>	75,89 c <sup>(14,31)</sup>
TSN NB2	6,52 c <sup>(16,51)</sup>	21,67 c <sup>(6,95)</sup>	70,03 bc <sup>(7,82)</sup>
TCN NB2	10,07 e <sup>(5,36)</sup>	25,41 d <sup>(4,26)</sup>	89,91d <sup>(5,57)</sup>
TSN 1	5,64 b <sup>(13,76)</sup>	19,60 b <sup>(2,75)</sup>	67,24 b <sup>(7,64)</sup>
TSN 2	7,61 d <sup>(6,28)</sup>	21,40 c <sup>(2,76)</sup>	75,42 c <sup>(8,58)</sup>

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: TSN: Testemunha sem CMF; TCN: Testemunha com CMF; TSNNB2: Testemunha sem CMF e filme não branqueado; TCNNB2: Testemunha com CMF e filme não branqueado; TSN1- Testemunha sem CMF deposição de 1mm; TSN2- Testemunha sem CMF deposição de 2mm; IA: índice de arrebatamento; IR: índice de rasgo; IT: índice de tração. Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de *Tukey* a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação percentual das amostras.

O ganho da resistência mecânica ao arrebatamento após a adição de CMF na mistura do papel (TSN em relação a TCN) foi de 55,76%. A TSN apresentou um índice de arrebatamento inferior a amostra que teve a deposição superficial TSNNB2, onde o ganho foi de 52,30%. Já para TCNNB2 o ganho dessa propriedade foi de 134,00% após a deposição. As amostras TSN1 e TSN2 apresentaram um ganho de 31,38% e de 76,67% respectivamente. De modo geral, todas as amostras diferiram estatisticamente, exceto a amostra com a adição de CMF na matriz celulósica (TCN) apresentou resultado estatisticamente igual a deposição de 2 mm em matriz TSN (TSN2 e TSNNB2), mostrando a influência da adição da CMF na mistura e na deposição superficial.

Para o índice de rasgo o aumento em relação a TSN após a adição de CMF no papel foi de 27,28%. A TSN apresentou um índice de rasgo inferior a amostra que teve a deposição superficial (TSNNB2), onde o aumento percentual foi de 22,64%. Já para TCNNB2 o ganho dessa propriedade foi de 44% após a deposição. Para as amostras que utilizaram CMF branqueada o aumento foi de 8,72% e de 18,9% para TSN1 e TSN2 respectivamente. O menor ganho nessa propriedade refere-se a essa propriedade depender fortemente da espessura da parede da fibra (BARRICHELO; BRITO, 1976). O índice de rasgo também é influenciado pela quantidade de fibras e a resistência da ligação entre elas e, principalmente, o refino e o comprimento das fibras (BARRICHELO; BRITO, 1976; FOELKEL et al. 1976; FERREIRA, 2008;). A diminuição da porosidade com a deposição superficial propiciou esse aumento na propriedade do rasgo.

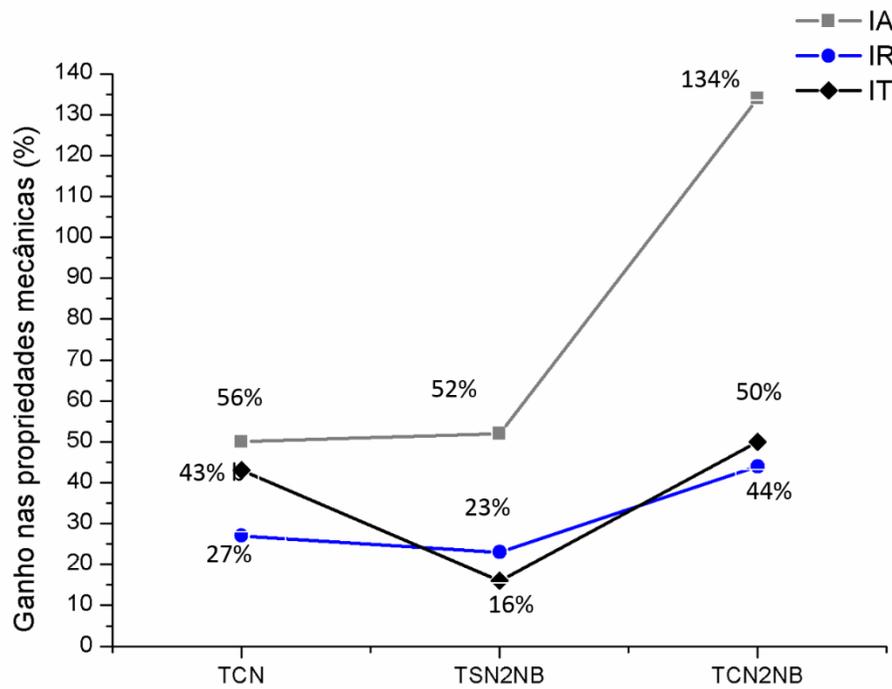
Estatisticamente a amostra TSNNB2 e TSN2 foi igual a amostra TCN. O que mostra que a adição superficial exerceu a mesma capacidade de reforço a essa propriedade que a adição na mistura. Já as demais amostras foram diferentes entre si (TCNNB2, TSN1 e TSN).

O índice de tração apresentou um aumento percentual foi de 15,64% e 49,86% para TSNNB2 e TCNNB2 respectivamente. Após a deposição de CMF branqueada, o aumento foi 16,33% e 30,5% para TSN1 e TSN2 respectivamente.

Estatisticamente a amostra TSNNB2 e TSN2 foram iguais a amostra TCN. O que mostra que a adição superficial exerceu a mesma capacidade de reforço a essa propriedade que a adição na mistura.

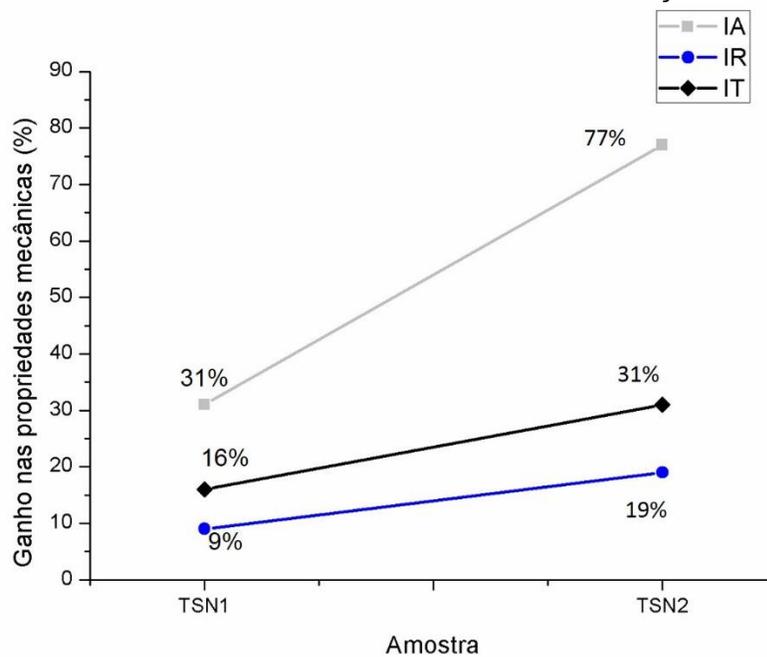
Os ganhos percentuais nas propriedades mecânicas ficam evidenciados pelas FIGURA 28, FIGURA 29 e FIGURA 30.

FIGURA 28 - GANHOS PERCENTUAIS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS FILMES NÃO BRANQUEADOS EM RELAÇÃO A TSN



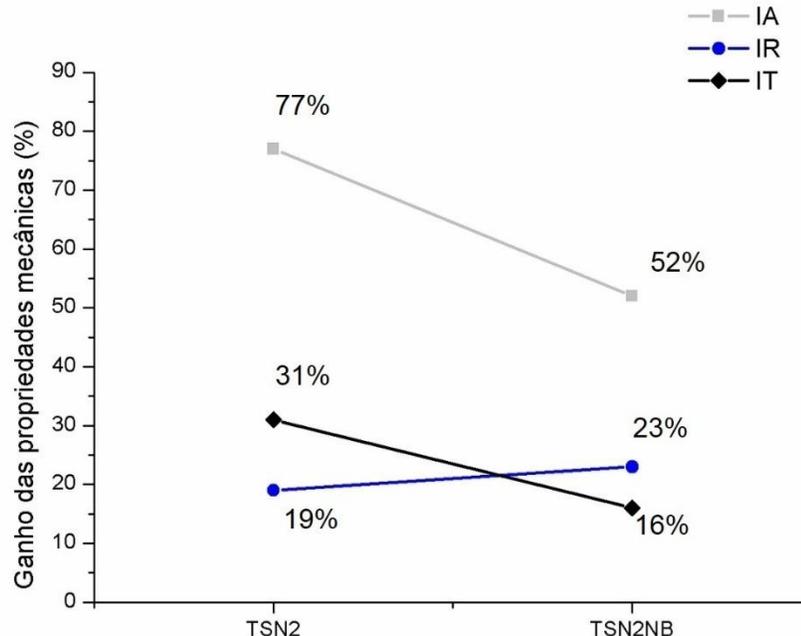
FONTE: O autor (2016).

FIGURA 29- GANHOS PERCENTUAIS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DIFERENTES ESPESSURAS DE FILME BRANQUEADO EM RELAÇÃO A TSN



FONTE: O autor (2016).

FIGURA 30- GANHOS PERCENTUAIS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DIFERENTES CMF'S COMO FILME EM RELAÇÃO A TSN



FONTE: O autor (2016).

Comparando os ganhos percentuais após a deposição superficial para as deposições de 2mm, para as amostras usando TSN como base o maior ganho de propriedades mecânicas foi para utilização de CMF produzida com polpa branqueada, sendo respectivamente IR de 18,9%, IT de 30,5% e IA de 76,67%. Para as amostras usando TCN como base, o maior ganho de propriedades mecânicas foi para utilização de CMF produzida com polpa branqueada, sendo respectivamente IR de 18,8%, IT de 14% e IA de 52,9%.

De modo geral foi observado que adição de CMF na folha celulósica e na superfície aumentou as propriedades mecânicas (FIGURA 28). A deposição superficial de CMF apresentou desempenho mecânico muito similar a adição de CMF na folha celulósica (FIGURA 28). Em função disso é mais interessante adicionar a CMF na mistura do papel, já que a quantidade gasta de CMF é inferior a deposição superficial para um mesmo ganho de propriedades mecânicas. A deposição de um filme nanoestruturado de 2 mm apresentou melhora em todas as propriedades em relação ao filme 1mm (FIGURA 29). A presença da lignina na CMF não aumentou a resistência a tração e ao arrebentamento (FIGURA 30). A presença da lignina na

CMF aumentou a resistência ao rasgo, porém esse aumento não foi estatisticamente significativo (FIGURA 30 e TABELA 14).

A celulose branqueada apresenta melhores propriedades ligantes para atuar com cobertura superficial devido a apresentar mais grupos que possam reagir para formar o recobrimento. Contudo a desfibrilação excessiva, além da redução do diâmetro das fibras, pode causar corte e diminuição no comprimento das nanofibrilas.

Outro fator que pode ter influenciado quando comparado aos resultados encontrados por Spence (2011) é a densidade dos filmes, onde os filmes produzidos com celulose não branqueada foram maiores que os produzidos com a celulose branqueada, pois a densidade influencia diretamente na adesão devido a menor presença de espaços vazios. Para uma mesma espessura úmida (2mm) o filme não branqueado apresentou uma espessura média final de 42,37 $\mu$ m enquanto que para a polpa branqueada a média final foi de 31 $\mu$ m o que justifica a diferença em relação ao trabalho desenvolvido por Spence (2011).

Propriedades de tração e arrebentamento dependem diretamente das ligações interfibrilares. Quanto menor o tamanho (área específica) das fibras, maior a área de ligação e conseqüentemente maior o potencial de ligações interfibrilares. Como resultado, temos o aumento da resistência à tração e ao arrebentamento do papel após a deposição superficial.

Os resultados encontrados para os filmes produzidos com polpa de *Eucalyptus* sp. formam menores para índice de arrebentamento e maiores para índice de tração que os encontrados por Viana (2013) em seu trabalho utilizando polpa de *Pinus* sp. nas mesmas condições de processamento, onde a mesma encontrou um índice de arrebentamento de 8,45 KPam<sup>2</sup>/g para 10 passes e um índice de tração de 72,32 Nm/g.

Esse resultado menor pode ser justificado pelo trabalho de Stelte e Sanadi (2009), onde os autores encontraram uma desfibrilação mais rápida para as polpas de madeira de fibra longa em relação às de fibra curta. Isso significa que um maior número de passes pelo moinho é preciso para atingir as maiores propriedades observadas pelos filmes de fibra curta. No caso dos filmes de fibra longa, são necessários poucos passes pelo moinho para alcançar os valores considerados

ótimos. Outro fator é o comprimento das fibras de *Pinus* ser maior que as de *Eucalyptus*. Como já discutido e citado por alguns autores, valores mais elevados de índice de tração, e arrebetamento podem estar relacionados ao maior comprimento da fibra (D' ALMEIDA, 1981).

Os resultados encontrados para TSN os valores encontrados nesse trabalho foram superiores ao encontrado por CIT (2007) em seu trabalho sendo respectivamente de 16,48 mNm<sup>2</sup>/g para o índice de 55,5 Nm/g para o índice de tração e de 4,11 kPam<sup>2</sup>/g para índice de arrebetamento. Nisgoski (2005) obteve em seu estudo uma variação entre 10,68 mNm<sup>2</sup>/g e 18,25 mNm<sup>2</sup>/g para índice de rasgo, 57,49 Nm/g e 95,04 Nm/g para índice de tração e estudando árvores de *Pinus taeda* com diferentes idades. Bittencourt (2004) encontrou entre 3,20 kPam<sup>2</sup>/g e 4,00 kPam<sup>2</sup>/g e entre 46,3 Nm/g e 47,1 Nm/g estudando árvores de *Pinus taeda* com idade entre 10 e 20 anos.

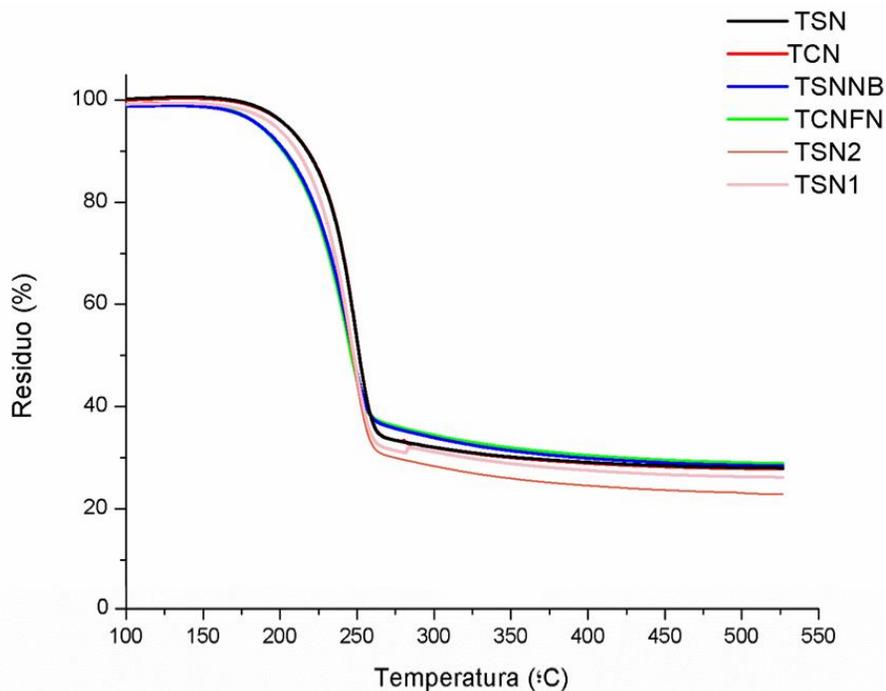
Lavoine, Bras e Desloges (2014) estudaram as propriedades mecânicas e de barreira de CMF revestindo papelão. Eles observaram que, enquanto as propriedades mecânicas foram melhoradas, as propriedades de barreira não foram significativamente modificadas.

Mtibeia et al. (2015) estudaram o efeito de papéis produzidos com CMF e CNC. Os autores concluíram que os papéis formados com CMF apresentavam melhores propriedades mecânicas que os produzidos com CNC. Isto ocorre devido ao fato das CMF's apresentarem elevada relação de aspecto o que aumenta propriedades de tração (IWATAKE; NOGI; DESLOGES, 2008). Além disso, a rede interligada de fibrilas em CMF's ajuda na transferência das cargas aplicadas (HUANG; NETRAVALI, 2009).

### **3.2.4 Propriedades térmicas**

A FIGURA 31 demonstra o comportamento térmico para as deposições superficiais de CMF sem branqueamento em folha celulósica sem e com adição de CMF na composição e para as deposições superficiais de CMF com branqueamento em folha celulósica sem adição de CMF na composição.

FIGURA 31 - TERMOGRAMA DOS FILMES CELULÓSICOS COM E SEM ADIÇÃO DE CMF NA COMPOSIÇÃO E DEPOSIÇÕES SUPERFICIAIS DE CFM NÃO BRANQUEADA E BRANQUEADA



FONTE: O autor (2016).

A primeira degradação das amostras iniciou entre 200°C e 400°C. Há uma maior estabilidade para a amostra TSN e TCN em relação as demais amostras até 360°C (FIGURA 31) onde a perda percentual após essa temperatura é menor para as folhas com deposição e para o filme.

Todas as amostras apresentaram uma temperatura máxima de degradação em valores próximos (TABELA 16). A celulose mais cristalina precisa de maior energia inicial (Tonset) para começar a decomposição térmica devido ao maior ordenamento e as fortes ligações intermoleculares das regiões cristalinas. Porém após 360°C a CMF apresentou a melhor estabilidade térmica na faixa 300-400°C e o maior teor residual ao final da análise (TABELA 15).

TABELA 15 - PERDA DE MASSA DOS PAPÉIS COM E SEM ADIÇÃO DE CMF E DEPOSIÇÕES SUPERFICIAIS DE CFM NÃO BRANQUEADA E BRANQUEADA NOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO

AMOSTRA	PERDA DE MASSA (%)				
	100-200 °C	200-300 °C	300-400 °C	400-500 °C	APÓS 500 °C
TSN	0,38	4,15	65,11	3,26	29,10
TCN	0,13	3,26	64,06	3,36	29,19
TSNNB2	1,18	6,29	57,62	4,47	30,45
TCN NB2	0,72	6,93	56,99	4,35	31,01
TSN1	0,75	4,16	63,13	3,95	28,02
TSN2	0,56	4,18	65,99	4,20	25,06

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: TSN: Testemunha sem CMF; TCN: Testemunha com CMF; TSNNB2: Testemunha sem CMF e filme não branqueado; TCNNB2: Testemunha com CMF e filme não branqueado; TSN1- Testemunha sem CMF deposição de 1mm; TSN2- Testemunha sem CMF deposição de 2mm.

TABELA 16 - TEMPERATURAS DOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS PAPÉIS COM E SEM ADIÇÃO DE CMF E DEPOSIÇÕES SUPERFICIAIS DE CFM NÃO BRANQUEADA E BRANQUEADA

AMOSTRA	INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA (°C)		
	Tonset	Tmáx	Tendset
TSN	226	359	390
TCN	238	359	387
TSNNB2	235	355	392
TCN NB2	244	354	390
TSN1	219	357	390
TSN2	237	357	394

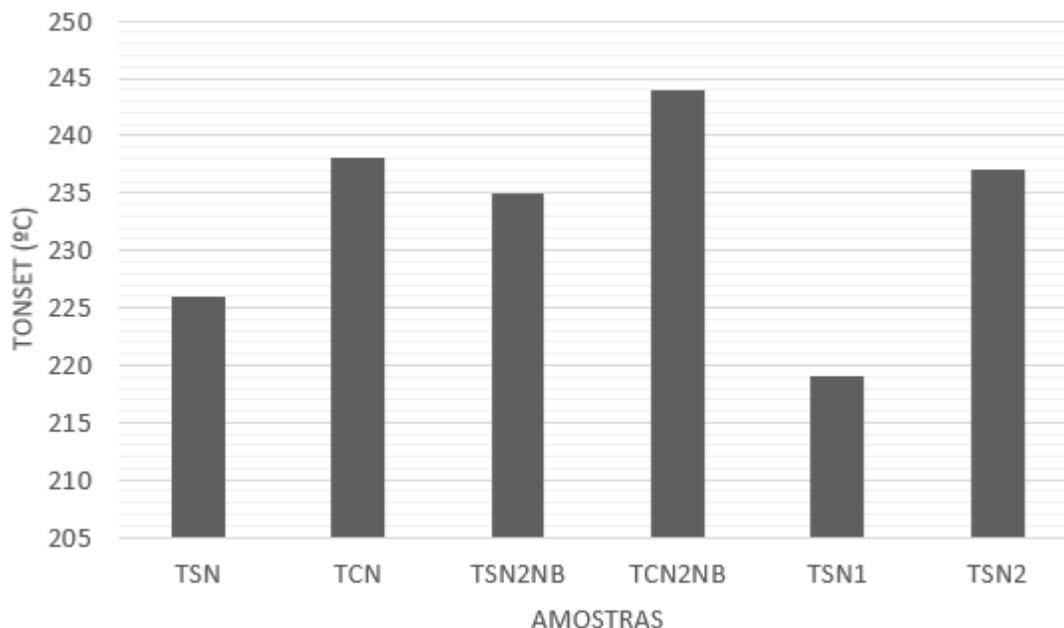
FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: TSN: Testemunha sem CMF; TCN: Testemunha com CMF; TSNNB2: Testemunha sem CMF e filme não branqueado; CNNB2: Testemunha com CMF e filme não branqueado; TSN1- Testemunha sem CMF deposição de 1mm; TSN2- Testemunha sem CMF deposição de 2mm.

As amostras sem adição de CMF na mistura foram menos estáveis termicamente que as que tiveram a adição de CMF (FIGURA 32). O aumento da estabilidade térmica ocorre nessas amostras devido a maior adesão entre as fibrilas e maior dificuldade da passagem do ar quente pela amostra, ocasionando a quebra. Com a deposição de 1 mm foi observado uma queda na estabilidade térmica. Esse fato pode estar relacionado ao tamanho das fibrilas, onde uma maior área de contato propicia uma maior propagação de calor e conseqüentemente uma degradação

térmica a temperaturas mais baixas. Com 1mm a CMF estaria ocupando os espaços vazios deixados pelas fibras na produção do papel. Já com uma espessura de 2 mm o efeito isolante na passagem do ar para propagação de calor e o aumento das ligações de hidrogênio, torna a amostra mais estável termicamente.

FIGURA 32 - TEMPERATURA DE INICIO DA DEGRADAÇÃO DOS FILMES CELULÓSICOS COM E SEM ADIÇÃO DE CMF NA COMPOSIÇÃO E DEPOSIÇÕES SUPERFICIAIS DE CFM NÃO BRANQUEADA E BRANQUEADA



FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: TSN: Testemunha sem CMF; TCN: Testemunha com CMF; TSN2NB: Testemunha sem CMF e filme não branqueado; TCN2NB: Testemunha com CMF e filme não branqueado; TSN1- Testemunha sem CMF deposição de 1mm; TSN2- Testemunha sem CMF deposição de 2mm.

As CMF's apresentam a maior perda de massa até 300°C, porém na faixa de 300-400°C a menor estabilidade térmica foi da polpa celulósica. A amostra CMF não branqueada depositada em folha celulósica com CMF foi a que apresentou maior estabilidade térmica.

A estabilidade térmica é influenciada pela espessura de filme empregado para recobrimento superficial. E todas as amostras ficaram com comportamento similar da TSN devido a composição química ser similar. A menor estabilidade térmica das deposições não branqueadas deve-se a essa amostra ser branqueada,

permitindo que a quebra da celulose ocorra de forma mais rápida (TABELA 16). A temperatura de máxima e de término da degradação das deposições com CMF branqueada foi inferior as outras amostras devido a ausência da lignina). A presença da lignina aumenta a estabilidade das amostras na faixa de 400-500°C. No entanto todas as amostras tiveram um comportamento similar quanto as temperaturas de início, máxima e término da degradação.

A perda de massa de 200 a 260°C está associada à degradação das hemiceluloses; a região entre 240 e 350°C está relacionada à decomposição da celulose e a região que compreende as temperaturas de 200 a 500°C está relacionada à decomposição da lignina (SJÖSTRÖM, 1981). A presença da lignina aumenta a estabilidade das amostras na faixa de 400-500°C.

Moran et al. (2008) relataram que até 400°C quase toda celulose foi completamente pirolisada. Lou et al., (2003) sugere que o pico de perda de massa para a celulose é posterior à degradação térmica das hemiceluloses, devido à maior quantidade de energia necessária para a despolimerização da cadeia de celulose e para a quebra de seus monômeros.

Como as principais transições térmicas ocorrem após 200°C aplicações onde a embalagem sofrerá aquecimento poderão ser empregadas, no entanto uma avaliação mais aprofundada deve ser realizada dependendo da aplicabilidade final do produto.

## 4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados encontrados no capítulo 3 é possível concluir que:

- Adição de CMF tem um efeito similar ao refino ao ser adicionada ao papel;
- Há uma redução na rugosidade do papel após a deposição superficial de CMF;
- Ocorre um aumento na densidade aparente do papel com a adição de CMF e com a deposição superficial;
- A densidade aparente dos filmes é superior aos papéis com deposição e das testemunhas;
- Não foi observado um aumento na densidade dos filmes de CMF em relação a presença de lignina para deposições superficiais de mesma espessura (2mm), porém há um aumento quando se compara diferentes espessuras de filmes de CMF branqueada (1 e 2mm) utilizados na deposição superficial em filme celulósico;
- A adição de CMF branqueada na mistura para produção de papel reduziu a absorção de água e a permeância ao ar das folhas usadas para deposição superficial dos filmes;
- Para as amostras que tiveram a deposição de filmes e para os filmes o tempo estipulado pela norma para a análise de permeância ao ar foi extrapolado, não sendo possível considerar as amostras impermeáveis ao oxigênio por essa técnica;
- Os papéis com a deposição superficial apresentaram menor absorção de água pela menor porosidade e estrutura compacta que apresentam.
- Há um aumento na absorção de água na superfície contrária a que sofre a deposição superficial de CMF;
- Para as testemunhas (TSN e TCN) foi observado uma absorção instantânea da gotícula de água, já para as deposições de filme branqueado foi observado o espalhamento das gotículas de água nos filmes após 15 segundos da cinética avaliada, enquanto que para as deposições de filme não branqueado o ângulo de contato permaneceu praticamente constante;

- Para as deposições superficiais de CMF branqueada ocorreu uma diminuição do ângulo de contato para água com o tempo, já para as deposições de não branqueada o ângulo com pouca variação ao longo de 30 segundos;
- Para análise com glicerol foi observada uma diminuição do ângulo de contato com o aumento do tempo de contato para todas as amostras. Devido a maior viscosidade, o glicerol apresenta uma maior dificuldade de penetração nos poros das amostras;
- Não foi observado o rompimento da barreira (passagem da gotícula) para o glicerol e para a água após a análise em ambos sentidos (com deposição e sem deposição);
- Os filmes não branqueados apresentaram uma maior espessura que os branqueados para uma mesma espessura úmida de deposição;
- A maior área superficial produzida após o processo de desfibrilação da polpa celulósica permite o aumento do número de ligações interfibrilares e cria uma rede mais densa, promovendo o acréscimo da densidade aparente, resistência à tração e ao arrebentamento após a adição de CMF na mistura para produção dos papéis utilizados na deposição e após a deposição superficial das CMF's;
- O índice de arrebentamento e o índice de tração foram as propriedades mecânicas com melhores ganhos após a deposição superficial;
- Os ganhos percentuais para as propriedades mecânicas foram maiores para a TCN após as deposições superficiais;
- A adição de 5% de CMF na mistura para produzir afolha celulósica proporcionou o mesmo ganho percentual em propriedades mecânicas que a deposição superficial de 2mm de CMF não branqueada;
- O aumento da espessura do filme depositado proporcionou uma melhora significativa das propriedades mecânicas, especialmente para o índice de tração e de arrebentamento;
- Comparando os ganhos percentuais após a deposição superficial para as deposições de 2mm, para as amostras usando TSN como base, o maior ganho de propriedades mecânicas foi para utilização de CMF produzida com polpa

branqueada, sendo respectivamente índice de rasgo de 18,9%, índice de tração de 30,5% e índice de arrebentamento de 76,67%;

- A presença da lignina não aumentou a resistência dos filmes e conseqüentemente das deposições quando comparada as deposições com branqueamento;
- A celulose branqueada apresentou melhores propriedades ligantes para atuar com cobertura superficial devido a apresentar mais grupos que possam reagir para formar o recobrimento;
- Há um aumento da estabilidade térmica após 360°C para os filmes e para as deposições;
- As transações térmicas ocorrem após 200°C, indicando que o material pode ter aplicabilidade em embalagens que apresentam aquecimento;
- A estabilidade térmica não é influenciada pela espessura de filme empregado para recobrimento superficial;
- A adição de CMF na mistura da polpa para a produção de filmes celulósicos aumentou a estabilidade térmica das amostras (folhas e folhas com deposição superficial).

