



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CLEIDIENE SOUZA DE MIRANDA

**DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPÓSITOS A PARTIR DE
NANOWHISKERS DE CELULOSE DA FIBRA DE GRAVATÁ E
LIGNINA NA MATRIZ DE AMIDO E PBAT/AMIDO**

Salvador

2015

CLEIDIENE SOUZA DE MIRANDA

**DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPÓSITOS A PARTIR DE
NANOWHISKERS DE CELULOSE DA FIBRA DE GRAVATÁ E
LIGNINA NA MATRIZ DE AMIDO E PBAT/AMIDO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção de grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr. Nádia Mamede José

Salvador

2015

M672 Miranda, Cleidiane Souza de.

Desenvolvimento de bionanocompósitos a partir de nanowhiskers de celulose da fibra de gravatá e lignina na matriz de amido e PBAT/amido/ Cleidiane Souza de Miranda. – Salvador, 2015.

131f. : il. color.

Orientadora: Profa.^a Dr. Nádia Mamede José

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2015.

1. Nanowhiskers de celulose. 2. Lignina. 3. Nanocompósitos. 4. Polímeros. I. José, Nádia Mamede. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD:620.197



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

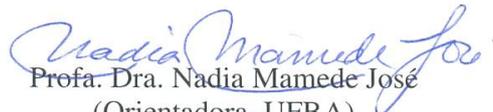


EPUFBA

A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese “DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS À PARTIR DE NANOWHISKERS DE CELULOSE DA FIBRA DE GRAVATÁ E LIGNINA EM MATRIZ DE AMIDO E BLENDS DE AMIDO/PABT ”, de **Cleidiene Souza de Miranda** como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Salvador Ba, 18 de setembro de 2015.

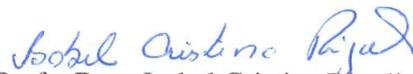
Comissão Examinadora:

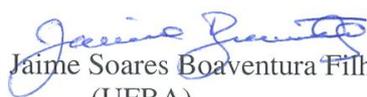

Prof. Dra. Nadia Mamede José
(Orientadora-UFBA)


Prof. Dr. Fabiano Vargas Pereira
(UFMG)


Prof. Dra. Zora Ionara Gama dos Santos
(UFS)


Prof. Dra. Jania Betânia Alves da Silva
(UFRB)


Prof. Dra. Isabel Cristina Rigoli
(UFBA)


Prof. Dr. Jaime Soares Boaventura Filho
(UFBA)

Dedico com muito amor
Aos meus Filhos, Ao meu Esposo,
Aos meus pais, familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus...

Aos meus filhos, Nathalia e Jorge, ambos nascidos durante o período de doutoramento. Eles foram fontes de inspiração contínua e ofertaram sorrisos incondicionais que revigoraram permanentemente as energias necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu esposo, Raigenis Fiuza, por toda paciência, carinho, companheirismo, dedicação, apoio e amor durante todo o decorrer desta etapa. Muito obrigada, pela ajuda na execução do teste de biodegradabilidade e nas análises morfológicas.

Aos meus pais, Brás Miranda e Reinês Miranda, pelos ensinamentos, pela educação, pelo aconchego, pelo amor, apoio, ajuda, torcida e incentivo durante mais esta conquista... A minha família linda e maravilhosa (irmãos, cunhados, sobrinhos, títios...) aos momentos alegres, pelo amor, torcida...

A minha mãe Reinês, minha sogra Neide, aos familiares e minhas secretárias pela ajuda com as crianças.

Agradeço a Prof^a. Dr. Nádia Mamede José, pela orientação, pelo ensinamento, pela amizade, pela paciência, pela confiança e compreensão nesses anos.

Aos colegas do grupo GECIM: Michel, Renato, Wilton, Ana Paula Bispo, Mariana Tibo, Marina Ferreira, Luana, Danilo, Joedson, Allan, Ana Paula Viana, Diego, Luis Carlos, Aline, Amanda, Mariana Souza, Luiz Henrique, Luis Alberto, Lorena pela convivência, amizade, ajuda, compreensão, aprendizado... Em especial: as minhas grandes amigas excepcionais Ana Paula Bispo, Mariana Tibo, Marina Ferreira pela grande ajuda no trabalho braçal na parte experimental e nas análises, nas ideias, nas interpretações, no incentivo, paciência. Aos grandes amigos Jamerson e Danilo pela convivência, amizade, ajuda, pelas

interpretações dos resultados, as traduções para o inglês. Ao grande amigo Wilton pela ajuda na elaboração dos testes de permeabilidade e biodegradabilidade. Ao grande amigo Renato pela apresentação deste trabalho nas ideias inovadoras.

Ao meu cunhado Raildo Fiuza pela ajuda nos momentos difíceis, pela convivência, amizade...

Ao grupo LAPESCA da UFBA sobre a coordenação da Prof. Dr. Janice Druzian pela disponibilidade do uso da extrusora e o equipamento EMIQ. Em especial, Lídia e Carol pela ajuda no processamento dos materiais.

A prof. Dr. Jania Betania pela ajuda nas dúvidas e no ensinamento da obtenção dos nanowhiskers de celulose.

Ao Sr Arlindo e Sr Railton pela dedicação no conserto das extrusoras. Foram peças fundamentais no término deste trabalho, sem palavras...

Ao Prof. Dr. Gleidson pelas análises de composição química.

Ao Técnico Vilberto Lázaro pelas análises de difração de raios X, realizadas no Laboratório de Raios X do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, sobre a coordenação da Professora Soraia Brandão.

Aos técnicos do Instituto de Química pela ajuda na obtenção dos reagentes, vidrarias e equipamentos.

Ao Prof. Ricardo Carvalho pelas análises e interpretações das propriedades mecânicas.

Ao Prof. Zanini do grupo de pesquisa PROTEC pelas análises de DRX.

A prof. Dr. Zenis do Instituto de Química pelas análises de FTIR.

Ao Sr. Jucelino pela doação das fibras de piaçava.

Ao prof. Dr. Luporini do grupo LEPOL pela disponibilidade do uso do laboratório, principalmente o misturador HAAKE. Aos colegas do PPEQ.

A banca examinadora, a Prof^a Dr^a Zora Ionara, Prof^a Dr^a Isabel Rigoli, Prof^a Dr^a Jania Silva, Prof. Dr Fabiano Pereira e Prof. Dr. Jaime Boaventura, pela grande contribuição ao presente trabalho durante a defesa.

Ao Instituto de Química e Politécnica pela infraestrutura disponibilizada.

A CAPES pela bolsa concedida.

À minha família, avós, avôs, primos, tios, todos meus velhos e preciosos amigos.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

“Ser mãe é sentir todo o poder do universo dentro do ventre e como uma grande arquiteta ela molda, constrói e edifica o bem mais precioso, a vida! Tendo sua obra concluída e como uma grande artista que é, apresenta seu fruto ao mundo e consciente de que sua obra não está acabada inicia o processo que a transformará num novo ser com o qual manterá uma ligação por toda a eternidade. Assim são as mães, Deusas que criam a vida, arquitetas que dão forma e beleza, mestres que educam e um anjo que sempre nos acompanhará.”

(Luis Alves)

RESUMO

A elevada disponibilidade de biomassas, somada à necessidade de fontes renováveis para a produção de polímeros “verdes”, abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria e, ao mesmo tempo, atuem na fixação de carbono na natureza. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar as propriedades térmicas, estruturais, mecânicas, morfológicas, de barreira e biodegradabilidade dos bionanocompósitos produzidos a partir de glicerol, lignina e nanowhiskers de celulose na matriz de amido e PBAT/amido. Observou-se que as variáveis estabelecidas na hidrólise ácida foram propícias para produção de nanowhiskers de celulose com altos valores de rendimentos, de razão de aspecto e índice de cristalinidade. A razão de aspecto e a dispersão dos nanowhiskers de celulose foram pontos fundamentais na produção de filmes, a maior área de contato favoreceu para uma melhor interação entre os componentes, gerando o mínimo de substratos residuais desfavorecendo a recristalização da amilopectina e amilose. Ao avaliar as propriedades das blendas observou-se que os nanowhiskers de celulose juntamente com a lignina atuam na melhora da adesão interfacial entre as matrizes. Todas as blendas apresentaram maior perda de massa do que o PBAT puro no teste de biodegradação por conter maior quantidade de matéria-prima de fonte natural, gerando maior susceptibilidade à biodegradação. Portanto, o objetivo do trabalho foi alcançado produzindo materiais com alto desempenho provenientes de fontes renováveis com grande apelo sustentável e com potencialidade para aplicação no setor de embalagens.

Palavras chaves: *Nanowhiskers de celulose, lignina, glicerol, amido, PBAT, blendas.*

ABSTRACT

The high availability of biomass, coupled with the need for renewable resources for the production of polymers, "green", opens a great opportunity for technological advances that add value to the agricultural industry products and at the same time, act on carbon fixation in nature. This study aimed to develop and evaluate the thermal, structural, mechanical, morphological, barrier and biodegradability of bionanocomposites produced from glycerol, lignin and cellulose nanowhiskers in the starch and PBAT/starch matrix. It was observed that the variables set forth in the acid hydrolysis were conducive to the production of cellulose nanowhiskers with high yield values, aspect ratio and crystallinity index. The aspect ratio and the dispersion of cellulose nanowhiskers were key points in the production of films, the largest area of long favored for a better interaction between components, generating minimal waste substrates disadvantaging recrystallization of amylopectin and amylose. When evaluating the properties of the blends was observed that the cellulose nanowhiskers act together with the lignin in improved interfacial adhesion between the dies. All blends showed greater weight loss than pure PBAT the biodegradation test to contain greater amount of feedstock natural source, generating more susceptible to biodegradation. Therefore, the objective was achieved producing high performance materials from renewable resources with sustainable wide appeal and potential for application in the packaging sector.

Keywords: Nanowhiskers of cellulose, lignin, glycerol, starch, PBAT, blends.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Anatomia da fibra lignocelulósica adaptada (DOHERTY et al., 2011) -----	5
Figura 2. Estrutura química da celobiose (HABIBI et al., 2010)-----	6
Figura 3. Ilustração da estrutura química da lignina (FERNANDES et al.,2013) -----	7
Figura 4. Etapas gerais de isolamento da celulose das fibras vegetais -----	8
Figura 5. Ilustração da formação de <i>nanowhiskers</i> de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose (LI et al., 2014) -----	10
Figura 6. Micrografias de transmissão das <i>nanowhiskers</i> de celulose derivadas de (a) tunicatos, (b) bactéria, (c) rami e (d) sisal (HABIBI et al., 2010) -----	11
Figura 7. Equação da reação de sulfatação da celulose (LI, 2012)-----	12
Figura 8. Mecanismo da reação de sulfatação da celulose (LI, 2012)-----	12
Figura 9. Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b) (PONTES, 2012)-----	16
Figura 10. Difratogramas de raios X de diversos tipos de amido (TEIXEIRA, 2007) -----	17
Figura 11. Composição do grão de milho e da raiz de mandioca -----	18
Figura 12. Estrutura química do PBAT (VIEIRA, 2010) -----	26
Figura 13. Ilustração da Palmeira <i>Attalea funifera Martius</i> e o resíduo da fibra de piaçava-----	29
Figura 14. Ilustração da <i>Bromelia pinguin L.</i> e a fibra de gravatá extraída-----	30
Figura 15. Ilustração do processo de produção das blendas poliméricas-----	37
Figura 16. Fluxograma da produção dos materiais -----	38
Figura 17. Identificação das intensidades medidas para o índice de cristalinidade de filmes de amido plastificado (HULLEMAN et al., 1999) -----	41
Figura 18. Ilustração da manta de algodão após o processo de enterramento (a) e os copos armazenados com o solo e os materiais com suas identificações (b)-----	45
Figura 19. FG <i>in natura</i> (a), FGBH (b), FGBP (c), FG triturada (d) -----	46
Figura 20. Micrografias da superfície da fibra <i>in natura</i> e branqueadas -----	47
Figura 21. Espectros de FTIR das fibras de gravatá <i>in natura</i> e branqueadas -----	48
Figura 22. Curvas de TGA e DTG das fibras de gravatá <i>in natura</i> e branqueadas -----	50
Figura 23. Difratogramas de DRX da fibra <i>in natura</i> , branqueadas e celulose comercial -----	52
Figura 24. (a) Suspensão de <i>nanowhiskers</i> de celulose em solução aquosa e (b) <i>nanowhiskers</i> de celulose seca em estufa-----	53

Figura 25. Birrefringência das suspensões em solução aquosa dos <i>nanowhiskers</i> de celulose obtidas -----	53
Figura 26. Espectros de FTIR dos <i>nanowhiskers</i> de celulose a partir das fibras branqueadas de gravatá e da celulose comercial. -----	54
Figura 27. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos <i>nanowhiskers</i> de celulose obtidas da fibra de gravatá e curva de TGA dos <i>nanowhiskers</i> de eucalipto-----	55
Figura 28. Difratomogramas de DRX dos <i>nanowhiskers</i> de celulose obtidas da polpa comercial de eucalipto e os das fibras branqueadas de gravatá-----	57
Figura 29. Micrografia eletrônica de transmissão da amostra WCC (a) e WGP (b) -----	58
Figura 30. Micrografia eletrônica de transmissão da amostra WGH1 E WGH2-----	58
Figura 31. Histograma do comprimento da amostra WCC-----	59
Figura 32. Histograma do comprimento da amostra WGH1-----	59
Figura 33. Histograma do comprimento da amostra WGH2-----	60
Figura 34. Histograma do comprimento da amostra WGP-----	60
Figura 35. Ilustração da lignina precipitada (a) e seca (b).-----	62
Figura 36. Ilustração dos filmes: (a) FAMI, (b) FAMI1L, (c) FAMI2L, (d) FAMI3L, (e) FAMI4L. -----	62
Figura 37. Ilustração dos filmes: (a) FAMA, (b) FAMA1L, (c) FAMA2L, (d) FAMA3L, (e) FAMA4L. -----	62
Figura 38. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos precursores-----	63
Figura 39. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos filmes de amido de mandioca. -----	64
Figura 40. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos filmes de amido de milho-----	65
Figura 41. Curvas de FTIR dos precursores -----	66
Figura 42. Curvas de FTIR dos filmes de amido de mandioca (a) e milho (b)-----	66
Figura 43. Difratomogramas de DRX do amido de mandioca (a) e milho (b) -----	68
Figura 44. Difratomogramas de DRX dos filmes -----	69
Figura 45. Curvas do comportamento mecânico sob tração dos filmes -----	71
Figura 46. Micrografias eletrônicas de varredura em 1500x amido de milho (a), amido de mandioca em 1400x (b) e lignina em 650x(c) -----	73
Figura 47. Micrografias eletrônicas de varredura em 500x: FAMA (a), FAMAL(b), FAMI (c) e FAMIL (d). -----	74
Figura 48. Ilustração dos filmes FAMA (a), FAMAL (b), FAMAL05 (c), FAMAL1 (d), FAMAL2 (e) e FAMAL3 (f). -----	74

Figura 49. Ilustração dos filmes FAMI (a), FAMIL (b), FAMIL05 (c), FAMIL1 (d), FAMIL2 (e) e FAMIL3 (f)-----	75
Figura 50. Ilustração dos filmes FAMI (a), FAMIL (b), FAMIL05E (c), FAMIL1E (d), FAMIL2E (e) e FAMIL3E (f) -----	75
Figura 51. Curvas de TGA e DTG dos precursores -----	75
Figura 52. Curvas de TGA e DTG dos filmes de amido de mandioca -----	76
Figura 53. Curvas de TG e DTG dos precursores -----	77
Figura 54. Curvas de TGA e DTG dos filmes de amido de milho-----	77
Figura 55. Curvas de TGA e DTG dos precursores-----	79
Figura 56. Curvas de TGA e DTG dos filmes de milho-----	79
Figura 57. Curvas de DSC dos precursores -----	80
Figura 58. Curvas de DSC dos filmes-----	83
Figura 59. Difrátogramas de DRX dos filmes -----	85
Figura 60. Espectros de FTIR dos precursores (a) e dos filmes de amido de mandioca (b).-----	89
Figura 61. Espectros de FTIR dos filmes de amido de milho com <i>nanowhiskers</i> de gravatá (a) e filmes com <i>nanowhiskers</i> de eucalipto (b)-----	89
Figura 62. Micrografias eletrônicas de varredura em 250x: FAMIL05 (a), FAMIL1 (b), FAMIL2 (c) e FAMIL3 (d)-----	95
Figura 63. Micrografias eletrônicas de varredura em 250x: FAMIL1E (a) e FAMIL1E (b).-----	95
Figura 64. Micrografias eletrônicas de varredura em 250x: FAMAL05 (a), FAMAL1 (b), FAMAL2 (c) e FAMAL3 (d) -----	96
Figura 65. Ilustração dos filmes processados por extrusão-----	96
Figura 66. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos filmes -----	97
Figura 67. Difrátogramas de DRX dos filmes.-----	98
Figura 68. Espectros de FTIR dos filmes. -----	99
Figura 69. Ilustração do comportamento da curva de tensão-deformação sob tração dos filmes	100
Figura 70. Valores da tensão na força máxima (a) e ruptura (b) dos filmes. -----	101
Figura 71. Valores do módulo de elasticidade (a) e deformação específica (b) dos filmes -----	102
Figura 72. Micrografias da superfície dos filmes extrudados-----	106
Figura 73. Micrografias das fraturas dos filmes extrudados -----	108
Figura 74. Ilustração dos filmes após a compostagem. -----	110
Figura 75. Valores de perda de massa dos filmes após compostagem -----	111
Figura 76. Valores de perda de massa dos filmes após compostagem.-----	111