## REFERÊNCIAS

- ARVANITTOYANNIS, I. S.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S.; YAMAMOTO, N. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, part 3. **Food Chemical**, Reading, v. 60, n. 4, p. 593-604, 1997.
- ARVANITTOYANNIS, I. S.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S. I. Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.36, n. 2-3, p. 105-119, 1998.
- ARVANITTOYANNIS, I. S.; NARASIMHAN, B. **Handbook of biodegradable polymeric materials and their applications**. Ames: American Scientific Publishers, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM ISO 2471**: Papel e cartão - Determinação da opacidade (fundo de papel) - Método da reflectância difusa. Rio de Janeiro, 2001.
- AULIN, C.; GALLSTEDT, M.; LINDSTROM, T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. **Cellulose**, London, v. 17, n. 3, p.559-574, 2010.
- AULIN, C.; AHOLA, S.; JOSEFSSON, P.; NISHINO, T.; HIROSE, Y.; OSTERBERG, M.; WAGBERG, L. Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures-their surface properties and interaction with water. **Langmuir**, Washington, v. 25, n. 13, p. 7675-7685, 2009.
- BARDET, R.; REVERDY, C.; BELGACEM, N.; LEIRSET, I.; SYVERUD, K.; BARDET, M.; BRAS, J. Substitution of nanoclay in high gas barrier films of cellulose nanofibrils with cellulose nanocrystals and thermal treatment. **Cellulose**, London, v. 22, n. 2, p.1227-1241, 2015.
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. **A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel**. Série Divulgação PRODEPEF, Brasília, n. 13, p. 1-145, 1976.
- BITTENCOURT, E. **Parâmetros de otimização no processo de fabricação de celulose e papel**. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- BRODIN, F. W.; GREGERSEN, W.; SYVERUD, K. Cellulose nanofibrils: challenges and possibilities as a paper additive or coating material-a review. **Nord Pulp PaperResearch Journal**, v.29, n.1, p.156–166, 2014.

CARRASCO, F.; MUTJÉ, P.; PÉLACH, M. A. Refining of bleached cellulosic pulps: Characterization by application of the colloidal titration technique. **Wood Sciences and Technology**, Hamburg, v. 30, n. 4, p. 227-236, 1996.

CIT, J. E. **Qualidades da folha de polpa kraft em diferentes proporções de *Pinus taeda* L. e *Eucalyptus dunnii***. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fiber cement composites. **Cement and concrete composites**. Gifu, v. 27, n. 5, p. 518-526, 2005.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2. ed. v.1. São Paulo: IPT-SENAI, 1981

DEISENROTH, E.; JHO, C.; HANIFF M.; JENNINGS, J. The designing of a new grease repellent fluorochemical for the paper industry. **Surf Coatings International**, London, v. 8, n. 9, p. 440-447, 1998.

DUFRESNE, A. **Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials**. Berlin: Walter De Gruyter Incorporated, 2012. 460p.

FERREIRA, P. **Propriedades do papel**. Ciência e Tecnologia da pasta do papel. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra. 2008.

FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO, L.E.G.; GARCIA, W.; BRITO, J.O. Celulose kraft de madeiras juvenil e adulta de *pinus elliotii*, **IPEF**, Piracicaba, n. 12, p. 127-142, 1976.

FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; IWATA, T.; KUMAMOTO, Y.; ISOGAI, A. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. **Biomacromolecules**, Washington, v. 10, n. 1, p. 162-165, 2009.

GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÉLACH, M.A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉ, P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in *Eucalyptus* pulps. **BioResources**, Raleigh, v. 7, n. 4, p. 5167-5180, 2012.

HARTMAN, J.; ALBERTSSON, A-C.; LINDBLAD, M. S.; SJOBERG, J. Oxygen barrier materials from renewable sources: material properties of softwood hemicellulose-based films. **Journal Applied Polymer Science**, New York, v.100, n. 4, p. 2985- 2991, 2006a.

HARTMAN, J.; ALBERTSSON, A-C.; SJOBERG, J. Surface- and bulk-modified galactoglucomannan hemicellulose films and film laminates for versatile oxygen barriers. **Biomacromolecules**, Washington, v. 7, n. 6, p. 1983-1989, 2006b.

HU, Y.; TOPOLKARAEV, V.; HILTNER, A.; BAER, E. Measurement of water vapor transmission rate in highly permeable films. **Journal Applied Polymer Science**, New York, v. 81, n. 7, p. 1624-1633, 2000.

HUANG, X.; NETRAVALI, A. Biodegradable green composites made using bamboo micro/nano-fibrils and chemically modified soy protein resin. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 7-8, p. 1009-1015, 2009.

HULT, E. L.; IOTTI, M.; LENES, M. Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac. **Cellulose**, London, v.17, n.3, p.575–586, 2010.

International Organization for Standardization. **ISO 5269-2**: Preparation of laboratory sheets for physical testing. Geneva, 2004.

IWATAKE, A.; NOGI, M.; YANO, H. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 68, n. 9, 2103-2106, 2008.

KJELLGREN, H.; ENGSTRÖM, G. The relationship between energy requirement and barrier properties in the production of greaseproof paper. **Tappi Journal**, Atlanta, v.4, n 8, p. 7-11, 2005.

KISSA, E. **Fluorinated surfactants and repellents, revised and expanded**. New York: Marcel Dekker, 2001.

KLASS, C. P. **Development and applications of the metered size press**. Orlando: TAPPI Press, 2002.

KROCHTA, J. M. **Food packaging**. New York: Marcel Dekker Inc, 2007.

KUMAR, A.; SINGH, S. P.; SINGH, A. K. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from bleached pulp using a mechanical treatment method. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 13, n. 5, p. 25-31, 2014.

LAVOINE, N.; BRAS, J.; DESLOGES, I. Mechanical and barrier properties of cardboard and 3D packaging coated with microfibrillated cellulose. **Journal Applied Polymer Science**, New York, v.131, n. 8, 2014.

LOU, Z.; WANG, S.; LIAO, Y.; CEN, K. Mechanism study of cellulose pyrolysis. **Industrial Engineering Chemistry Research**. Washington, v. 43, n. 18, p. 5605-5610, 2004

LÓPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J.M.; ANKERFORS, M.; LINDSTROM, T.; NORDQVIST, D.; MATTOZZI, A.; HEDENQVIST, M.S. Enhanced film forming and film properties of amylopectin using microfibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymer**, Barking, v.68, n.4, p.718-727,2007.

MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Milk-protein-based edible films and coatings. **Food Technology**, Chicago, v. 48, n. 1, p. 97-103, 1994a.

MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Permeability properties of edible films. **Journal of Food Science**, Raleigh, v. 59, n. 2, p. 416-419, 1994b.

MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J.M. Sorbitol- vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agriculture Food Chemical**, Munique, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994c.

MILLER, K.S.; KROCHTA, J.M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. **Trends Food Science Technology**, Wageningen, v. 8, n. 7, p. 228-237, 1997.

MORAN, J. I.; ALVAREZ, V. A., CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibres. **Cellulose**, London, v. 15, n. 1, p. 149-159, 2008.

MTIBEA, A. LINGANISOA, L.Z.; MATHEWC, AJI P; OKSMANC, K.; MAYA J. JOHN; ANANDJIWALA, RAJESH D. A comparative study on properties of micro and nanopapers produced from cellulose and cellulose nanofibres. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 118, n. p. 1-8, 2015.

NAKAGAITO, A. N.; FUJIMURA, A.; SAKAI, T.; HAMA, Y.; YANO, H. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Composites Science and Technology**.Barking, v. 69. p. 1293–1297, 2009.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NYGARDS, S. **Nanocellulose in pigment coatings—aspects of barrier properties and printability in offset.** 42 f. Dissertação (Mestrado em Paper, Pulp and Fiber Technology) – Department of Physics, Chemistry and Biology and Innventia, Linköping University, Sweden, 2011.

OSTERBERG, M.; VARTIAINEN, J.; LUCENIUS, J.; HIPPI, U.; SEPPALA, J.; SERIMAA. R.; LAINE, J. A fast method to produce strong NFC films as a platform for barrier and functional materials. **Applied of Material Interfaces**, Washington, v. 5, n. 11, p. 4640-4647, 2013.

PAJARI, H.; RAUTKOSKI, H.; MOILANEN, P. **Replacement of synthetic binders with nanofibrillated cellulose in board coating: pilot scale studies.** In: TAPPI international conference on nanotechnology for renewable materials, 2012.

POTULSKI, D. C.; MUNIZ, G. I. B.; KLOCK, U.; ANDRADE, A. L. The influence of incorporation of microfibrillated cellulose on mechanical strength properties of paper. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 103, p. 345-351, 2014.

POTULSKI, D. C. **Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel**. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

PSOMIADOU, E.; ARVANITTOYANNIS, I.; YAMAMOTO, N. Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols. Part 2. **Carbohydrate Polymers**, Barkingm, v. 31, n. 4, p. 193-204, 1997.

RICHMOND, F. **Cellulose nanofibers use in coated paper**. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade de Maine, Orono, 2014.

ROJAS, O.J.; MACAKOVA, L.; BLOMBERG, E.; EMMER, A.; CLAESSION, P.M. Fluorosurfactant self-assembly at solid/liquid interfaces. **Langmuir**, Washington, v. 18, n. 21, p. 8085-8095, 2002.

Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE). **Tendência no consumo de alimentos**. Disponível em: <[http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS\\_CHRONUS/bds/bds.nsf/719cdcb9c9a1e1dfb7d07deecfd695c3/\\$File/2014\\_08\\_07\\_RT\\_%20Junho\\_Agronegocio\\_TendenciasConsumo\\_.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/719cdcb9c9a1e1dfb7d07deecfd695c3/$File/2014_08_07_RT_%20Junho_Agronegocio_TendenciasConsumo_.pdf)> Acesso em: 11 de abr. 2016.

SIRO, I.; PLACKETT, D.; HEDENQVIST, M.; ANKERFORS, M.; LINDSTROM, T. Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: the effect of multiple homogenization steps on key properties. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 119, n. 5, p. 2652-2660, 2011.

SJÖSTRÖM, E.; ALLEN, R. **Springer series in wood science**. Berlin: Springer, 1999.

SPENCE, K. L. **Processing and Properties of Microfibrillated Cellulose**. 687 f. Dissertação (Master in Forest Biomaterials) - North Carolina State University, Raleigh, 2011.

SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, London, v. 117, n. 4, p. 835–848, 2010a.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O. J.; PAWLAK, J. J. Aspects of Raw Materials and Processing Conditions on the Production and Utilization of Microfibrillated Cellulose. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF

NANOTECHNOLOGY FOR THE FOREST PRODUCTS INDUSTRY, 2010, Espoo, **Anais...** Espoo: TAPPI. 2010b.

STENIUS P. **Nanocellulose technology—conclusions and perspectives** 2006–2014. 5th recent advances in cellulose nanotechnology research seminar, Oct 28–29, Trondheim, 2014.

SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, London, v.16, n.1, p.75-85, 2009.

TAMAI, Y.; ARATANI, K. Experimental study of the relation between contact angle and surface roughness. **Journal of Physics Chemistry**, Washington, v. 76, n. 22, p. 3267-3271, 1972.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 411 om97**: Thickness of paper, paperboard, and combined board. Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 402 om-03**: Standard Conditioning and Atmospheres for Paper, Board, Pulp Handsheets, and Related Products. Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 412 om02**: Moisture In Pulp, Paper and Paperboard. Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 410 om02**: Grammage of paper and paperboard. Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T460 om02**: Air resistance of paper (Gurley method). Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPIT 220 om01**: Physical testing of pulp handsheets. Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 414 om98**: Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method). Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 441 om98**. Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (COBB test). Atlanta, 2004.

TOMAZELLO FILHO, M. Análise da madeira de compressão em *Pinus oocarpa* estrutura anatômica e quantificação, **IPEF**, Piracicaba, n. 37, p. 61-68, 1987.

YANO, H.; NAKAGAITO, A. N. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-trength plant fiber based composites. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, New York, v .78, n. 4, p. 547–552, 2004.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da madeira de *Pinus sp.*** 124 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2013.

WOLFGANG, S.; SANADI, A.R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 48, n. 24, p. 11211-11219, 2009.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 79, n. 4, p. 1086-1093, 2010.

**CAPÍTULO 4:**  
**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOFILMES DE AMIDO COM**  
**CMF**

## RESUMO

O estudo de biofilmes para a produção de embalagens vem recebendo considerável atenção no cenário dos recursos renováveis. No entanto, a baixa resistência em contato com a umidade dos biofilmes, sugere a utilização de reforços na matriz polimérica. O objetivo desse capítulo foi avaliar a produção e a qualidade de biofilmes de amido de mandioca (M) e amido de mandioca hidroxipropilado (H) na composição de biofilmes com CMF's com diferentes graus de fibrilamento. As amostras, previamente acondicionadas em sala climatizada, foram destinadas a confecção dos corpos-de-prova e realização dos ensaios físicos (umidade, espessura, gramatura, densidade aparente, absorção de água, ângulo de contato a água e ao glicerol e permeância ao ar), mecânicos (resistência à tração e ao arrebentamento), térmicos (TGA) e morfológicos (MEV). A melhor metodologia para homogeneização do amido, CMF e glicerol foi com a adição de todos os materiais juntos, sem a prévia gelatinização do amido com glicerol antes da adição da CMF. A densidade aparente dos biofilmes não variou independentemente do tipo de amido utilizado e do grau de fibrilação das CMF's. Devido à alta densidade e baixa porosidade das amostras, não foi possível efetuar a mensuração da passagem ao oxigênio pelo método *Gurley*. Os biofilmes produzidos com as CMF's menos fibriladas foram os que absorveram menos água, e tiveram a maior cristalinidade. Os biofilmes produzidos com as CMF's mais fibriladas apresentaram menor ângulo de contato para água e maior ângulo de contato para o glicerol ao longo da cinética avaliada. As melhores propriedades mecânicas foram encontradas para energias de processamento intermediárias para as CMF's. As melhores propriedades de absorção e mecânicas foram obtidas com o amido de mandioca. Em relação a estabilidade térmica, o primeiro estágio de perda de massa teve início em aproximadamente 160° C, para biofilmes de amido, sendo o maior valor de temperatura máxima foi encontrado para as amostras de CMF's mais cristalinas.

Palavras-chave: Amido. CMF. Biofilme. Permeabilidade. Propriedades mecânicas.

## ABSTRACT

The study of renewable biofilms for the production of packaging has received considerable attention. However, the poor properties of renewable biofilms in the presence of moisture suggests that there may be a need to use of reinforcements in the polymer matrix. The goal of this chapter was to evaluate the production and quality of cassava starch biofilms (A) and cassava starch hydroxypropylated (H) in biofilm composition with MCFs with varying degrees of fibrillation. The samples, previously conditioned to moisture levels in the atmosphere, were developed to perform physical tests (moisture, thickness, weight, bulk density, water absorption, contact angle of water and glycerol and air-permeance), mechanical (tensile strength and burst), thermal (TGA) and morphological (SEM). The best method to homogenize the starch was when MCF and glycerol were added to all materials at the same time without the prior gelatinization of the starch with the glycerol, but before addition of the MCF. The apparent density of the biofilm did not vary regardless of the type of starch used, nor the fibrillation degree of the MCFs. Due to a high density and low porosity of the samples, it was not possible to measure the oxygen passage using the Gurley method. Biofilms produced using the less fibrillated MCF's absorbed less water and had the highest crystallinity. Biofilms produced using more fibrillated MCF's had lower contact angles for water and the contact angle increased with glycerol along the evaluated plane. The best mechanical properties were found for intermediate processing of the MCF. The best absorption and mechanical properties were obtained from cassava starch. With respect to thermal stability, the first stage weight loss began at approximately 160° C for starch biofilms and the largest maximum temperature value was for more crystalline samples of MCF.

Keywords: Starch. MCF. Biofilm. Permeability. Mechanical properties.

## 1 INTRODUÇÃO

A fim de encontrar alternativas sustentáveis para o uso crescente de polímeros sintéticos, um problema de escala mundial devido à alta contaminação ambiental relacionada à baixa biodegradabilidade desses polímeros, são crescentes as pesquisas na utilização de biopolímeros.

Dentre os biopolímeros dois polissacarídeos apresentam grande potencial no desenvolvimento de compósitos: as nanoceluloses (HELBERT; CAVAILLÉ; DUFRESNE, 1996; BHATNAGAR; SAIN, 2005; WU et al., 2007) e os amidos (LARSEN, 2003; VEIGA-SANTOS et al., 2007; SOUZA et al., 2011; SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012; WENBIN et al., 2012).

As nanoceluloses são extraídas das fibras vegetais e têm apresentado resultados promissores, pois aliam fatores de sustentabilidade a melhora de propriedades mecânicas, higroscópicas e térmicas (MOHANTY; DRASAL; MISRA, 2003; PODSIADLO et al., 2005). Possuem uma força de adesão alta, propiciando a formação de filmes extremamente resistentes e que não se desagregam em água após sua secagem, o que os tornam materiais potenciais como barreira a umidade (PARALIKAR; SIMONSEN; LOMBARDI, 2008; SANCHEZ-GARCIA; GIMENEZ; LAGARON, 2008; SVAGAN; HEDENOVIST; BERGLUND, 2009).

Os filmes a base de amido são transparentes, atóxicos, tem baixa permeabilidade ao oxigênio e barreira de umidade (SOUZA et al., 2011; SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012). No entanto, a baixa resistência mecânica e alta sensibilidade à água restringe a utilização destes filmes, especialmente em embalagens em contato com alto teor de umidade. Diante disso as pesquisas estão sendo conduzidas na tentativa de incorporar nas matrizes de amido nanopartículas cristalinas de celulose (CNC's), que melhoraram as propriedades mecânicas das películas (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; SOUZA et al., 2011; SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012).

O objetivo principal deste capítulo foi explorar a utilização das nanofibras de celulose produzidas por microfibrilamento (CMF) com diferentes níveis de processamento em matrizes com amido. Até o momento muitas pesquisas

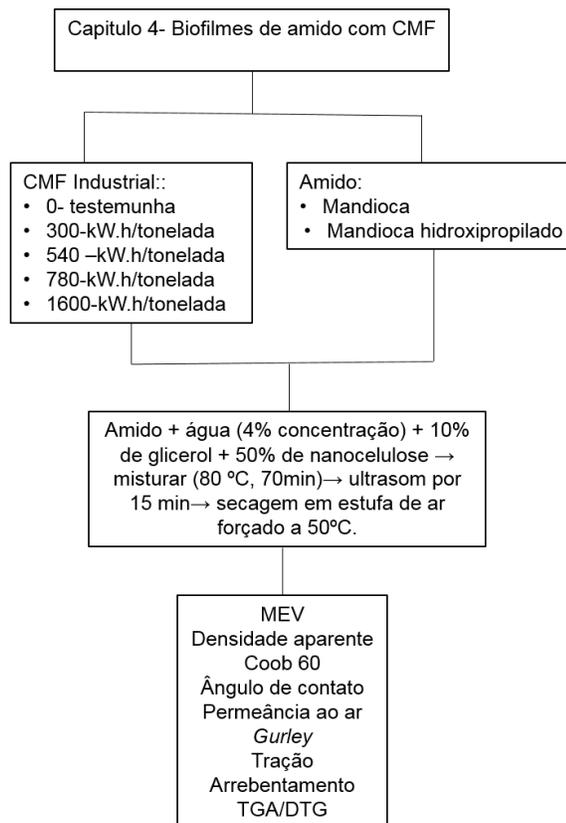
foram realizadas empregando a CNC, entretanto há poucas pesquisas com o uso de CMF como reforço de amido polimerizado para produção de biofilmes.

Os objetivos específicos foram:

- Desenvolver uma metodologia de homogeneização entre o amido, CMF e glicerol;
- Testar diferentes amidos para matriz polimérica;
- Avaliar o efeito da CMF com diferentes energias de microfibrilação sobre as propriedades dos filmes;
- Caracterizar os biofilmes através das propriedades morfológicas, físicas, mecânicas e térmicas.

Esquemáticamente, a estrutura desse capítulo segue a seguinte amostragem e sequencia de análises (FIGURA 33):

FIGURA 33- FLUXOGRAMA DA AMOSTRAGEM E ANÁLISES DO CAPÍTULO 4



FONTE: O autor (2016).

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 MATERIAL**

#### **2.1.1 Celulose microfibrilada**

As amostras de CMF foram produzidas em escala piloto por uma empresa papelreira. A polpa celulósica utilizada passou pelas etapas de branqueamento da planta industrialantes do processamento para obtenção das CMF, apresentando um número Kappa próximo a 0 e grau de refino em torno de  $20\pm 1^{\circ}\text{SR}$ .

As seguintes condições de processamento e nomenclaturas foram adotadas para as amostras:

- Consistência de 4% sem processamento - (amostra denominada de T);
- Consistência de 4% com energia gasta para o processamento de 300 KWh/t (amostra denominada de N300);
- Consistência de 4% com energia gasta para o processamento de 540 KWh/t (amostra denominada de N540);
- Consistência de 4% com energia gasta para o processamento de 780 KWh/t (amostra denominada de N780);
- Consistência de 3% com energia gasta para o processamento de 1600 KWh/t (amostra denominada de N1600).

#### **2.1.2 Amido**

Foram testados dois tipos de amidos para produção de biofilmes.

- Amido de mandioca (amostra denominada de M);
- Amido mandioca hidroxipropilado (amostra denominada de H).

Os amidos foram doados pela empresa Bahiamido.

### 2.1.3 Glicerol

O glicerol foi empregado como plastificante do amido. O glicerol utilizado foi da marca Sigma- Aldrich com 99% de pureza.

## 2.2 MÉTODOS

### 2.2.1 Produção de biofilmes

Foi utilizado o amido de mandioca e a CMF N1600 para definição dos parâmetros de mistura.

#### 2.2.1.1 Métodos de homogeneização testados

Para definição da metodologia de homogeneização superficial em relação a adição dos componentes do biofilme (amido/glicerol/CMF) foram testadas as rotas 1, 2, 3, 4 e 5 de adição/mistura/tempo. Como as quantidades de amido variavam o cálculo da quantidade de glicerol utilizado em função da quantidade de amido, já que o glicerol é utilizado para plastificar este. Foi utilizado as seguintes proporções: 1 g de amido para 0,26g de glicerol conforme trabalho de Oishi, 2015. O valor percentual da composição dos biofilmes foi calculado em função do peso final de toda a mistura. A temperatura utilizada no processo de gelatinização foi de 80°C.

**Rota 1** - A primeira mistura testada foi o amido homogeneizado somente com a CMF. A concentração percentual em peso das amostras foi de 95% para o amido e de 5% de CMF. Inicialmente foi homogeneizado o amido e água a 10 % de consistência durante 20 minutos a 80°C. Após os 20 minutos foram adicionados a CMF e misturados por mais 50 minutos.

**Rota 2** - A segunda mistura testada foi o amido homogeneizado com glicerol e CMF. A concentração percentual em peso das amostras foi de 75% para o amido 20% em glicerol e de 5% de CMF. Inicialmente foi homogeneizado o amido o glicerol

e água a 10 % de consistência durante 20 minutos a 80°C. Após os 20 minutos foram adicionados a CMF e misturados por mais 50 minutos a 80°C.

**Rota 3** - A terceira mistura testada foi o amido homogeneizado com glicerol e CMF. A concentração percentual em peso das amostras foi de 75% para o amido 20% em glicerol e de 5% de CMF. Todos os materiais foram homogeneizados na primeira etapa (amido, água, glicerol e CMF) durante 70 minutos, com consistência de 10%.

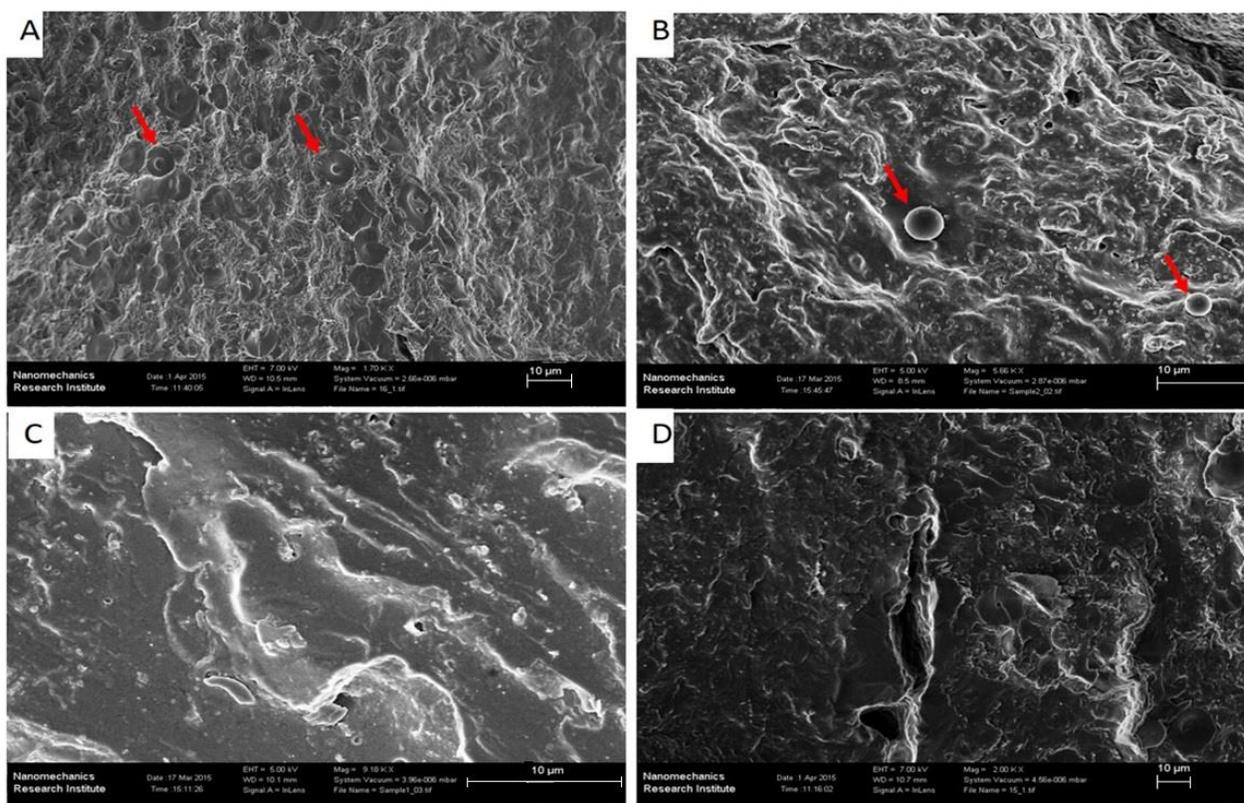
**Rota 4** - A quarta mistura testada foi o amido homogeneizado com glicerol e CMF. A concentração percentual em peso das amostras foi de 4% para o amido 1% em glicerol e de 95% de CMF. Todos os materiais foram homogeneizados na primeira etapa (amido, água, glicerol e CMF) durante 70 minutos, com consistência de 10%.

**Rota 5** - A quarta mistura testada foi o amido homogeneizado com glicerol e CMF. A concentração percentual em peso das amostras foi de 40% para o amido 10% em glicerol e de 50% de CMF. Todos os materiais foram homogeneizados na primeira etapa (amido, água, glicerol e CMF) durante 70 minutos, com a consistência de 4%.

Ao final do processo de homogeneização todas as misturas passaram pelo ultrassom por 15 minutos e seguiram para a formação dos filmes pelo método laminar e secagem em estufa de ar forçado a 50°C.

Para definir a melhor metodologia de homogeneização (rota) foi efetuada a caracterização com a análise de MEV (FIGURA 34), utilizando o Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo Philips CM10, localizado no Departamento de Biologia da Universidade de Waterloo.

FIGURA 34 - MEV DOS FILMES PRODUZIDOS COM AMIDO E CMF PELAS ROTAS:  
A- ROTA 1; B- ROTA 2; C- ROTA 3; D- ROTA 4



FONTE: O autor (2016).

A adição de glicerol foi importante para melhorar a homogeneidade e as propriedades mecânicas, sendo possível observar claramente os grânulos de amido na FIGURA 34A (indicado pela seta). Com a adição da CMF após a plastinização do amido foi possível observar grânulos do amido (FIGURA 34B) (indicado pela seta). A superfície mais homogênea foi produzida com a adição de todos os componentes juntos (FIGURAS 34C e 34D).

Através desses resultados e após pesquisa bibliográfica buscando melhores propriedades mecânicas através do método de homogeneização, a rota onde todos os materiais (rota 3-4) são colocados juntos foi a que foi definida como padrão. Esta mesma rota foi utilizada por Karimi et al. (2014) onde eles observaram as melhores homogeneidades e propriedades mecânicas.

### 2.2.1.2 Quantidade percentual dos materiais

A produção de filmes pelas misturas produzidas com todos os materiais colocados juntos apresentou a seguinte variação percentual das massas em relação a massa total:

- Filme 95% CMF+ 5% amido (**Rota 1**);
- Filme 5% CMFe 95% amido + glicerol (75% amido e 20% glicerol) (**Rota 2 e Rota 3**);
- Filme 95% CMFe 5% amido + glicerol (4% amido e 1% glicerol) (**Rota 4**);
- 50% CMFe 50% amido + glicerol (40% amido e 10% glicerol) (**Rota 5**).

Devido a elevada dificuldade na obtenção de filmes sem deformações com maiores concentrações de CMF (**Rota 4**) sem equipamento para secagem com pressão e vácuo (FIGURA 35) e devida a baixa resistência mecânica dos filmes com baixa concentração de CMF (quebradiço ao toque) (**Rota 2 e Rota 3**) e sem glicerol (**Rota 1**) optou-se por trabalhar na concentração de 50% amido +glicerol e 50% CMF (**Rota 5**).



FONTE: O autor (2016).

Considerando todos os aspectos mencionados anteriormente, seguiu-se a metodologia abaixo destacada para o desenvolvimento dos biofilmes neste capítulo:

**Amido + água (4% concentração) + 10% de glicerol + 50% de  
CMF → misturar (80 °C, 70min) ultrasom por 15 min →  
secagem em estufa de ar forçado a 50°C.**

Onde a concentração inicial do amido+água (4%) foi definida e ajustada em função da quantidade de água presente nas CMF e a temperatura e tempo de gelatinização em função das características do amido de mandioca. Visando exemplificar este processo, no APÊNDICE B é apresentado o cálculo em massa de uma amostra obtida pela Rota 5.

#### 2.2.1.2 Método de deposição

O amido, a CMF e o glicerol (FIGURA 36A) foram homogeneizados em banho térmico a 80°C com agitação constante por 70 minutos (FIGURA 36B) sendo levados por 15 minutos ao ultrassom. Os filmes foram depositados pelo método laminar em superfície plana na espessura 2 cm úmidos (FIGURA 36C) e levados a estufa a 50°C (FIGURA 36D) até sua secagem completa.

FIGURA 36 - MATERIAIS E SEQUENCIA METODOLÓGICA PARA PRODUÇÃO DE BIOFILMES



FONTE: O autor (2016).

## 2.2.2 Caracterização dos biofilmes

### 2.2.2.1 Climatização

Os filmes, previamente acondicionados em sala climatizada com temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar de  $50 \pm 2\%$  (TAPPI T402–om03), foram destinados à confecção dos corpos-de-prova e realização dos ensaios físicos (umidade, espessura, gramatura, densidade aparente, absorção de água, ângulo de contato, permeância ao ar método *Gurley*), mecânicos (resistência à tração e ao arrebatamento), determinação do índice de cristalinidade.

### 2.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para a análise da morfologia das amostras foi utilizado o Microscópio de varredura da Marca HITACHI, modelo TM-1000 e o da Philips, modelo XL 30 series, localizado no Centro de Microscopia da Universidade Federal do Paraná.

As amostras foram coladas em suporte para análise seguindo para metalização para melhor identificação das estruturas pelo feixe de elétrons.

### 2.2.2.3 Ensaio físicos

Os ensaios físicos foram realizados no Laboratório Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná em ambiente controlado (temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar de  $50 \pm 2\%$ ). Para realização de cada ensaio físico foram avaliados 5 corpos-de-prova por tratamento. A determinação da umidade (TAPPI T412–om02) dos filmes foi realizada pelo método gravimétrico. Os corpos-de-prova foram primeiramente pesados em balança analítica em ambiente controlado e posteriormente foram secos em estufa a  $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  até atingir peso constante, para serem novamente pesados. A umidade média dos filmes foi de 8,89% após a climatização. A espessura dos filmes, expressa em micrometros ( $\mu\text{m}$ ), foi determinada por meio do equipamento eletrônico da Regmed, seguindo as

recomendações da norma TAPPI T411–om97. Para determinação da gramatura (TAPPI T410–om02), os filmes foram pesados em balança analítica e determinada a área dos mesmos. A gramatura expressa a relação da massa em gramas pela área em metro quadrado ( $\text{g/m}^2$ ) de um papel ou filme. A espessura e a gramatura foram utilizadas para cálculo da densidade aparente e dos índices das propriedades mecânicas, não sendo apresentados como resultados do trabalho. A densidade aparente foi medida por meio da norma TAPPI T 220-om01.

A absorção de água pelo método COBB ( $\text{g/m}^2$ ), corresponde a massa de água absorvida por 1 metro quadrado do filme ou papel em um determinado intervalo de tempo, sendo neste estudo adotado o tempo de 60 segundos. O método foi adaptado da norma TAPPI T441–om98 devido a área do filme disponível para análise.

A caracterização da molhabilidade da superfície foi realizada por meio da determinação do ângulo de contato aparente das amostras. Utilizou-se um goniômetro DataPhysics OCA pelo método gota séssil, em temperatura ambiente ( $20\pm 2^\circ\text{C}$ ). Foram depositadas 3 gotículas de água deionizada ( $5\mu\text{l}$ ) e 3 gotículas de glicerol ( $5\mu\text{l}$ ) em 3 diferentes amostras, totalizando 9 repetições para cada tratamento e solvente. Para construir uma cinética de molhabilidade, as mensurações foram realizadas no momento do contato da gotícula com a amostra (0) e após 5, 15 e 30 segundos de contato entre gotícula e a superfície da amostra.

O ensaio de permeância a passagem do ar pelo método *Gurley*, mede a quantidade de tempo necessário para um determinado volume de ar passar através de uma amostra e pode ser expresso em  $\text{s}/100\text{cm}^3$  (TAPPI T460–om02).

#### 2.2.2.4 Ensaio mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná. Para realização de cada ensaio mecânica foram avaliados cinco corpos-de-prova por tratamento.

A resistência a tração foi determinada com uma adaptação da norma TAPPI T404–om92, onde a distância entre as garras foi de 50mm. A resistência à tração foi

determinada através de um dinamômetro. Seu índice foi calculado pela relação entre a resistência à tração e a gramatura.

A resistência ao arrebentamento seguiu a norma TAPPI T403–om02 é expressa em kPa e seu índice foi calculado através da relação entre a resistência ao arrebentamento e a gramatura.

#### 2.2.2.5 Difração de raios-X

A determinação do índice de cristalinidade das amostras foi realizada no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação da Universidade Federal do Paraná. O equipamento utilizado foi o difratômetro de Raios-X XRD-7000 da SHIMADZU. A configuração adotada para a análise foi o monocromador com fendas (1, 1, 0,3), operado a 40 kV com uma corrente de 20 mA. A velocidade adotada foi de 1°/min usando uma radiação de Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda de 0,15418 nm.

O índice de cristalinidade foi obtido pelo método de Segal et al., (1959). Utilizou-se o software Origin Pro8.5 onde os dados tiveram um tratamento de alisamento por transformada de Fourier com 20% de corte nos pontos para alisamento e obtenção das intensidades dos picos cristalino e amorfo.

#### 2.2.2.6 Propriedades térmicas

Para análise termogravimétrica das nanoceluloses utilizou-se o TGA Q500, TA Instruments. As análises foram realizadas sob atmosfera de gás oxigênio, a um vazão constante de 40 mL.min<sup>-1</sup>, utilizando-se aproximadamente 5mg de amostra. A rampa adotada foi de 10°C por minuto e temperatura de 35°C a 650°C.

A curva termogravimétrica (TG) foi obtida para avaliar a perda de massa em função da temperatura. A partir da derivada primeira da perda de massa foi gerada a segunda curva (DTG), que permite a determinação das temperaturas de onset, máxima e endset para degradação térmica.

A partir das curvas TG foram feitos os cálculos de perda de massa nos seguintes intervalos de temperatura: temperatura 100-200°C, 200-300°C, 300-400°C, 400-500°C e 500-600°C. As temperaturas de degradação térmica inicial, máxima e

final foram determinadas, considerando-se a massa úmida da amostra na temperatura ambiente e a massa absolutamente seca, na temperatura de 100°C.

#### 2.2.2.7 Análise estatística

Para avaliar o efeito da energia gasta no processamento das fibras e do tipo de amido empregado para obtenção dos filmes sobre as propriedades avaliadas os resultados foram analisados estatisticamente com auxílio do software STATGRAPHICS Centurion XVI.

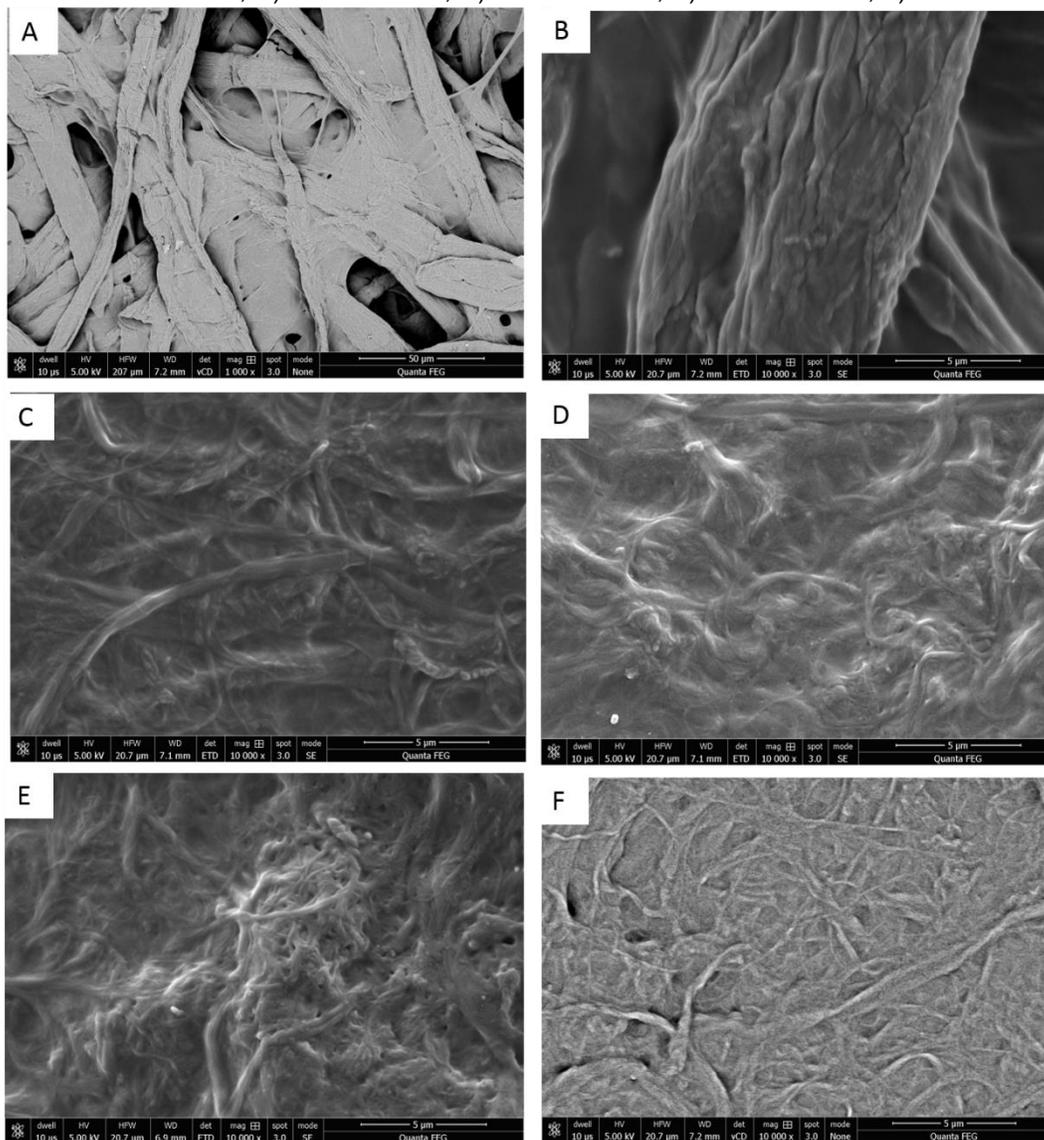
Os seguintes testes foram efetuados: Teste de Grubbs para avaliar a ocorrência de outliers, Teste de Shapiro Wilk para avaliar a normalidade de dados, Teste de Levene para verificar a homogeneidade de variância e Análise de variância. Quando rejeitada a hipótese de igualdade, foi efetuado o Teste de comparação de médias de *Tukey*. Todos os testes foram efetuados no Programa Statgraphics Centurion XV, a 5% de probabilidade.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

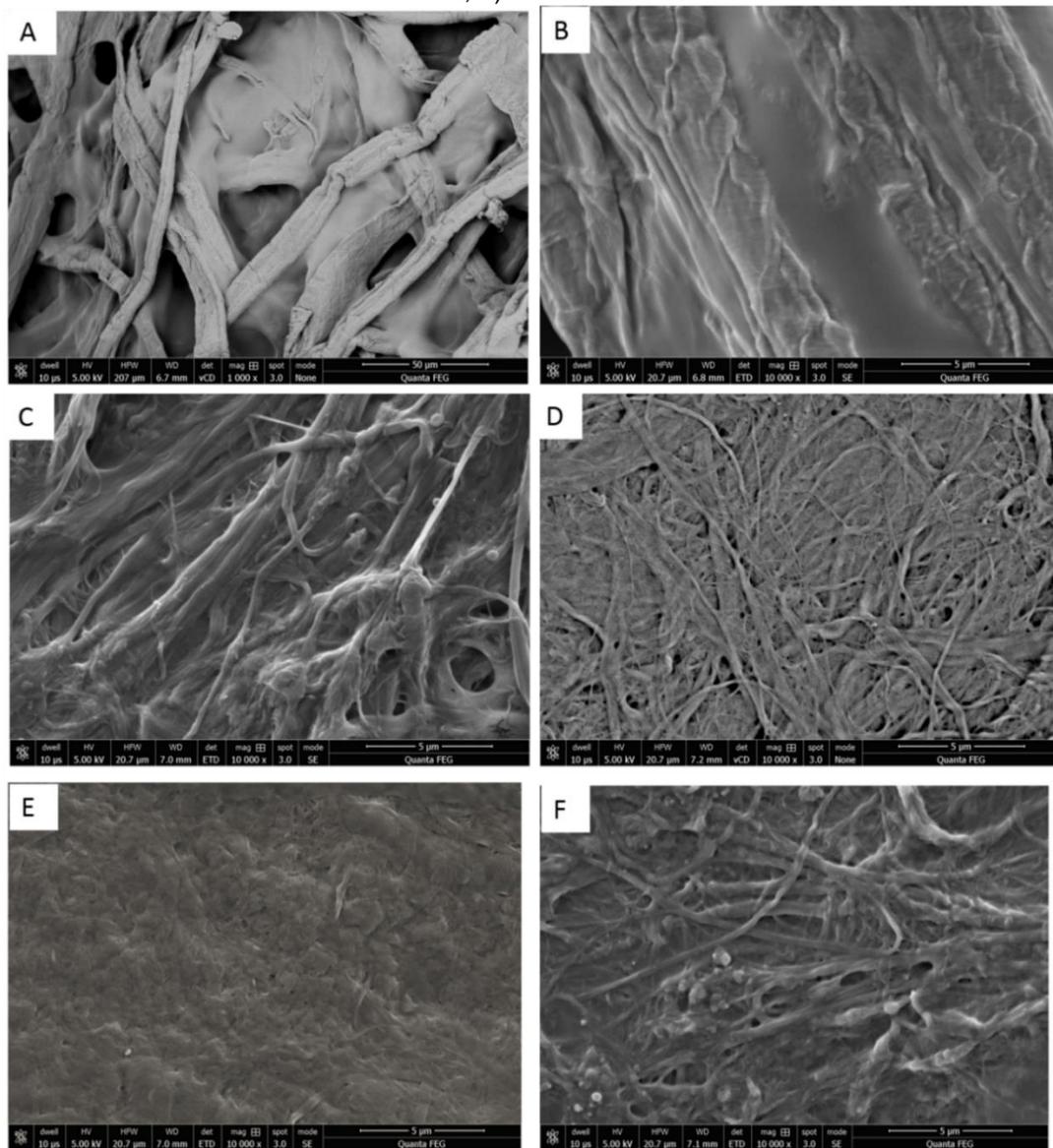
Através das FIGURAS 37 e 38 é possível observar a morfologia dos biofilmes produzidos com amido de mandioca e amido de mandioca hidroxipropilado respectivamente.

FIGURA 37- MEV BIOFILMES COM AMIDO DE MANDIOCA. A) TESTEMUNHA 1000X; B) TESTEMUNHA 10000X; C) N300 10000X; D) N540 10000X; E) N780 10000X; F) N1600 10000X.



FONTE: O autor (2016).

FIGURA 38- MEV BIOFILMES COM AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO. A) TESTEMUNHA 1000X; B) TESTEMUNHA 10000X; C) N300 10000X; D) N540 10000X; E) N780 10000X; F) N1600 10000X.



FONTE: O autor (2016).

Para as amostras produzidas com a testemunha não foi possível observar a formação de um filme contínuo sendo observado as fibras com grandes dimensões, sem a imersão na matriz de amido, além de muitos espaços vazios (FIGURAS 37 A e B e FIGURAS 38 A e B), caracterizando uma superfície irregular.

Após o microfibrilamento (FIGURAS 37 C, D, E, F e FIGURAS 38 C, D, E, F) foi possível observar uma redução significativa na dimensão das fibrilas em relação

a testemunha (FIGURA 37 B e FIGURA 38 B). Com o aumento do tempo de fibrilamento, há uma redução na dimensão das fibrilas, diminuindo a irregularidade superficial dos filmes.

Os biofilmes de amido de mandioca (FIGURA 37) apresentaram uma superfície mais homogênea que os biofilmes de amido de mandioca hidroxipropilado (FIGURA 38). A superfície mais homogênea também ficou evidenciada com a utilização das CMF's com processamento intermediário, N540 e N780, onde há menos espaços vazios na superfície, mostrando que a interação amido de CMF foi melhor.

### 3.2 ENSAIOS FÍSICOS

A TABELA 17 apresenta os valores médios encontrados para as propriedades físicas dos filmes produzidos com diferentes amidos e CMF industrial.

TABELA 17 - VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES COM AMIDO E CMF INDUSTRIAL

AMOSTRA	DENSIDADE APARENTE (g/cm <sup>3</sup> )	ABSORÇÃO COBB 60 (g/m <sup>2</sup> )
TM	0,29 b (2,98)	603,63 d (7,94)
TH	0,27 b (7,73)	635,38 d (8,75)
N300M	1,05 a (8,76)	62,77 a (4,43)
N300 H	0,95 a (6,05)	104,04 c (3,73)
N540 M	1,00 a (3,61)	78,65 b (2,79)
N540 H	0,90 a (15,22)	115,00 c (2,42)
N780M	0,91 a (9,24)	82,10 b (4,20)
N780 H	1,07 a (21,99)	115,88 c (0,80)
N1600M	0,90 a (9,80)	81,06 b (10,99)
N1600 H	1,08 a (21,62)	114,67 c (2,06)

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: TM: CMF sem processamento e amido de mandioca; N300M:CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca; N540M:CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca; N780M: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca; N1600M:CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca; TH: CMF sem processamento e amido de mandioca hidroxipropilado; N300H:CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N540H:CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N780H: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N1600H:CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação em percentual das amostras.

Em relação a densidade aparente todas as amostras de CMF (N300, N540, N780e N1600) e de amido (mandioca e de mandiocahidroxipropilado) apresentaram a mesma densidade, mostrando que esse resultado é independente do grau de fibrilação das CMF's. Para o amido de mandioca houve um aumento em média de 3,3 vezes na densidade aparente em relação a amostra sem microprocessamento (TM); para o amido de mandioca hidroxipropilado o aumento foi de 3,7 em relação a amostra sem microprocessamento (TH). Esse mesmo comportamento em relação ao grau de desfibrilamento e densidade aparente foi encontrado por Viana (2013), onde não houve praticamente variação na densidade aparente entre as CMF's com diferentes tempos (passes) de processamento, mas houve um aumento em relação a testemunha.

A estrutura mais compacta, com uma menor irregularidade superficial proporcionada pela maior superfície de contato das CMF's, explica os maiores valores de densidade aparente encontrados para os filmes nanoestruturados. A densidade dos filmes tende a estar relacionada com o diâmetro das fibras, sendo que fibras de menores dimensões produzirão filmes mais densos. Fibrilas menores permitem que o amido ocupe os espaços vazios, o que justifica o aumento da densidade em relação as testemunhas.

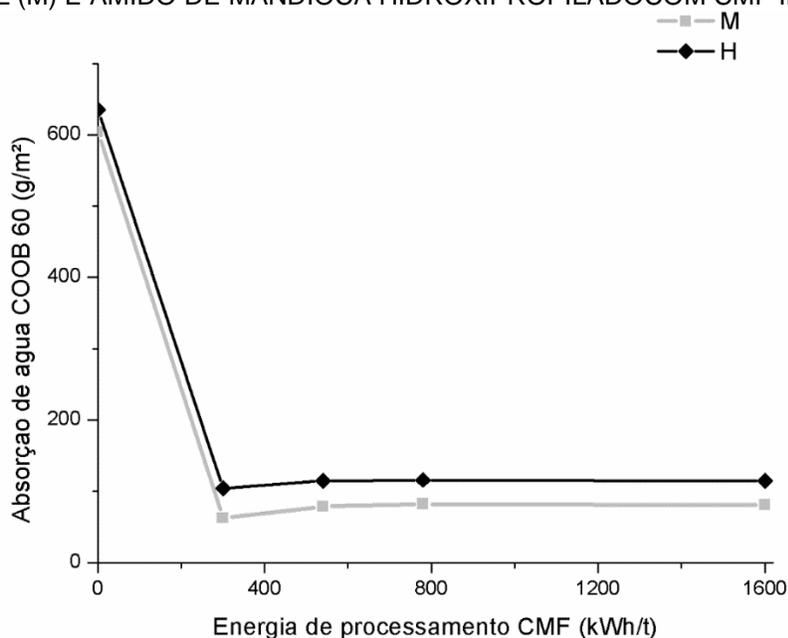
Na absorção de água os filmes produzidos com o amido de mandioca hidroxipropilado apresentaram maior absorção de água em relação ao amido de mandioca. Para o amido de mandioca hidroxipropilado não houve diferença estatística na absorção de água independentemente do tipo de CMF. Já para o amido de mandioca o filme produzido com menor grau de fibrilação, foi o que apresentou a menor absorção de água (FIGURA 39).

Em relação a testemunha (TM) o amido de mandioca apresentou uma queda de aproximadamente 10 vezes na absorção que a amostra com menor tempo de microprocessamento (N300M) e em média 8 vezes menor para todas as amostras microfibriladas. Já para o amido de mandioca hidroxipropilado essa queda foi em média de 5,6 vezes menor em relação a testemunha (TH).

Alguns autores já mencionam em pesquisas que a maior limitação ao uso de biofilmes com amido está ligada à sua alta permeabilidade aos vapores de água e

suas fracas propriedades mecânicas comparadas aos filmes convencionais devido à sua natureza hidrofílica e sua sensibilidade à umidade, que são fatores de difícil controle. A permeabilidade dos filmes é uma característica do conjunto formado entre o filme e o ambiente, sendo dependente de condições bem definidas de temperatura, umidade relativa, espessura e gradiente de pressão (AYDT; WELLER; TESTIN, 1991; VICENTINI, 2003; WILHELM et al., 2003; DOLE et al., 2004).

FIGURA 39 - ABSORÇÃO DE ÁGUA MÉDIA DOS FILMES COM AMIDO DE MANDIOCA COM CMF INDUSTRIAL (M) E AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO COM CMF INDUSTRIAL (H)



FONTE: O autor (2016).

Em filmes é evidenciado um aumento na permeabilidade aos vapores e a absorção de água com o aumento do teor de plastificantes (ALVES et al., 2007; MÜLLER et al., 2008; MUSCAT et al., 2012; SOUZA; SILVA; DRUZIAN, 2012). No caso da absorção de água esse comportamento sugere que as moléculas do plastificante enfraquecem as forças intermoleculares entre as cadeias do amido, aumentando o volume livre do sistema e facilitando, em consequência, a absorção de água (LIMA; ANDREANI; SOLDI, 2007). Além disso alguns autores afirmam que o aumento da concentração de amido do filme eleva a permeabilidade aos vapores de água, atribuindo esse fato ao aumento do número de grupos hidrofílicos

provenientes das cadeias do amido (ALVES et al., 2007; BERTUZZI; ARMADA; GOTTIFREDI, 2007).

A molhabilidade a água e solventes polares foi mensurada através da análise de ângulo de contato. Os resultados encontram-se nas TABELAS 18 e 19 para água e TABELAS 20 e 21 para o glicerol.

TABELA 18- CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DA ÁGUA PARA AMIDO DE MANDIOCA

ÁGUA	MOMENTO DE CONTATO -0"	APÓS 5"	APÓS 15"	APÓS 30"
TM	30,81 a (25,85)	0	0	0
N300M	73,48 b (4,73)	71,67 a (4,02)	71,61 a (4,65)	71,41 a (5,57)
N540M	75,07 b (8,93)	76,53 a (8,41)	77,30 a (8,35)	77,50 a (7,69)
N780M	77,18 b (8,24)	75,07 a (12,86)	74,43 a (14,10)	72,24 a (17,54)
N1600M	79,66 b (5,91)	52,00 b (8,33)	45,00 b (8,61)	42,31 b (8,59)

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: TM: CMF sem processamento e amido de mandioca; N300M: CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca; N540M: CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca; N780M: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca; N1600M: CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca. Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação em percentual das amostras.

TABELA 19- CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DA ÁGUA PARA AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO

ÁGUA	MOMENTO DE CONTATO- 0"	APÓS 5"	APÓS 15"	APÓS 30"
TH	41,71 a (22,70)	0	0	0
N300H	72,38 c (6,29)	71,85 c (6,88)	71,17 a (6,76)	70,48 a (8,22)
N540H	61,78 b (11,65)	53,11 a (7,25)	52,63 b (7,63)	52,00 b (10,25)
N780H	61,78 b (11,65)	59,42 b (7,52)	58,18 b (7,94)	54,00 b (9,55)
N1600H	82,78 d (7,37)	61,87 b (4,62)	56,01 b (4,86)	52,07 b (4,26)

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: TH: CMF sem processamento e amido de mandioca hidroxipropilado; N300H:CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N540M:CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N780M: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N1600M:CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação em percentual das amostras.

A análise das TABELAS 18 e 19 mostra uma tendência de redução do ângulo de contato pelas amostras tanto para o amido de mandioca como para o amido de mandioca hidroxipropilado. Esse comportamento ficou evidente ao avaliar o

APÊNDICE A, sendo de modo geral os menores ângulos encontrados para as amostras de filmes produzidas com amido de mandioca hidroxipropilado. Esse resultado é reflexo da absorção de água e tal comportamento é confirmado pela análise COBB 60 (TABELA 17). A superfície mais porosa para os filmes produzidos com a N1600 proporcionou uma maior queda no ângulo de contato devido a absorção das gotículas na superfície. Para as testemunhas (T) a absorção da gotícula de água foi instantânea.