Figura 77. Microgravias da superfície do filme de PBAT antes e após os períodos de compostagem-----	114
Figura 78. Micrografias da superfície da blenda PBAT-FAMAL antes e após os períodos de compostagem. -----	116
Figura 79. Micrografias da superfície da blenda PBAT-FAMIL3 antes e após os períodos de compostagem. -----	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dimensionais dos <i>nanowhiskers</i> de celulose isoladas em condições diferentes através da hidrólise com o ácido sulfúrico -----	14
Tabela 2. Propriedades físico-químicas do glicerol -----	30
Tabela 3. Propriedades físico-químicas do hidróxido de sódio -----	30
Tabela 4. Propriedades físico-químicas do ácido sulfúrico -----	31
Tabela 5. Propriedades físico-químicas do ácido acético glacial. -----	31
Tabela 6. Propriedades físico-químicas da solução de hipoclorito de sódio. -----	31
Tabela 7. Propriedades físico-químicas do peróxido de hidrogênio -----	32
Tabela 8. Especificações dos códigos das amostras -----	33
Tabela 9. Especificações dos códigos das <i>nanowhiskers</i> de celulose obtidas. -----	34
Tabela 10. Especificações dos códigos -----	35
Tabela 11. Especificações dos códigos dos filmes -----	35
Tabela 12. Especificações dos códigos das amostras. -----	38
Tabela 13. Resultados da análise química do solo adubado. -----	45
Tabela 14. Rendimento dos métodos do branqueamento da fibra. -----	46
Tabela 15. Densidade e composição química da fibra de gravatá. -----	47
Tabela 16. Número de onda dos grupos funcionais presentes na fibra (YANG et al., 2007; MORAN et al., 2008) -----	49
Tabela 17. Valores da temperatura inicial de degradação térmica (T _{id}), temperatura do primeiro máximo de DTG de decomposição da celulose (T _{máx}), teor de umidade, o teor de resíduo e o índice de cristalinidade (I _c). -----	51
Tabela 18. Valores da temperatura inicial de degradação térmica (T _{id}), temperatura do primeiro máximo de DTG de decomposição da celulose (T _{máx}), teor de umidade, o teor de resíduo e o índice de cristalinidade (I _c). -----	56
Tabela 19. Comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspectos (L/D) das amostras. -----	60
Tabela 20. Principais atribuições para as bandas de absorção no IV para os filmes (TEIXEIRA, 2008). -----	67
Tabela 21. Valores dos índices de cristalinidade dos filmes. -----	70
Tabela 22. Valores das espessuras e propriedades mecânicas dos filmes de amido -----	72

Tabela 23. Valores da temperatura de velocidade máxima de degradação da matriz ($T_{m\acute{a}x}$) e resíduos (%) dos filmes -----	78
Tabela 24. Valores da temperatura de fusão (T_m) e índices de cristalinidade dos filmes. -----	88
Tabela 25. Valores das propriedades mecânicas dos filmes sob tração -----	90
Tabela 26. Permeabilidade ao vapor de água e atividade de água dos filmes -----	93
Tabela 27. Valores da temperatura inicial de degradação (T_{id}), temperaturas máximas (T_{m_1} e T_{m_2}) e resíduos-----	98
Tabela 28. Valores das espessuras e propriedades mecânicas sob tração dos filmes. -----	102
Tabela 29. Valores da atividade de água (a_w) e permeabilidade ao vapor de água dos filmes.--	103
Tabela 30. Valores da perda de massa dos filmes na compostagem -----	112

LISTA DE ABREVIATURAS

C=O	Carbonila
CH₃COOH	Ácido acético
CO	Monóxido de carbono
CO₂	Dióxido de carbono
CTAB	Brometo-cetil-trimetilamônio
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracetato
H₂O	Água
H₂O₂	Peróxido de Hidrogênio
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
KBr	Brometo de potássio
N₂	Nitrogênio
NaOCl	Hipoclorito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
-O-C=O	Grupamento éster
O-H	Hidroxila
ASTM	American Society for Testing and Materials
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
E	Módulo de elasticidade
FDA	Fibra em Detergente Ácido
FDN	Fibra em Detergente Neutro

FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GP	Grau de polimerização
I_c	Índice de cristalinidade
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MUE	Máquina universal de ensaio
P.A.	Pureza Absoluta
PBAT	Poli(adipato-co-tereftalato de butileno)
TPS	Amido termoplástico
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
PEBD	Polietileno de baixa densidade
a_w	Atividade de água
e	Espessura
TGA	Análise Termogravimétrica
ϵ	Deformação Específica
θ	Ângulo de difração
ρ	Densidade
σ	Resistência a Tração

SÚMARIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. JUSTIFICATIVA	03
3. OBJETIVO GERAL	04
3.1 Objetivos específicos	04
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
4.1. FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS	05
4.1.1 Celulose	06
4.1.2 Lignina	06
4.1.3 Métodos de Isolamento da Celulose e Lignina	08
4.2. NANOWHISKERS OU NANOCRISTAIS DE CELULOSE	10
4.2.1 Processo de isolamento dos <i>nanowhiskers</i> de celulose por hidrólise ácida	11
4.2.2 Reação de sulfatação dos <i>nanowhiskers</i> de celulose durante o processo da hidrólise ácida	12
4.2.3. Efeitos das condições de hidrólise ácida nas propriedades dos <i>nanowhiskers</i> de celulose	12
4.3. COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS	15
4.3.1 Amido	16
4.3.2 Amido termoplástico	18
4.3.3 Biopolímeros de amido incorporando glicerol e lignina	19
4.3.4 Bionanocompósitos de amido plastificados com glicerol e reforçados com <i>nanowhiskers</i> de celulose	21
4.4 BLENDA POLIMÉRICAS	24
4.4.1 Blandas poliméricas de PBAT/TPS	25
4.5 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	27

4.5.1 Degradação microbiológica	27
5. MATERIAIS E MÉTODOS	28
5.1 MATERIAIS	29
5.1.1 Resíduo industrial da fibra de piaçava (borra de piaçava)	29
5.1.2 Fibra de gravatá	29
5.1.3 Glicerol	30
5.1.4 Hidróxido de sódio	30
5.1.5 Ácido sulfúrico	31
5.1.6 Ácido acético glacial	31
5.1.7 Solução de hipoclorito de sódio	31
5.1.8 Peróxido de hidrogênio	32
5.1.9 Amidos	32
5.1.10 PBAT	32
5.1.11 Outros materiais utilizados	32
5.2. MÉTODOS	32
5.2.1 Processo de isolamento da lignina no resíduo da fibra de piaçava	32
5.2.2 Processo de polpação da fibra de gravatá (extração da lignina e hemicelulose)	33
5.2.3 Branqueamento da fibra de gravatá com hipoclorito de sódio	33
5.2.4 Branqueamento da fibra de gravatá com peróxido de hidrogênio	33
5.2.5 Preparação das <i>nanowhiskers</i> de celulose	33
5.2.6 Preparação dos biopolímeros a partir de amido, lignina e glicerol	34
5.2.7 Preparação dos bionanocompósitos	35
5.2.8 Preparação das blendas poliméricas e confecção dos filmes	36
5.3. CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	38
5.3.1 Determinação da composição química (Método Van Soest) (SILVA e QUEIROZ, 1981)	38

5.3.2	Determinação da densidade das amostras	39
5.3.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	40
5.3.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	40
5.3.5	Análise termogravimétrica (TGA)	40
5.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
5.3.7	Difratometria de raios X (DRX)	41
5.3.8	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	42
5.3.9	Birrefringência das suspensões de <i>nanowhiskers</i>	42
5.3.10	Medida da Atividade de Água (aw)	42
5.3.11	Medida permeabilidade ao vapor de água (PVA)	42
5.3.12	Medida da espessura dos filmes (e)	43
5.3.13	Ensaio de tração dos filmes	43
5.3.14	Teste de biodegradabilidade	44
<i>5.3.14.1</i>	<i>Preparo do solo</i>	<i>44</i>
<i>5.3.14.2</i>	<i>Avaliação da Biodegradação</i>	<i>45</i>
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
6.1	Caracterizações das fibras <i>in natura</i> e polpas de celulose extraídas	46
6.2	Caracterizações das <i>nanowhiskers</i> de celulose	52
6.3	Caracterizações dos Biopolímeros - amido/glicerol/lignina	61
6.4	Bionanocompósitos - amido, glicerol, lignina e <i>nanowhiskers</i> de celulose	74
6.5	Caracterizações das Blendas Poliméricas (PBAT/TPS)	96
6.6	Teste de biodegradabilidade	109
7.	CONCLUSÕES	118
8.	PERSPECTIVAS	120
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, existe uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. Algumas fibras ocorrem espontaneamente na natureza, outras são cultivadas como atividade agrícola e ainda há aquelas que são resíduos gerados, principalmente, pela agroindústria (MIRANDA, 2011; MIRANDA et al., 2012; MIRANDA et al., 2014). Atualmente, investimentos em pesquisas de novas tecnologias sustentáveis que possibilitem a transformação da biomassa em materiais de alto desempenho é estudo recente de vários grupos de pesquisas, assim como o *Grupo de Energia e Ciências dos Materiais (GECIM) da Universidade Federal da Bahia*. Materiais de alto desempenho neste contexto são filmes com propriedades térmicas, mecânicas, estruturais, morfológicas, de barreiras, hidrofobicidade e processabilidade satisfatórias para aplicação no setor de embalagens de alimentos.

As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose (SILVA et al., 2009). O fracionamento destes constituintes permitem aplicações específicas como na elaboração de nanocompósitos utilizando lignina e nanowhiskers de celulose (SILVA et al., 2009; SILVA et al., 2012; GUIMARÃES, 2014; OLIVEIRA, 2015; MIRANDA et al., 2015 a-b).

Embora existam várias definições de materiais compósitos, ou compostos, ou ainda conjugados, como alguns preferem, pode-se dizer que os compósitos são materiais heterogêneos multifásicos, formados por, pelo menos, uma fase contínua e uma fase descontínua (ANDRADE et al., 2001). Nanocompósitos poliméricos são uma classe de compósitos com matrizes poliméricas onde a fase dispersa é constituída por partículas que têm pelo menos uma de suas dimensões da ordem de nanômetros (10^{-9} m) (ANADÃO, 2012). As partículas em estudo são os *nanowhiskers* de celulose que são extraídas das regiões que crescem sob condições controladas, o que permite a formação de cristais individuais de alta pureza. Sua estrutura altamente ordenada pode conferir não somente alta resistência, mas também mudanças significativas em algumas propriedades importantes de materiais, tais como elétrica, óptica, magnética, ferromagnética, dielétrica, condutividade e podem ser obtidas a partir de várias fontes renováveis (SILVA et al., 2009; HABIBI et al., 2010).

Os filmes flexíveis produzidos a partir do amido compõem parte importante do cenário científico mundial atualmente. Entretanto, pode-se ressaltar que a utilização comercial destes filmes como embalagens encontra-se limitado devido principalmente às baixas propriedades

mecânicas, térmicas, de barreiras, hidrofiliçidade e processabilidade (OLIVEIRA, 2015). Tornam-se necessários tratamentos especiais, como a adição de cargas, fibras, plastificantes, outros aditivos e produção de blendas com polímeros sintéticos biodegradáveis com o objetivo de melhorar as suas propriedades (SILVA, 2013). A incorporação de aditivos naturais como lignina e *nanowhiskers* de celulose tem despertado interesse devido ao alto desempenho nas propriedades mecânicas, de barreira e térmicas conferidas aos filmes de amido (MIRANDA et al., 2015 a-b).

A lignina é um material de baixa densidade e abrasividade, com características interessantes para o uso como carga em substituição a cargas inorgânicas (STEWART, 2008). Alguns artigos têm sido publicados na literatura, reportando a utilização de lignina como estabilizante para plásticos e borrachas, nos quais a lignina atua como antioxidante, como modificador das propriedades mecânicas, térmicas, estruturais, processabilidade, de barreira e pode ser obtida a partir de várias fontes renováveis (NITZ et al., 2001; DOHERTY et al., 2011; BHAT et al., 2013; DUVAL et al., 2013; SCHORR et al., 2014)

As blendas poliméricas consistem de mistura de dois ou mais polímeros (e/ou copolímeros) em que o componente em menor quantidade constitui pelo menos 2 %, em massa, da mistura (UTRACKI, 2002). O método mais simples para a obtenção de uma blenda polimérica é a mistura mecânica dos polímeros no estado fundido, o que pode ser feito, por exemplo, em uma extrusora. Blendas de PBAT/TPS (amido termoplástico) estão sendo muito estudadas (NABAR et al., 2005), pois o PBAT (poli(butileno adipato co-tereftalato) é considerado um copoliéster biodegradável com propriedades mecânicas semelhantes ao polietileno (PE) e sua combinação com biopolímeros, como o amido, pode resultar em filmes flexíveis menos custosos e propriedades mecânicas e de barreira adequadas para utilização como embalagem de alimentos (VIEIRA, 2010; SILVA, 2013).

Assim o objetivo deste trabalho foi desenvolver e avaliar as propriedades térmicas, estruturais, mecânicas, morfológicas, de barreira e biodegradabilidade dos bionanocompósitos produzidos a partir de glicerol, lignina e *nanowhiskers* de celulose na matriz de amido e PBAT/amido. Ainda, o trabalho teve como finalidade maximizar a concentração de componentes biodegradáveis obtidos de fontes renováveis, tornando-o um produto constituído predominantemente de matérias-primas obtidas a partir de fontes renováveis, cumprindo assim o papel de contribuir para sustentabilidade com o meio ambiente.

Vale ressaltar que não foram encontradas na literatura, publicações que reportassem a obtenção de *nanowhiskers* de celulose a partir de fibras de gravatá de origem brasileira. Assim

como a modificação do amido de mandioca e milho utilizando o glicerol, a lignina e os *nanowhiskers* de celulose, simultaneamente, através do processo de evaporação de solvente, utilizado água como solvente. A produção da blenda polimérica do PBAT com o amido modificado com glicerol, lignina e/ou *nanowhiskers* de celulose, pelo processo de extrusão, também não foi relatada na literatura.

2. JUSTIFICATIVA

A elevada disponibilidade de biomassas, somada à necessidade de fontes renováveis para a produção de polímeros “verdes”, abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria e, ao mesmo tempo, atuem na fixação de carbono na natureza. O presente trabalho propõe desenvolver produtos “verdes” oriundos da biomassa para produzir blendas poliméricas com futuras aplicações principalmente no setor de embalagem de alimentos.

A escolha dos precursores, além de serem oriundos de fontes renováveis com alta disponibilidade, foi devido ao elevado número de trabalhos científicos na elaboração de filmes de amido plastificados com glicerol e reforçados com lignina ou *nanowhiskers* de celulose com resultados promissores, para diversas aplicações. Por não ter na literatura o estudo dos quatro componentes juntos: amido, glicerol, lignina e *nanowhiskers* de celulose, os autores acharam de grande relevância este estudo.