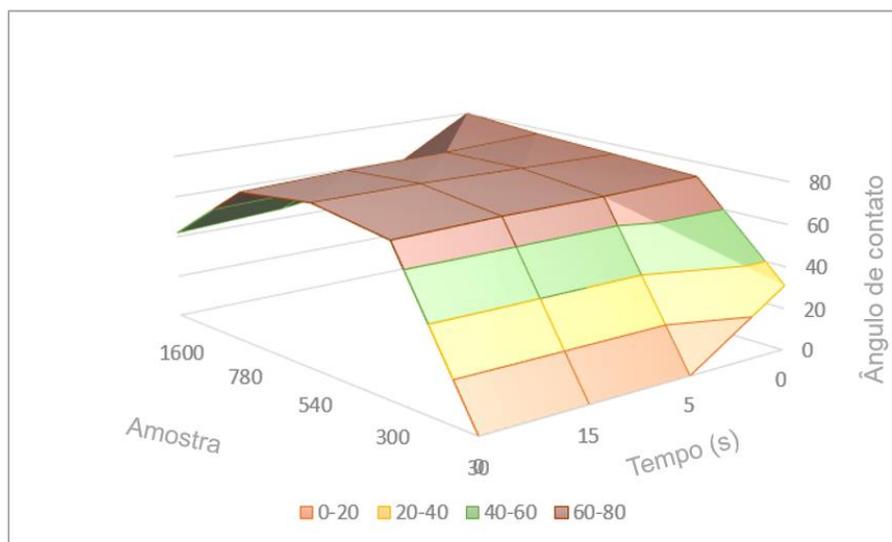
As propriedades de barreira das CFM's são determinadas pela cristalinidade e pela estrutura de rede formada por fibras de um filme seco, uma vez que é difícil para outras moléculas penetrar em regiões cristalinas e pela rede muito densa formada pelas nanofibrilas.

Esse resultado pode ser evidenciado pela FIGURA 40 e FIGURA 41, onde é observada o comportamento da cinética de absorção da água pelos biofilmes produzidos com amido de mandioca e amido de mandioca hidroxipropilado.

Para os biofilmes produzidos com amido de mandioca a amostra TM apresenta uma queda brusca no ângulo de contato com água (FIGURA 40) enquanto que as amostras produzidas com CMF apresentam uma diminuição mais lenta no ângulo de contato. As amostras produzidas com N300 e N540 e N780 mantiveram o ângulo praticamente constante durante a cinética avaliada. A maior queda foi observada para a amostra produzida com a N1600. Esse resultado pode ser justificado pela superfície mais homogênea encontrada pela análise de microscopia para essas amostras, e pela maior porosidade superficial encontrada para N1600 em relação as amostras produzidas com as CMF's menos fibriladas.

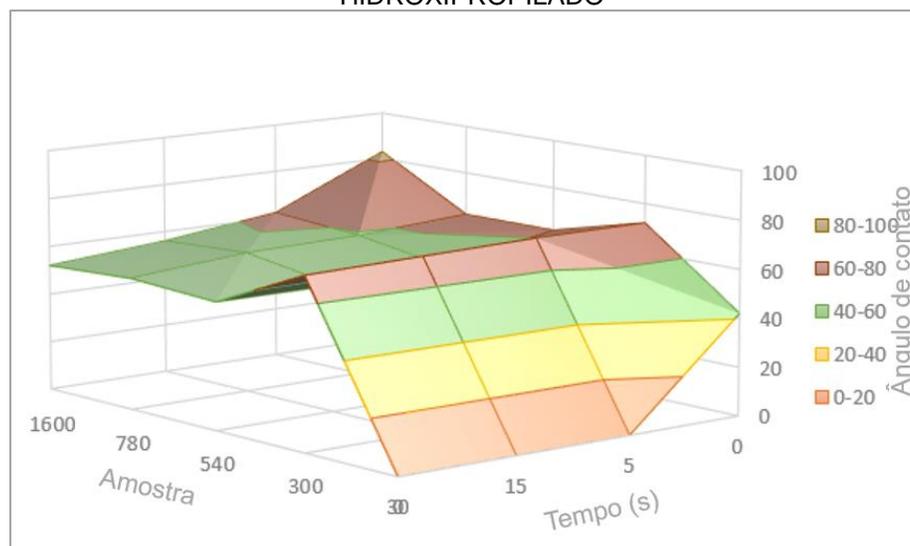
Um comportamento similar foi encontrado para as amostras produzidas com amido de mandioca hidroxipropilado (H), sendo uma queda brusca para testemunha (TH) e uma redução mais branda para as amostras produzidas com CMF (FIGURA 41). A exceção foi uma maior queda para as amostras produzidas com N540 e N780, onde o ângulo de contato reduziu mais que em relação as amostras produzidas com amido de mandioca. Pode ser observado pela análise de microscopia (FIGURAS 38 D e E) uma maior porosidade superficial para essas amostras em relação a amostra N300 (FIGURA 38C) e as produzidas com amido de mandioca (FIGURAS 37 D e E).

FIGURA 40- CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DA ÁGUA PARA AMIDO DE MANDIOCA



FONTE: O autor (2016).

FIGURA 41 -CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DA ÁGUA PARA AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO



FONTE: O autor (2016).

Observa-se que a adição de plastificantes tem uma grande influência sobre a permeabilidade aos vapores de água em filmes de amido. Sobretudo em estudos onde a concentração é superior a 10% em relação à massa seca de amido.

Souza, Silva e Druzian (2012) encontraram em seu estudo que a adição do sorbitol, em baixas concentrações (1%), não causou variação significativa neste

parâmetro, indicando não haver alterações relevantes nas interações entre as moléculas de amido. Porém, o que se foi observado no trabalho de Souza e seus colaboradores é que os valores de absorção de vapor de água são relativamente elevados, sugerindo que os biofilmes produzidos apresentam elevada interação com a água.

Minelli et al. (2010) e Hansen et al. (2012) encontraram um aumento na absorção de água após a adição de glicerol em filmes com CMF. Uma redução na absorção foi observada em outro trabalho através da aplicação de revestimentos com cera e parafina (SPENCE et al., 2011). O glicerol apresenta natureza higroscópica, o que justifica o aumento da absorção de água (KUMAR; SINGH; SINGH, 2014). O teor de umidade dos filmes desempenha um papel crucial no desempenho mecânico das películas devido à sua plastificação.

A adição de plastificante pode reduzir a interação dos filmes com a água. Uma hipótese para este fato é que em baixos teores o plastificante pode interagir fortemente com a matriz polimérica, formando uma rede compacta, reduzindo assim a mobilidade molecular e a capacidade de interação da cadeia com a água (LOURDIN et al., 1997). Efeito semelhante a esse foi observado por Guo (1993), Lourdin, Bizot e Colonna (1997), Myllärinen et al. (2002), Shimazu, Mali e Grossmann (2007), Mali et al. (2008). Estes autores concluíram que filmes com baixos teores de plastificante são menos hidrofílicos que aqueles não plastificados, sugerindo um efeito antiplastificante, devido as interações mais fortes entre o plastificante e o biopolímero (amido), neste caso interações de hidrogênio, que induzem a um decréscimo da mobilidade molecular e da capacidade de ligação com a água.

Para o glicerol foi encontrada uma redução no ângulo de contato com o tempo, assim como para a água (TABELAS 20 e 21). A diferença observada foi o maior tempo para absorção da gotícula nas testemunhas, em especial a TH, que após 30 segundos ainda não havia sido absorvida. (FIGURAS 42 e 43). Ao contrário da água, as amostras com maior tempo de processamento apresentaram maior ângulo de contato durante a cinética avaliada. Esse resultado ocorre devido a menor rugosidade superficial devido a menor dimensão das CMF's mais processadas, o que

dificulta a penetração do glicerol nos filmes, mantendo assim um maior ângulo de contato.

TABELA 20- CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DO GLICEROL PARA AMIDO DE MANDIOCA

GLICEROL	MOMENTO DE CONTATO	APÓS 5"	APÓS 15"	APÓS 30"
TM	90,32 a (8,98)	33,15 a (35,24)	0	0
N300M	80,76 bc (12,10)	57,44 b (6,30)	49,59 a (5,38)	44,72 ab (5,28)
N540M	78,85 bc (6,92)	57,58 b (13,51)	52,10 a (17,07)	48,31 b (16,96)
N780M	72,68 c (8,83)	48,55 b (7,36)	42,01 a (9,45)	37,78 a (11,26)
N1600M	74,20c (18,71)	75,32 c (21,19)	69,13 b (22,15)	65,38 c (20,43)

FONTE: O autor (2016).

LENGENDA: TM: CMF sem processamento e amido de mandioca; N300M: CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca; N540M: CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca; N780M: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca; N1600M: CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca. Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de *Tukey* a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação em percentual das amostras.

TABELA 21- CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DO GLICEROL PARA AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO

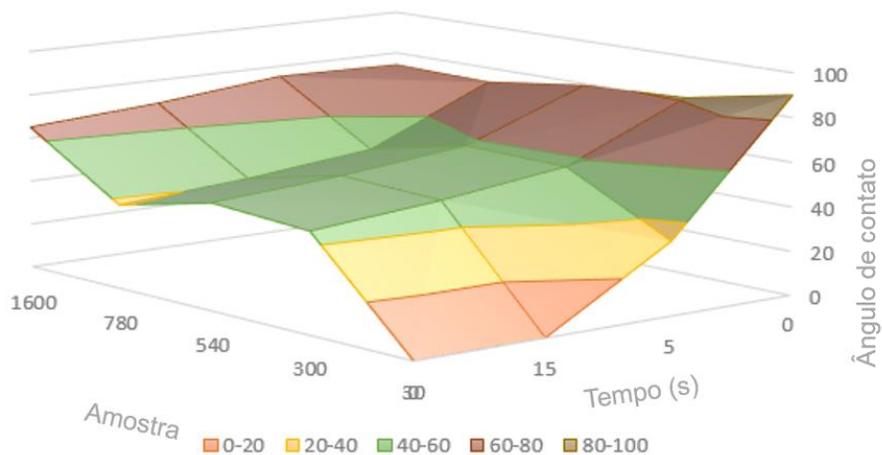
GLICEROL	MOMENTO DE CONTATO	APÓS 5"	APÓS 15"	APÓS 30"
TH	91,48 a (5,51)	50,16 a (6,43)	33,82 a (13,0 <sup>4</sup> )	23,42 a (25,88)
N300H	78,55 b (11,45)	53,75 a (10,94)	44,30 b (10,49)	40,46 b (8,76)
N540H	73,49 b (4,96)	48,88 a (6,81)	40,05 ab (8,78)	34,54 b (8,86)
N780H	73,09 b (13,57)	49,85 a (10,07)	42,79 b (13,62)	37,91 b (17,54)
N1600H	76,36 b (14,32)	73,93 b (14,03)	72,41 c (13,04)	70,35 c (17,32)

FONTE: O autor (2016).

LENGENDA: TH: CMF sem processamento e amido de mandioca hidroxipropilado; N300H:CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N540M:CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N780M: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N1600M:CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de *Tukey* a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação em percentual das amostras.

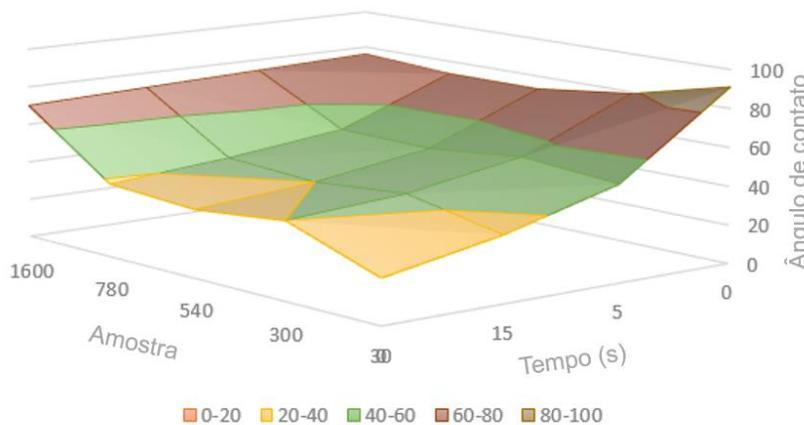
As amostras produzidas com as CMF's N300, N540 e N780 tiveram um comportamento similar independentemente do tipo de amido utilizado, porém se observa uma queda mais branda no ângulo de contato para as amostras produzidas com amido de mandioca (FIGURAS 42 e 43). A maior diferença observada foi em relação as amostras produzidas com a CMF N1600, onde a queda no ângulo de contato para o glicerol foi menor que em relação a água, devido as menores dimensões das fibras para essa CMF.

FIGURA 42- CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DO GLICEROL PARA AMIDO DE MANDIOCA



FONTE: O autor (2016)

FIGURA 43- CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO DO GLICEROL PARA AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO



FONTE: O autor (2016).

No APÊNDICE A é possível observar a redução do ângulo de contato para as amostras N300M e N300H. Após os 30 segundos da cinética avaliada foi possível observar um ângulo de contato, porém a sua redução foi mais acentuada que para as amostras analisadas com água.

Não foi possível mensurar a passagem ao ar nas amostras pelo método *Gurley*, sendo que o tempo estipulado pela norma para a análise foi extrapolado.

Esse resultado indica a baixa porosidade das amostras independente do grau de fibrilação das CMF's.

### 3.2 ENSAIOS MECÂNICOS

A TABELA 22 apresenta os valores médios encontrados para as propriedades mecânicas dos filmes produzidos com amido e CMF.

TABELA 22- VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES COM AMIDO E CMF

AMOSTRA	IA (kPa.m <sup>2</sup> /g)	IT (N.m/g)
TM	1,12 a (32,19)	12,42 a (9,42)
TH	1,06 a (39,62)	12,98 a (8,06)
N300M	2,39 bcd (26,94)	29,16 bc (13,4)
N300H	1,26 a (30,46)	31,57 cd (12,08)
N540M	2,76 d (26,00)	40,10 ef (13,08)
N540H	1,94 abcd (29,75)	33,62 cde (7,87)
N780M	2,65 cd (16,36)	42,78 f (12,38)
N780H	1,73 abc (25,88)	34,80 de (16,11)
N1600M	1,66 ab (40,30)	31,51 cd (19,16)
N1600H	1,83 abcd (11,14)	24,33 b (15,02)

FONTE: O autor (2016).

LENGENDA: TM: CMF sem processamento e amido de mandioca; N300M:CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca; N540M:CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca; N780M: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca; N1600M:CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca; TH: CMF sem processamento e amido de mandioca hidroxipropilado; N300H:CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N540M:CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N780M: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N1600M:CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; IA: índice de arrebentamento; IT: índice de tração. Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de *Tukey* a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação em percentual das amostras.

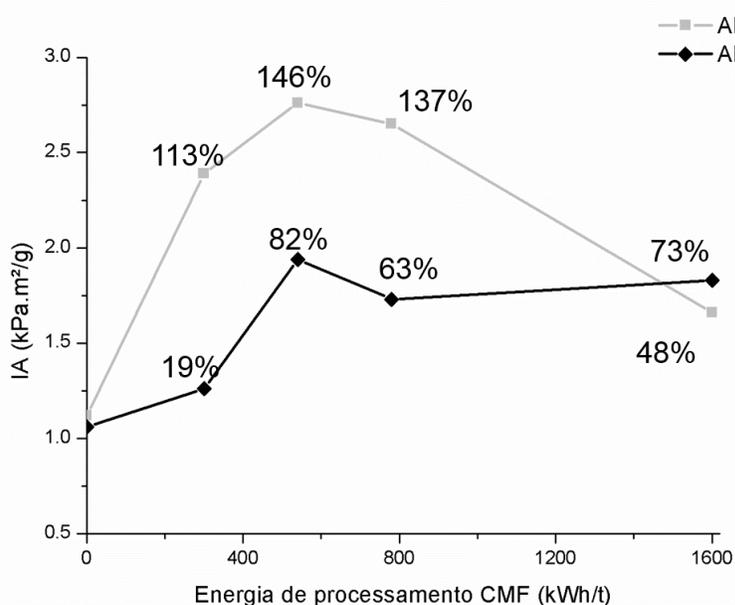
Para o índice de arrebentamento e de tração foi observado um aumento da resistência a esse esforço com o uso do amido de mandioca. Exceto para os filmes produzidos com a CMF mais processada (N1600) foi observada uma queda nas propriedades, independentemente do tipo de amido utilizado. As melhores resistências a tração e ao arrebentamento foram para as CMF com processamento intermediário (N540 e N780) não sendo observada diferença estatística entre esses

dois processamentos independentemente do tipo de amido utilizado. Para todas as propriedades, o microprocessamento da celulose gerou um aumento das propriedades mecânicas em relação as amostras produzidas com amido e celulose.

A diminuição na resistência à tração e ao arrebatamento dos filmes produzidos com a CMF mais fibrilada pode ser resultado das reduções do índice de cristalinidade e da viscosidade observadas com o tempo de processamento. A cristalinidade caiu de 79,1% para 74,5% e a viscosidade de 17,12mPa.s para 7,9mPa.s para as amostras N0 e N1600, respectivamente (TABELAS 7 e 8).

A tendência das propriedades mecânicas em relação a testemunha fica pronunciada graficamente através das FIGURA 44 e FIGURA 45.

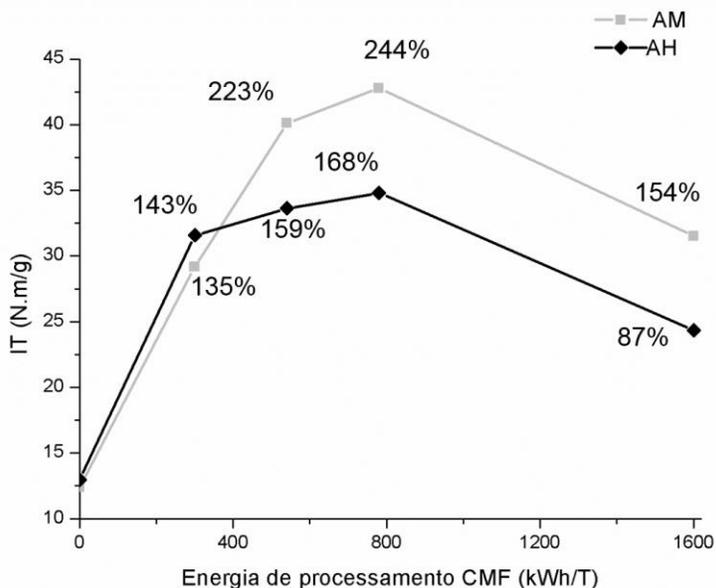
FIGURA 44 - ÍNDICE DE ARREBATAMENTO EM RELAÇÃO A TESTEMUNHA



FONTE: O autor (2016).

O índice de arrebatamento aumentou significativamente para os biofilmes produzidos com CMF com processamento intermediário (N540 e N780) e apresentou uma queda para a CMF com maior energia de processamento (N1600). O maior ganho percentual foi para as amostras produzidas com amido de mandioca.

FIGURA 45 - ÍNDICE DE TRAÇÃO EM RELAÇÃO A TESTEMUNHA



FONTE: O autor (2016).

Para o índice de tração o resultado encontrado foi similar ao índice de arrebatamento. Ocorreu um aumento significativo para os biofilmes produzidos com CMF com processamento intermediário (N540 e N780) e apresentou uma queda para a CMF com maior energia de processamento (N1600). O maior ganho percentual foi para as amostras produzidas com amido de mandioca.

Como as propriedades de tração e arrebatamento dependem diretamente das ligações interfibras avaliadas por meio da área específica da fibra. Quanto menor o tamanho das fibras, maior é o potencial de ligações interfibrilares e a área de ligação entre elas. A consequência é o aumento da resistência à tração e ao arrebatamento dos filmes. Contudo a desfibrilação excessiva, além da redução do diâmetro das fibras, pode causar corte e diminuição no comprimento das nanofibrilas.

O processo de desfibrilação além da diminuição das dimensões das fibras para níveis nanométricos promove também a degradação da celulose (IWAMOTO; KENTARO; YANO, 2008). Iwamoto, Nakagaita e Yano, (2007) e Stelte e Sanadi (2009) estudando o efeito do número de passes pelo moinho sobre as características e propriedades mecânicas de compósitos feitos à base de CMF, verificaram que acima de cinco passes não ocorre alterações nas dimensões das nanofibrilas.

Iwamoto, Nakagaita e Yano, (2007) avaliaram CMF resultantes do processo mecânico produzido em moinho Masuko até 30 passes e concluíram que o aumento do número de passes provoca a degradação da celulose, ocasionando uma diminuição significativa nas propriedades mecânicas, consequência da redução no grau de cristalinidade e polimerização da celulose.

Stelte e Sanadi, (2009) usando o mesmo processo de produção concluíram que acima de 10 passes as forças de cisalhamento elevadas podem reduzir o comprimento das nanofibrilas. O processo de desfibrilação resulta não apenas na separação das nanofibrilas, mas também numa diminuição do comprimento das fibras de celulose que podem influenciar negativamente sobre propriedades de resistência dos filmes.

Siro et al. (2011) relataram o impacto similar de moagem e grau de homogeneização sobre as propriedades mecânicas dos filmes nanocelulósicos. Isto é devido à maior área superficial de fibras após a moagem a um aumento das propriedades mecânicas. Em CMF's, as regiões cristalinas são responsáveis por fornecer a rigidez e as regiões amorfas o comportamento plástico. O efeito plastificante utilizado nos biofilmes pode ser atribuído à sua capacidade para ocupar os espaços entre as fibras de celulose no filme seco tornando um filme mais fraco, porém mais flexível (KUMAR; SINGH; SINGH, 2014). O uso de glicerol em geral melhora as propriedades mecânicas dos filmes em relação a filmes somente com amido (MYLLÄRINEN et al., 2002).

Já os filmes de amido têm suas propriedades mecânicas influenciadas pela natureza do material filmogênico, das suas características inerentes e sua coesão estrutural, além da espessura, processo de obtenção. O tipo e concentração de amido utilizado também tem influência, pois a formação de uma matriz mais densa, com mais interações inter e intramoleculares produz filmes mais resistentes (MYLLÄRINEN et al., 2002).

Shimazu et al. (2007) estudaram o efeito plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes plásticos biodegradáveis de amido de mandioca, caracterizando os filmes produzidos quanto as suas propriedades mecânicas e de sorção de água em função da concentração e do tipo de plastificante. Os autores

observaram que os filmes produzidos com diferentes teores de sorbitol e glicerol, acondicionados em diferentes umidades relativas, apresentaram resistência à tração na ordem de até aproximadamente 28 MPa. Os autores encontraram o que a baixas concentrações de plastificante (15g plastificante para 100 de amido) o efeito gerado é de antiplastificante, reduzindo a elasticidade dos filmes.

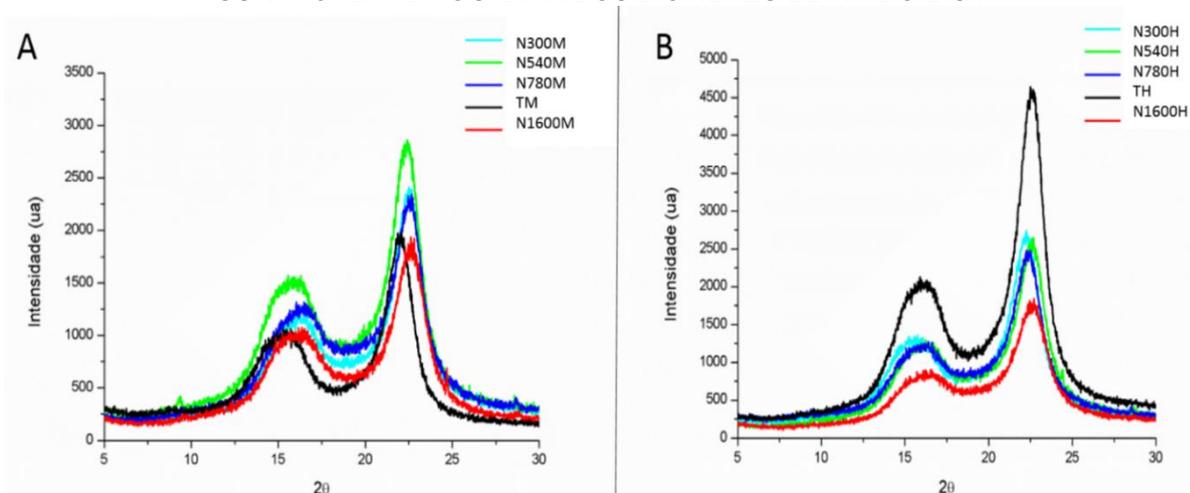
De uma forma geral, os filmes plastificados com as maiores concentrações de glicerol se mostraram mais flexíveis, apresentando assim maiores valores de alongação, enquanto que os filmes, com os menores teores do plastificante, apresentaram maiores valores de módulo e tensão.

Muitos trabalhos têm sido publicados sobre o estudo do uso de aditivos a fim de melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de amido. Alguns autores estudaram a adição de fibras naturais ao amido, que devido à boa compatibilidade química entre a fibra e o as moléculas do amido, melhoram as propriedades mecânicas dos filmes (GILFILLAN et al., 2012; SAVADEKAR; MHASKE, 2012; SOUZA; SILVA; DRUZIAN et al., 2012). Filmes biodegradáveis de amido, plastificado com glicerol e incorporados com CNC de línter de algodão (1 a 30%), foram avaliados e resultou em um aumento de 200% na resistência a tração (LU; WENG; CAO, 2005). Nanocristais de celulose obtidos a partir do línter de algodão também foram incorporados em filmes de proteína de soja termoplástica, plastificada com glicerol e a resistência do filme aumentou 39% com a incorporação de 30% de CNC (WANG; CAO; ZHANG, 2006).

### 3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A FIGURA 46 e a TABELA 23 apresenta os difratogramas e os índices de cristalinidade dos biofilmes.

FIGURA 46- DIFRATOGRAMA DOS BIOFILMES DE AMIDO E CMF



FONTE: O autor (2016).

O difratograma encontrado é típico de material celulósico. Foi observado um alargamento do halo em torno de  $2\theta=16^\circ$  em relação aos difratogramas das amostras de CMF (FIGURA 16) devido a presença do amido nos filmes.

Os índices de cristalinidade calculados têm relação direta com o índice de cristalinidade das CMF, já que a estrutura cristalina do amido é desorganizada com a gelatinização, e em presença de plastificante, não permite que essa estrutura seja recristalizada com a secagem. O menor índice de cristalinidade encontrado (TABELA 23) em relação as amostras iniciais de CMF (TABELA 7) ocorre devido ao maior teor percentual de componentes amorfos nos filmes com amido e CFM. O IC dos filmes não variando com o tipo de amido empregado, já que a variação dos valores se encontram dentro do erro experimental do equipamento.

Os índices de cristalinidade calculados têm relação direta com o índice de cristalinidade das CMF, já que a estrutura cristalina do amido é desorganizada com a gelatinização, e em presença de plastificante, não permite que essa estrutura seja recristalizada com a secagem. O menor índice de cristalinidade encontrado (TABELA 23) em relação as amostras iniciais de CMF (TABELA 7) ocorre devido ao maior teor percentual de componentes amorfos nos filmes com amido e CFM. O IC dos filmes não variando com o tipo de amido empregado, já que a variação dos valores se encontra dentro do erro experimental do equipamento.

TABELA 23 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DOS BIOFILMES DE AMIDO E CMF

AMOSTRAS	IC (%)	AMOSTRAS	IC (%)
TM	78,07 a <sup>(1,40)</sup>	TH	76,48 a <sup>(1,36)</sup>
N300M	69,66 b <sup>(0,80)</sup>	N300H	71,26 b <sup>(1,10)</sup>
N540M	67,66 c <sup>(0,7)</sup>	N540H	69,84 b <sup>(1,05)</sup>
N780M	67,83 c <sup>(1,98)</sup>	N780H	66,06 c <sup>(0,98)</sup>
N1600M	63,02 d <sup>(1,43)</sup>	N1600H	64,85 d <sup>(1,15)</sup>

FONTE: O autor (2016).

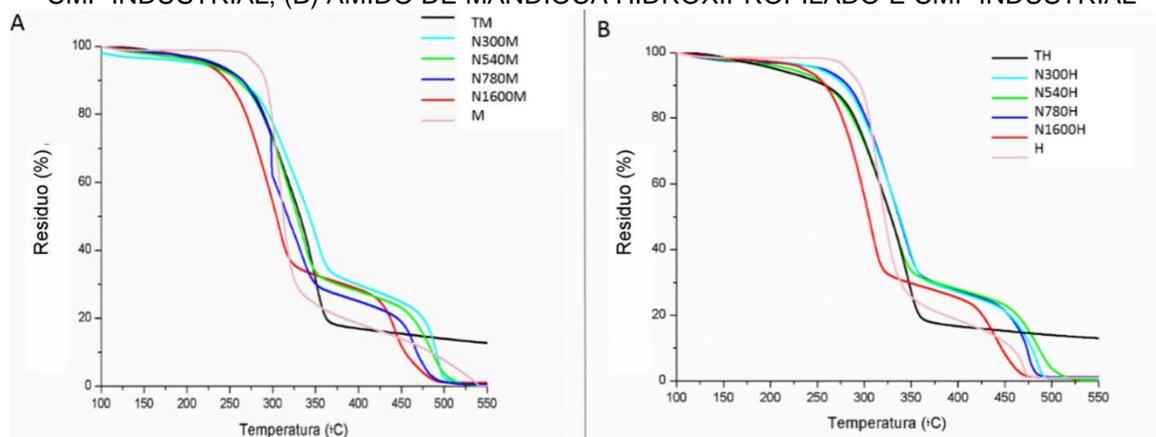
LEGENDA: TM: CMF sem processamento e amido de mandioca; N300M:CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca; N540M:CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca; N780M: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca; N1600M:CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca; TH: CMF sem processamento e amido de mandioca hidroxipropilado; N300H:CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N540M:CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N780M: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N1600M:CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de *Tukey* a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de percentual das amostras.

Gunaratne e Hoover (2002), Vicentini (2003), Serrano e Franco (2005) e Charoenkul et al. (2011), encontraram para o amido de mandioca picos em  $2\theta = 15$ , 17, 18 e  $23^\circ$ , porém após a adição de plastificante no biofilme de amido, esses picos característicos do padrão de difração do amido desapareceram, formando um e um alo tipicamente amorfo em aproximadamente  $2\theta = 18^\circ$ . O grânulo de amido quando aquecido em excesso de água, sofre inchamento com conseqüente ruptura e a ordem estrutural desaparece, provocando mudanças ou perda na cristalinidade desses (SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

### 3.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A FIGURA 47 mostra o comportamento térmico das amostras de biofilmes com CMF industrial e diferentes tipos de amido em atmosfera oxidante. Para as amostras testemunhas (T) os resultados estão em atmosfera de nitrogênio.

FIGURA 47 - TERMOGRAMA DOS BIOFILMES PRODUZIDOS COM:(A) AMIDO DE MANDIOCA, E CMF INDUSTRIAL; (B) AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO E CMF INDUSTRIAL



FONTE: O autor (2016).

Observa-se que o perfil de perda de massa para todas as amostras estudadas é muito semelhante, pois são observadas duas perdas de massa principais, acompanhadas por dois eventos endotérmicos, desconsiderando a perda da umidade. A primeira degradação refere-se à decomposição térmica da amilose da amilopectina e das holoceluloses.

A primeira fase (100-150 °C) foi relacionada com a perda de umidade de água e de compostos de peso molecular baixopresente na amostra por evaporação. A segunda etapa (250-350 °C) foi o mais alto estágio de decomposição de filmes, durante o qual a taxa de perda de massa foi o mais rápido. Essa foi a decomposição de amido de e das CMF (TABELA 10), que corresponde a eliminação de grupos hidroxilo e decomposição e despolimerização das cadeias de carbono (NASCIMENTO; CALADO; CARVALHO, 2012). A última etapa (acima de 350 °C) foi devido à carbonização geral dos filmes.

Nas TABELAS 24 e 26 encontram-se os intervalos de degradação para os biofilmes e nas TABELAS 25 e 27 as perdas percentuais nesses intervalos.

TABELA 24 - TEMPERATURAS DOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS BIOFILMES DE AMIDO DE MANDIOCA E CMF INDUSTRIAL

AMOSTRA	INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA (°C)					
	PRIMEIRA DEGRADAÇÃO			SEGUNDA DEGRADAÇÃO		
	Tonset	Tmax	Tendset	Tonset	Tmax	Tendset
TM	223	348	382			
N300M	225	350	378	437	493	531
N540M	200	335	375	424	485	540
N780M	255	299	366	423	464	524
N1600M	172	307	349	403	442	510
M	249	308	370	435	538	542

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: TM: CMF sem processamento e amido de mandioca; N300M: CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca; N540M: CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca; N780M: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca; N1600M: CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca. Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de *Tukey* a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de percentual das amostras.

TABELA 25 - PERDA DE MASSA NOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO ESPECIFICADOS DOS BIOFILMES DE AMIDO DE MANDIOCA E CMF INDUSTRIAL

AMOSTRA	PERDA DE MASSA (%)				
	100-200 °C	200-300 °C	300-400 °C	400-500 °C	Após 500 °C
TM	3,29	23,56	56,22	2,99	13,93
N300M	4,50	17,97	47,71	27,33	2,49
N540M	3,80	23,66	44,50	24,16	3,88
N780M	2,92	35,27	36,72	23,68	1,40
N1600M	3,05	42,80	25,66	27,43	1,07
M	1,17	20,95	59,16	10,79	7,92

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: TM: CMF sem processamento e amido de mandioca; N300M: CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca; N540M: CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca; N780M: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca; N1600M: CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca. Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de *Tukey* a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de percentual das amostras.

TABELA 26 - TEMPERATURAS DOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS BIOFILMES DE AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO E CMF INDUSTRIAL

AMOSTRA	INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA (°C)					
	PRIMEIRA DEGRADAÇÃO			SEGUNDA DEGRADAÇÃO		
	Tonset	Tmax	Tendset	Tonset	Tmax	Tendset
TH	225	346	392			
N300H	202	345	378	436	485	507
N540H	200	335	368	431	485	541
N780H	254	342	382	427	474	510
N1600H	187	307	340	391	440	500
H	262	314	378	452	468	491

FONTE: O autor (2016).

LENGENDA: TH: CMF sem processamento e amido de mandioca hidroxipropilado; N300H:CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N540M:CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N780M: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N1600M: CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de *Tukey* a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de percentual das amostras.

TABELA 27 - PERDA DE MASSA NOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO ESPECIFICADOS DOS BIOFILMES DE AMIDO DE MANDIOCA HIDROXIPROPILADO E CMF INDUSTRIAL

AMOSTRA	PERDA DE MASSA (%)				
	100-200 °C	200-300 °C	300-400 °C	400-500 °C	APÓS 500 °C
TH	4,58	22,12	56,72	2,68	13,90
N300H	2,71	17,32	52,96	26,36	0,66
N540H	3,80	23,67	44,61	24,17	3,75
N780H	3,02	15,69	53,64	26,54	1,10
N1600H	2,73	40,81	31,23	24,35	0,89
H	1,58	11,73	68,22	17,54	0,94

FONTE: O autor (2016).

LENGENDA: TH: CMF sem processamento e amido de mandioca hidroxipropilado; N300H:CMF produzida com 300kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N540M:CMF produzida com 540kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N780M: CMF produzida com 780kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; N1600M:CMF produzida com 1600kWh/t e amido de mandioca hidroxipropilado; Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não indicam diferenças nas propriedades físicas, e são estatisticamente iguais pelo Teste de *Tukey* a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de percentual das amostras.

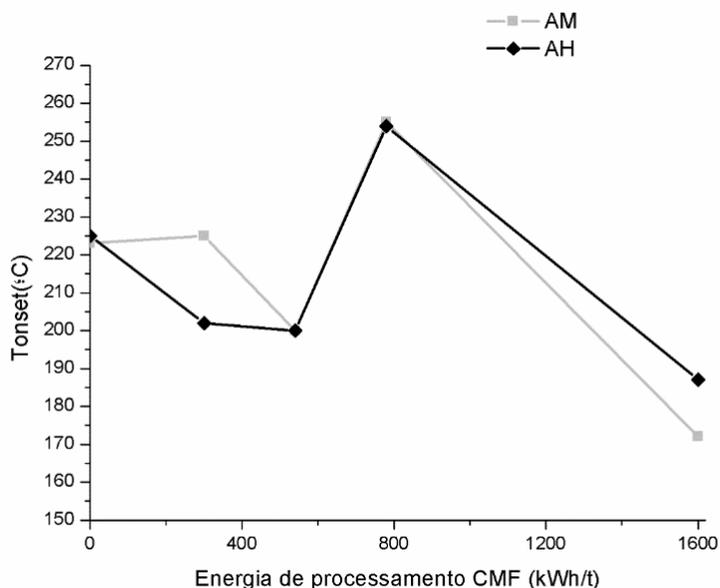
A temperatura de início da decomposição térmica do amido é superior a 170°C para todas amostras, demonstrando que os filmes produzidos apresentam boa estabilidade térmica a aplicações que demandam aquecimento. Sudharsa et al., (2016) avaliaram a estabilidade térmica de biofilmes de amido reforçados com celulose, e concluíram que na primeira fase ocorre a evaporação e a desidratação da

água no intervalo de temperatura de 58-179°C. sendo que as demais fases correspondem a degradação dos componentes dos biofilmes.

O amido de mandioca hidroxipropilado apresentou uma melhor estabilidade térmica até 280°C, porém após 300°C foi o biofilme que mais perdeu massa. O amido de mandioca teve uma perda de massa de 81.28% até 400°C e o amido de mandioca hidroxipropilado teve uma perda de 81,53%. Já para as amostras produzidas com CMF e amido de mandioca a perda de massa até 400°C ficou na média de 72%, e com o amido de mandioca hidroxipropilado ficou em média de 73%. A menor perda para o amido de mandioca foi para a amostra N300Me a maior perda para N780M (TABELA 39), enquanto que para o amido de mandioca hidroxipropilado a menor perda foi para amostra N540H e a maior para N1600H.

A menor perda de massa para as amostras com CMF em relação ao amido se deve a presença da celulose, que degrada a temperaturas mais elevadas que o amido. As amostras com maior energia de processamento apresentaram maior perda de massa até 300°C devido a maior despolimerização pelo tempo de processamento empregado, a amostra N1600 foi a que apresentou a maior degradação até 300°C. Esse comportamento ocorre também devido a cristalinidade das amostras, a celulose mais cristalina precisar de maior energia para começar a decomposição térmica devido ao maior ordenamento das cadeias poliméricas. Esse resultado também é observado através das curvas DTG (TABELA 24 e TABELA 26) onde o início do processo de degradação das amostras variou, sendo que as amostras N300, N540 e N780 foram as que apresentaram a primeira degradação a temperaturas mais elevadas (FIGURA 48).

FIGURA 48 – TEMPERATURA DE ÍNICO DE DEGRADAÇÃO PARA OS BIOFILMES



FONTE: O autor (2016).

De modo geral a temperatura inicial da degradação térmica das amostras com amido foi inferior as amostras de CMF. Essa mudança é devido a degradação do amido iniciar a uma temperatura mais baixa que da CMF. Porém a perda de massa inicial (após 200°C) dos biofilmes com amido é menor que das CMF's testadas (TABELA 10, TABELA 25, TABELA 27). Esse resultado está de acordo com o encontrado por SILVA et al. (2011). Os autores avaliaram por TGA filmes de amido de mandioca contendo nanocelulose de eucalipto e relatam que a presença de elevadas concentrações desses nanocristais (3,0 a 5,0%) promove a ocorrência de mais um evento térmico, quando comparado aos filmes contendo menores percentuais dos nanocristais (0,1 a 2,0%) e ainda sugerem que a estabilidade térmica dos filmes diminuiu com o aumento da incorporação destas nanopartículas. Liu et al (2016) encontraram o resultado oposto com seus os filmes de amido de milho, onde os que apresentaram maior teor de nanopartículas apresentaram uma degradação térmica mais elevada que filmes somente com amido melhorando assim a estabilidade térmica de películas.

Foi observada uma redução na temperatura do pico T<sub>máx</sub> com o aumento do tempo de processamento, resultado da diminuição da cristalinidade das amostras, o que facilita a desidratação da anidroglicopirranose (SINGH; ARORA; LAL, 1996).

Esse resultado ocorre devido a celulose mais cristalina precisar de maior energia para começar a decomposição térmica intermoleculares devido ao maior ordenamento das regiões cristalinas.

De acordo com Bona (2007) na curva de TGA característica do amido de mandioca ocorre a presença de dois estágios de decomposição. O primeiro estágio ocorre em torno de 60 a 70°C e se encerra à temperatura em torno de 183,8°C, característico da umidade presente na amostra. A partir desta temperatura inicia-se o segundo estágio, que consiste na variação de massa, concluído na faixa de temperatura de 595,2°C, quando a curva apresenta praticamente uma fase constante de não variação de massa. A temperatura da taxa máxima de decomposição térmica do amido é em torno de 354,0°C.

Segundo Petrikoski (2013) em seu estudo com amido de fécula de mandioca, a degradação dos filmes teve início entre 232 e 248°C e apresentou entre 83 e 90% de perda da massa total para todas as amostras estudadas. Esta etapa principal corresponde à eliminação de grupos hidroxílicos e decomposição do amido.

No trabalho de Marques et al. (2006) o principal estágio de perda de massa referente à degradação teve início em aproximadamente 250°C, para filmes de amido, temperatura próxima às encontradas no presente trabalho. O autor considera que a temperatura de início da decomposição térmica do amido é considerada alta e indica que os filmes possuem uma alta resistência à decomposição térmica.

Tomasik, Baczkowica e Wiejak (1986), analisando o comportamento térmico do amido, comentou que muitos produtos voláteis podem estar presentes em temperaturas acima de 250°C, entre eles CO<sub>2</sub>, alguns aldeídos menores, cetonas e osmetilfuranos. Shujun, Jiugao e Jinclin (2005) relataram que a primeira mudança ocorre em 100°C, com evaporação da água, a segunda a 180°C com evaporação do glicerol e acima de 300°C a degradação do amido.

Sudharsa et al., 2016 avaliaram a estabilidade térmica de biofilmes de amido reforçados com celulose, e concluíram que na primeira fase ocorre a evaporação e a desidratação da água no intervalo de temperatura de 58-179°C. sendo que as demais fases correspondem a degradação dos componentes dos biofilmes.

As principais transações no material ocorrem próximas a 200°C, o que pode demonstrar o grande potencial desse material para revestimento e outras aplicações para caixas de alimentos, como embalagens de alimentos prontos que são processados em microondas. Porém outras análises para afirmar essa aplicação ainda são demandas.

## 4 CONCLUSÕES

- A melhor metodologia para homogeneização do amido, CMF e glicerol correspondeu a adição de todos os materiais juntos, isto é, sem a prévia gelatinização do amido com glicerol antes da adição da CMF;
- Os biofilmes produzidos com amido de mandioca foram os que apresentaram a superfície mais homogênea. Sendo os produzidos com CMF com processamento intermediário (N540 e N780) apresentaram também uma melhor dispersão na matriz polimérica;
- A densidade aparente não variou independentemente do tipo de amido utilizado e do grau de fibrilação da CMF;
- Todas as amostras produzidas com CMF absorveram menos água que as testemunhas (T), porém os biofilmes produzidos com o amido de mandioca sem modificação foram as que menos absorveram água;
- As amostras menos fibriladas foram as que absorveram menor quantidade de água para o amido de mandioca;
- O ângulo de contato para a água reduziu com o passar do tempo, especialmente para as amostras produzidas com o amido de mandioca hidroxipropiladoe com a CMF mais fibrilada;
- Para o glicerol, ao contrário da água, as amostras com maior tempo de processamento apresentaram maior ângulo de contato durante a cinética avaliada;
- A adição de um elevado percentual de plastificante pode ter influenciado na absorção de água;
- Não foi possível mensurar a permeância ao argônio devido à baixa porosidade das amostras;
- As melhores resistências a tração e ao arrebatamento foram para as CMF com processamento intermediário (N540 e N780) não sendo observada diferença estatística entre esses dois processamentos, independentemente do tipo de amido utilizado;

- A diminuição na resistência à tração e ao arrebatamento dos filmes pode ser resultado das reduções do índice de cristalinidade e da viscosidade observado com o aumento do tempo de processamento;
- As propriedades mecânicas foram melhores com o amido de mandioca sem modificação;
- Os índices de cristalinidade dos biofilmes têm relação direta com o índice de cristalinidade das CMF;
- A temperatura de início da decomposição térmica do amido é superior a 170°C para todas amostras, demonstrando que os filmes produzidos apresentam boa estabilidade térmica a aplicações que demandam aquecimento;
- A amostra produzida com N780 foi a mais estável termicamente, independentemente do tipo de amido utilizado;
- O amido de mandioca hidroxipropilado apresentou uma melhor estabilidade térmica até 280°C, porém após 300°C foi o biofilme que mais perdeu massa;
- A menor perda de massa até 400°C para o amido de mandioca foi para a amostra N300M e a maior perda para N780M, enquanto que para o amido de mandioca hidroxipropilado a menor perda foi para amostra N540H e a maior para N1600H.

## REFERÊNCIAS

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELEIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, Auckland City, v. 78, n. 3, p. 941-946, 2007.

ARVANITTOYANNIS, I; BILIADERIS, C.G. Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch, **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 38, p. 47–58, 1999.

AYDT, T. P.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. R. Mechanical and Barrier Properties of Edible Corn and Wheat Protein Films. **Transactions of the ASAE**, Quebec City, v. 34, n. 01, p. 207-211, 1991.

BERTUZZI, M.A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J.C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, Auckland City, v. 82, n. 01, p. 17-25, set. 2007.

BHATNAGAR, A; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 24, n. 12, p. 1259-1268, 2005.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. São Paulo: Atual, v. 2, 1992.

BONA, J. C. **Preparação e caracterização de biofilmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CHAROENKUL, N.; UTTAPAP, D.; PHATIPANAWAT, W. TAKEDA, Y. Physicochemical characteristics of starches and flours from cassava varieties having different cooked root textures. **LWT - Food Science and Technology**, Bucks, v. 44, n. 08, p. 1774-1781, 2011.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, Fargo v.23, n. 2, p. 147-161, 2006.

DOLE, P.; JOLY, C.; ESPUCHE, E.; ALRIC, I.; GONTARD, N. Gas transport properties of starch based films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 58, n. 03, p. 335-343, 2004.

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, v. I, 2001.

FRIED, J.R.; KARASZ, F.E.; MACKNIGHT, W.J. Compatibility of poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) (PPO)/poly(styrene-co-4-chlorostyrene) blends. 1. Differential scanning calorimetry and density studies. **Macromolecules** v.11, p.150–158, 1978.

FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; WATA, T.; KUMAMOTO, Y.; ISOGAI, A. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. **Biomacromolecules**, Washington, v.10, p.162–165, 2009.

GILFILLAN, W. N.; NGUYEN, D. M. T.; SOPADE, P. A.; DOHERTY, W. O. S. Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fiber. **Industrial Crops and Products**, Fargo, v. 40, p. 45-54, 2012.

GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat–moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 49, n. 4, p. 425-437, 2002.

GUO, J. H. Effects of Plasticizers on Water Permeation and Mechanical Properties of Cellulose Acetate: Antiplasticization in Slightly Plasticized Polymer Film. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, Iowa, v. 19, n. 13, p. 1541-1555, 1993.

HABIBI, Y.; LUCIA, L.A.; ROJAS, O.J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviewer**, Washington, v.110, n. 6, p.3479–3500, 2000.

HANSEN, N.M.L.; BLOMFELDT, T.O.J.; HEDENQVIST, M.S.; PLACKETT, D.V. Properties of plasticized composite films prepared from nanofibrillated cellulose and birch wood xylan. **Cellulose**, London, v. 19, n. 6, p. 2015-2031, 2012.

IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**, Washington, v.9, n. 3, 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: & Processing**, New York, v. 89, n. 2, p. 461-466, 2007.

KARIMI, S.; TAHIR, P.MD.; DUFRESNE, A.; KARIMI, A.; ABDULKHANI, A. A comparative study on characteristics of nanocellulose reinforced thermoplastic starch biofilms prepared with different techniques. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Sweden, v. 29.n.1, p. 41-45, 2014.

KUMAR, A.; SINGH, S. P.; SINGH, A. K. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from bleached pulp using a mechanical treatment method. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 13, n. 5, p. 25-31, 2014.

KUMAR, V.; BOLLSTROM, R.; YANG, A.; CHEN, Q.; CHEN, G.; SALMINEN, P.; BOUSFIELD, D.; TOIVAKKA, M. Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. **Cellulose**, London, v. 21, n. 5, p.3443-3456, 2014.

LABUSCHAGNE, P.W.; GERMISHUIZEN, W.A.; VERRYIN, S.M.C.; MOOLMAN, F.S. Improved oxygen barrier performance of poly (vinyl alcohol) films through hydrogen bond complex with poly (methyl vinyl ether-co-maleic acid). **European Polymer Journal**, v.44, p.2146–2152, 2008.

LARSEN, N. Science Watch: Films and foams from grain. **World-Grain**, Kansas City, v. 21, n. 1, p. 50-51, 2003.

LIMA, A. M. F.; ANDREANI, L.; SOLDI, V. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. **Química Nova**, São Paulom, v. 30, n. 04, p. 832-837, 2007.

LIU, C.; JIANG, S.; ZHANG, S.; XI, T.; SUN Q.; XIONG, L. Characterization of edible corn starch nanocomposite films: The effect of self-assembled starch nanoparticles. **Starch/Stärke**, v. 68, p.239–248, 2016. DOI 10.1002/star.201500252

LOURDIN, D.; BIZOT, H.; COLONNA, P. "Antiplasticization" in starch-glycerol films? **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 63, n. 8, p. 1047-1053, 1997.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H. COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, Amsterdam, v. 38, n. 21, p. 5401-5406, 1997.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. **Macromolecular Bioscience**, Weinheim, v. 5, n. 11, p. 1101-1107, 2005.

LUZ J.M.R.; PAES, S.A.; NUNES, M.D.; SILVA, M.C.S.; KASUYA, M.C.M. Degradation of Oxo-Biodegradable Plastic by *Pleurotus ostreatus*. **Plos one**, v.8, p.8. 2013.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Antiplasticizing effect of glycerol and sorbitol on the properties of cassava starch films. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 11, n. 03, p. 194-200, 2008.

MARQUES, P. T.; LIMA, A. M. F.; BIANCO, G.; LAURINDO, J. B.; BORSALI, R. LE MEINS, J. F.; SOLDI, V. Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate. **Polymer Degradation and Stability**, Atlantic City, v. 91, n. 4, p. 726-732, 2006.

MCGONIGLE, E.A.; LIGGAT, J.J.; PETHRICK, R.A.; JENKINS, S.D.; DALY, J.H.; HAYWARD, D. Permeability of N<sub>2</sub>, Ar, He, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> through biaxially oriented polyester films—dependence on free volume. **Polymer**, v.42, p.2413–2426, 2000.

MINELLI, M.; BASCHETTI, M. G.; DOGHERI, F.; ANKERFORS, M.; LINDSTROM, T.; SIRO, I.; PLACKETT, D. Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films. **Journal of Membrane Science**, Salt Lake City, v. 358, n. 1-2, p.67-75, 2010.

MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M. Nano-reinforcement of bio-based polymers- The hope and reality. **Polymeric Materials: Science and Engineering**, New Jersey, v. 88, p. 60-61, 2003.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 72, n. 01, p. 82-87, abri. 2008.

MUSCAT, D.; DHIKARI, B.; ADHIKARI, R.; CHAUDHARY, D. S. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, Auckland City, v. 109, n. 02, p. 189-201, 2012.

MYLLÄRINEN, P.; PARTANEN, R.; SEPPÄLÄ, J. FORSSELL, P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 50, n. 04, p. 355-361, 2002.

NASCIMENTO, T. A., CALADO, V., CARVALHO, C. W. P., Development and characterization of flexible film based on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles. **Food Research International**, v.49, p.588–595, 2012.

OSHI, M; DAL CASTEL, C.; PARK, R.; WOLFF, B.; SIMON, L.C.. Starch nanocomposite for packaging applications. **IUPAC International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering**- Yokohama, Japan, 2015.

PARALIKAR, S. A; SIMONSEN, J.; LOMBARDI, J. Poly (vinyl alcohol/cellulose nanocrystal barrier membranes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 320, n. 1-2, p. 248-258, 2008.

PEDROSA, P.; POMPOSO, J.A.; CALAHORRA, E.; CORTAZAR, M. On the glass transition behavior, interaction energies, and hydrogen-bonding strengths of binary poly(p-vinylphenol)/polyether blends. **Macromolecules**, v.27, p.102–109, 1994.

PETRIKOSKI, A. P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 130 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L.O. **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2. ed. São Paulo: IPT, p. 964, 1988.

PLACKETT, D.; ANTURI, H.; HEDENQVIST, M.; ANKERFORS, M.; GALLSTEDT, M.; LINDSTROM, T.; SIRO, I. Physical properties and morphology of films prepared from microfibrillated cellulose and microfibrillated cellulose in combination with amylopectin. **Journal Applied Polymer Science**, New York, v.117, p.3601–3609, 2010.

PODSIADLO, P.; CHOI, S. Y.; SHIM, B.; LEE, J.; CUDDIHY, M.; KOTOV, N. A. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, n. 6, p. 2914-2918, 2005.

PSOMIADOU, E.; ARVANITTOYANNIS, I.; YAMAMOTO, N. Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols. Part 2, **Carbohydrate Polymers**, p.31 v.193–204, 1996.

RODIONOVA G, SAITO T, LENES M, ERIKSEN O, GREGERSEN O, FUKUZUMI H, ISOGAI A (2012) Mechanical and oxygen barrier properties of films prepared from fibrillated dispersion of TEMPO-oxidized Norway spruce and Eucalyptus pulps. **Cellulose**, v.19, n.3, p.705–711, 2012.

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**, Barking, v. 71, v. 2, p. 235-244, 2008.

SAVADEKAR, N. R.; MHASKE, S. T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 89, n. 1, p. 146-151, 2012.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, Clarksville, v.29, n.10, p.786-794, 1959.

SERRANO, P.O.; FRANCO, C.M.L. Modificações hidrotérmicas ("Annealing") e hidrólise enzimática do amido de mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.8, p.220-232, 2005.

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. 01, p. 79-88, 2007.

SHUJUN, W.; JIUGAO, Y.; JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, Atlantic City, v. 87, p. 395-401, 2005.

SILVA, J. B. A.; SANTOS, A. V.; VARGAS, F. P.; DRUZIAN, J. I. Preparação e caracterização de filmes de fécula de mandioca e *nanowhiskers* de celulose. **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2011.

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

SINGH, R; ARORA, S; LAL, K. Thermal and spectral studies on cellulose modified with various cresyldichlorothiophosphates. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 289, n. 1, p.9-21, 1996.

SIRO, I.; PLACKETT, D.; HEDENQVIST, M.; ANKERFORS, M.; LINDSTROM, T. Highly transparent films from carboxymethylated cellulose: the effect of multiple homogenization steps on key properties. **Journal Applied Polymer Science**, New York, v.119, p.2652–2660, 2011.

SOEST, J. J. G. V.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, Cambridge, v. 15, n. 06, p. 208-213, 1997.

SOUZA, C. O. D.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpa de manga e acerola. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 02, p. 262-267, 2012a.

SOUZA, C. O. D.; SILVA, L. T.; SILVA, J. R.; LOPEZ, J. A.; VEIGA-SANTOS, P.; DRUZIAN, J. I. Mango and Acerola Pulps as Antioxidant Additives in Cassava Starch Bio-based Film. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Bathesda, v. 59, n. 6, p. 2248-2254, 2011.

SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O.J.; PAWLAK, J.J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulosefilms from wood pulps: mechanical processing and physical properties. **Bioresource Technology**, London, v.101, p. 5961-5968, 2010.

SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; ROJAS, O.J.; PAWLAK, J.J.; HUBBE, M.A. Water vapor barrier properties of coated and filledmicrofibrillated cellulose composite films. **Bioresources**, Raleigh, v.6, n.4, p.4370–4388, 2011.

STELTE, W.; SANADI, A. R. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 48, n. 24, p. 11211-11219, 2009.

SUDHARSAN, K.; MOHAN, C. C.; BABU, P. A. S.; ARCHANA, G.; SABINA, K.; SIVARAJAN, M.; SUKUMAR, M. Production and characterization of cellulose

reinforced starch (CRT) films. **International Journal of Biological Macromolecules**, New York, v.83 p.385-395, 2016.

SVAGAN, A. J.; HEDENOVIST, M. S.; BERGLUND, L. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 3-4, p. 500-506, 2009.