A blenda do PBAT/TPS também se tornou atraente devido o sucesso da blenda já comercializada, o EcobrasTM que consiste na mistura de 50% de Ecoflex e 50% de amido de milho ou mandioca compatibilizado com anidrido maléico. O produto foi eleito uma das dez maiores inovações brasileiras da última década, de acordo com a pesquisa “O Brasil que inova”, realizada pela Revista Exame e pela consultoria Monitor. Trata-se do primeiro polímero da BASF desenvolvido na América do Sul, com mais de 50% de matéria-prima renovável, 100% biodegradável e compostável. Resultado de uma parceria de sucesso entre a BASF e a subsidiária brasileira da Corn Products International, aliando a experiência da primeira em plásticos e a competência da segunda no fornecimento de matérias-primas industriais de origem vegetal, como milho, mandioca e outras fontes de amido, para diversos segmentos industriais (AGENDA SUSTENTÁVEL, 2010).

3. OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas, estruturais, de barreiras e biodegradabilidade dos bionanocompósitos a partir de lignina da fibra de piaçava, glicerol e *nanowhiskers* de celulose da fibra de gravatá, para atuar como reforço e/ou plastificante na matriz de amido de mandioca e milho, assim como produzir blendas poliméricas (PBAT/TPS) para a obtenção de filmes com atuação no setor de embalagens de alimentos.

3.1 Objetivos específicos

- A. Otimizar o processo de fracionamento dos constituintes das fibras vegetais para obtenção da lignina e celulose;
- B. Otimizar o processo de hidrólise ácida para obtenção de *nanowhiskers* de celulose a partir da fibra de gravatá e da polpa de celulose comercial de eucalipto;
- C. Caracterizar os constituintes produzidos do fracionamento das fibras vegetais;
- D. Desenvolver e caracterizar os bionanocompósitos a partir de amido de mandioca e milho produzidos pelo processo de evaporação de solvente;
- E. Desenvolver e caracterizar as blendas poliméricas de PBAT/TPS (amido termoplástico) produzidos pelo processo de extrusão;
- E. Realizar teste de biodegradabilidade dos materiais;

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Foi realizada uma pesquisa bibliográfica a fim de verificar as diversas fontes e métodos de obtenção de lignina e *nanowhiskers* de celulose para utilização como plastificante e reforço em matrizes poliméricas. Destacando a obtenção de filmes a partir de amido termoplástico utilizando o glicerol como plastificante e lignina ou nanowhiskers de celulose como reforço, além de obtenção de blendas poliméricas de PBAT/TPS pelo processo de extrusão.

4.1. FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose, cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica, conforme a Figura 1. Suas características estruturais estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade. Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina (SILVA et al., 2009).

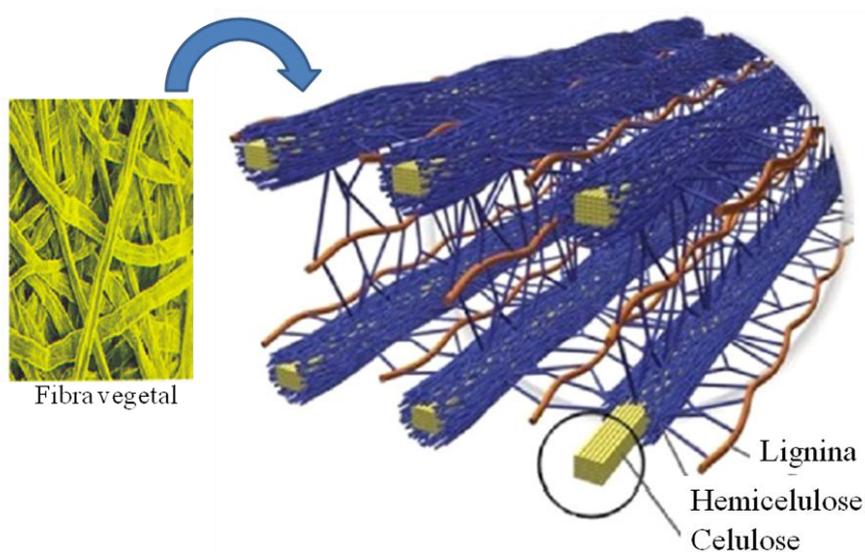


Figura 1. Anatomia da fibra lignocelulósica adaptada (DOHERTY et al., 2011).

Existem alguns fatores que afetam as propriedades das fibras, como por exemplo, a região da planta em que a fibra foi retirada, a idade da planta quando a fibra foi colhida, como a fibra foi isolada e a permeabilidade e higroscopicidade da parede celular da planta. Fibras

retiradas da folha, do caule ou das raízes apresentam diferentes propriedades físico-químicas (MIRANDA, 2011).

4.1.1 Celulose

A celulose é o componente orgânico mais abundante na terra, sendo um polissacarídeo de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glucose eterificadas por ligações β -1,4-glucosídicas, conhecidas como celobiose, que contém seis grupos hidroxila estabelecendo interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular, Figura 2. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos (SAMIR et al., 2005). Além disso, essas ligações podem melhorar a interação entre polímero e fibra em compósitos poliméricos.

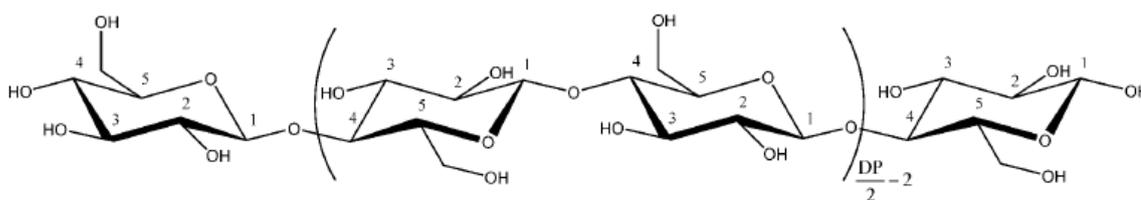


Figura 2. Estrutura química da celobiose (HABIBI et al., 2010).

Existem seis estruturas cristalinas da celulose: celulose I, celulose II, celulose III₁, celulose III₂, celulose IV₁ e celulose IV₂. Entre essas seis estruturas cristalinas, a celulose I é a mais estudada, pois sua estrutura cristalina é a forma encontrada na natureza, ou seja, é a forma nativa da celulose (MOREIRA, 2010).

4.1.2 Lignina

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. Trata-se de um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, ocorrendo em vegetais e tecidos vasculares. Sabe-se que a lignina tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica de vegetais, além de proteger os tecidos contra o ataque de microorganismos. Vegetais primitivos como fungos, algas e líquens não são lignificados (SALIBA et al., 2001).

A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo

irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil, conforme ilustrado na Figura 3 (SILVA et al., 2009). Existe uma grande dificuldade na elucidação química da estrutura da lignina devido ao fato de não haver um método bem estabelecido para isolar a lignina em sua forma nativa (SALIBA et al., 2001; BHAT et al., 2009)

A lignina é um material de baixa densidade e abrasividade, com características interessantes para o uso como carga em substituição a cargas inorgânicas. Com certos polímeros, em formulações adequadas, a lignina pode formar compósitos parciais ou até completamente biodegradáveis (STEWART, 2008). Alguns artigos têm sido publicados na literatura, reportando a utilização de lignina como estabilizante para plásticos e borrachas, nos quais a lignina atua como antioxidante, como modificador das propriedades mecânicas, térmicas, mecânicas, estruturais e de barreira (DOHERTY et al., 2011; NITZ et al., 2001; BHAT et al., 2013; DUVAL et al., 2013; SCHORR et al., 2014).

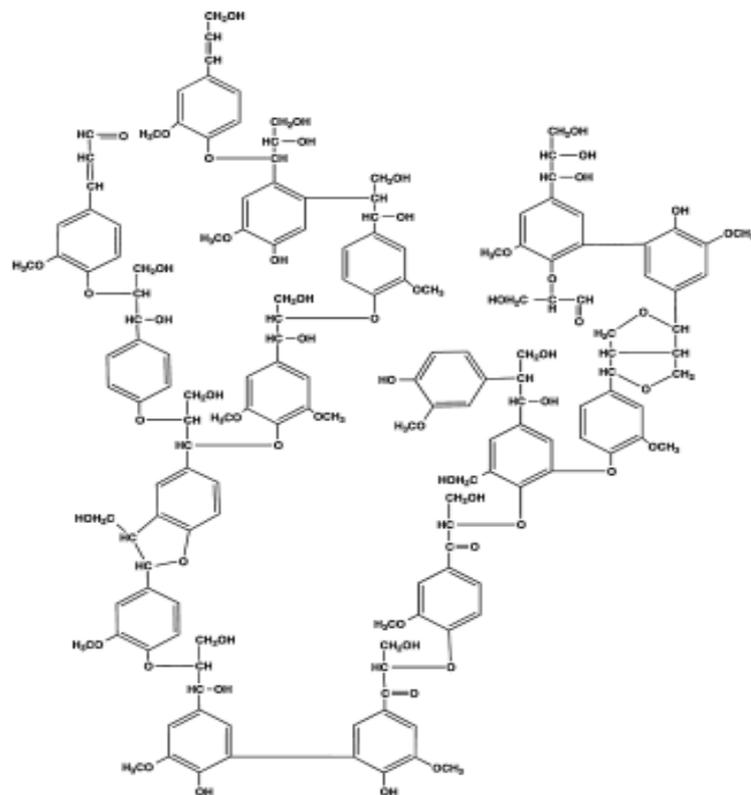


Figura 3. Ilustração da estrutura química da lignina (FERNANDES et al., 2013)

4.1.3 Métodos de Isolamento da Celulose e Lignina

O estudo dos processos de fracionamento das fibras se faz necessário por possibilitar a utilização dos componentes estruturais isolados das fibras vegetais em aplicações específicas. A separação das fibras naturais em seus constituintes principais pode ser realizada por vários métodos, os quais exploram as diferenças químicas e estruturais entre os componentes (SILVA et al., 2009).

Vários tratamentos químicos de larga escala têm sido desenvolvidos e aprimorados para isolamento da celulose e lignina, e pode-se afirmar que a área papelreira é a maior responsável por este desenvolvimento. Estes tratamentos são conduzidos como processos multi-etapas, Figura 4, as quais envolvem um tratamento principal chamado deslignificação, ou polpação, seguido por um tratamento final para a obtenção da celulose denominado branqueamento (MOREIRA, 2010).

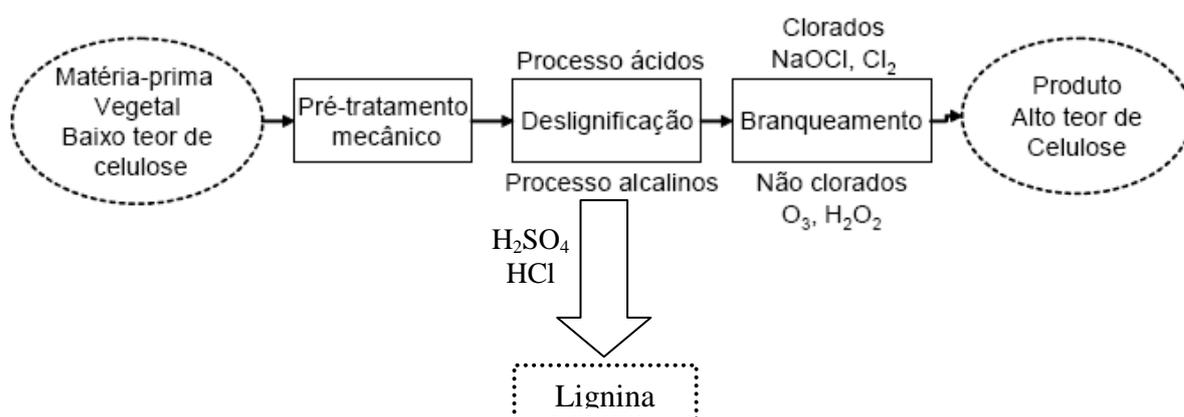


Figura 4. Etapas gerais de isolamento da celulose das fibras vegetais adaptado (MOREIRA, 2010).

O processo de produção de polpa celulósica mais difundido é o processo químico Kraft, que envolve o cozimento da matéria-prima com uma solução contendo hidróxido e sulfeto de sódio, utilizando altas temperaturas. Este processo possibilita a remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica, principalmente por meio das reações de clivagens das ligações α -aril éter e β -aril éter feitas pelos ânions hidróxido e hidroxissulfeto que clivam a macromolécula de lignina em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino. Em geral, as polpas de celulose resultantes da polpação apresentam coloração escura, sendo necessária a utilização de processos de branqueamento para atingir maiores

níveis de alvura, sem que haja perda das propriedades físico-mecânicas da polpa de celulose (SILVA et al, 2009).

Os processos convencionais de branqueamento de polpas celulósicas envolvem a utilização de reagentes químicos à base de cloro (cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio), geralmente em uma série de etapas, dependendo do grau de alvura desejado. Esses processos apresentam o grande inconveniente da formação de compostos organoclorados, especialmente dioxinas e furanos, de toxidez elevada. Legislações ambientais mais severas sugerem produção de polpas branqueadas sem compostos à base de cloro, utilizando fortes agentes oxidantes como: oxigênio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e ozônio (BRASILEIRO et al., 2001).

O isolamento de lignina das fibras vegetais é dificultado, principalmente, devido às reações de condensação e oxidação que podem ocorrer durante o processo. Todos os processos de extração de lignina levam a algum grau de modificação estrutural que, por consequência, afeta suas propriedades físicas. Industrialmente, a separação da lignina das fibrilas de celulose é realizada no mesmo processo da polpação, portanto, as características da lignina isolada dependem do processo de deslignificação empregado e do tipo da fonte extraída (SALIBA et al., 2001; BHAT et al., 2009).

O interesse para a lignina, atualmente, vem crescendo por ser um subproduto gerado na produção de bioetanol de segunda geração. As indústrias buscam com afinco aplicações de maior valor agregado para a mesma. A lignina extraída pelo processo bissulfito é normalmente a mais comercializada, uma vez que os grupos SO_3 , que são enxertados na cadeia alifática, conferem a macromolécula solubilidade em água, aplicações como dispersante, emulsão ou aditivo em concretos (DOHERTY et al., 2011).

A lignina extraída no presente trabalho será obtida do resíduo da fibra de piaçava, chamado comercialmente borra de piaçava, devido o alto teor de lignina em sua composição química comprovado pela literatura (MIRANDA, 2011; GUIMARÃES, 2014). Além disso, o estado da Bahia é responsável por 90% da produção da piaçava e sua importância econômica da piaçaveira está na extração das suas fibras industriais, destacando-se a fabricação de vassouras, enchimento nos assentos de carros, cordoaria e escovões. O resíduo obtido de sua limpeza, o qual é conhecido como bagaço, fita ou borra, serve para cobertura de casas, quiosques em áreas de lazer como sítios, clubes e praças (MIRANDA, 2011).

4.2. NANOWHISKERS OU NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Milewski (1994) reporta que *nanowhiskers* de celulose são cristais de alta pureza extraídas de regiões que crescem sob condições controladas. Sua estrutura altamente ordenada pode conferir não somente alta resistência, mas também mudanças significativas em algumas propriedades importantes de materiais, tais como elétrica, óptica, magnética, ferromagnética, dielétrica e de condutividade (HABIBI et al., 2010; SAMIR et al., 2005).

Nanowhiskers de celulose podem ser isoladas a partir de diferentes fontes, ou fibras lignocelulósicas, podendo apresentar dimensões e estruturas diversas para sua célula unitária, originando diferentes polimorfos de celulose. Devido a diferentes procedências e condições de processos de isolamento, embora constituídas por moléculas de celulose, os *nanowhiskers* podem apresentar particularidades nas suas características dimensionais e superficiais e, conseqüentemente, no seu desempenho como partícula de reforço em matrizes poliméricas (HABIBI et al., 2010). Os principais processos de isolamento dos *nanowhiskers* são enzimáticos, químicos (com emprego de ácidos fortes) e/ou mecânicos (HABIBI et al., 2010; PEREIRA et al., 2014).