SYVERUD, K.; CHINGA-CARRASCO, G.; TOLEDO, J.; TOLEDO, P. A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulpfibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 84, n. 13, p.1033–1038, 2011.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 411 om97**: Thickness of paper, paperboard, and combined board. Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 402 om-03**: Standard Conditioning and Atmospheres for Paper, Board, Pulp Handsheets, and Related Products. Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 403 om02**. Bursting strength of paper. Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 404 om92**. Tensile Breaking Strength And Elongation Of Paper And Paperboard (using Pendulum-type Tester). Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 412 om02**: Moisture In Pulp, Paper and Paperboard. Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 410 om02**: Grammage of paper and paperboard. Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 460 om02**: Air resistance of paper (Gurley method). Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 220 om01**: Physical testing of pulp handsheets. Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 414-om98**: Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method). Atlanta, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 441 om98**. Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (COBB test). Atlanta, 2004.

TOMASIK, P.; BACZKOWICZ, M.; WIEJAK, S. Thermolysis of Carbohydrates in Oxygen-free Atmosphere. Part III. Thermal Gravimetric and Differential Thermal Analysis of Starch. **Starch - Stärke**, New York, v. 38, n. 12, p. 410-413, 1986.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. P. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch–gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. **Food Chemical**, Reading, v.103, n. 2, p. 255-262, 2007.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da madeira de *Pinus sp.*** 124 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2013.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita.** 216 f. Tese (Doutorado em Horticultura) - Universidade Estadual Paulista - Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2003.

WANG, Y.; CAO, X.; ZHANG, L. Effects of Cellulose Whiskers on Properties of Soy Protein Thermoplastics. **Macromolecular Bioscience**, Weinheim, v. 6, n. 7, p. 524-531, 2006.

WENBIN, G.; JIAN, T.; CHAO, Y.; CUNJIANG, S. M.; WEITAO, G.; LI, Q.; WANG, Y.; KONG, M.; WANG, S. Introduction of Environmentally Degradable Parameters to Evaluate the Biodegradability of Biodegradable Polymers. **Plos One**, San Francisco; Cambridge, v.7, n. 5, p. 1-7, 2012.

WILHELM, H. M.; SIERAKOWSKI, M. R.; SOUZA, G. P.; WYPYCH, F. Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 52, n. 02, p. 101-110, 2003.

WU, O.; HENRIKSSON, M.; LIU, X.; BERGLUND, L. A. A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 12, p. 3687-3692, 2007.

**CAPÍTULO 5:**  
**CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Tendo em vista a utilização da CMF em filmes ou como aditivos em outras matrizes é importante notar que a qualidade final do produto vai depender do tipo de fibra utilizada e do processamento da amostra, bem como método de secagem e as condições de armazenagem, estes parâmetros afetarão as propriedades do material final.

A presença dos componentes lignina e hemiceluloses na superfície da celulose interferiu na carga superficial das CMF's, assim como o grau de fibrilamento das fibras. Um estudo mais aprofundado de como os parâmetros de processamento afetam a carga superficial pode levar a uma melhor aplicação das CMF's, como aditivos, onde um maior potencial zeta é requerido, ou como *coating*, onde uma maior capacidade de interação é exigida.

A presença da lignina nos filmes aumentou a absorção de água, o que sugere que a difusão da água é independentemente da sua composição química.

A produção de CMF's a partir de polpa sem branqueamento é viável quando algumas aplicações onde a transparência não seja um fator relevante para o produto. Cabe ressaltar que a presença da lignina pode dificultar o processo de fibrilamento, o que implica num maior gasto energético para produção de nanoestruturas, porém é ecologicamente e economicamente menos impactante por não utilizar produtos químicos para o branqueamento.

Após a adição de CMF na produção de folha celulósica como cobertura superficial, como também na produção de biofilmes com amido, as propriedades físicas (absorção de água e ao ar) e mecânicas (tração, rasgo e arrebentamento) foram melhoradas.

Há um aumento na absorção de água na superfície contrária a que sofre a deposição superficial devido a maior capacidade de retenção de água das CMF's pela maior área superficial das microfibrilas. Sendo essa uma possível aplicação onde se deseja obter papéis com maior capacidade de retenção de líquidos.

Apesar de não ser totalmente impermeável não foi observado o rompimento da barreira (passagem da gotícula) para o glicerol e para a água após a análise em ambos sentidos (com deposição e sem deposição), assim como para os biofilmes.

A principal limitação do uso do amido e da CMF é sua alta afinidade por umidade, o que limita a aplicação em determinados setores. Apesar da aplicação do filme de CMF reduzir significativamente a absorção de água ainda não foi desenvolvido um material totalmente impermeável para determinadas aplicações, como caixas refrigeradas de alimentos. Uma aplicação potencial é uso em embalagens empregadas em alimentos produzidos em padaria e em *fast foods*, onde o tempo de contato com a umidade e óleos é mais curto.

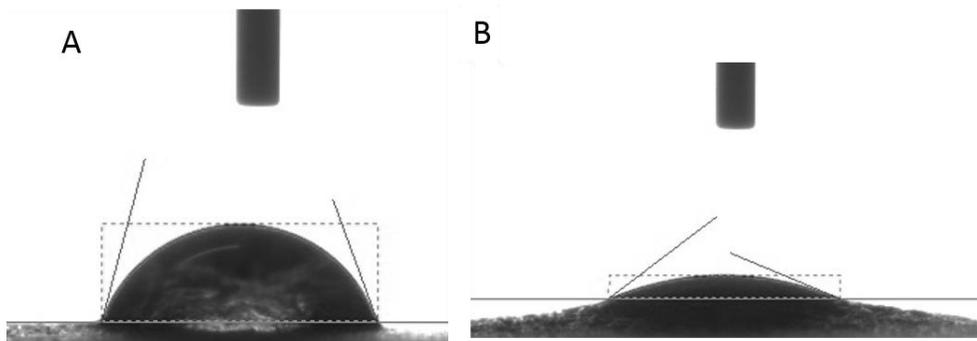
Finalmente as propriedades de barreira, mecânicas e térmicas obtidas com uso de CMF's devem promover mais pesquisas na utilização destes materiais para aplicações de embalagem.

Sugestões de trabalhos futuros:

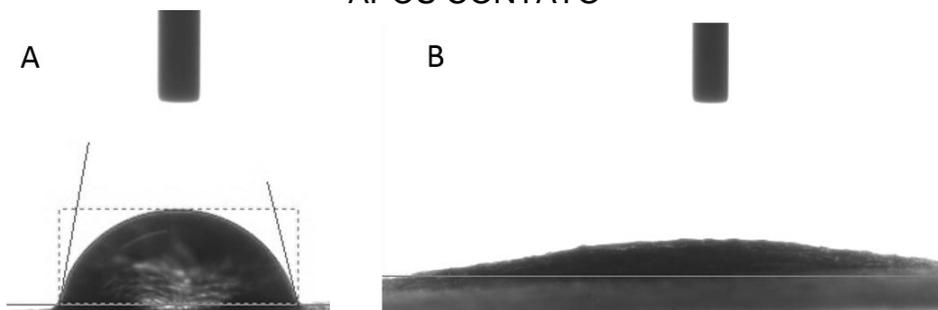
- Avaliar a biodegradabilidade dos filmes;
- Avaliar por outros métodos a permeância vapor de água e ao oxigênio;
- Avaliar a deposição superficial dos filmes com amido;
- Avaliar a capacidade de impressão;
- Testar aplicação do material desenvolvido com aplicação em alimentos produzidos em padaria e *fast foods*.

## APÊNDICE A - IMAGENS OBTIDAS PELA ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO

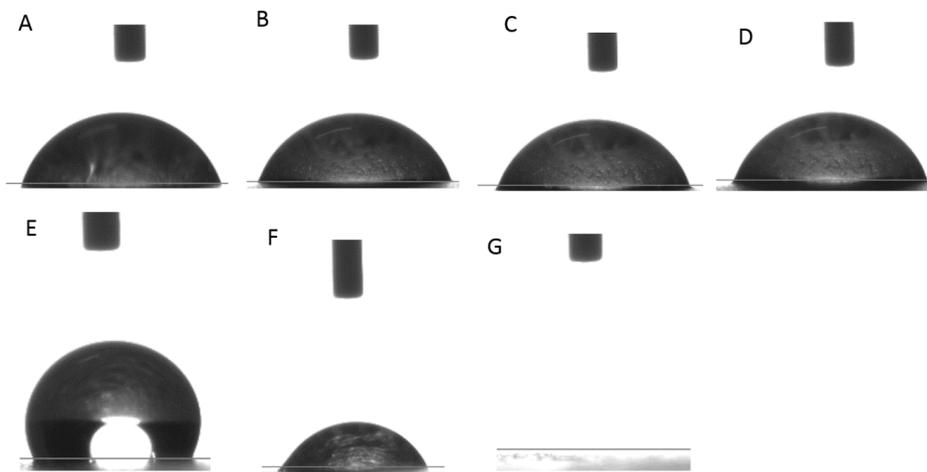
ÂNGULO DE CONTATO COM ÁGUA. TSN A) MOMENTO DO CONTATO - 0" B) 5" APÓS CONTATO



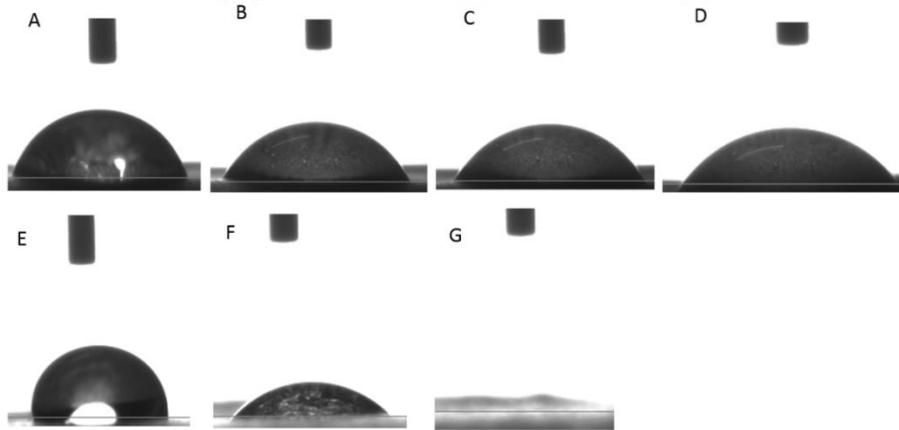
ÂNGULO DE CONTATO COM ÁGUA. TCN A) MOMENTO DE CONTATO - 0" B) 5" APÓS CONTATO



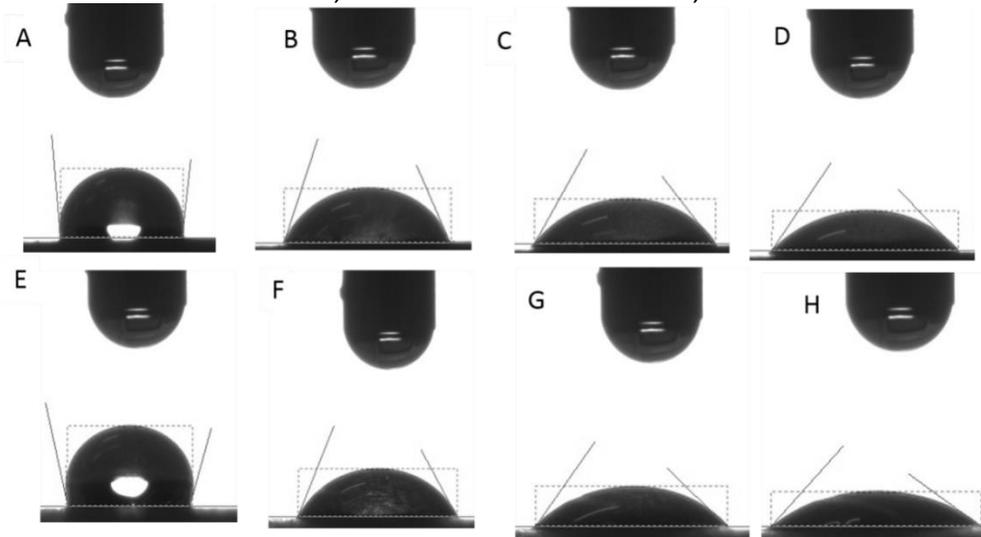
ÂNGULO DE CONTATO COM ÁGUA. TSN2NB LADO COM FILME (CN) A) MOMENTO DE CONTATO B) 5" APÓS CONTATO; C) 15" APÓS CONTATO D) 30" APÓS CONTATO. TSN2NB LADO SEM FILME (SN) E) MOMENTO DE CONTATO F) 5" APÓS CONTATO G) 15" APÓS CONTATO H) 30" APÓS CONTATO



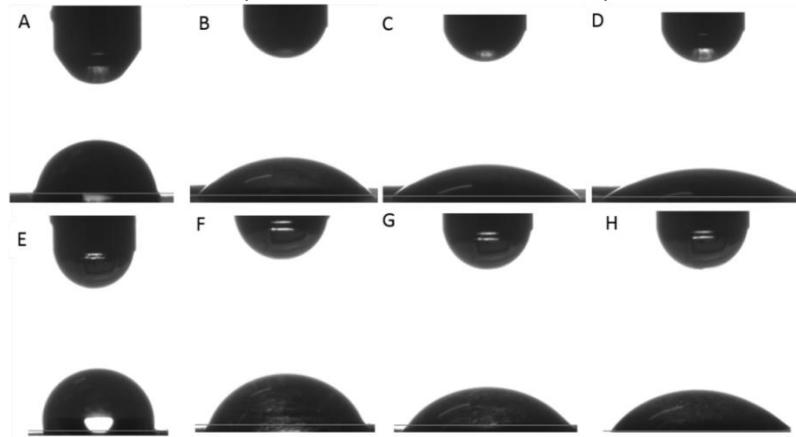
ÂNGULO DE CONTATO COM ÁGUA. TCN2NB LADO COM FILME (CN) A) MOMENTO DE CONTATO B) 5" APÓS CONTATO; C) 15" APÓS CONTATO D) 30" APÓS CONTATO . TCN2NB LADO SEM FILME (SN) E) MOMENTO DE CONTATO F) 5" APÓS CONTATO G) 15" APÓS CONTATO H) 30" APÓS CONTATO



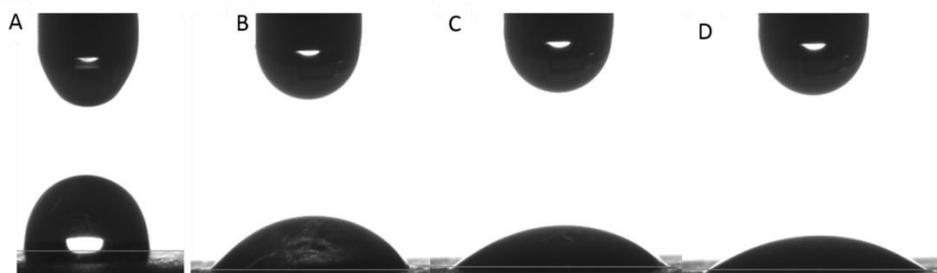
ÂNGULO DE CONTATO COM GLICEROL. TCN2NB LADO COM FILME (CN) A) MOMENTO DE CONTATO B) 5" APÓS CONTATO; C) 15" APÓS CONTATO D) 30" APÓS CONTATO . TCN2NB LADO SEM FILME (SN) E) MOMENTO DE CONTATO F) 5" APÓS CONTATO G) 15" APÓS CONTATO H) 30" APÓS CONTATO



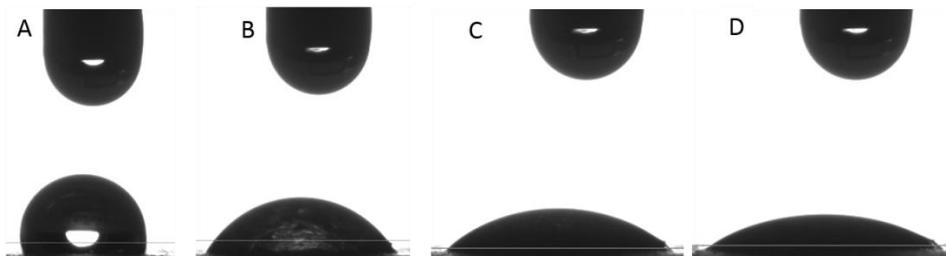
ÂNGULO DE CONTATO COM GLICEROL. TSN2NB LADO COM FILME (CN) A) MOMENTO DE CONTATO B) 5" APÓS CONTATO; C) 15" APÓS CONTATO D) 30" APÓS CONTATO . TSN2NB LADO SEM FILME (SN) E) MOMENTO DE CONTATO F) 5" APÓS CONTATO G) 15" APÓS CONTATO H) 30" APÓS CONTATO



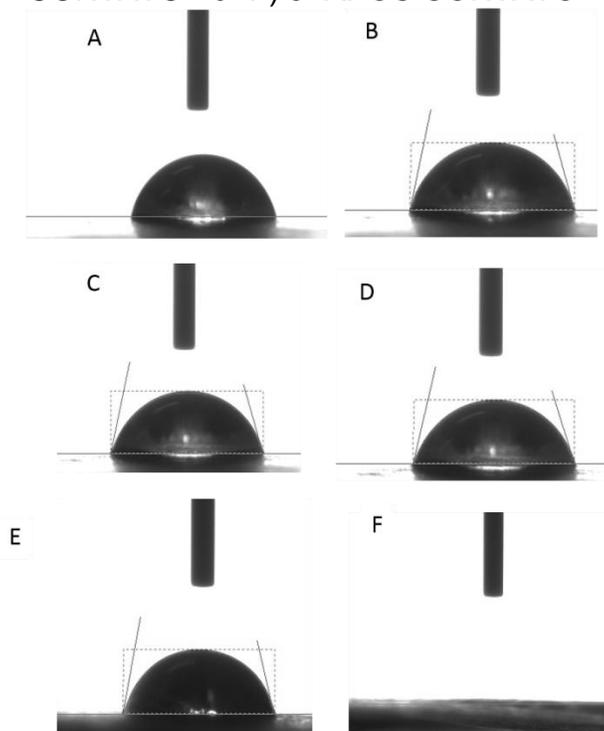
ÂNGULO DE CONTATO COM GLICEROL. TSN A) MOMENTO DO CONTATO - 0" B) 5" APÓS CONTATO; C) 15" APÓS CONTATO D) 30" APÓS CONTATO



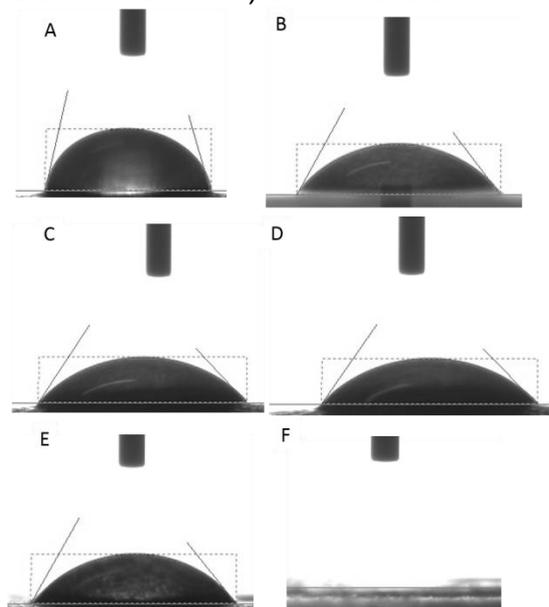
ÂNGULO DE CONTATO COM GLICEROL. TCN A) MOMENTO DE CONTATO- 0" B) 5" APÓS CONTATO; C) 15" APÓS CONTATO D) 30" APÓS CONTATO



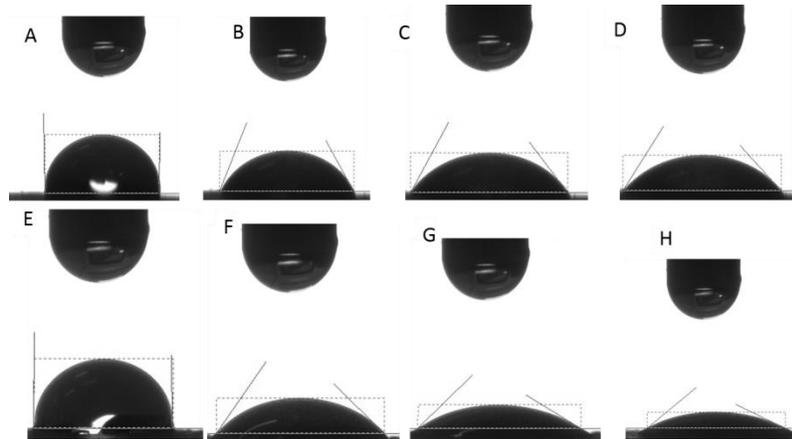
ÂNGULO DE CONTATO COM ÁGUA. TSN1 LADO COM FILME (CN) A) MOMENTO DE CONTATO 0" B) 5" APÓS CONTATO; C) 15" APÓS CONTATO D) 30" APÓS CONTATO. TSN1 LADO SEM FILME (SN) E) MOMENTO DO CONTATO - 0" F) 5" APÓS CONTATO



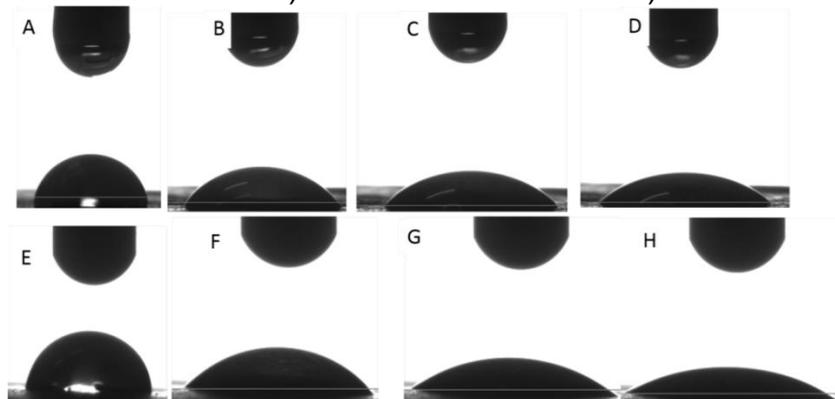
ÂNGULO DE CONTATO COM ÁGUA. TSND2 LADO COM FILME (CN) A) MOMENTO DO CONTATO - 0" B) 5" APÓS CONTATO; C) 15" APÓS CONTATO D) 30" APÓS CONTATO. TSND2 LADO SEM FILME (SN) E) MOMENTO DO CONTATO - 0" F) 5" APÓS CONTATO



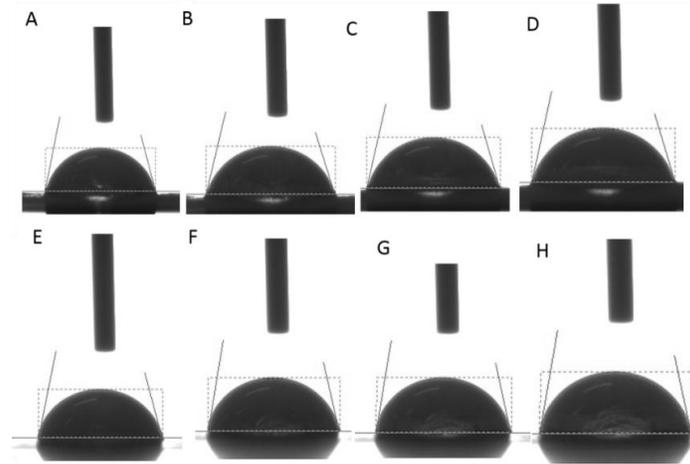
ÂNGULO DE CONTATO COM GLICEROL. TSN1 LADO COM FILME A) MOMENTO DO CONTATO - 0" B) 5" APÓS CONTATO; C) 15" APÓS CONTATO D) 30" APÓS CONTATO. TSN1 LADO SEM FILME E) MOMENTO DO CONTATO - 0" F) 5" APÓS CONTATO G) 15" APÓS CONTATO H) 30" APÓS CONTATO



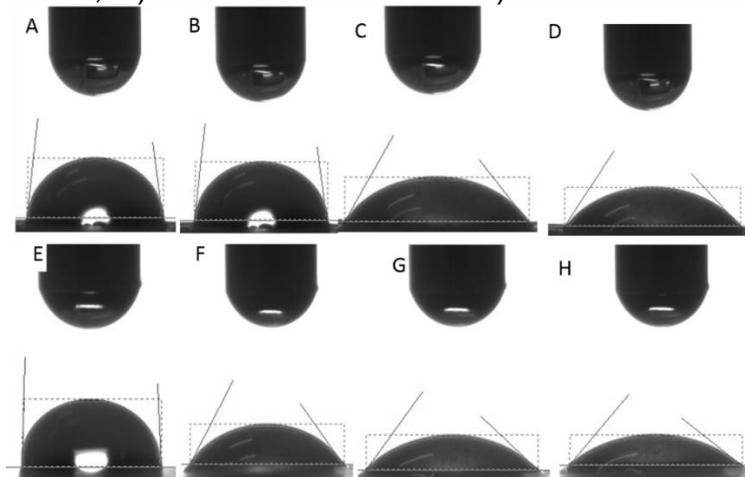
ÂNGULO DE CONTATO COM GLICEROL. TSN2 LADO COM FILME A) MOMENTO DO CONTATO - 0" B) 5" APÓS CONTATO; C) 15" APÓS CONTATO D) 30" APÓS CONTATO. TSN2 LADO SEM FILME E) MOMENTO DO CONTATO - 0" F) 5" APÓS CONTATO G) 15" APÓS CONTATO H) 30" APÓS CONTATO



ÂNGULO DE CONTATO COM ÁGUA AMOSTRA N300AM A) MOMENTO DE CONTATO B) 5" APÓS CONTATO; C) 15" APÓS CONTATO D) 30" APÓS CONTATO; AMOSTRA N300AH E) MOMENTO DE CONTATO F) 5" APÓS CONTATO; G) 15" APÓS CONTATO H) 30" APÓS CONTATO



ÂNGULO DE CONTATO COM GLICEROL AMOSTRA N300M A) MOMENTO DE CONTATO- 0" B) 5" APÓS CONTATO; C) 15" APÓS CONTATO D) 30" APÓS CONTATO; AMOSTRA N300H E) MOMENTO DE CONTATO F) 5" APÓS CONTATO; G) 15" APÓS CONTATO H) 30" APÓS CONTATO



## APÊNDICE B - CÁLCULO CMF PARA PRODUÇÃO DOS BIOFILMES

50% CMF e 50% de amido + glicerol						
	Massa (%)	Massaseca (g)	Peso úmido (g)	Quantidade de água (g)	Sistema a 4% de consistência	Quantidade a adicionar de água
Amido + glicerol	50	7,50				
Amido	78,95*	<b>5,92*</b>				
Glicerol	21,05*	<b>1,58*</b>				
CMF	50	7,50	<b>207,76</b>	200,26	375,00	<b>174,74</b>
Massa total	100	15				

Legenda: \* valores calculados em função de 50% do peso em massa da mistura (7,5 g em massa seca).