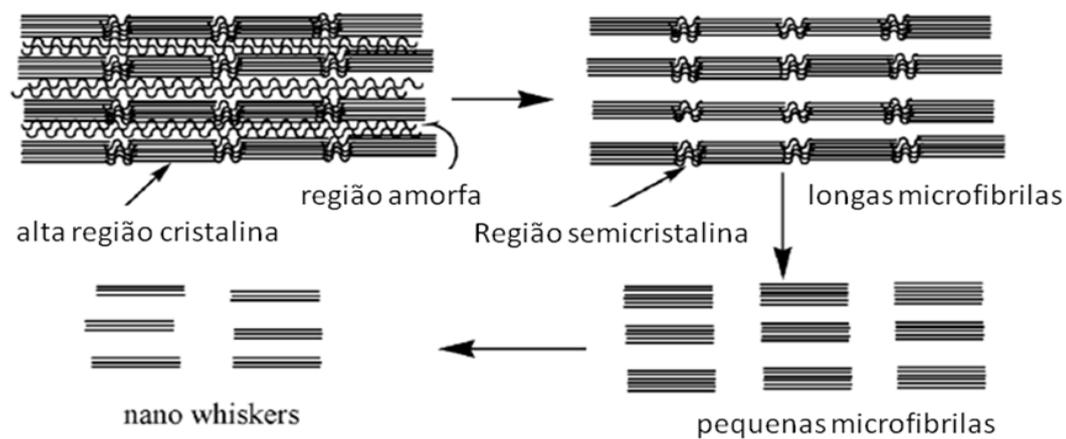


Figura 5. Ilustração da formação de *nanowhiskers* de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose (LI et al., 2014).

Em geral, as características das nanoestruturas de celulose nas aplicações como agente de reforço, tais como morfologia, dimensões e cristalinidade são altamente dependentes do método de preparação. A hidrólise ácida tem sido um dos métodos mais utilizados para obtenção de *nanowhiskers* de celulose. Sob condições controladas, a hidrólise consiste na destruição das regiões amorfas ao redor e entre as microfibrilas de celulose, enquanto os

segmentos cristalinos continuam intactos, pois a cinética da hidrólise da região amorfa é mais rápida do que da região cristalina, em virtude da maior permeabilidade da região amorfa. Na Figura 5 é apresentado um esquema da hidrólise ácida seletiva das fibrilas de celulose que resulta na formação dos *nanowhiskers* de celulose (SILVA et al., 2009).

Os segmentos cristalinos obtidos pelos métodos de extração apresentam geralmente um formato de bastão, ou agulhas, (representados na Figura 6) e são denominados como *nanowhiskers*, *whiskers* ou nanocristais de celulose. (HABIBI et al., 2010).

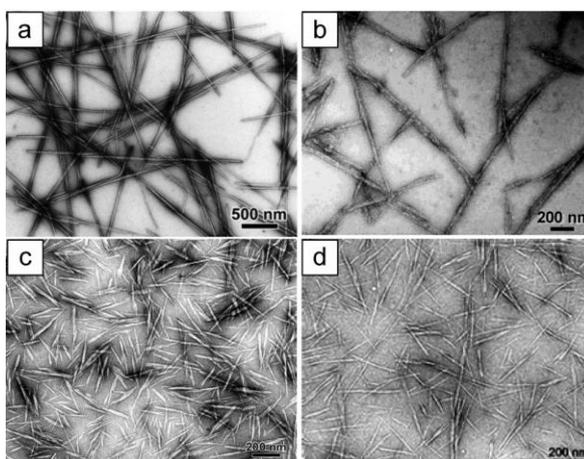


Figura 6. Micrografias de transmissão das *nanowhiskers* de celulose derivadas de (a) tunicatos, (b) bactéria, (c) rami e (d) sisal (HABIBI et al., 2010).

4.2.1 Processo de isolamento dos *nanowhiskers* de celulose por hidrólise ácida

O procedimento típico para obtenção de *nanowhiskers* de celulose em dispersão aquosa consiste em submeter às fibras celulósicas à hidrólise ácida sob condições controladas (tempo, temperatura). Posteriormente, a suspensão é diluída e lavada com sucessivas centrifugações. Por fim, é realizada uma diálise. Além de ácido clorídrico e sulfúrico, os ácidos fosfórico e nítrico também têm sido utilizados. A morfologia, as dimensões e as propriedades dos *nanowhiskers* são fortemente dependentes das condições reacionais, como tempo, temperatura, concentração e o tipo de ácido. Quando o ácido clorídrico é utilizado, tem-se um material com limitada dispersão em solução aquosa, uma vez que as partículas tendem a se agregar por meio da extensa possibilidade de ligações de hidrogênio. Por outro lado, quando é utilizado ácido sulfúrico ocorre, além da hidrólise, a reação direta entre o ácido e os grupos hidroxilas, formando grupos éster-sulfato negativamente carregados (SAMIR et al., 2005; HABIBI et al., 2010; PEREIRA et al., 2014).

4.2.2 Reação de sulfatação dos *nanowhiskers* de celulose durante o processo da hidrólise ácida

Durante a hidrólise com ácido sulfúrico, a celulose é sulfatada conforme a ilustração da equação da reação de sulfatação (Figura 7). As cargas negativas introduzidas nos *nanowhiskers* de celulose promovem a formação de suspensões aquosas estáveis devido à reação dos grupos hidroxila das cadeias de celulose com os grupos sulfatos ionizáveis. O mecanismo da reação de sulfatação da molécula de celulose é mostrado na Figura 8. Na primeira etapa ocorre a protonação da hidroxila, ou seja, a transferência de um próton da molécula do ácido sulfúrico para o oxigênio da hidroxila, formando o íon sulfato de hidrogênio (HSO_3^-). Na segunda etapa o íon sulfato formado ataca o carbono ligado ao oxigênio protonado, liberando uma molécula de água e formando um éster de celulose.

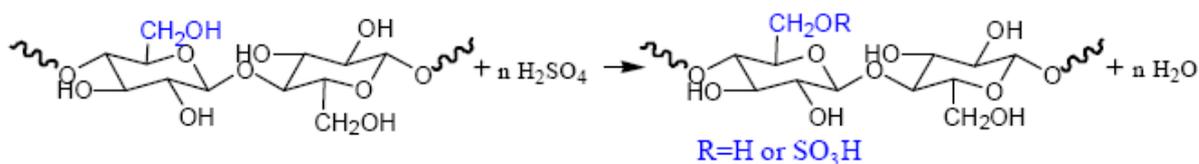


Figura 7. Equação da reação de sulfatação da celulose (LI, 2012).

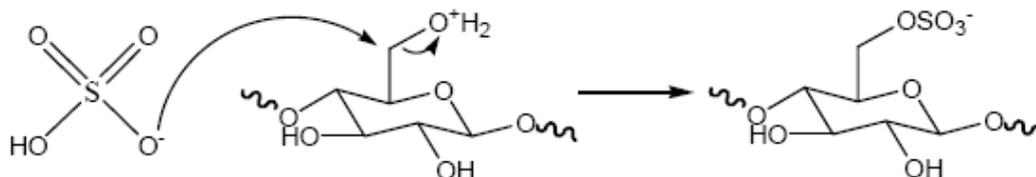


Figura 8. Mecanismo da reação de sulfatação da celulose (LI, 2012).

4.2.3. Efeitos das condições de hidrólise ácida nas propriedades dos *nanowhiskers* de celulose

Nanowhiskers de celulose são isolados a partir de diferentes fontes de fibras celulósicas (Tabela 1), tal como os tunicados (SYTURCOVA et al., 2005; SAMIR et al., 2005; HABIBI et al., 2010), celulose microcristalina (SANCHEZ-GARCIA e LAGARON, 2010; HABIBI et al., 2010), sisal (RODRIGUEZ et al., 2006; SIQUEIRA et al., 2010; TEODORO et al., 2011), cânhamo (KARGARZADEH et al., 2012), algodão (MARTINS et al., 2011; FAN e LI, 2012), sabugo de milho (SILVÉRIO et al., 2012), bambu (CHANG et al., 2012), banana (CHERIAN et al., 2008, TIBOLLA et al., 2014; PELISSARI e al., 2014),

casca de arroz (ROSA et al., 2012; JOHAR et al., 2012), madeira de eucalipto (SILVA et al., 2012; TONOLI et al., 2012), rami (LU et al., 2006), casca da soja (FLAUZINO NETO et al., 2013), curaúa (CÔRREA et al., 2010; TAIPINA et al., 2012), casca de coco (FAHMA et al., 2011; ROSA et al., 2010), casca da ervilha (CHEN et al., 2009), bagasso da cana-de-açúcar (BHATTACHARYA et al., 2008; TEIXEIRA et al., 2011), licuri (OLIVEIRA, 2015), papel reciclado (DANIAL et al., 2015), piaçava (SILVA, 2013), amido (TEIXEIRA et al., 2009), juta (KASYAPI et al., 2013), mesocarpo de dendê (HAAFIZ et al., 2013; HAAFIZ et al., 2014), entre outras etc.

Uma vez que a hidrólise ocorre principalmente nas regiões amorfas e o grau de cristalinidade das fibras celulósicas varia com a origem da fibra precursora, este último fator é importante na definição da dimensão dos *nanowhiskers* de celulose (PEREIRA et al., 2014). Na Tabela 1 são mostrados exemplos dos *nanowhiskers* obtidas pela hidrólise utilizando o ácido sulfúrico a partir de diferentes fontes de celulose e condições de tratamento. Observa-se desvios altos referentes às medidas morfológicas isto devido às propriedades intrínsecas das fibras lignocelulósicas. As diferentes procedências e condições de processos de isolamento, embora constituídas por moléculas de celulose, os *nanowhiskers* podem apresentar particularidades nas suas características dimensionais.

Um dos desafios desta área é o aperfeiçoamento do rendimento da produção de *nanowhiskers* de celulose com alta razão de aspecto e sua dispersão em matrizes poliméricas para aplicação como reforço polimérico. Fontes viáveis para extração de *nanowhiskers* de celulose são fibras que possuem em sua composição química alto teor de celulose (PEREIRA et al., 2014).

No presente trabalho a fibra de gravatá será utilizada para a obtenção dos *nanowhiskers* de celulose devido o seu alto teor de celulose na sua composição química. A planta *Ananas bracteatus Sch* pertence à família das Bromeliáceas, sendo conhecida popularmente como “gravatá”. Desenvolve-se em algumas regiões do Nordeste e Sudeste, possui características físicas similares ao abacaxi (*Ananas comosus L.*), porém produz pequenos frutos amarelos fixados em um grande cacho na região central da planta. É considerada uma espécie indesejável por ser invasora de pastagem cultivada e que tende a aumentar sua quantidade com as queimadas. Possui fibra clara que é muito utilizada como matéria prima para artesanatos (CARMONA, 2011).

Tabela 1. Propriedades dimensionais dos *nanowhiskers* de celulose isoladas em condições diferentes através da hidrólise com o ácido sulfúrico.

Fibra	C (%) H ₂ SO ₄	T (°C)	t(min)	L (nm)	D (nm)	L/D	Ref
Sisal	55	45	30	257 ± 120	7 ± 1.0	36	SIQUEIRA et al., 2010
	55	55	30	177 ± 56	5.9 ± 1.0	30	SIQUEIRA et al., 2010
	55	60	20	256 ± 69	6.1 ± 1.1	43	SIQUEIRA et al., 2010
	60	45	60	380 ± 75	20 ± 5	19	TEODORO et al., 2011
	60	45	75	350 ± 40	20 ± 5	18	TEODORO et al., 2011
	60	60	30	210 ± 60	5 ± 2	42	TEODORO et al., 2011
Casca de soja	64	40	30	122.7 ± 39.40	4.43 ± 1.20	29.41	FLAUZINO NETO et al., 2013
	64	40	40	103.4 ± 29.38	4.36 ± 0.89	24.41	FLAUZINO NETO et al., 2013
Casca de arroz	64	25	60	143 ± 64	8 ± 2	18	ROSA et al., 2012
Curaúá	65	55	30	185 ± 33	11 ± 3	17	TAIPINA et al., 2012
	60	45	75	80-170	6-10	13-17	CÔRREA et al., 2010
Eucalipto	60	45	30	175 ± 38	15 ± 6	12	TONOLI et al., 2012
	60	45	60	142 ± 49	11 ± 4	14	TONOLI et al., 2012
	64	50	20	145 ± 25	6.0 ± 1.5	24	SILVA et al., 2012
Cânhamo	65	45	20	166.4 ± 58.8	13.1 ± 5.1	12.7	KARGARZADEH et al., 2012
	65	45	30	124.3 ± 42.2	11.4 ± 4.4	10.9	KARGARZADEH et al., 2012
	65	45	40	158.4 ± 63.6	12.0 ± 3.4	13.2	KARGARZADEH et al., 2012
	65	45	60	149.3 ± 69.8	13.0 ± 3.6	11.4	KARGARZADEH et al., 2012
	65	45	90	148.7 ± 43.0	12.1 ± 3.0	12.29	KARGARZADEH et al., 2012
	65	45	120	124.3 ± 45.3	11.3 ± 2.6	11.0	KARGARZADEH et al., 2012
Licuri	55	50	50	194,92±54,03	6,12±2,17	34,2	OLIVEIRA, 2015
Licuri	64	50	15	155 ± 22	5,6 ± 1,5	27	SILVA, 2013
Piaçava	64	50	17	138 ± 17	6,2 ± 0,5	22	SILVA, 2013

4.3. COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

As pesquisas para o desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis de fontes renováveis são crescentes, uma vez que a disponibilidade de alguns biopolímeros obtidos de fontes naturais é abundante na natureza e menos custoso. No entanto, de um modo geral, os biopolímeros obtidos de fontes naturais apresentam propriedades mecânicas muito inferiores em relação aos preparados a partir de materiais derivados do petróleo, necessitando, assim, de melhorias significativas nestas e em outras propriedades. Uma alternativa para o aperfeiçoamento dessas propriedades em polímeros biodegradáveis é o desenvolvimento de compósitos ou nanocompósitos com a utilização de cargas ou nanocargas de reforços que sejam também de fonte renovável e biodegradáveis (PEREIRA et al., 2014).

Embora existam várias definições de materiais compósitos, ou compostos, ou ainda conjugados, como alguns preferem, pode-se dizer que os compósitos são materiais heterogêneos multifásicos, formados por, pelo menos, uma fase contínua e uma fase descontínua (ANDRADE et al., 2001). Nanocompósitos poliméricos são uma nova classe de compósitos com matrizes poliméricas onde a fase dispersa é constituída por partículas que têm pelo menos uma de suas dimensões da ordem de nanômetros (10^{-9} m) (ANADÃO, 2012).

Os bionanocompósitos representam uma classe de materiais que tem atraído grande atenção, principalmente devido à necessidade de desenvolvimento de materiais ecologicamente corretos. Eles são produzidos mediante a incorporação de nanocargas, exemplo os *nanowhiskers* de celulose, em uma matriz biodegradável: poli álcool vinílico (ROOHANI et al., 2008), poli (oxietileno) (SAMIRA et al., 2004), borracha natural (PASQUINI et al., 2010; BRAS et al., 2010) etc. Dentre as matrizes biodegradáveis e de origem natural destaca-se o amido (LIU et al., 2010; MOREIRA et al., 2012; PEREIRA et al., 2014).

Um dos desafios para a preparação destes bionanocompósitos é a dispersão dos *nanowhiskers* de celulose nas matrizes poliméricas. Conforme a literatura, os *nanowhiskers* em solução aquosas apresentam-se mais dispersas, quando secas em estufa ou liofilizadas se aglomeram e perdem algumas propriedades (RAMANEN et al., 2012; VORONOVA et al., 2012). Estudos relatam que *nanowhiskers* de celulose utilizados como reforço em matrizes de amidos é promissor por conferir aos filmes boas propriedades mecânicas com possibilidades na atuação no setor de embalagens de alimentos (MACHADO et al., 2012; SILVA et al., 2012).

4.3.1 Amido

Os polissacarídeos são os mais abundantes carboidratos na natureza e servem como substância de reserva e como componente estrutural das células das plantas. Pela Legislação Brasileira, dentre os polissacarídeos de reserva dos vegetais podem ser encontrados os amido ou féculas. Amido refere-se à substância extraída dos grãos de cereais, e fécula refere-se à substância amilácea extraída das raízes e tubérculos. Em relação às propriedades gerais, denomina-se simplesmente amido (CEREDA, 2001).