## REFERÊNCIAS GERAIS

- ABE, K.; NAKATSUBO, F.; YAN, H. High-strength nanocomposite based on fibrillated chemi-thermomechanical pulp. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 14, p. 2434–2437, 2009.
- ABRIL, A.; MOGOLLÓN, G. – Química del papel. In: ZANUTTINI, M (org.). *Reciclado celulósico*. 1ª ed. Santa Fé: Argentina, Riadycip, 2012, p.303-19. (Surfactant Science, 76).
- ALEM DAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 68, n. 2, p. 557-565, 2008.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, 1-2, p.1-63, 2000.
- AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch-gelatin edible films: water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food hydrocolloids**, Wrexham, v. 26, n. 1, p. 108-117, 2012.
- ALVES, V. D.; MALI, S.; BELEIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, Aucklandi City, v. 78, n. 3, p. 941-946, 2007.
- AMANTE, E.R; **Caracterização de amidos de variedades de mandioca (Manihot esculenta, Crants) e de batata doce (Ipomoea batatas)**. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1986.
- ANDRESEN, M.; JOHANSSON, L.S.; TANEM, B.S.; STENIUS, P. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. **Cellulose**, London, v. 13, n. 6, p. 665 - 677, 2006.
- ANDRESEN, M.; STENIUS, P. Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose. **Journal of Dispersion Science Technology**, Abingdon, v.28, n.6, p.837-844, 2007.
- ANDRESEN, M.; STENSTAD, P.; MORETRO, T.; LANGSRUD, S.; SYVERUD, K.; JOHANSSON, L.S.; STENIUS, P. Nonleaching antimicrobial films prepared from surface-modified microfibrillated cellulose. **Biomacromolecules**, Washington, v.8, n.7, p. 2149-2155, 2007.
- ANGLES, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. **Macromolecules**, Easton, v. 33 n. 22, p. 8344-8353, 2000.
- ARRIETA, M. P.; FORTUNATI, E.; DOMINICI, F.; RAYÓN, E.; LÓPEZ, J.; KENNY, J. M. Multifunctional PLA–PHB/cellulose nanocrystal films: processing, structural and thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.107, p.16-24, 2014.
- ARVANITTOYANNIS, I. S.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S. I. Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.36, n. 2-3, p. 105-119, 1998.
- ARVANITTOYANNIS, I. S.; NARASIMHAN, B. **Handbook of biodegradable polymeric materials and their applications**. Ames: American Scientific Publishers, 2005.
- ARVANITTOYANNIS, I. S.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S.; YAMAMOTO, N. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, part 3. **Food Chemical**, Reading, v. 60, n. 4, p. 593-604, 1997.
- ARVANITTOYANNIS, I.; BILIADERIS, C.G. Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch, **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 38, p. 47–58, 1999.
- Associação Brasileira de Embalagens (ABRE). **Dados de mercado**. Disponível em: <https://www.abre.org.br/centro\_dados.php>. Acesso em: 11 de abr. 2016a.
- Associação Brasileira de Embalagens (ABRE). **Indústria de embalagem vê retração de 2,8% na produção em 2016**. Disponível em: <http://www.abre.org.br/imprensa/industria-de-embalagem-ve-retracao-de-28-na-producao-em-2016-4/>. Acesso em:25 de abr. 2016b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM ISO 2471: Papel e cartão - Determinação da opacidade (fundo de papel) - Método da reflectância difusa**. Rio de Janeiro, 2001.
- ATALLA, R. H.; VANDERHART, D. L. **Studies on the structure of cellulose using Raman spectroscopy and solid state <sup>13</sup>C NMR**. Nova York: John Wiley and Sons, 1989.
- AULIN, C.; AHOLA, S.; JOSEFSSON, P.; NISHINO, T.; HIROSE, Y.; OSTERBERG, M.; WAGBERG, L. Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures-their surface properties and interaction with water. **Langmuir**, Washington, v. 25, n. 13, p. 7675-7685, 2009.
- AULIN, C.; GALLSTEDT, M.; LINDSTROM, T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. **Cellulose**, London, v. 17, n. 3, p.559-574, 2010.
- AYDT, T. P.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. R. Mechanical and Barrier Properties of Edible Corn and Wheat Protein Films. **Transactions of the ASAE**, Quebec City, v. 34, n. 01, p. 207-2011, 1991.
- AZEREDO, H. M. C. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. Brasília: Embrapa, 2012.
- BARDET, R.; REVERDY, C.; BELGACEM, N.; LEIRSET, I.; SYVERUD, K.; BARDET, M.; BRAS, J. Substitution of nanoclay in high gas barrier films of cellulose nanofibrils with cellulose nanocrystals and thermal treatment. **Cellulose**, London, v. 22, n. 2, p.1227-1241, 2015.
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. **A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel**. Série Divulgação PRODEPEF, Brasília, n. 13, p. 1-145, 1976.
- BASCH, A.; LEWIN, M. The influence of fine structure on the pyrolysis of cellulose I: Vacuum pyrolysis. **Journal of Polymer Science and Polymer Chemistry**, New York, v.11, n. 12, p. 3071-3093, 1973.
- BASTIOLI, C. **Handbook of biodegradable polymers**. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.
- BATISTA, J. A.; TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Efeito da adição de ácidos graxos em filmes a base de pectina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 781-788, dez. 2005.
- BEALL, F. C.; EICKNER, H. W.U.S.D.A. **Forest Service Research Paper**, p.130, 1970.
- BERTUZZI, M.A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J.C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, Auckland City, v. 82, n. 01, p. 17-25, set. 2007.
- BESBES, I.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from tempo oxidized eucalyptus fibers: Effect of the carboxyl content. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 84, n. 3, p.975-983, 2011.
- BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 24, n. 12, p. 1259-1268, 2005.
- BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, Ottawa, v. 69, n. 1, p. 60-79, 1991.
- BITTENCOURT, E. **Parâmetros de otimização no processo de fabricação de celulose e papel**. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. São Paulo: Atual, v. 2, 1992.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2ª Edição, ed. São Paulo: Varela, 1995.
- BONA, J. C. **Preparação e caracterização de biofilmes biodegradáveis a partir de blends de amido com polietileno**. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- BOUWMEESTER, H.; DEKKERS, S.; NOORDAM, M. Y.; HAGENS, W. I.; BULDER, A. S.; HEER, C.; VOORDE, S. E.; WIJNHOFEN, S. W.; MARVIN, H. J.; SIPS, A. J. Review of health safety aspects of nanotechnologies in food production. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Oxford, v. 53, n. 1, p. 52-62, 2009.
- BRODIN, F. W.; GREGERSEN, W.; SYVERUD, K. Cellulose nanofibrils: challenges and possibilities as a paper additive or coating material-a review. **Nord Pulp Paper Research Journal**, v.29, n.1, p.156-166, 2014.
- BROIDO, A.; JAVIER-SON, A.C.; BARRALL, E.D. Molecular weight decrease in the early pyrolysis of crystalline and amorphous cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.17, n. 12, p.3627-3635, 1973.
- BRUCE, D. M.; HOBSON, R. N.; FARRENT, J.W.; HEPWORTH D. G. High-performance composites from low-cost plant primary cell walls. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Bristol, v. 26, n. 11, p.1486-1493, 2005.
- CARR, G. L. **Desenvolvimento de Embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/td-08012008-150706/pt-br.php>.
- CARRASCO, F.; MUTJÉ, P.; PÉLACH, M. A. Refining of bleached cellulosic pulps: Characterization by application of the colloidal titration technique. **Wood Sciences and Technology**, Hamburg, v. 30, n. 4, p. 227-236, 1996.
- CARRASCO, G.C. Cellulose fibers, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fiber technology point of view. **Nanoscale Research Letter**, London, v. 6, n. 1, 417, 2011.
- CHA, D. S.; CHINNAN, M. S. Biopolymer-based antimicrobial packaging: review. **Critical review food science nutrition**, United Kingdom, v. 44, n. 4, p. 223-37, 2004.
- CHANZY, H.; PAILLET, M.; HAGEGE, M. Spinning of cellulose from N-methyl morpholine N-oxide in the presence of additives. **Polymer**, v.31, p.400-405, 1990.
- CHAROENKUL, N.; UTTAPAP, D.; PHATIPANAWAT, W. TAKEDA, Y. Physicochemical characteristics of starches and flours from cassava varieties having different cooked root textures. **LWT - Food Science and Technology**, Bucks, v. 44, n. 08, p. 1774-1781, 2011.
- CHATTERJEE, P.K.; CONRAD, C.M. Kinetics of the pyrolysis of cotton cellulose. **Textile Research Journal**, v.36, n. 6, p.487-494, 1966.
- CHAU, C-F.; WU, S-H.; YEN, G-C. The development of regulations for food nanotechnology. **Trends in food science & technology**, Amsterdam, v. 18, n. 5, p. 269-280, 2007.
- CHAUDRY, Q.; CASTLE, L. Food applications of nanotechnologies: An overview of opportunities and challenges for developing countries. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v. 22, n. 11, p. 595-603, 2011.
- CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V.I. Amorphous cellulose – structure and characterization. **Cellulose Chemical Technology**, Bucareste, v.45, n.1-2, p.13-21, 2011.
- CIT, J. E. **Qualidades da folha de polpa kraft em diferentes proporções de Pinus taeda L. e Eucalyptus dunnii**. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- CORRADINI, E.; LOTTI, C.; DE MEDEIROS, E. S. CARVALHO, A.J.F.; CURVELO, A.A.S.; MATTOSO, L.H.C. Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 268-273, out. 2005.

- COSTA, S.S.; DRUZIAN J.I.; MACHADO, B.A.S.; de SOUZA, C.O.; GUIMARÃES, A.G. Bi-Functional Biobased Packing of the Cassava Starch, Glycerol, Licuri Nanocellulose and Red Propolis. **Plos one**, San Francisco, v. 9, n.11, 2014.
- COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fiber cement composites. **Cement and concrete composites**. Gifu, v. 27, n. 5, p. 518-526, 2005.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.-L.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. **Journal of Food Science**, Raleigh, v. 61, n. 3, p. 580-584, 1996.
- D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2. ed. v.1. São Paulo: IPT-SENAI, 1981.
- DAINELLI, D.; GONTARD, N.; SYROPOULOS, D.; ZONDERVAN-VAN DEN BEUKEN E.; TOBBACK, P. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v.19, n. 1, p.103-112, 2008.
- DAMÁSIO, R. A.P. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.
- DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, Fargo v.23, n. 2, p. 147-161, 2006.
- DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR, J. A. Physico-chemical properties of cassava starch. **Starch - Stärke**, New York, v. 50, n. 2, p. 58-64, 1998.
- DEISENROTH, E.; JHO, C.; HANIFF M.; JENNINGS, J. The designing of a new grease repellent fluorochemical for the paper industry. **Surf Coatings International**, London, v. 8, n. 9, p. 440-447, 1998.
- DOLE, P.; JOLY, C.; ESPUCHE, E.; ALRIC, I.; GONTARD, N. Gas transport properties of starch based films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 58, n. 03, p. 335-343, 2004.
- DREXLER, K. E. Nanotechnology: From Feynman to Funding. **Bulletin of Science, Technology & Society**, Los Angeles, v.24, n. 1, p.21-27, 2004.
- DUDLEY, R. L.; FYFE, C. A.; STEPHENSON, P. J.; DESLANDES, Y.; HAMER, G. K.; MARCHESSAULT, R. H. High-resolution 13C CP-MAS-NMR spectra of solid cellulose oligomers and the structure of cellulose II. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.105, n. 8, p. 2469-2472, 1983.
- DUFRESNE A., CAVAILLE J., VIGNON M. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 64, n.6, p. 1185-1194, 1997.
- DUFRESNE, A. **Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials**. Berlin: Walter De Gruyter Incorporated, 2012. 460p.
- DUFRESNE, A. Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. **Canadian Journal of Chemistry**, Ottawa, v. 86, n. 6, p. 484-494, 2008.
- DUFRESNE, A., CAVAILLE, J., VIGNON, M. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 64, n.6, p. 1185-1194, 1997.
- DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 76, n. 14, p. 2080-2092, 2000.
- DUFRESNE, A.; VIGNON, M. R. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. **Macromolecules**, Easton, v. 31, n.8, p. 2693-2696, 1998.
- DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. **Ultrasound for characterizing colloids** – Particle sizing, zeta potential. Rheology, Elsevier, 2002.
- EARL, W. L.; VANDERHART, D. L. Observations by high-resolution C-13 NMR of cellulose-I related to morphology and crystal-structure. **Macromolecules**, Washington, v.14, n. 3, p. 570-574, 1981.
- 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.; YANG, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. M.; 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 Material Science**, Hong Kong, v. 45, n.1, p. 1-33, 2010.
- ESPITIA, P.; SOARES, N. F.; COIMBRA, J. S. R.; ANDRADE, N. J.; CRUZ, R. S.; MEDEIROS, E. A. A. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. **Food and Bioprocess Technology**, Dublin, v.5, n.5, p.1447-1464, 2012.
- FAKHOURI, F. M.; FONTES, F.M.B.; GONÇALVES, P.V.M.; MILANEZ, C.R.; STEEL, C.J.; COLLARES-QUEIROZ, F.P. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 369-375, 2007.
- FANIE, M. Amidos: fontes, estruturas e propriedades funcionais. **Aditivos e Ingredientes**, São Paulo, n. 63, p. 26-37, 2009.
- FENGEL, D.; STOLL, M. Crystals of cellulose grown from TFA solution. **Wood Science Technology**, v.23, p.85-94, 1989.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry: ultrastructure and reactions**. Berlin: Walter De Gruyter, 1989.
- FERREIRA, P. **Propriedades do papel**. Ciência e Tecnologia da pasta do papel. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra. 2008.
- FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELLO, L.E.G.; GARCIA, W.; BRITO, J.O. Celulose kraft de madeiras juvenil e adulta de *Pinus elliottii*. **IPEF**, Piracicaba, n.12, p.127-142, 1976.
- FRANCO, C. M. L.; DAUUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, v. 1, 2001.
- FRIED, J.R.; KARASZ, F.E.; MACKNIGHT, W.J. Compatibility of poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) (PPO)/poly(styrene-co-4-chlorostyrene) blends. 1. Differential scanning calorimetry and density studies. **Macromolecules**, v.11, p.150-158, 1978.
- FROMMER, J. Scanning tunnelling microscopy and atomic force microscopy in organic chemistry. **Angewandte chemie international**, Berlin, v.31, n. 10, p.1298-1328, 1992.
- FRONE, A.N.; PANAITESCU, D.M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. **UPB Scientific Bulletin**, Bucharest, v. 73, n. 2, p. 133-152, 2011.
- FUJISAWA, S.; OKITA, Y.; FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 84, n. 1, p. 579-583, 2011.
- FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; IWATA, T.; KUMAMOTO, Y.; ISOGAI, A. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. **Biomacromolecules**, Washington, v. 10, n. 1, p. 162-165, 2009.
- GALLANT, D. J.; BOUCHETT, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 32, n. 3-4, p. 177-191, 1997.
- GAO, W.; HAIZHOU, D.; HANXUE, H.; HUI, Z. Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch-clay nanocomposites by film blowing. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 88, n. 1, p. 321-328, 2012.
- GARCIA, V.; COLONNA, P.; BOUCHET, B.; GALLANT, D.J. Structural changes of cassava starch granule after heating at intermediate water contents. **Starch/stärke**, Weinheim, v. 49, n. 5, p. 171-179, 1997.
- GASPARIM, M. Embalagens: um Mercado antigo, mas muito dinâmico para empreender. **Jornale**, 2010. Disponível em: <http://jornale.com.br/mirim/?p=11952>. Acesso em: 15 abr. 2016.
- GEVAUDAN, A. G.; CHUZEL, S. D.; ANDIEU, J. Physical properties of cassava mash. **International Journal of Food Science and Technology**, Washington, v. 24, n. 6, p. 637-645, 1989.
- GILLFILLAN, W. N.; NGUYEN, D. M. T.; SOPADE, P. A.; DOHERTY, W. O. S. Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fiber. **Industrial Crops and Products**, Fargo, v. 40, p. 45-54, 2012.
- GOMEZ, C. H. R. J. **Sacarificação da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar e sua fermentação por *Pachyolen tannophilus***. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1985.
- GOMIDE, J.L.; COLODETE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil. **Revista Árvores**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.
- GONÇALEZ, J.C.; DOS SANTOS, G. L.; DA SILVA JUNIOR, F.G.; MARTINS, I.S.; COSTA, J.DE A. Relações entre dimensões de fibras e de densidade da madeira ao longo do tronco de *Eucalyptus urograndis*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 101, p. 81-89, 2014.
- GONÇALVES, A.A.; PASSOS, M.G.; BIEDRZYCKI, A. Percepção do consumidor com relação à embalagem de alimentos: tendências. **Estudos Tecnológicos**, São Leopoldo, v. 4, n.3, p. 271-283, 2008.
- GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÉLACH, M. A.; ALCALÁ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉ, P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. **BioResources**, Raleigh, v. 7, n. 4, p. 5167-5180, 2012.
- GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 49, n. 4, p. 425-437, 2002.
- GUO, J. H. Effects of Plasticizers on Water Permeation and Mechanical Properties of Cellulose Acetate: Antiplasticization in Slightly Plasticized Polymer Film. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, Iowa, v. 19, n. 13, p. 1541-1555, 1993.
- HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Review**, Washington, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2000.
- HAMAD, W.Y. Some microrheological aspects of woodpulp fibres subjected to fatigue loading. **Cellulose**, v. 4, p. 51-56, 1997.
- HANAOR, D.; MICHELAZZI, M.; LEONELLI, C.; SORRELL, C. C. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO2. **Journal of the European Ceramic Society**, v.32, n.1, p.235-244, 2012.
- HANLEY, S. J.; GIASSON, J.; REVOL, J.F.; GRAY, D. G. Atomic force microscopy of cellulose microfibrils - comparison with transmission electron-microscopy. **Polymer**, Amsterdam, v.33, n. 22, p.4639-4642, 1992.
- HANSEN, N.M.L.; BLOMFELDT, T.O.J.; HEDENQVIST, M.S.; PLACKETT, D.V. Properties of plasticized composite films prepared from nanofibrillated cellulose and birch wood xylan. **Cellulose**, London, v. 19, n. 6, p. 2015-2031, 2012.
- HARTMAN, J.; ALBERTSSON, A.-C.; LINDBLAD, M. S.; SJOBERG, J. Oxygen barrier materials from renewable sources: material properties of softwood hemicellulose-based films. **Journal Applied Polymer Science**, New York, v.100, n. 4, p. 2985- 2991, 2006a.
- HARTMAN, J.; ALBERTSSON, A.-C.; SJOBERG, J. Surface- and bulk-modified galactoglucomannan hemicellulose films and film laminates for versatile oxygen barriers. **Biomacromolecules**, Washington, v. 7, n. 6, p. 1983-1989, 2006b.
- HASSAN, E. A.; HASSAN, M. L.; OKSMAN, K. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. **Wood and Fiber Science**, Madison, v. 43, n. 1, p. 76-82, 2011.
- HELBERT, W.; CAVAILLÉ, C. Y.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: processing and mechanical behaviour. **Polymer Composites**, Brookfield, v. 17, n. 4, p. 604-611, 1996.

- HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L.; ISAKSSON, P.; LINDSTROM, T.; NISHINO, N. Cellulose nanopaper structures of high toughness. **Biomacromolecules**, Washington, v.9, n.6, p.1579-1585, 2008.
- HOOVER, R. Composition, molecular structure and physicochemical of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 45, n. 3, p. 253-367, 2001.
- HORI, R.; WADA, M. The thermal expansion of wood cellulose crystals. **Cellulose**, London, v.12, n.5, p.479, 2005.
- HORII, F.; HIRAI, A.; KITAMARU, R. Solid-state high-resolution <sup>13</sup>C NMR studies of regenerated cellulose samples with different crystallinities. **Polymer Bulletin**, Chan, v.8, n. 2, p.163-170, 1982.
- HU, X. P.; HSIEH, Y. L. Effects of Dehydration on the Crystalline Structure and Strength of Developing Cotton Fibers. **Textile Research Journal**, Clarksville, v. 71, n.3, p.231-239, 2001.
- HU, Y.; TOPOLKARAEV, V.; HILTNER, A.; BAER, E. Measurement of water vapor transmission rate in highly permeable films. **Journal Applied Polymer Science**, New York, v. 81, n. 7, p. 1624-1633, 2000.
- HUANG, X.; NETRAVALI, A. Biodegradable green composites made using bamboo micro/nano-fibrils and chemically modified soy protein resin. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 7-8, p. 1009-1015, 2009.
- HUBBE, M.A. Sensing the electrokinetic potential of cellulosic fiber surfaces. **BioResources**, Raleigh, v.1, n.1, p. 116-149, 2006.
- HULT, E. L.; IOTTI, M.; LENES, M. Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac. **Cellulose**, London, v.17, n.3, p.575-586, 2010.
- International Organization for Standardization. **ISO 5269-2**: Preparation of laboratory sheets for physical testing. Geneva, 2004.
- IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. **BioResources**, Raleigh, v. 3, n.4, p. 1403-1418, 2008.
- IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**, Washington, v.9, n. 3, 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 & Processing**, New York, v. 89, n. 2, p. 461-466, 2007.
- IWATAKE, A.; NOGI, M.; YANO, H. Cellulose nanofiber-reinforced polyactic acid. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 68, n. 9, 2103-2106, 2008.
- IYER, P. B.; SREENIVASAN, S.; CHIDAMBARESWARAN, P. K.; BATIL, N. B.; SUNDARAM, V. Induced Crystallization of Cellulose in Never-Dried Cotton Fibers. **Journal Applied Polymer Science**, v.42, n. 6, p.1751-1757, 1991.
- JANARDHANAN, S.; SAIN, M. Isolation of cellulose microfibrils - an enzymatic approach. **BioResources**, Raleigh, v. 1, n. 2, p. 176-188, 2006.
- JONOBI, M.; HARUN, J.; SHAKERI, A.; MISRA, M.; OKSMAND, K. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (Hibiscus cannabinus) pulp and nanofibers. **BioResources**, Raleigh, v. 4, n. 2, p. 626-639, 2009.
- KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: A Mini Review. **Express Polymer Letters**, Budapest, v.1, n.9, p. 546-575, 2007.
- KAMPEERAPPUN, P.; AHT-ONG, D.; DUANGHATHAI, P.; SRIKULKIT, K. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 67, n. 2, p. 155-163, 2007.
- KARIMI, S.; TAHIR, P.M.D.; DUFRESNE, A.; KARIMI, A.; ABDULKHANI, A. A comparative study on characteristics of nanocellulose reinforced thermoplastic starch biofilms prepared with different techniques. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Sweden, v. 29, n.1, p. 41-45, 2014.
- KAWAMOTO, H.; WATANABE, T.; SAKA, S. Strong interactions during lignin pyrolysis in wood - A study by in situ probing of the radical chain reactions using model dimmers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Rapid, v.113, p.630-637, 2015.
- KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food technology**, Chicago, v. 40, n. 12, p. 47-59, 1986.
- KHALIL, H. P. S. A.; DAVIDPOUR, Y.; ISLAM, N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 99, p. 649-665, 2014.
- KIM, B.; KIM, D.; CHO, D.; CHO, S. Bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. **Chemosphere**, Amsterdam, v.52, n.1, p.277-281, 2003.
- KIM, U.J.; EOM, S.H.; WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. **Polymer Degradation and Stability**, Atlantic City, v. 95, n. 5, p. 778-781, 2010.
- KISSA, E. **Fluorinated surfactants and repellents, revised and expanded**. New York: Marcel Dekker, 2001.
- KJELLGREN, H.; ENGSTRÖM, G. The relationship between energy requirement and barrier properties in the production of greaseproof paper. **Tappi Journal**, Atlanta, v.4, n. 8, p. 7-11, 2005.
- KLASS, C. P. **Development and applications of the metered size press**. Orlando: TAPPI Press, 2002.
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, Berlin, v.44, n. 22, p. 2-37, 2005.
- KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Reviews: Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, Berlin, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.
- KLOCK, U.; MUÑOZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. 3. ed., Curitiba, FUPEF, 2005. 85 f.
- KOLAKOVIC, R.; PELTONEN, L.; LAAKSONEN, T.; PUTKISTO, K.; LAUKKANEN, A.; HIRVONEN, J. Spray-Dried Cellulose Nanofibers as Novel Tablet Excipient. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, Arlington, v. 12, n. 4, p. 1366-1373, 2011.
- KROCHTA, J. M. **Food packaging**. New York: Marcel Dekker Inc, 2007.
- KUMAR, A.; SINGH, S. P.; SINGH, A. K. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from bleached pulp using a mechanical treatment method. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 13, n. 5, p. 25-31, 2014.
- KUMAR, V.; BOLLSTROM, R.; YANG, A.; CHEN, Q.; CHEN, G.; SALMINEN, P.; BOUSFIELD, D.; TOIVAKKA, M. Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. **Cellulose**, London, v. 21, n. 5, p.3443-3456, 2014.
- KUUTTI, L.; PELTONEN, J.; PENE, J.; TELEMAN, O. Identification and surface-structure of crystalline cellulose studied by atomic force microscope. **Journal of microscopy**, Oxford, v.178, n. 1, p.1-6, 1995.
- LABUSCHAGNE, P.W.; GERMISHUIZEN, W.A.; VERRY, S.M.C.; MOOLMAN, F.S. Improved oxygen barrier performance of poly (vinyl alcohol) films through hydrogen bond complex with poly (methyl vinyl ether-co-maleic acid). **European Polymer Journal**, v.44, p.2146-2152, 2008.
- LACOSTE, A.; SCHAICH, K. M.; ZUMBRUNNEN, D.; YAM, K. L. Advancing controlled release packaging through smart blending. **Packaging technology and science**, Inglaterra, v. 18, n. 2, p. 77-87, 2005.
- LAGARON, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier polymeric materials. **Materials Science and Technology**, London, v. 20, n. 1, p. 1-7, 2004.
- LARSEN, N. Science Watch: Films and foams from grain. **World-Grain**, Kansas City, v. 21, n. 1, p. 50-51, 2003.
- LAVOINE, N.; BRAS, J.; DESLOGES, I. Mechanical and barrier properties of cardboard and 3D packaging coated with microfibrillated cellulose. **Journal Applied Polymer Science**, New York, v.131, n. 8, 2014.
- LE VAN S. L. Thermal degradation. in: SCHNIEWIN, A. P. (Ed.). **Concise Encyclopedia of Wood & Wood-Based Materials**. Oxford: Pergamon Press, 1992.
- LEHNINGER, A. L. **Bioquímica: componentes moleculares das células**. São Paulo: Edgar Blucher, 1976.
- LENGOWSKI, E.C.; MUNIZ, G.I.B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W.L.E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013.
- LIMA, A. M. F.; ANDREANI, L.; SOLDI, V. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 04, p. 832-837, 2007.
- LIMA, M. M. D.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, Weinheim, v. 25, n. 7, p. 771-787, 2004.
- LIU, C.; JIANG, S.; ZHANG, S.; XI, T.; SUN Q.; XIONG, L. Characterization of edible corn starch nanocomposite films: The effect of self-assembled starch nanoparticles. **Starch/Stärke**, v. 68, p.239-248, 2016. DOI 10.1002/star.201500252
- LÓPEZ, O. V. LECOT, C.J. ZARITZKY, N.E.; GARCIA, M.A. Biodegradable packages development from starch based heat sealable films. **Journal of food engineering**, Auckland City, v. 105, n. 2, p. 254-263, 2011.
- LÓPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M.; ANKERFORS, M.; LINDSTRÖM, T.; NORDQVIST, D.; MATTOZZI, A.; HEDENQVIST, M. S. Enhanced film forming and film properties of amylopectin using micro-fibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v.68, n. 4, p.718-727, 2007.
- LOU, Z.; WANG, S.; LIAO, Y.; CEN, K. Mechanism study of cellulose pyrolysis. **Industrial Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 43, n. 18, p. 5605-5610, 2004.
- LOURDIN, D.; BIZOT, H.; COLONNA, P. "Antiplasticization" in starch-glycerol films? **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 63, n. 8, p. 1047-1053, 1997.
- LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, Amsterdam, v. 38, n. 21, p. 5401-5406, 1997.
- LU, Q.; TANG, L.; WANG, S.; HUANG, B.; CHEN, Y.; CHEN, X. An investigation on the characteristics of cellulose nanocrystals from Pennisetum sinense. **Biomass and Bioenergy**, Aberdeen, v. 70, p. 267-272, 2014.
- LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. **Macromolecular Bioscience**, Weinheim, v. 5, n. 11, p. 1101-1107, 2005.
- LUU, W. T.; BOUSFIELD, D. W.; KETTLE, J. **Application of nano-fibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing**. PAPERCON, 2011, Covington. Disponível em: <http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/2011/2011-PaperCon-Conference/11PAP34.aspx>. Acesso em: 02 fev. 2016.
- LUZ J.M.R.; PAES, S.A.; NUNES, M.D.; SILVA, M.C.S.; KASUYA, M.C.M. Degradation of Oxo-Biodegradable Plastic by Pleurotus ostreatus. **Plos one**, v.8, p.8, 2013.
- MADHUSUDHAN, B.; GOWDA, L. R.; THARANATHAN, R. N. Studies on sweet potatoes - iii. Distribution of unit chains of branched and unbranched molecules of starch. **Food chemistry**, Barking, v. 57, n. 2, p. 201-204, 1996.
- MAIA, E.P.; COLODETE, J.L. Efeito do conteúdo e da natureza da lignina residual na eficiência e na seletividade do branqueamento com ozônio. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 217-232, 2003.
- MAJOR, W.D. The degradation of cellulose in oxygen and nitrogen at high temperatures. **TAPPI**, Atlanta, v.41, p.530-537, 1958.
- MALAININE, M. E.; MAHROUZ, M.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from *Opuntia ficus-indica* parenchyma cell. **Composites Science Technology**, Barking, v.65, n. 10, p.1520-1526, 2005.