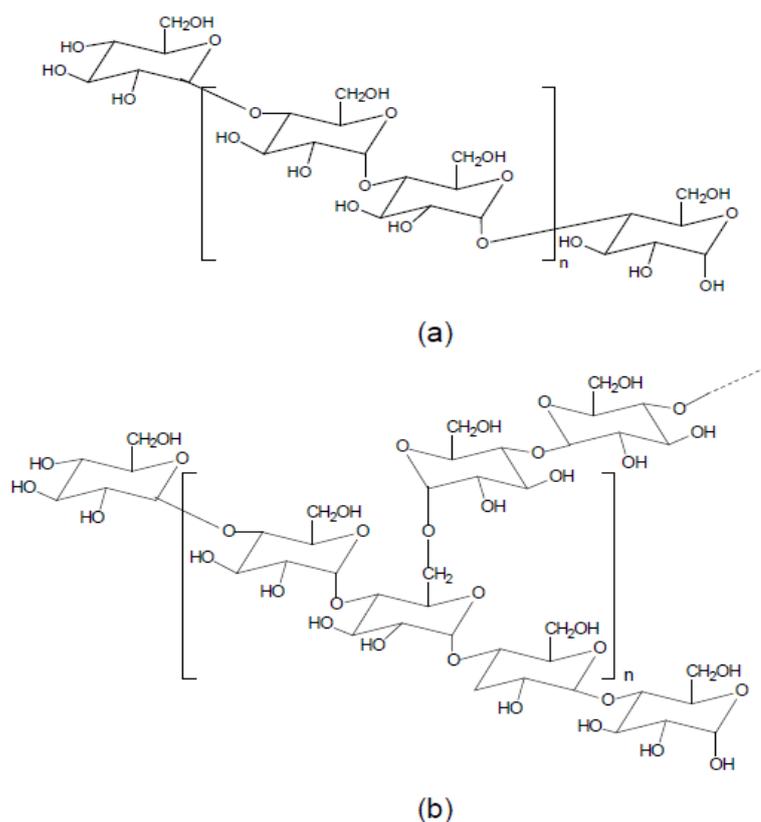


Figura 9. Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b) (PONTES, 2012).

O amido é constituído por uma mistura de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina em proporções que variam com a espécie e o grau de maturação. A amilose e a amilopectina apresentam diferentes estruturas como mostrada na Figura 9, respectivamente (CEREDA, 2001).

A amilose é uma molécula essencialmente linear de unidades de α -D-glicopiranos e unidas por ligações glicosídicas α -1,4, com um pequeno número de ramificações. Apresenta

estrutura helicoidal, α -hélice, formada por pontes de hidrogênio entre as hidroxilas das moléculas de glicose e possui massa molar variando entre 105 a 106 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A amilopectina apresenta uma estrutura ramificada, constituída por cadeias lineares de α -D-glicopiranosose unidas entre si por ligações α -1,4 e cadeias ramificadas iniciadas por ligações α -1,6. Sua massa molar situa-se em torno de 108 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e apresenta configuração tipo dupla hélice (CEREDA, 2001).

A cristalinidade dos grânulos de amido é dependente do arranjo entre a amilose e amilopectina e pode ser caracterizada por difração de raios X em três padrões principais: A, B e C, como consequência do empacotamento em dupla hélice das cadeias ramificadas e lineares desse polímero (CEREDA, 2001).

O padrão A é característico do amido de cereais, apresentando um arranjo monoclinico. O padrão B é encontrado em amido de tubérculos e de frutas. Possui ramificações longas, sendo a estrutura mais altamente hidratada, consistindo de dupla hélice empacotada em arranjo hexagonal. O padrão C, uma mistura de A e B, é característico do amido de vagens. As variações estão relacionadas com a origem botânica, com o comprimento e a abundância das cadeias longas e curtas, e com a forma de distribuição dos constituintes das cadeias, conforme a Figura 10 (CEREDA, 2001).

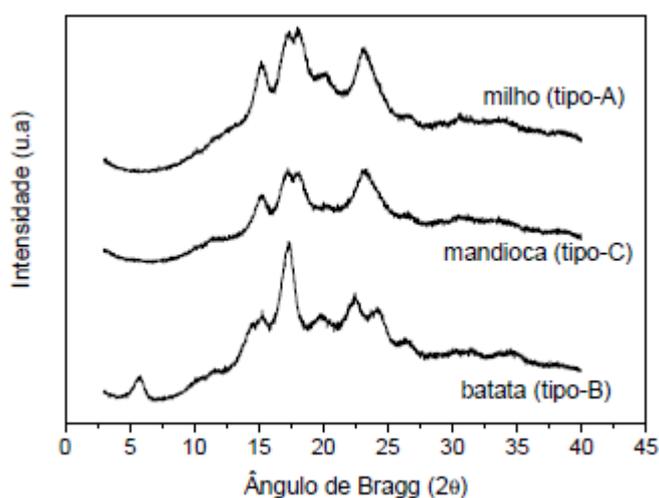


Figura 10. Difratogramas de raios X de diversos tipos de amido (TEIXEIRA, 2007).

As fontes mais comuns de amido alimentício são o milho, a batata, o trigo, a mandioca e o arroz. No presente trabalho as propriedades dos filmes de amido de milho e mandioca serão investigadas. A composição em média do grão de milho é 60% de amido, enquanto que

na raiz de mandioca é em torno de 22%, conforme Figura 11. Devido às propriedades intrínsecas das matérias primas de isolamento do amido faz dele um material promissor de investigação em diversos setores de aplicação, principalmente no setor de embalagem alimentício (PONTES, 2012).

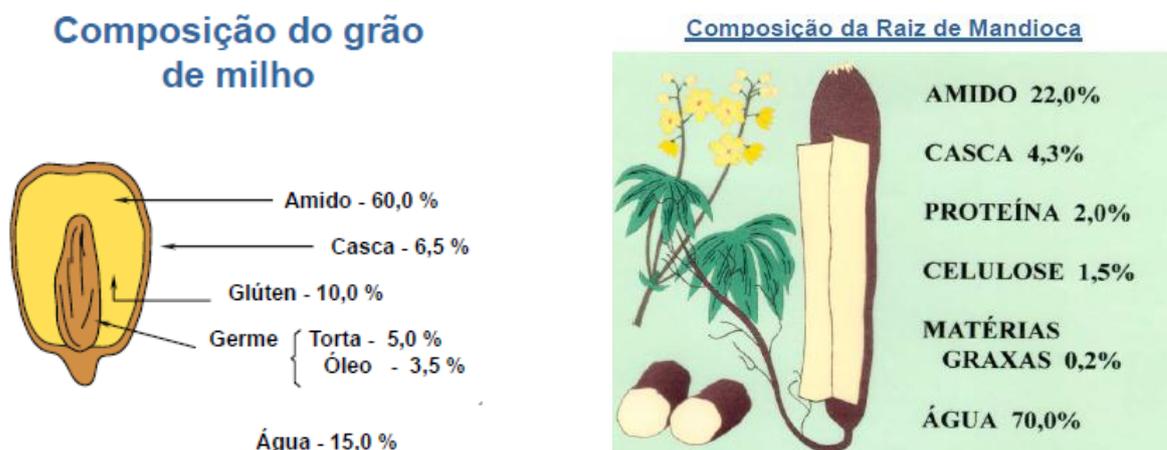


Figura 11. Composição do grão de milho e da raiz de mandioca.

4.3.2 Amido termoplástico

A gelatinização do amido é um processo no qual componente mais solúvel como a amilose, se dissociam e difundem-se para fora do grânulo, o que ocorre quando a água é incorporada na estrutura do grânulo na presença de aquecimento. A temperatura de ocorrência desse processo é chamada de temperatura de gelatinização. No processo de gelatinização há um aumento da viscosidade do meio, atingindo seu máximo na temperatura de gelatinização, quando as regiões cristalinas do grânulo são destruídas parcialmente ou totalmente (TEIXEIRA, 2008).

Quando a suspensão resultante da gelatinização é mantida em repouso, as moléculas de amido gelatinizado começam a se reassociar de forma ordenada e a água é exudada. Este processo é conhecido como retrogradação do amido (PONTES, 2012).

O grau de ruptura granular e fusão dos grânulos são regulados pelo conteúdo de plastificante e por parâmetros de processamento tais como taxa de cisalhamento, viscosidade do fundido e temperatura. Estes parâmetros, juntamente com as condições de estocagem dos materiais, influenciam na cristalinidade do TPS (TEIXEIRA, 2008).

Como os filmes confeccionados exclusivamente por amido são pouco flexíveis e quebradiços e apresentam baixa processabilidade, ou seja, se adequam com dificuldade aos

processamentos convencionais para a produção de embalagens, a introdução de aditivos às matrizes poliméricas é necessária. A questão da rigidez pode ser resolvida através da adição de plastificantes, que melhoram as propriedades mecânicas dos filmes (SHIMAZU et al., 2007).

Os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero e, os mais estudados em combinação com os filmes de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, materiais que interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos seus filmes. Outro efeito é o aumento da hidrofiliabilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes plastificados, já que a maioria dos plastificantes empregados em filmes de amido tem caráter hidrofílico (SHIMAZU et al., 2007). Para a diminuição da hidrofiliabilidade, permeabilidade ao vapor de água e nas propriedades mecânicas do amido, muitos trabalhos estão adicionando a lignina, uma macromolécula hidrofóbica (LEPIFRE et al., 2004; SPIRIDON et al., 2011; BODIRLAU et al., 2013). Muitos trabalhos também relatam o uso de *nanowhiskers* de celulose como bom reforço em matrizes de amido (PEREIRA et al., 2014; LI et al., 2015).

4.3.3 Biopolímeros de amido incorporando glicerol e lignina

Segundo Kaewtatip e Thongmee (2013) a lignina Kraft (KL) e lignina esterificada (EL) foram produzidas e adicionadas na quantidade de 5% ao amido plastificado com glicerol (45%). Os espectros de FTIR indicaram que a matriz de TPS e as ligninas são compatíveis. Os compósitos com lignina apresentaram maior resistência à tração comparada ao TPS, cerca de 17% e 32%, respectivamente. O compósito TPS/EL apresentou a maior resistência à tração devido à baixa densidade e sua estrutura. A estabilidade térmica dos compósitos foi maior do que para a TPS e presença de ambas as ligninas reduziu a absorção de água de TPS (KAEWTATIP E THONGMEE, 2013).

Bhat et al. (2013) produziram filmes de amido/lignina através do método casting. Foram utilizados dois tipos de lignina: a Kraft comercial (alcalino com baixo teor de grupos sulfonados, lote, 04414PE, 4% de enxofre, pH 10,5) e a extraída do resíduo do mesocarpo do dendê. Na extração utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio com aquecimento para solubilização da lignina e hemicelulose e ácido clorídrico para precipitação da lignina. Para a solubilização da lignina na preparação dos filmes utilizou-se o solvente DMSO (di-metil sulfóxido) 90%. Adicionou-se 30% de glicerol como plastificante e 3, 4 e 5% de lignina. Ao

analisar os resultados mecânicos observou-se que não houve variação significativa dos valores em relação ao teor da lignina comercial adicionada ao amido. Mas, ao analisar os resultados da lignina extraída do mesorcapo do dendê a amostra contendo 3% de lignina apresentou os melhores resultados, acima de 4 % houve um decréscimo dos valores, isto tem sido atribuído à falta de uniformidade e à aglomeração da mesma. As amostras contendo a lignina comercial (alcalina com baixo teor de grupos sulfonados) apresentaram maiores valores de alongamento. Segundo Baumberger et al. (1998 a-b) este efeito da plasticidade está atribuído à presença de compostos fenólicos de baixa massa molecular e grupos sulfônicos serem responsáveis pela parcial compatibilidade entre o amido e lignina dentro das películas fundidas. Em geral, a melhoria da resistência dos filmes em relação ao controle pode ser atribuída a parcial miscibilidade entre o amido e frações de lignina, bem como à presença de grupos hidrofílicos na lignina. Resultados também mostraram redução significativa na permeabilidade ao vapor de água, melhoria na resistência à água e força de vedação (BHAT et al., 2013).

Segundo Baumberger et al. (1998-a), filmes contendo 30% de lignina Kraft comercial misturado com amido de trigo foram obtidos por extrusão seguido por moldagem térmica. Para a solubilização da lignina na preparação dos filmes utilizou-se o solvente DMSO (dimetil sulfóxido) 90%. Filmes marrons opacos são obtidos em função da concentração de lignina variando de 20 a 30% em peso. Eles parecem homogêneos a uma escala macroscópica, mas nas observações microscópicas revelam uma estrutura heterogênea que consiste de uma matriz rica em amido e lignina dispersa. A influência do teor da lignina foi avaliada por testes de tração em dois níveis de umidade relativa do ambiente (58 e 71%). Em 58% de umidade relativa e até 20% lignina, observou-se um aumento alongamento e tensão na ruptura respectivamente, 0,93% e 13,3 MPa. Em 71% de umidade relativa, e até 30% de lignina, a resistência da película ao alongamento diminuiu significativamente, em comparação com o filme de controle. A incorporação de lignina leva a diminuição do alongamento em maior teor de água, o que reflete a incompatibilidade entre os dois componentes. Esta incompatibilidade não foi surpreendente, devido às propriedades hidrofílicas do amido e a hidrofobicidade da lignina. É consistente com a heterogeneidade do filme observado na microscopia. Esta tendência não é observada a menor teor de água, pelo fato de que a incompatibilidade entre amido hidrófilo e a lignina hidrófoba é reforçada pela presença de água na fase rica em amido. Experimentos com método casting mostraram que a fração de massa molecular mais baixa da lignina Kraft pode ser responsável por uma ligeira

plastificação do amido. Os ensaios de dissolução e isothermas de sorção de água mostraram que a lignina realmente reduz a afinidade de água dos filmes (BAUMBERGER et al., 1998-a).

Baumberger et al. (1998-b) para elucidar o efeito da estrutura da lignina nas propriedades dos compósitos de lignina/amido, amostra de lignina Kraft comercial de pinho foi fracionada por extração sequencial com solventes orgânicos. Três frações foram obtidas com diferentes teores de carboidratos, analisados por espectros de infravermelho e distribuições do tamanho molecular através do GC-MS. As propriedades dos compósitos lignina/amido foram avaliadas, em comparação com a referência a filmes de amido. Embora presente em pequenas quantidades, os compostos fenólicos de baixa massa molecular que ocorrem nas frações nativas isolados da lignina apresentam um papel fundamental nas propriedades mecânicas dos filmes, principalmente como plastificante do amido (BAUMBERGER et al., 1998-b).

4.3.4 Bionanocompósitos de amido plastificados com glicerol e reforçados com *nanowhiskers* de celulose

De acordo com Anglés e Dufresne (2001), nanocompósitos foram obtidos a partir de amido de milho plastificado com glicerol e reforçado com *nanowhiskers* de tunicato. Foi observado o efeito da antiplastificação dos domínios ricos em amilopectina na presença de *nanowhiskers* de celulose que resultou em uma mobilidade restrita da região amorfa da amilopectina com os cristalitos da superfície da carga, porque os domínios cristalinos de amilopectina agiram como ligações cruzadas. A presença da água também induz a cristalização dificultando a mobilidade das cadeias da amilopectina (ANGLÉS e DUFRESNE, 2000). Também foi relatado o aumento na resistência mecânica devido à alta área de contato dos *nanowhiskers* possibilitando a formação das redes de percolação (ANGLÉS e DUFRESNE, 2001).

Lu et al. (2006) produziram polímeros biodegradáveis de amido de trigo plastificado com glicerol (TPS), utilizando *whiskers* de celulose de rami (RN) de 0-40% em massa, como agentes de reforço. Os *whiskers* de rami de celulose, com comprimentos de 538.5 ± 125.3 nm e diâmetros de $85.4 \pm 25,3$ nm, foram preparados a partir de fibras de rami por hidrólise ácida. Os resultados indicaram que as interações sinérgicas entre os *whiskers* e o amido termoplástico desempenham um papel fundamental no reforço dos compósitos. Os compósitos TPS/RN, condicionado a 50% de umidade relativa, aumenta, respectivamente, em

ambos à resistência a tração e módulo de Young de 2,8 MPa para 6,9 MPa e 56 MPa para 480 MPa. Foi observada também uma diminuição na absorção de água com o aumento do reforço (LU et al., 2006).

Cao et al. (2008) preparou uma suspensão de *nanowhiskers* de celulose a partir de fibras de linho (FCNs) por hidrólise ácida que foi usada para reforçar a matriz de amido plastificado com 36% de glicerol (PS) com o conteúdo de 5 a 30% em peso para a preparação de materiais nanocompósitos pelo método de fusão. As imagens de MEV mostraram que os agentes de reforço FCNs encontram-se bem dispersas dentro da matriz PS devido à boa adesão interfacial entre os componentes. Os valores de Tg atribuído à rica fase do amido aumentaram com o teor de FCNs, indicando que a existência de FCNs reduz a flexibilidade das cadeias moleculares de amido. Vale a pena ressaltar que a resistência à tração e módulo de Young de nanocompósitos foram aumentados, respectivamente, 3,9-11,9 MPa e 31,9-498,2 MPa com um aumento do teor FCNs de 0 a 30% em peso. Enquanto isso, os nanocompósitos à base de amido também mostraram uma maior resistência à água. O bom desempenho dos nanocompósitos PS/FCNs pode ser atribuída às semelhanças químicas entre o amido e a celulose devido às interações das ligações de hidrogênio existentes no material de reforço e matriz (CAO et al., 2008).

Teixeira et al. (2009) produziram *nanowhiskers* de celulose com elevado comprimento (360-170 nm) e de baixo diâmetro (2-11 nm) foram extraídos do bagaço de mandioca. O efeito destes *nanowhiskers* dentro de uma matriz de amido de mandioca termoplástico plastificado com glicerol ou uma mistura de glicerol e sorbitol foram investigados. A mistura glicerol/sorbitol dificultou a transferência de tensões na interface da matriz e enchimento, provavelmente devido o fenômeno transcristalização do amido em torno da superfície dos *nanowhiskers*. Foi claramente verificado nas curvas de DRX e nos resultados do módulo de elasticidade. Esse fenômeno foi mais favorecido na presença da mistura glicerol/sorbitol. O efeito de reforço dos *nanowhiskers* de celulose no amido plastificado com o glicerol foi limitado, devido à plastificação adicional induzido por açúcares provenientes da hidrólise ácida do amido (TEIXEIRA et al., 2009).

Segundo Chen et al., 2009 filmes de amido de ervilha plastificado com 30% de glicerol e reforçado com *nanowhiskers* da fibra da casca de ervilha foram produzidos pelo método casting fixando-se (90 g de amido e 10 g de *nanowhiskers*). Foi variado o tempo da produção dos *nanowhiskers* de celulose (0, 4, 8, 12, 16 e 24 h). Os melhores resultados mecânicos, térmicos, umidade, transparência e morfologia no filme produzido foram obtidos a

partir dos *nanowhiskers* de celulose com maior razão de aspecto correspondente ao tempo de 8 h ($L/D = 36$). Tempo longo influenciou na diminuição da estrutura da glicose podendo atuar como reforço e plastificante, conforme os resultados de resistência e alongamento do material comparado com o puro, respectivamente, de (4,1 MPa e 30,1%) para (7,9 MPa e 62,2%) (CHEN et al., 2009).

Kaushik et al. (2010) produziram nanocompósitos verdes a partir de amido de milho plastificado com 30 % de glicerol e reforçado com 5, 10 e 15 % de *nanowhiskers* de celulose da palha de trigo (CNF). Resultados de DRX de nanocompósitos revelaram melhora na cristalinidade com adição de *nanowhiskers*. Os resultados de TGA e DSC indicaram uma interação entre a fibra e o plastificante, causando a redução da temperatura de degradação. Foi observada a redução da absorção de água em comparação com a matriz pura. As propriedades mecânicas, incluindo DMA e módulo de elasticidade, apresentaram melhora acentuada com a adição de CNF. O nanocompósito com 15% de carga apresentou uma melhora de 195 % em relação ao TPS puro. Portanto, os *nanowhiskers* oferecem um potencial para reforçar compósitos poliméricos (KAUSHIK, et al., 2010).

De acordo com Morán et al., 2013 filmes de amido de batata foram preparados por método casting utilizando (2 g de amido, 0,6 g de glicerol e 50 mL de água) aquecido a 75 °C por 15 min, após a completa gelatinização acrescentou-se 30 mL de água para facilitar a moldagem dos filmes nas placas de Teflon. Os nanofilmes foram preparados utilizando a mesma metodologia anterior adicionando-se 2, 5, 10 e 20 % de *nanowhiskers* de sisal ($L/D = 30.9 \pm 12.5$ nm). Foi observado um aumento de 100 % com 5 % de NCC e 500 % com 20 % de NCC do módulo de elasticidade, mas uma redução no alongamento aproximadamente de 55% com 20% de *nanowhiskers*. Estes efeitos foram observados devido à boa compatibilidade entre os *nanowhiskers* de celulose, amido e glicerol (MORÁN et al., 2013).

Oliveira (2015) objetivando verificar a importância real de cada etapa de tratamento das fibras vegetais, o mesmo propôs a produção de *nanowhiskers* de celulose a partir de diferentes etapas de tratamento da fibra de licuri, além de verificar a influência da incorporação dessas em uma matriz termoplástica de amido com glicerol. Os compósitos apresentaram propriedades mecânicas e de barreira satisfatórias e foi concluído que o tratamento mais severo da fibra não implica em melhorias dessas propriedades, sugerindo que tratamentos menos intensos podem ser aplicados, o que proporciona menor impacto ambiental e maior eficiência energética, ou seja, a utilização da fibra *in natura* para produção de

nanowhiskers para aplicação como reforço na matriz de amido é de grande relevância (OLIVEIRA, 2015).

4.4 BLENDAS POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas são materiais formados pela mistura de pelo menos duas substâncias macromoleculares, homopolímeros ou copolímeros, cujo teor de cada uma seja maior que 2%. Atualmente, o desenvolvimento de blendas compreende uma das rotas mais importantes para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades desejáveis e até de menor custo, ao invés de se recorrer à síntese de novos polímeros (UTRACKI, 2002).

Para qualquer tipo de blenda polimérica a característica mais importante é o estado de mistura entre os seus componentes. Isto porque todas as propriedades do sistema dependerão do número de fases, sua constituição química e morfologia, e da adesão interfacial entre elas (MOREIRA, 2010). Dentro deste contexto as blendas poliméricas podem ser classificadas quanto a:

Miscibilidade – termo que define o nível (escala) de mistura entre os componentes da blenda. Dois polímeros miscíveis se dissolvem mutuamente e a blenda apresenta comportamento de um material monofásico. É uma condição estabelecida, em geral, pelas seguintes relações termodinâmicas (UTRACKI, 2002):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (1)$$

A equação (1) define o critério de equilíbrio termodinâmico entre dois polímeros. Este comportamento é dado pela variação na energia livre de Gibbs de mistura que deve ser negativa para que ocorra miscibilidade ($\Delta G_m < 0$). Contudo, este critério não é suficiente, uma vez que deve existir estabilidade de fases, que é garantida pela segunda derivada da energia livre de Gibbs em relação à fração volumétrica do componente da blenda, equação (2), a temperatura (T) e pressão (P) constantes. A miscibilidade estável em uma blenda ocorre quando esta derivada é maior do que 0 [$(\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi_i^2)_{T,P} > 0$].

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

Compatibilidade – termo de caráter tecnológico, que define a utilidade da blenda polimérica em termos de suas propriedades, para uma aplicação específica. Uma blenda é considerada

compatível quando suas propriedades atendem às necessidades de uma aplicação e quando ocorre o contrário, a blenda é considerada incompatível (MOREIRA, 2010).

Em um sentido bem amplo, miscibilidade e compatibilidade são termos independentes. Uma blenda pode ser miscível, mas com propriedades indesejáveis, sendo, portanto incompatível. Como também pode ser imiscível, porém compatível, isto é, apesar de apresentar separação de fase, as propriedades apresentadas são as desejáveis para uma dada aplicação (MOREIRA, 2010).

Na produção de blendas pelo método de intercalação no estado fundido, utiliza-se, geralmente, extrusoras de rosca dupla, devido a melhor eficiência de mistura, transferência de calor e controle de temperatura quando comparadas às extrusoras de uma única rosca (SILVA, 2013).

4.4.1 Blendas poliméricas de PBAT/TPS

Atualmente, a grande tendência na pesquisa de desenvolvimento das embalagens de amido está voltada para a combinação de amido e poliésteres biodegradáveis, produzidas através da tecnologia de extrusão e sopro; esta mistura polimérica viabiliza o uso de polímeros biodegradáveis com obtenção de materiais com estabilidade às condições ambientais e, mesmo que os poliésteres empregados apresentem valores comerciais acima dos polímeros convencionais, podem ser considerados como uma alternativa viável, já que podem ser usados em processos que permitem a escala industrial. Dentre os polímeros sintéticos biodegradáveis promissores e estudados em interações com o amido está o poliéster biodegradável PBAT (MALI et al., 2010).

O Ecoflex® (PBAT – poli(adipato-co-tereftalato de butileno)), marca registrada da empresa BASF, é um copoliéster alifático-aromático estatístico produzido através da polimerização randômica dos oligômeros de diésteres de ácido adípico/butanodiol e ácido tereftálico/butanodiol. Seus monômeros são 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico. Uma representação de sua estrutura química é apresentada na Figura 12 (VIEIRA, 2010).

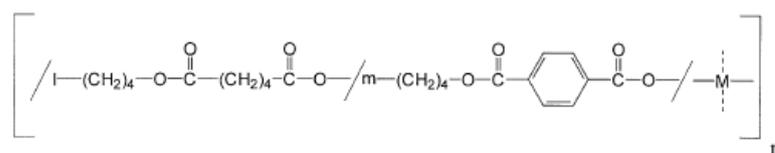


Figura 12. Estrutura química do PBAT (VIEIRA, 2010).

Sua estrutura modular foi desenvolvida sob medida com o objetivo de balancear a sua biodegradação, propriedades de barreiras, mecânicas e processabilidade. Pode ser misturado com produtos de fontes renováveis (amido, pó de madeira, celulose, lignina), pode ser utilizado para fabricação de filmes (espessura mínima próxima de 10 μm), processado em plantas e equipamentos convencionais de PEBD (polietileno de baixa densidade), oferece pouca barreira à passagem de água (polímero hidrofóbico), boa estabilidade térmica e apresenta ponto de fusão entre 110-120 $^{\circ}\text{C}$ (NITZ et al., 2001; BASF, 2011).

Atualmente, grupos de pesquisas têm focado na produção de blenda entre o PBAT/TPS (BILCK et al., 2010; BRANDELERO et al., 2011; SHIRAI et al., 2013; BARDI et al., 2014). No entanto, a incompatibilidade entre o amido hidrófilo e o poliéster biodegradável hidrofóbico, PBAT, resulta em pobres propriedades mecânicas, tais como: resistência à tração, compressão, resiliência e flexibilidade (NABAR et al., 2006). O desenvolvimento desta mistura com propriedades satisfatórias para aplicação do mercado industrial depende do uso de compatibilizantes com capacidade de controle da tensão interfacial, a fim de gerar uma fase dispersa de tamanho pequeno e uniformemente com forte adesão interfacial capaz de melhorar a transferência de tensão entre as fases dos componentes (WEI et al., 2015). Comercialmente, o compatibilizante mais utilizado é o anidrido maléico (NABAR et al., 2005; OLIVATO et al., 2013) entre outros como: ácido cítrico (GARCIA et al., 2011; GARCIA et al., 2014), ácido tártarico (OLIVATO et al., 2012); óleos graxos (BRANDELERO et al., 2010; BRANDELERO et al., 2013) etc (WEI et al., 2015).

Segundo Silva (2013) a elaboração de blendas de PBAT e amido de mandioca termoplástico (TPS) reforçados com *nanowhiskers* de celulose podem resultar em filmes com características apropriadas para aplicações diversas. Tendo em vista a incompatibilidade química entre os componentes da blenda, a incorporação de *nanowhiskers* de celulose pode ser uma alternativa para melhorar a interface, contribuindo para melhores propriedades. Através das microscopias da superfície dos filmes foi observado que a presença dos *nanowhiskers* diminuiu o tamanho dos domínios de TPS na matriz de PBAT, devido o aumento da adesão interfacial entre os componentes da blenda. Provavelmente, também promoveu a migração dos mesmos para a interface, melhorando as interações entre o PBAT e TPS, favorecendo para uma morfologia mais uniforme, com melhor distribuição do tamanho de partículas de TPS na matriz de PBAT, contribuindo, portanto para melhores propriedades mecânicas. A mesma atribui esta melhoria devido à formação da rede de percolação entre os *whiskers* (SILVA, 2013).

4.5 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação de um polímero é um processo ocasionado por vários fatores responsáveis pela perda de algumas propriedades físicas. Nesse processo, em geral, ocorre cisão da cadeia polimérica e também a quebra da estrutura no retículo cristalino. Os fatores que podem provocar a degradação de um polímero podem ser decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre os mesmos (ROSA e PANTANO, 2003).

Segundo a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), Norma D 883, polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microorganismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Ultimamente, tem crescido o interesse mundial em relação aos polímeros biodegradáveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de novos produtos que provoquem menor impacto ambiental (VIEIRA, 2010).

A maioria dos compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade são poliésteres. A principal razão é que as estruturas desses materiais são facilmente atacadas por fungos através de hidrólise. Os poliésteres biodegradáveis são polímeros que possuem ligações ésteres hidrolisáveis (VIEIRA, 2010).

4.5.1 Degradação microbiológica

É o processo de degradação de um polímero que resulta da ação de microorganismo, tais como bactérias ou fungos, em ambientes aeróbicos ou anaeróbicos. Dessa forma, o processo só pode ocorrer na biosfera, uma vez que sua ocorrência depende da presença desses microorganismos. A biodegradação é um processo natural pelo qual compostos orgânicos, em contato com o meio ambiente, são convertidos em compostos mais simples mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre. Em geral, derivam desse processo CO_2 , CH_4 , componentes celulares microbianos e outros produtos (ROSA e PANTANO, 2003).

A ação de fungos

Fungos são os microorganismos responsáveis pela chamada biodegradação de materiais poliméricos, principalmente no caso dos polímeros de origem natural, tais como o amido e a lactases, proteinases, amilases etc, que hidrolisam os substratos para suprir-se de materiais nutrientes. As ações dos fungos resultam de processos necessariamente aeróbicos,

que liberam gás carbônico na atmosfera e devolvem ao solo compostos nitrogenados e outros materiais (ROSA e PANTANO, 2003).

Os fungos necessitam de água para o seu desenvolvimento. Alguns são halofílicos, crescendo em ambiente com elevada concentração de sal. O pH mais favorável ao desenvolvimento de fungos está entre 5 e 7, embora a maioria dos fungos tolere amplas variações de pH. Os fungos filamentosos podem crescer na faixa entre 1,5 e 11, mas as leveduras não toleram pH alcalino. Muitas espécies fúngicas exigem luz para seu desenvolvimento; outras são por ela inibidas e outras ainda mostram-se indiferentemente a este agente. Em geral, a luz solar direta, devido à radiação ultravioleta, é elemento fungicida. O crescimento dos fungos é mais lento que os das bactérias e suas culturas precisam, em média, de 7 a 15 dias, ou mais de incubação (ROSA e PANTANO, 2003).

A ação de bactérias

As bactérias presentes no solo também são importantes agentes no processo de degradação de materiais poliméricos. Ocorrem em todos os tipos de *habitats* e, devido à grande versatilidade metabólica que apresentam, podem sobreviver em ambientes que não sustentam outras formas de vida (ROSA e PANTANO, 2003).

Assim como no caso dos fungos, a ação degradativa das bactérias é devida principalmente à produção de enzimas, responsáveis pela quebra das cadeias, para que as bactérias obtenham materiais nutrientes. Na falta de nitrogênio, quando não pode sintetizar proteínas nem ácido nucléicos, as bactérias acumulam o carbono excedente sob a forma de polímeros em ácido hidroxibutírico ou de polímeros de glicose como o amido e o glicogênio. Estes grânulos são utilizados como fonte de carbono para a síntese de proteínas e ácidos nucleicos, quando elas obtêm nitrogênio suficiente. Diferente dos fungos, no caso das bactérias os processos biodegradativos podem ser tanto aeróbios quanto anaeróbios” (ROSA e PANTANO, 2003).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as matérias-primas utilizadas neste trabalho, bem como a metodologia do isolamento dos constituintes, obtenção dos *nanowhiskers* de celulose, preparação dos polímeros biodegradáveis pela técnica de evaporação de solvente, preparação

das blendas poliméricas PBAT/TPS pelo processo de extrusão e as técnicas empregadas na caracterização dos materiais.

5.1 MATERIAIS

5.1.1 Resíduo industrial da fibra de piaçava (borra de piaçava)

Rejeito das fibras de piaçava do tipo *Attalea Funifera Martius*, de ocorrência nativa do sul do estado da Bahia, foi obtido como matéria-prima de uma fábrica de vassouras localizada na cidade de Ilhéus e Taperoá, que na produção gera um resíduo conhecido como borra, Figura 13. A borra foi lavada, seca em estufa, durante 48 horas e triturada em forma de pó. A mesma foi utilizada para a obtenção da lignina.