- MALI, S. GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 56, n. 02, p. 129-135, jun. 2004.
- MALI, S. GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food hydrocolloids**, Wrexham, v.19, n.1, p.157-164, 2005.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Antiplasticizing effect of glycerol and sorbitol on the properties of cassava starch films. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 11, n. 03, p. 194-200, 2008.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: ciências agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p.137-156, 2010.
- MANTANIS, G. I.; YOUNG, R. A.; ROWELL, R. M. Swelling of Compressed Cellulose Fiber Webs in Organic Liquids. **Cellulose**, London, v.2, n.1, p.1-22, 1995.
- MARCHESSAULT, R. H.; LIANG, C. Y. The infrared spectra of crystalline polysaccharides VIII. Xylans. **Polymer Chemistry**, New York, v. 59, n. 168, p. 357-376, 1962.
- MARQUES, P. T.; LIMA, A. M. F.; BIANCO, G.; LAURINDO, J. B.; BORSALI, R. LE MEINS, J. F.; SOLDI, V. Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate. **Polymer Degradation and Stability**, Atlantic City, v. 91, n. 4, p. 726-732, 2006.
- MARQUES, R.; VAZ, A. **Briefing da Nanotecnologia no Brasil**. Brasília: ABDI. CGEE. Mimeo, 2007.
- MATHEW, AP.; DUFRESNE, A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. **Biomacromolecules**, Washington, v. 3, n. 3, p. 609-617, 2002.
- MBEY, J. A.; HOPPE, S.; THOMAS, F. Cassava starch-kaolin composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 88, n. 1, p. 213-222, 2012.
- MCGONIGLE, E.A.; LIGGAT, J.J.; PETHRICK, R.A.; JENKINS, S.D.; DALY, J.H.; HAYWARD, D. Permeability of N<sub>2</sub>, Ar, He, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> through biaxially oriented polyester films—dependence on free volume. **Polymer**, v.42, p.2413-2426, 2000.
- MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Milk-protein-based edible films and coatings. **Food Technology**, Chicago, v. 48, n. 1, p. 97-103, 1994a.
- MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Permeability properties of edible films. **Journal of Food Science**, Raleigh, v. 59, n. 2, p. 416-419, 1994b.
- MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol- vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agriculture Food Chemical**, Munique, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994c.
- MELO, J.S.S.; MORENO, M.J.; BURROWS, H.D.; GIL, M.H. **Química de polímeros**. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004.
- MICHELMAN, J.S.; HOMOELLE, J.B. Wax emulsions in aqueous polymeric coatings: contributions and mechanisms. **Tappi Journal**, v.72, p.159-163, 1989.
- MILLER, K.S.; KROCHTA, J.M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. **Trends Food Science Technology**, Wageningen, v. 8, n. 7, p. 228-237, 1997.
- MIMMS, A. **Kraft pulping, a compilation of notes**. Atlanta: Tappi Press, 1993.
- MINELLI, M.; BASCHETTI, M. G.; DOGHERI, F.; ANKERFORS, M.; LINDSTROM, T.; SIRO, I.; PLACKETT, D. Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films. **Journal of Membrane Science**, Salt Lake City, v. 358, n. 1-2, p.67-75, 2010.
- MING, G.; BIAOAN, L.; SHOU SHENG, Y.; MIN, Z. Flame retardance of wood treated with guanidine compounds characterized by thermal degradation behavior. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, Rapid, v.73, n. 1, p.151-156, 2005.
- Ministério da Ciência e tecnologia (MCTI). **Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação 2012 – 2015 Balanço das Atividades Estruturantes 2011**, Brasília, 2012.
- MIRHOSSEINI, H.; TAN, C.P.; HAMID, N.S.A.; YUSOF, S. Effect of Arabic gum, xanthan gum, and orange oil contents on  $\zeta$ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineer Aspects**, v.315, p.47-56, 2008.
- MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M. Nano-reinforcement of bio-based polymers- The hope and reality. **Polymeric materials: science and engineering**, New Jersey, v. 88, p. 60-61, 2003.
- MOORE, G. **Nanotecnologia em embalagens**. São Paulo: Editora Blucher, 2010.
- MOORE, G. R. P. **Amido de Milho e Mandioca na Produção de Maltodextrinas**. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- MORAN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, London, v. 15, n. 1, p. 149-159, 2008.
- MTIBE, A. LINGANISO, L.Z.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; MAYA J. JOHN; ANANDJIWALA, RAJESH D. A comparative study on properties of micro and nanopapers produced from cellulose and cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 118, n. p. 1-8, 2015.
- MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 72, n. 01, p. 82-87, 2008.
- MUSCAT, D.; A DHIKARI, B.; ADHIKARI, R.; CHAUDHARY, D. S. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, Auckland City, v. 109, n. 02, p. 189-201, 2012.
- MYLLÄRINEN, P.; PARTANEN, R.; SEPPÄLÄ, J.; FORSSELL, P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 50, n. 4, p. 355-361, 2002.
- NAKAGAITO, A. N.; FUJIMURA, A.; SAKAI, T.; HAMA, Y.; YANO, H. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, p. 1293-1297, 2009.
- NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. **Applied Physics A**, New York, v.80 p.155-159, 2005.
- NASCIMENTO, T. A., CALADO, V., CARVALHO, C. W. P., Development and characterization of flexible film based on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles. **Food Research International**, v.49, p.588-595, 2012.
- NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, Fargo, v. 42, p. 480-488, 2013.
- NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de Pinus taeda L.** 160f.Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- NYGARDS, S. **Nanocellulose in pigment coatings— aspects of barrier properties and printability in offset**. 42 f. Dissertação (Mestrado em Paper, Pulp and Fiber Technology) – Department of Physics, Chemistry and Biology and Invenntia, Linköping University, Sweden, 2011.
- OKAHISA, Y.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A.N.; NAKATANI, T.; YANO, H. Effects of delignification in the production of plant-based cellulose nanofibers for optically transparent nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 71, n. 10, p. 1342-1347, 2011.
- OKSMAN, K.; MATHEW, AP.; BONDESON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, p. 2776-2784, 2006.
- OLIVEIRA, A. F. D.; SOLDI, V.; COELHO, C.M.M.; MIQUELOTO, A.; COIMBRA, J.L.M. **Desenvolvimento, caracterização e aplicação de biofilmes obtidos a partir de carboximetilcelulose e alginato de sódio na liberação de nutrientes**. In 17<sup>o</sup> CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.
- OLIVEIRA, M. A.; CEREDA, M. P. Efeitos da película de mandioca na conservação de goiabas. **Brazilian journal of food technology**, Campinas, v. 2, n. 3, p. 97-102, 1999.
- OSHI, M.; DAL CASTEL, C.; PARK, R.; WOLFF, B.; SIMON, L.C. Starch nanocomposite for packaging applications. **IUPAC International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering**- Yokohama, Japan, 2015.
- OSTERBERG, M.; VARTIAINEN, J.; LUCENIUS, J.; HIPPI, U.; SEPPALA, J.; SERIMAA, R.; LAINE, J. A fast method to produce strong NFC films as a platform for barrier and functional materials. **Applied of Material Interfaces**, Washington, v. 5, n. 11, p. 4640-4647, 2013.
- OUGIYA, H.; WATANABE, K.; MORINAGA, Y.; YOSHINAGA, F. Emulsion-stabilizing effect of bacterial cellulose. **Bioscience Biotechnology Biochemical**, Abingdon, v. 61, n. 9, p.1541-1545,1997.
- OZA, K.P.; FRANK, S.G.J. Microcrystalline cellulose stabilized emulsions. **Journal of Dispersion and Science Technology**, Abingdon, v.7, n. 5, p.543-561, 1986.
- PÄÄKKÖ, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKÄNEN, A.; AHOLA, S.; ÖSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P.T.; IKKALA, O.; LINDSTRÖM, T. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High- Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.
- PAJARI, H.; RAUTKOSKI, H.; MOILANEN, P. **Replacement of synthetic binders with nanofibrillated cellulose in board coating: pilot scale studies**. In: TAPPI international conference on nanotechnology for renewable materials, 2012.
- PAL, J.; REKHA, S. S.; PUSHPA, R. K. Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.48, p. 49-53, 2002.
- PARALIKAR, S. A.; SIMONSEN, J.; LOMBARDI, J. Poly (vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v.320, n. 1-2, p. 248-258, 2008.
- PEDROSA, P.; POMPOSO, J.A.; CALAHORRA, E.; CORTAZAR, M. On the glass transition behavior, interaction energies, and hydrogen-bonding strengths of binary poly(p-vinylphenol)/polyether blends. **Macromolecules**, v.27, p.102-109, 1994.
- PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 67, n. 11-12, p. 2535-2544, 2007.
- PETRIKOSKI, A. P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 130 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.
- PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L.O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, p. 964, 1988.
- PLACKETT, D.; ANTURI, H.; HEDENQVIST, M.; ANKERFORS, M.; GALLSTEDT, M.; LINDSTROM, T.; SIRO, I. Physical properties and morphology of films prepared from microfibrillated cellulose and microfibrillated cellulose in combination with amylopectin. **Journal Applied Polymer Science**, New York, v.117, p.3601-3609, 2010.
- PODSIADLO, P.; CHOI, S. Y.; SHIM, B.; LEE, J.; CUDDIHY, M.; KOTOV, N. A. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, n. 6, p. 2914-2918, 2005.
- POTULSKI, D. C. **Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel**. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

- POTULSKI, D. C. **Influência da nanocelulose nas propriedades físicas e mecânicas de papel primário e reciclado de Pinus e Eucalyptus**. 97f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- POTULSKI, D. C.; MUNIZ, G. I. B.; KLOCK, U.; ANDRADE, A. L. The influence of incorporation of microfibrillated cellulose on mechanical strength properties of paper. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, v. 42, n. 103, p. 345-351, 2014.
- PSOMIADOU, E.; ARVANITTOYANNIS, I.; YAMAMOTO, N. Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols. Part 2. *Carbohydrate Polymers*, p.31 v.193–204, 1996.
- QINGFENG, L.; CHUNXIANG, L.; YONGGANG, Y.; FU, H.; LICHENG, L. Study on the pyrolysis of wood-derived rayon fiber by thermogravimetry–mass spectrometry. *Journal of Molecular Structure*, Oklahoma, v.733, n. 1-3, p.193-202, 2005.
- QUA, E.H.; HORNSBY, P.R. Preparation and characterization of nanocellulose reinforced polyamide-6. *Plastics, Rubber and Composites*, v.40, n6/7, p.300-306, 2011.
- RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Editora Artliber, 2000.
- RICHARDSON, S.; GORTON, L. Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives. *Analytica Chimica Acta*, Rapid, v. 497, n. 1-2, p. 27-65, 2003.
- RICHMOND, F. **Cellulose nanofibers use in coated paper**. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade de Maine, Orono, 2014.
- RISSA, K.; VÄHÄ-NISSI, M.; LEPISTÖ, T.; SAVOLAINEN, A. Tale-filled water-based barrier coatings. *Paperi ja puu*, v.84, n.7, p.467-472, 2002.
- ROBLES, N.B. **Tailoring cellulose nanofibrils for advanced materials**. Tese de doutorado. KTH Royal Institute of Technology. p. 82. 2014.
- RODIONOVA G, SAITO T, LENEZ M, ERIKSEN O, GREGERSEN O, FUKUZUMI H, ISOGAI A (2012) Mechanical and oxygen barrier properties of films prepared from fibrillated dispersion of TEMPO-oxidized Norway spruce and Eucalyptus pulps. *Cellulose*, v.19, n.3, p.705–711, 2012.
- ROJAS J; BEDOYA M; CIRO, Y. Current Trends in the Production of Cellulose Nanoparticles and Nanocomposites for Biomedical Applications. In: POLETTI, M.; ORNAGHI JUNIOR, H. L. (Ed.) **Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends**. Rijeka: INTECH, 2015.
- ROJAS, O.J.; MACAKOVA, L.; BLOMBERG, E.; EMMER, A.; CLAESSESON, P.M. Fluorosurfactant self-assembly at solid/liquid interfaces. *Langmuir*, Washington, v. 18, n. 21, p. 8085-8095, 2002.
- ROSA, M. F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v.81, n.1, p. 83-92, 2010.
- RÓZ, A. L. D. O Futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos v. 13, n. 4, p. e4-e5, 2003.
- SAHOO, S. K.; PARVEEN, S.; PANDA, J. J. The present and future of nanotechnology in human health care. **Nanomedicine: nanotechnology, biology, and medicine**, Oxford, v. 3, n. 1, p. 20-31, 2007.
- SALAS, C.; NYPELÖ, T.; RODRIGUEZ-ABREU C.; CARRILLO, C.; ROJAS, O.J. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, Madison, v.19, n. 5, p. 383-396, 2014.
- SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; SANCHEZ, J. Y.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). **Polymer**, Amsterdam, v. 45, n. 12, p. 4149-4157, 2004.
- SAMIR, M.A.S.A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, Washington, v.6, n. 2, p.612-626, 2005.
- 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*, Barking, v. 71, v. 2, p. 235-244, 2008.
- SARKO, A. Cellulose: how much do we know about its structure. In: KENNEDY, J. F. (Ed.). **Wood and Cellulosics: Industrial utilization, biotechnology, structure and properties**. Manchester: Ellis Horwood, 1987, p. 55-70.
- SAVADEKAR, N. R.; MHASKE, S. T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. *Carbohydrate polymers*, Barking, v. 89, n. 1, p. 146-151, 2012.
- SEDAS, T. V.; WALISZEWSKI, N. K. Evaluación de la yuca como materia prima no convencional para la industria alimentaria. **Archivos Latino Americano de Nutrición**. México, v. 44, n. 1, p. 2-5, 1994.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, Claksville, v.29, n.10, p.786-794, 1959.
- SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 71, n. 3, p. 382-387, 2011.
- SERRANO, P.O.; FRANCO, C.M.L. Modificações hidrotérmicas ("Annealing") e hidrólise enzimática do amido de mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.8, p.220-232, 2005.
- Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE). **Tendência no consumo de alimentos**. Disponível em: [http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chromus/ARQUIVOS\\_CHRONUS/bds/bds.nsf/719cdcb9c9a1e1dfb7d07deecfd695c3/\\$File/2014\\_08\\_07\\_RT\\_%20Junho\\_Agronegocio\\_TendenciasConsumo\\_o\\_pdf.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chromus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/719cdcb9c9a1e1dfb7d07deecfd695c3/$File/2014_08_07_RT_%20Junho_Agronegocio_TendenciasConsumo_o_pdf.pdf). Acesso em: 11 de abr. 2016.
- SEVERO, M. G.; MORAES, K.; RUIZ, W. A. Modificação enzimática da farinha de arroz visando a produção de amido resistente. **Química nova**, São Paulo, v. 33, n.2, p. 345-350, 2010.
- SHIMAZU, A. A.; MALLI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Seminário: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 28, n. 01, p. 79-88, 2007.
- SHUJUN, W.; JIUGAO, Y.; JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, Atlantic City, v. 87, p. 395-401, 2005.
- SILVA J. B. A.; PEREIRA F. V.; DRUZIAN J. I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science**, Raleigh, v.77, n. 6, p.14-19, 2012.
- SILVA, J. B. A.; SANTOS, A. V.; VARGAS, F. P.; DRUZIAN, J. I. Preparação e caracterização de filmes de fécula de mandioca e nanowhiskers de celulose. **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Campos do Jordão, SP, Brasil, 2011.
- SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de tanino vegetais em água de abastecimento e esgoto**. Fundação Oswaldo Cruz, 1999. Disponível em: [-http://portalteses.icict.fiocruz.br/pdf/FIOCRUZ/1999/silvatssm/capa.pdf](http://portalteses.icict.fiocruz.br/pdf/FIOCRUZ/1999/silvatssm/capa.pdf). Acesso em: 19 agos. 2016.
- SILVESTRE, C.; DURACCIO, D.; CIMMINO, S. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, Pittsburgh, v.36, n.12, p.1766-1782, 2011.
- SING, J. M.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - a review. **Food hydrocolloids**, Wrexham, v. 21, p. 1–22, 2007.
- SINGH, R.; ARORA, S.; LAL, K. Thermal and spectral studies on cellulose modified with various cresyldichlorothiophosphates. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 289, n. 1, p.9-21, 1996.
- SINGH, R.; ARORA, S.; LAL, K. Thermal and spectral studies on cellulose modified with various cresyldichlorothiophosphates. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 289, n. 1, p.9-21, 1996.
- 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**, Washington, v. 10, p. 425–432, 2009.
- SIRO, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, London, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010.
- SIRO, I.; PLACKETT, D.; HEDENQVIST, M.; ANKERFORS, M.; LINDSTROM, T. Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: the effect of multiple homogenization steps on key properties. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 119, n. 5, p. 2652-2660, 2011.
- SJÖSTRÖM, E.; ALLEN, R. **Springer series in wood science**. Berlin: Springer, 1999.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981.
- SOBRAL, P. J. A. **Estado da arte da tecnologia de filmes comestíveis no Brasil**. In. 4º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, Campinas, p. 3, 2001.
- SOEST, J. J. G. V.; Vliegenthart, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, Cambridge, v. 15, n. 06, p. 208-213, 1997.
- SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v. 18, n. 2, p. 84-95, 2007.
- SOUZA, A. C.; BENZE, R.; FERRÃO, E.S.; DITCHFIELD, C.; COELHO, A.C.V.; TADINI, C.C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **LWT - Food Science and Technology**, Athens, v. 46, n. 1, p. 110-117, 2012.
- SOUZA, C. O. D.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpa de manga e acerola. **Química nova**, São Paulo, v. 35, n. 02, p. 262-267, 2012.
- SOUZA, C. O. D.; SILVA, L. T.; SILVA, J. R.; LOPEZ, J. A.; VEIGA-SANTOS, P.; DRUZIAN, J. I. Mango and Acerola Pulps as Antioxidant Additives in Cassava Starch Bio-based Film. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Bethesda, v. 59, n. 6, p. 2248-2254, 2011.
- SOZER, N.; KOKINI, J. L. Nanotechnology and its applications in the food sector. **Trends in Biotechnology**, Oxford, v. 27, n. 2, p. 82-89, 2009.
- SPENCE, K. L. **Processing and Properties of Microfibrillated Cellulose**. 687 f. Dissertação (Master in Forest Biomaterials) - North Carolina State University, Raleigh, 2011.
- SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, London, v. 17, n. 4, p. 835-848, 2010a.
- SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O. J.; PAWLAK, J. J. Aspects of Raw Materials and Processing Conditions on the Production and Utilization of Microfibrillated Cellulose. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF NANOTECHNOLOGY FOR THE FOREST PRODUCTS INDUSTRY, 2010, Espoo, **Anais... Espoo: TAPPI**. 2010b.
- SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O.J.; PAWLAK, J.J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties. **Bioresour. Technol.** London, v.101, p. 5961-5968, 2010.
- SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J.J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, London, v. 18, n. 4, p. 1097–1111, 2011.
- SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; ROJAS, O.J.; PAWLAK, J.J.; HUBBE, M.A. Water vapor barrier properties of coated and filled microfibrillated cellulose composite films. **Bioresources**, Raleigh, v.6, n.4, p.4370–4388, 2011.
- STELTE, W.; SANADI, A. R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 48, n. 24, p. 11211-11219, 2009.
- STENIUS P. **Nanocellulose technology—conclusions and perspectives 2006–2014**. 5th recent advances in cellulose nanotechnology research seminar, Oct 28–29, Trondheim, 2014.

- SUDHARSAN, K.; MOHAN, C. C.; BABU, P. A. S.; ARCHANA, G.; SABINA, K.; SIVARAJAN, M.; SUKUMAR, M. Production and characterization of cellulose reinforced starch (CRT) films. **International Journal of Biological Macromolecules**, New York, v.83 p.385-395, 2016.
- SVAGAN, A. J.; HEDENOVIST, M. S.; BERGLUND, L. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 3-4, p. 500-506, 2009.
- SYVERUD, K.; CARRASCO, G.C.; 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**, Barking, v. 84, n. 3, p. 1033-1038, 2011.
- SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, v.16, p.75–85, 2009.
- SZYMONSKA, J. Starch nanoparticles. In: TOMASIK P, YURYEV V.P., BERTOFT, E. (Ed.). **Starch: progress in basic and applied science**. Cracow: Polish Society of Food Technologists, 2007.
- TAMAL, Y.; ARATANI, K. Experimental study of the relation between contact angle and surface roughness. **Journal of Physics Chemistry**, Washington, v. 76, n. 22, p. 3267-3271, 1972.
- TANAKA, H. Paper. In: OSHIMA, H.; FURUSAWA, K. (Ed.). **Electrical phenomena at interfaces: fundamentals, measurements, and applications**. New York: Marcel Dekker, 1998. p. 389-403.
- TANIGUCHI, T. New films produced from microfibrillated natural fibers. **PolymerInternacional**, New York, v.47, n. 3, p.291-294, 1998.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - **TAPPI T236 om-85**: Kappa number of pulp. Atlanta, 1999.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - **TAPPI T230 om-94**: Viscosity of pulp: capillary viscometer method. Atlanta, 1999.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 402 om-03**: Standard Conditioning and Atmospheres for Paper, Board, Pulp Handsheets, and Related Products. Atlanta, 1999.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 410 om02**: Grammage of paper and paperboard. Atlanta, 2004.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 411 om97**: Thickness of paper, paperboard, and combined board. Atlanta, 2004.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 412 om02**: Moisture In Pulp, Paper and Paperboard. Atlanta, 2004.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 414 om98**: Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method). Atlanta, 2004.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 220 om01**: Physical testing of pulp handsheets. Atlanta, 2004.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 403 om02**: Bursting strength of paper. Atlanta, 2004.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 404 om92**: Tensile Breaking Strength And Elongation Of Paper And Paperboard (using Pendulum-type Tester). Atlanta, 2004.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 441 om98**: Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (COBB test). Atlanta, 2004.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T460 om02**: Air resistance of paper (Gurley method). Atlanta, 2004.
- THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in food science & technology**, Amsterdam, v. 14, n. 3, p. 71-78, 2003.
- TIBOLLA, H. **Produção de nanofibras de celulose por hidrólise enzimática**. Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP, 2014.
- TOMASIK, P.; BACZKOWICZ, M.; WIEJAK, S. Thermolysis of Carbohydrates in Oxygen-free Atmosphere. Part III. Thermal Gravimetric and Differential Thermal Analysis of Starch. **Starch - Stärke**, New York, v. 38, n. 12, p. 410-413, 1986.
- TOMAZELLO FILHO, M. Análise da madeira de compressão em *Pinus oocarpa* estrutura anatômica e quantificação. **IPEF**, Piracicaba, n. 37, p. 61-68, 1987.
- TOMAZELLO FILHO, M. Variação radial da densidade básica e da estrutura anatômica da madeira do *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus grandis*. **IPEF**, Piracicaba, n.29, p.37-45, 1985.
- TONOLI, G.H.D.; TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, A.C.; MARCONCINI, J.M.; CAIXETA, L.A.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose micro/nanofibras from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 89, n. 1, p. 80-88, 2012.
- TORAL, F. L. B.; FURLAN, A.C.; SCAPINELLO, C.; PERALTA, R.M.; FIGUEIREDO, D.F. Digestibilidade de duas fontes de amido e atividade enzimática em coelhos de 35 e 45 dias de idade. **Revista brasileira de zootecnia**, Viçosa, v. 31, n. 03, p. 1434-1441, 2002.
- TSUNEMITSU, K.; MURAKAMI, Y. Use of poly (vinyl alcohol) in paper manufacture. John Wiley & Sons: UK, 1973.
- TUOVINEN, L.; PELTONEN, P.; JÄRVINEN, K. Drug release from starch-acetate films. **Journal of controlled release**, Salt Lake City, v.91, n.3, p.345–354, 2003.
- TURBARK, A.; SNYDER, F.; SANDBERG, K. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and commercial potential. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.37, 1983.
- UETANI, K.; YANO, H. Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender. **Biomacromolecules**, Washington, v. 12, n. 2, p. 348–353, 2011.
- VARTIAINEN, J.; PÖHLER, T.; SIROLA, K.; PYLKKÄNEN, L.; ALENIUS, H.; HOKKINEN, J.; TAPPER, U.; LAHTINEN, P.; KAPANEN, A.; PUTKISTO, K.; HIEKKATAIPALE, P.; EROKONEN, P.; RUOKOLAINEN, J.; LAUKKANEN, A. Health and environmental safety aspects of friction grinding and spray drying of microfibrillated cellulose. **Cellulose**, London, v. 18, n. 3, p. 775-786, 2011.
- VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. P. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch–gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. **Food Chemical**, Reading, v.103, n. 2, p. 255-262, 2007.
- VEIGA-SANTOS, P.; SUZUKI, C. K.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. O. Microstructure and color of starch–gum films: Effect of gumdeacetylation and additives. Part 2. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 19, n. 6, p. 1064-1073, 2005.
- VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da madeira de Pinus sp.** 124 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2013.
- VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. 216 f. Tese (Doutorado em Horticultura) - Universidade Estadual Paulista - Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2003.
- WANG, Y.; CAO, X.; ZHANG, L. Effects of Cellulose Whiskers on Properties of Soy Protein Thermoplastics. **Macromolecular Bioscience**, Weinheim, v. 6, n. 7, p. 524-531, 2006.
- WEGNER, H.; JONES, P. E. Advancing cellulose-based nanotechnology. **Cellulose**, London, v. 13, n. 2, p. 115-118, 2006.
- WENBIN, G.; JIAN, T.; CHAO, Y.; CUNJIANG, S. M.; WEITAO, G.; LI, Q.; WANG, Y.; KONG, M.; WANG, S. Introduction of Environmentally Degradable Parameters to Evaluate the Biodegradability of Biodegradable Polymers. **Plos One**, San Francisco; Cambridge, v. 7, n. 5, p. 1-7, 2012.
- WHISTLER, R. L.; PASCHALL, E. F. **Starch: Chemistry and Technology**. New York: Academic Press, 1984. p. 463.
- WHISTLER, R.L. Fractionation of Starch. In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. **Starch: Chemistry and Technology**. New York: Academic Press, 1965.
- WHITE, R. H.; DIETENBERGER, M. A. Wood products: thermal degradation and fire. In: Buschow, K. H. J.; Cahn, R. W.; Flemings, M. C.; Ilshner, B.; Kramer, E. J. & Mahajan, S. (Ed.). **Encyclopedia of materials: science and technology**. Amsterdam: Elsevier Science, 2001.
- WILHELM, H. M.; SIERAKOWSKI, M. R.; SOUZA, G. P.; WYPYCH, F. Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 52, n. 02, p. 101-110, 2003.
- WO, O.; HENRIKSSON, M.; LIU, X.; BERGLUND, L.A. A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 12, p. 3687-3692, 2007.
- WOLFGANG, S.; SANADI, A.R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 48, n. 24, p. 11211-11219, 2009.
- WU, O.; HENRIKSSON, M.; LIU, X.; BERGLUND, L. A. A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 12, p. 3687-3692, 2007.
- WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses**. Florida: CRC Press, 1986.
- YAMASHITA, F.; NAKAGAWA, A.; VEIGA, G.F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V.E. Filmes biodegradáveis para aplicação em frutas e hortaliças minimamente processadas. **Brazilian journal of food technology**, Campinas, v. 8, n. 4, p. 335-343, 2005.
- YAN, Q.; HOU, H.; GUO, P.; DONG, H. Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 87, n. 1, p. 707–712, 2012.
- YANO H.; NAKAGAITO A. N. 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: Materials Science & Processing**, New York, v.78, n. 4, p. 547–552, 2004.
- YOUNG, R. A. **Structure, swelling and bonding of cellulose fibers**. In: Cellulose-Structure, Modification and Hydrolysis, R. A. Young; R. M. Rowell (Ed.). New York: John Wiley, 1986. P. 91-120.
- ZAVAREZE, E. D. R. PINTO, V.Z.; KLEIN, B.; HALAL, S.L.M.; ELIAS, M.C.; HERNANDEZ, C.P; DIAS, A.R.G. Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. **Food chemistry**, Barking, v. 132, n. 1, p. 344-350, 2012.
- ZHOU, Q.; PRAMODA, K. P.; LEE, J. M.; WANG, K.; LOO, L. S. Role of interface in dispersion and surface energetics of polymer nanocomposites containing hydrophilic poss and layered silicates. **Journal of Colloid and Interface Science**, Uppsala, v.355, n. 1, p. 222-230, 2011.
- ZHOU, Y. M.; FU, S.Y.; ZHENG, L.M.; ZHAN, H.Y. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly (vinyl alcohol) nanocomposite films, **Express Polymer Letters**, v. 6, p. 794 – 804, 2012.
- ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food, Science and Technology**, Washington, v. 37, n. 8, p. 849-868, may. 2002.
- ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 79, n. 4, p. 1086-1093, 2010.
- ZIMMERMANN, T.; POHLER E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, New Jersey, v. 6, n. 9, p. 754-761, 2004.
- ZUGENMAIER, P. **Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures**. Berlin: Springer, 2008.