Figura 13. Ilustração da Palmeira *Attalea funifera Martius* e o resíduo da fibra de piaçava.

5.1.2 Fibra de gravatá

O gravatá é uma planta terrestre ou saxícola, da família das bromeliáceas, nativa do nordeste do Brasil. A fibra de gravatá do tipo *Bromelia pinguin L.*, foi de ocorrência nativa da cidade de Araci no estado da Bahia. O processo de obtenção da fibra consiste na desfibrilação das folhas: uma raspagem das folhas para retirada da mucilagem, seguida da lavagem com água destilada, secagem em estufa a 70 °C e triturada em forma de pó, Figura 14. A mesma foi utilizada para a obtenção dos *nanowhiskers* de celulose.



Figura 14. Ilustração da *Bromelia pinguin L.* e a fibra de gravatá extraída.

5.1.3 Glicerol

Glicerol ou propano-1,2,3-triol (IUPAC) é um composto orgânico pertencente à função álcool. O termo Glicerina refere-se ao produto na forma comercial, com pureza acima de 95%.

O glicerol utilizado foi da marca VETEC com as seguintes propriedades físico-químicas apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2. Propriedades físico-químicas do glicerol.

Massa molecular	92,09 g/mol
Densidade (Glicerol 100%) 25°C	1,262 Kg/m ³
Viscosidade 20°C	936 cps
Ponto de ebulição (101,3 KPa)	290 °C
Ponto de inflamação	177 °C
Condutividade térmica	0,28 W/(m.K)

5.1.4 Hidróxido de sódio

O hidróxido de sódio utilizado, na forma de lentilhas, foi da marca VETEC. Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 3:

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do hidróxido de sódio.

Estado Físico	Escamas ou blocos de produto fundido
Aparência e Odor	Sólido branco, sem odor característico
Peso Específico (água=1)	2,13 (95,5 – 99% de NaOH em peso a 20 °C)
Ponto de Ebulição	1388 °C a 760 mmHg (95 - 99% de NaOH em peso)
Ponto de Fusão	318 °C (95 - 99% de NaOH em peso)
Solubilidade em Água (%em peso)	109g/100g água

5.1.5 Ácido sulfúrico

O ácido sulfúrico (H₂SO₄) utilizado foi da marca VETEC. Suas propriedades físico- químicas encontram-se na Tabela 4:

Tabela 4. Propriedades físico-químicas do ácido sulfúrico.

Aparência	Líquido oleoso e transparente.
Odor	Inodoro
Solubilidade	Solúvel em água, liberando muito calor.
Peso específico	1,84 (98%); 1,40 (50%); 1,07 (10%).
Ponto de ebulição	290°C (decompõe a 340°C)
Ponto de fusão	3°C (100 %); - 32°C (93%); -38°C

5.1.6 Ácido acético glacial

O ácido acético glacial utilizado foi da marca VETEC. Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 5:

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do ácido acético glacial.

Estado físico	Líquido
Cor	Incolor
Odor	Penetrante, característico de vinagre
Ponto de ebulição	118,3 °C (760 mmHg)
Ponto de fusão	16,6 °C
Ponto de fulgor	43 °C (em vaso fechado), 40 °C (em vaso aberto)
Temperatura auto-ignição	427 °C
Densidade relativa	1,049 g/cm ³ a 20 °C
Solubilidade	Solúvel em água, acetona e etanol

5.1.7 Solução de hipoclorito de sódio

A solução de hipoclorito de sódio (5-6%) utilizado foi da marca DINÂMICA. Algumas propriedades físico-químicas do hipoclorito de sódio, na concentração utilizada no trabalho, encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Propriedades físico-químicas da solução de hipoclorito de sódio.

Estado Físico	Líquido
Cor	Incolor
pH	9-10
Ponto de Ebulição	40 °C
Ponto de Fusão	-6 °C
Densidade Relativa	1,07-1,14

5.1.8 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio utilizado, com teor igual a 29,0%, foi da marca SYNTH. Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Propriedades físico-químicas do peróxido de hidrogênio.

Estado Físico	Líquido
Cor	Incolor
pH	3,3
Ponto de Ebulição	108 °C
Ponto de Fusão	-25 °C
Pressão de Vapor	3,3 kPa
Densidade Relativa	1.11 (20 °C)

5.1.9 Amidos

O amido de milho utilizado foi do tipo Amilogill 2100 – Cargill e o amido de mandioca foi do tipo Amilogill 1500 – Cargill. Doados pela Cargill Agrícola S.A. (Porto Ferreira, Brasil).

5.1.10 PBAT

O PBAT utilizado com nome comercial ECOFLEX foi adquirida pela empresa BEVI-PLASTIC Lote: 066203/01 e Produto: 9051 EI.

5.1.11 Outros materiais utilizados

- Polpa comercial de celulose da madeira de eucalipto;
- Membrana de celulose para diálise D9777 -100FTO adquirida pela Sigma-Aldrich;
- Solo fértil com baixo teor de argila do município de Cruz das Almas/BA;
- Areia seca do município de Feira de Santana/BA;
- Esterco de cavalo do município de Taperoá/BA seco ao sol por dois dias;
- Lona de algodão com gramatura de 254 g.m⁻².

5.2. MÉTODOS

5.2.1 Processo de isolamento da lignina no resíduo da fibra de piaçava

Foram submetidas 10g do resíduo da fibra de piaçava em 200 mL da solução de 5% de hidróxido de sódio em um béquer sobre agitação mecânica durante 2 horas a 80 °C. Posteriormente, foram filtradas, e o licor rico em lignina foi precipitado com ácido sulfúrico

concentrado, lavado com água destilada e centrifugado. Seco em estufa a 70 °C (adaptado LUZ et al., 2010).

5.2.2 Processo de polpação da fibra de gravatá (extração da lignina e hemicelulose)

Foram submetidas 10g de fibra em 200 mL da solução de 5% de hidróxido de sódio em um béquer sobre agitação mecânica durante 2 horas a 80 °C. Posteriormente, foram filtradas, lavadas com água destilada e secas em estufa a 70 °C (TEODORO et al. 2011).

5.2.3 Branqueamento da fibra de gravatá com hipoclorito de sódio

Após o processo de polpação, 5 g da fibra tratada foram submetidas a uma solução de 200 mL de hipoclorito de sódio (2,5%) e uma solução tampão 1:1 (ácido acético (5% e hidróxido de sódio (5%)), por 2 horas a 80 °C até o branqueamento (SILVA et al., 2012). Posteriormente, foram filtradas, lavadas com água destilada e secas em estufa a 50 °C.

5.2.4 Branqueamento da fibra de gravatá com peróxido de hidrogênio

As fibras de gravatá previamente tratadas com hidróxido de sódio (conforme descrito acima) foram colocadas em uma mistura de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 15% (v/v)) e hidróxido de sódio (NaOH 5% (m/v)) à temperatura de 55 °C. O sistema permaneceu sob constante agitação por 2 horas. Após o resfriamento procedeu-se a filtração lavando-se o material com água destilada até atingir pH neutro. A fibra foi seca em estufa a 50 °C (TEODORO et al., 2011). A Tabela 8 apresenta os códigos das amostras conforme os tratamentos executados nas fibras de gravatá.

Tabela 8. Especificações dos códigos das amostras.

Código	Especificação
FG	Fibra de gravatá
FGBH	Fibra de gravatá branqueada com NaClO
FGBP	Fibra de gravatá branqueada com H ₂ O ₂
CC	Polpa de celulose comercial de eucalipto

5.2.5 Preparação dos *nanowhiskers* de celulose

As fibras branqueadas de gravatá foram submetidas à hidrólise ácida. Utilizou-se 100 mL da solução de 55% de ácido sulfúrico para 5g de fibra branqueada. A hidrólise foi realizada em um béquer com agitação mecânica constante a uma temperatura de 50 °C, por

aproximadamente 1h e 30min e 2h. Decorrido este tempo, foram adicionados à suspensão obtida 300 mL de água destilada gelada para cada 5 g de fibra. Em seguida a suspensão foi centrifugada a 4.400 RPM por 10 min sendo esta etapa repetida até ausência de turbidez e submetida à diálise até atingir o pH entre 6 e 7. (TEODORO et al., 2011; SILVA et al., 2012).

Foram preparadas *nanowhiskers* de celulose da polpa de celulose comercial da madeira de eucalipto (CC). A polpa foi submetida à hidrólise ácida. Utilizou-se 75 mL da solução de 55% de ácido sulfúrico para 5 g da polpa comercial. A hidrólise foi realizada em um béquer com agitação mecânica constante a uma temperatura de 50 °C, por aproximadamente 30 min. Decorrido este tempo, foram adicionados à suspensão obtida 300 mL de água destilada gelada para cada 5 g de polpa. Em seguida a suspensão foi centrifugada a 4.400 RPM por 10min sendo esta etapa repetida até ausência de turbidez e submetida à diálise até atingir o pH entre 6 e 7 (TEODORO et al., 2011; SILVA et al., 2012). O código da amostra foi WCC.

A Tabela 9 apresenta os códigos dos *nanowhiskers* de celulose das fibras de gravatá e da polpa comercial.

Tabela 9. Especificações dos códigos dos *nanowhiskers* de celulose obtidas.

Código	Especificação
WGH1	Whiskers de FGBH t = 90 min
WGH2	Whiskers de FGBH t = 120 min
WGP	Whiskers de FGBP t = 90 min
WCC	Whiskers da polpa comercial de eucalipto

5.2.6 Preparação dos biopolímeros a partir de amido, lignina e glicerol

O amido foi processado pelo método de evaporação de solvente a partir de uma mistura de amido de milho ou de mandioca, glicerol e/ou lignina e água destilada. Uma quantidade de 10 g de amido e 5 g de glicerol e/ou lignina como plastificantes foi disperso em 185 g de água destilada, as porcentagens em peso (%) relativo à massa seca total (amido + plastificante) são 66,6% de amido e 33,3 % em peso de plastificantes (GARCÍA et al., 2011) . Posteriormente, a solução foi aquecida entre 70 - 80 °C (de acordo com o amido), sob agitação constante. A mesma foi adicionada em placa e seca em estufa por 24 h a 40 °C e codificados conforme a Tabela 10. Os filmes foram pré-acondicionados em dessecador com umidade relativa de 58% (solução aquosa de brometo de sódio), a 25 °C, por 48 horas.

Tabela 10. Especificações dos códigos.

Código	Especificações
FAMA	Amido de mandioca (10g) + Glicerol (5g)
FAMA1L	Amido de mandioca (10g) + Lignina (1g) + Glicerol (4g)
FAMA2L	Amido de mandioca (10g) + Lignina (2g) + Glicerol (3g)
FAMA3L	Amido de mandioca (10g) + Lignina (3g) + Glicerol (2g)
FAMA4L	Amido de mandioca (10g) + Lignina (4g) + Glicerol (1g)
FAMI	Amido de milho (10g) + Glicerol (5g)
FAMI1L	Amido de milho (10g) + Lignina (1g) + Glicerol (4g)
FAMI2L	Amido de milho (10g) + Lignina (2g) + Glicerol (3g)
FAMI3L	Amido de milho (10g) + Lignina (3g) + Glicerol (2g)
FAMI4L	Amido de milho (10g) + Lignina (4g) + Glicerol (1g)

5.2.7 Preparação dos bionanocompósitos

Os bionanocompósitos (filmes) foram preparados pelo método de evaporação de solvente (casting) com a incorporação dos *nanowhiskers* nas proporções 0, 5, 1, 2 e 3% (m/m), em relação à massa do amido. Utilizou-se 10 g de amido de mandioca ou milho + *nanowhiskers*, 3 g de glicerol e 2 g de lignina como plastificantes dispersos em 185 g de água destilada (as porcentagens em peso (%) relativo à massa seca total (amido + plastificante) são 66,6% de amido e 33,3% em peso de plastificantes. Posteriormente, a solução foi aquecida entre 70 - 80 °C (de acordo com o amido), sob agitação constante. A mesma foi adicionada em placa plástica e seca em estufa por 24 h a 40 °C e codificados conforme a Tabela 11.

Tabela 11. Especificações dos códigos dos filmes.

Código	Especificação
FAMA	Amido de Mandioca (10g)/Glicerol (5g)
FAMAL	Amido de Mandioca (10g)/ Glicerol (3g)/Lignina (2g)
FAMAL05	Amido de Mandioca (9,925g)/Glicerol (3g)/Lignina (2g)/NWG (0,075g)
FAMAL1	Amido de Mandioca (9,85g)/Glicerol (3g)/Lignina (2g)/NWG (0,15g)
FAMAL2	Amido de Mandioca (9,7g)/Glicerol (3g)/Lignina (2g)/NWG (0,30g)
FAMAL3	Amido de Mandioca (9,55g)/Glicerol (3g)/Lignina (2g)/NWG (0,45g)
FAMI	Amido de Milho (10g)/Glicerol (5g)
FAMIL	Amido de Milho (10g)/Glicerol (3g)/Lignina (2g)
FAMIL05	Amido de Milho (9,925g)/Glicerol (3g)/Lignina (2g)/NWG (0,075g)
FAMIL1	Amido de Milho (9,85g)/Glicerol (3g)/Lignina (2g)/NWG (0,15g)
FAMIL2	Amido de Milho (9,7g)/Glicerol (3g)/Lignina (2g)/NWG (0,30g)
FAMIL3	Amido de Milho (9,55g)/Glicerol (3g)/Lignina (2g)/NWG (0,45g)
FAMIL05E	Amido de Milho (9,925g)/Glicerol (3g)/Lignina (2g)/NWE (0,075g)
FAMIL1E	Amido de Milho (9,85g)/Glicerol (3g)/Lignina (2g)/NWE (0,15g)
FAMIL2E	Amido de Milho (9,7g)/Glicerol (3g)/Lignina (2g)/NWE (0,30g)
FAMIL3E	Amido de Milho (9,55g)/Glicerol (3g)/Lignina (2g)/NWE (0,45g)

Os filmes foram pré-acondicionados em dessecador com umidade relativa de 58% (solução aquosa de brometo de sódio), a 25 °C, por 48 horas. Foram utilizados *nanowhiskers* de gravatá (NWG) e eucalipto (NWE).

5.2.8 Preparação das blendas poliméricas e confecção dos filmes

A Preparação das blendas poliméricas

Foi realizada em três etapas.

I etapa - Preparação do amido termoplástico - Este procedimento foi o mesmo descrito no subitem 5.2.7. Na preparação do amido termoplástico contendo lignina e glicerol, utilizou-se 10 g de amido de mandioca ou milho, 3 g de glicerol e 2 g de lignina como plastificantes dispersos em 185 g de água destilada (as porcentagens em peso (%) relativo à massa seca total (amido + plastificante) são 66,6% de amido e 33,3% em peso de plastificantes. Na preparação do amido termoplástico contendo lignina, *nanowhiskers* e glicerol, utilizou-se 10 g de amido de mandioca ou milho + *nanowhiskers*, 3 g de glicerol e 2 g de lignina como plastificantes dispersos em 185 g de água destilada (as porcentagens em peso (%) relativo à massa seca total (amido + plastificante) são 66,6% de amido e 33,3% em peso de plastificantes. Foram adicionados 1 e 3 % de *nanowhiskers* de gravatá (NWG). As misturas foram homogeneizadas com auxílio de um agitador mecânico à temperatura 70-80 °C e seca em estufa a 40 °C por 24 h e, em seguida trituradas.

II etapa - Preparação das blendas - os componentes das blendas foram misturados manualmente nas proporções 70% PBAT e 30% AMIDO MODIFICADO conforme Tabela 12, em seguida processadas em extrusora dupla-rosca (modelo Rheomex CTW100, L/D = 10, zonas de temperaturas 100/120/180/190 °C e 40 rpm), obtendo o material na forma de “espaguete” e, em seguida, triturado no moinho (Tipo Wilye TE-680, Tecnal) obtendo-se o material em forma de pó.

III etapa- consistiu na repetição da segunda etapa com objetivo de melhorar a homogeneidade dos materiais.

Confecção dos filmes pelo processo de extrusão

IV etapa - consistiu na preparação dos filmes, as blendas poliméricas foram processadas em extrusora dupla-rosca (Ax plásticos L/D=25, zona de temperaturas 100/120/125/130/135/140/140/140 e 39 rpm).

As etapas estão ilustradas na Figura 15 e as especificações dos códigos na Tabela 12.



II Etapa: Produção do “espaguete”



II Etapa: “Espaguete” produzido



II etapa: Trituração do “espaguete”



II etapa: “Espaguete” triturado



IV etapa: Extrusão do filme



IV etapa: Filme produzido

Figura 15. Ilustração do processo de produção das blendas poliméricas e confecção dos filmes.

Tabela 12. Especificações dos códigos das amostras.

Códigos	Especificações
PBAT	Poli(butileno adipato co-tereftalato)
PBAT-FAMIL	70% PBAT – 30% (amido de milho plastificado com glicerol e lignina)
PBAT-FAMIL1	70% PBAT – 30% (amido de milho plastificado com glicerol e lignina, reforçado com 1% NWG)
PBAT-FAMIL3	70% PBAT – 30% (amido de milho plastificado com glicerol e lignina, reforçado com 3% NWG)
PBAT-FAMAL	70% PBAT – 30% (amido de mandioca plastificado com glicerol e lignina)
PBAT-FAMAL1	70% PBAT – 30% (amido de mandioca plastificado com glicerol e lignina, reforçado com 1% NWG)
PBAT-FAMAL3	70% PBAT – 30% (amido de mandioca plastificado com glicerol e lignina, reforçado com 3% NWG)

A Figura 16 refere-se ao fluxograma da produção dos materiais produzidos.

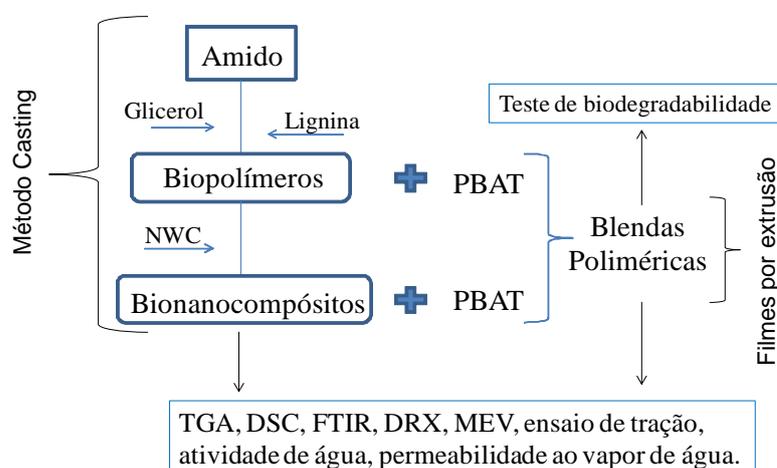


Figura 16. Fluxograma da produção dos materiais.

5.3. CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

5.3.1 Determinação da composição química (Método Van Soest) (SILVA e QUEIROZ, 1981)

O método de determinação da qualidade das forrageiras proposto por Van Soest em 1965 foi baseado na separação das diversas frações constituintes das forrageiras, por meio de reagentes específicos, denominados detergentes.

Por meio do detergente neutro é possível separar o conteúdo celular (parte da forragem solúvel no detergente neutro), formado principalmente, de proteínas, gorduras, carboidratos solúveis, pectina e outros constituintes solúveis em água da parede celular (parte da forragem

insolúvel em detergente neutro), também chamada de Fibra em Detergente Neutro (FDN), que é constituída, basicamente, de celulose, hemicelulose, lignina e proteína danificada pelo calor e proteína da parede celular e mineral (cinzas).

Van Soest em 1967, dando continuidade ao seu fracionamento, propõe um detergente ácido específico, a fim de solubilizar o conteúdo celular, a hemicelulose e os minerais solúveis, além de maior parte da proteína insolúvel, obtendo-se um resíduo insolúvel no detergente ácido denominado Fibra em Detergente Ácido (FDA), constituída, em sua quase totalidade, de celulose e lignina (lignocelulose), de proteína danificada pelo calor e parte da proteína da parede celular e de minerais insolúveis (cinzas). Finalmente, por intermediário de reagente (H_2SO_4 72%), a lignina é solubilizada, completando-se, desse modo, o fracionamento dos constituintes da parede celular. A celulose será conhecida, por diferença de pesagens, antes e depois de levar os cadinhos à mufla.

A solução em detergente neutro é constituída por acetona, ácido etilenodiaminotetracetato (EDTA), borato de sódio hidratado, fosfato ácido de sódio anidro, hidróxido de sódio, sulfato láurico sódio, sulfito de sódio anidro e trietileno glicol. A solução em detergente ácida é constituída por acetona, ácido sulfúrico e brometo-cetil-trimetilamônio (CTAB).

Inicialmente, pesa-se 1 g da amostra, colocando em um béquer e adicionando 100 mL da solução FDN, após aquece por 1 hora e filtra a vácuo em um cadinho filtrante (com sua massa pesada), lavando com água destilada e depois com acetona. Em seguida, coloca o material (cadinho + amostra) em uma estufa a 105 °C por no mínimo 4 horas. Depois obtém a quantidade de FDN (hemicelulose, lignina e celulose).

A amostra que se encontra no cadinho filtrante é colocada no béquer, adicionando-se 100 mL da solução FDA, repetindo o mesmo procedimento descrito anteriormente. Depois da secagem obtém o valor de FDA (lignina+ celulose). Em seguida, põe a amostra em contato com a solução de ácido sulfúrico 72% por 3 horas. Seguindo o mesmo procedimento descrito obtendo-se a lignina.

Obs: FDN-FDA = hemicelulose e FDA-Lignina = celulose.

As amostras foram feitas em triplicatas.

5.3.2 Determinação da densidade das amostras

A densidade das amostras foi determinada através do auxílio do picnômetro a gás hélio, marca MICROMERITICS®, modelo Accupyc 1340. Este método possui três características particulares: a) tem a capacidade de medir apenas o volume da substância; b) utiliza purgas

prévias as medições, como processo de desgaseificação, para remoção de impurezas e umidade; c) por ser inerte não há interação do gás com os constituintes da amostra; As amostras foram feitas em triplicatas.

5.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho é utilizada para a identificação e/ou determinação de características estruturais dos materiais. O espectrômetro utilizado para as análises dos constituintes isolados e os nanowhiskers foi de Marca BOMEM, modelo ABB BOMEM MB SERIES. Os espectros foram registrado utilizando as amostras diluídas em KBr na forma de pastilhas, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para a análise de FTIR dos filmes foi utilizado o espectrômetro de marca Shimadzu modelo IR Prestige-21. Os espectros foram registrados utilizando o acessório ATR, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

5.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial foi empregada para analisar o comportamento térmico dos materiais através de calorímetro DSC, marca SEIKO, modelo XSTAR DSC 6220, com temperaturas entre 25 °C a 590 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de 50 mL/min nitrogênio.

5.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento termogravimétrico dos materiais foi analisado numa termobalança Marca Shimadzu, Modelo TGA-50, entre 25 °C a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob fluxo de nitrogênio.

5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia da superfície e fratura dos materiais utilizaram-se os microscópios eletrônicos de varredura da marca JEOL 6610LV e JEOL 6390LV. Todas as amostras foram recobertas com ouro, com auxílio de injeção de argônio (gás inerte). As análises foram realizadas no laboratório LAMUME/UFBA e FIOCRUZ/BA, respectivamente.

5.3.7 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos num difratômetro de raios X, Marca Shimadzu, modelo XRD-6000, operando com radiação CuK α ($\lambda=1,548 \text{ \AA}$), com tensão de 30 kV, e corrente de 20 mA, utilizando-se as amostras sob a forma de pó. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25 °C) e com ângulos 2θ entre 5 e 50 °C ($2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$).

Os índices de cristalinidade das fibras e nanowhiskers foram calculados a partir da Equação 3:

$$I_c = \frac{(I_{(002)} - I_{(am)})}{I_{(002)}} \times 100 \quad (3)$$

Em que: $I_{(002)}$ é a intensidade correspondente ao pico do material cristalino ($2\theta = 22^\circ$), e $I_{(am)}$ corresponde a intensidade do eventos dos materiais amorfos ($2\theta = 18^\circ$), (MORÁN et al., 2008; OLIVEIRA, 2015).

O índice de cristalinidade do amido e dos filmes (I_c) foi obtido de acordo com o método proposto por Hulleman et al. (HULLEMAN et al., 1999) o qual determina o índice de cristalinidade (I_c) empregando-se Equação 4 e conforme ilustra a Figura 17.

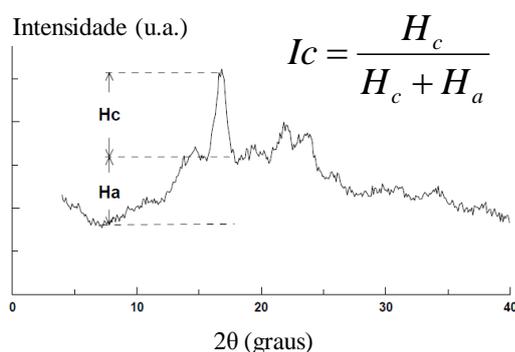


Figura 17. Identificação das intensidades medidas para o índice de cristalinidade de filmes de amido plastificado (HULLEMAN et al., 1999).

Em que:

Ha é a altura correspondente à fase amorfa;

Hc corresponde a altura dos picos cristalinos na região de $2\theta \sim 17^\circ$ e 18° em relação a linha base;

A cristalinidade dos filmes de TPS foi analisada para o pico padrão do Tipo B ($2\theta \approx 17^\circ$) e para o pico V_H ($2\theta \approx 20^\circ$).

5.3.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Microscopia eletrônica de transmissão foi realizada com o objetivo de comprovar a formação dos *nanowhiskers* de celulose e para avaliação das respectivas razões de aspecto. Para isso utilizou-se um microscópio JEOL JEM-1230 com uma aceleração de 80-kV. As suspensões de *nanowhiskers* diluídas foram gotejadas em grades de cobre (400-mesh) cobertas com filme formvar. As amostras foram então contrastadas com uma solução de acetato de uranila 2%. Para a avaliação das razões de aspecto utilizou-se o software ImageJ que possibilitou medir 50 medições de comprimento e diâmetro das micrografias para determinar os valores de média e desvio padrão dos *nanowhiskers* de celulose. A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada na Fiocruz/BA.

5.3.9 Birrefringência das suspensões de *nanowhiskers*

Para a determinação da birrefringência em suspensões de *nanowhiskers* em água, foram utilizados dois filmes de polarizadores cruzados. Os filmes polarizadores foram ajustados de maneira a ficarem perpendiculares entre si, onde foi incidida uma luz direta sobre um deles, e a amostra foi interpolada entre os dois filmes (SILVA, 2013).

5.3.10 Medida da Atividade de Água (aw)

As medidas de atividade de água (aw) dos filmes foram realizadas em um decágono, AQUALAB LITE. Como padrões para a calibração do equipamento foram utilizados a água pura (aw 1,000% \pm 0,001) e LiCl (aw 0,500% \pm 0,015). As amostras foram avaliadas em triplicata (SILVA, 2013).

5.3.11 Medida de permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) para os filmes foi determinada em triplicata pelo método gravimétrico, com base na norma ASTM E 96/E 96 M-05 - *Standard test methods for water vapor transmission of materials* (ASTM, 2005).

Os filmes de amido termoplástico produzidos pelo método de evaporação de solvente foram fixados em células de permeação de vidro, com abertura circular, de 40 mm de diâmetro, correspondente à área do filme exposta para troca, vedada hermeticamente, e contendo sílica gel no seu interior (0% UR), em ambiente climatizado a 25 °C. As células de permeação foram colocadas dentro de dessecadores contendo água destilada (100% de UR; P = 3,167 KPa a 25 °C). O ambiente foi equilibrado durante 48 h antes da análise. Posteriormente, a

massa do sistema (célula + filme) foi determinada em balança analítica (*Shimadzu modelo AUY220*) em intervalos de 30 minutos durante 7 horas. As determinações foram feitas em triplicatas.

Os filmes das blendas PBAT/TPS produzidos pelo processo de extrusão foram fixados em células de permeação de vidro, com abertura circular, de 40 mm de diâmetro, correspondente à área do filme exposta para troca, vedada hermeticamente, e contendo água destilada (100% de UR; P = 3,167 KPa a 25 °C) no seu interior. As células de permeação foram colocadas dentro de dessecadores contendo sílica gel no seu interior (0% UR). O acompanhamento gravimétrico do sistema (célula + filme) foi determinada em balança analítica (*Shimadzu modelo AUY220*) a cada 24 horas por um período de 5 dias.

Para calcular a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi utilizada a Equação 5.

$$TPVA = \frac{w}{t.A} (g.s^{-1}.m^{-2}) \quad (5)$$

$$PVA = \frac{TPVA.\varepsilon}{\Delta P} (g.s^{-1}.m^{-1}.Pa^{-1})$$

Em que:

w = ganho de massa da célula

t = tempo da marcação

A = área exposta do filme

ε = espessura do filme

ΔP = diferença de pressão entre os dois lados do filme

5.3.12 Medida da espessura dos filmes (e)

Os filmes tiveram sua espessura avaliada através da média de seis medições, em posições aleatórias, feitas com o auxílio de um paquímetro digital Mitutoyo código 500-144B.

5.3.13 Ensaios de tração dos filmes

Os filmes foram pré-acondicionados em dessecador com umidade relativa de 58%, a 25°C, por 48 horas previamente ao ensaio de tração. Esses ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL2000/700, com carga máxima de 500N e 20KN, seguindo a norma ASTM D-882, com velocidade de 12,5 mm min⁻¹. Os corpos de provas possuíam 50 mm de comprimento e 25 mm de largura.

5.3.14 Teste de biodegradabilidade

O ensaio de biodegradação foi realizado em solo seguindo as normas ASTM G160-03, controlando-se a temperatura e a umidade do solo. Neste ensaio foram utilizados os filmes de PBAT puros e as blendas do PBAT com os amidos modificados.

Os filmes foram cortados na dimensão 2,5 mm x 4,0 mm e submetidos ao solo simulado por 15, 30, 45, 60, 90, 110 dias. Cada amostra foi enterrada em um copo plástico de 200 mL, contendo solo simulado, ficando por todo período na área externa em temperatura ambiente situado no município de Feira de Santana, com início em 08/05/2015 e término em 21/08/15. Para cada amostra foi realizada triplicata (BRAMBILLA, 2013). Todas as amostras foram pesadas antes do ensaio, conforme Figura 18.

5.3.14.1 Preparo do solo (BRAMBILLA, 2013; LEITE et al., 2010; JESUS, 2007).

O solo foi preparado seguindo a norma ASTM G-160-03, onde foram utilizadas partes iguais de: solo fértil com baixo teor de argila, areia de praia seca e peneirada com peneira 40 mesh e esterco de cavalo seco ao sol por dois dias.

Após a mistura, a terra foi armazenada em um vaso plástico e envelhecida por dois meses, de maneira que o seu pH mantivesse valores entre 6,5 – 7,5 e o teor de umidade permanecesse entre 20 – 30 %.

Ao final dos dois meses de envelhecimento, verificou-se a viabilidade do solo. O controle da viabilidade foi feito através do enterro, por cinco dias, de uma lona de algodão na dimensão 20 x 100 mm, Figura 18. Tomou-se o cuidado de deixar toda a superfície da lona em contato com o solo. Decorridos os cinco dias, a lona foi desenterrada, seca a temperatura ambiente e submetida ao ensaio de tração. Ao verificar que houve perda de, no mínimo, 50% da resistência à tração, o solo foi considerado próprio para uso, ilustrado na Figura 18.

A fim de melhorar as condições de interação dos microorganismos presentes no solo com a lona de algodão, foi necessário aumentar o teor de nitrogênio no meio. Isto foi feito através da adição de ureia na proporção de 0,1% em relação à massa total de solo.

Verificando que o solo estava pronto, foi dado início aos testes de degradação.

O valor da umidade monitorado foi calculado pela Equação 6.

$$u = [(m_i - m_f) / m_i] \times 100 \quad (6)$$

Em que:

u - umidade do solo (%);

mi - massa inicial do solo (g);

mf - a massa final do solo (g);



(a)



(b)

Figura 18. Ilustração da manta de algodão após o processo de enterramento (a) e os copos armazenados com o solo e os materiais com suas identificações (b).

Uma amostra de 500 g do solo adubado foi retirada para análise dos parâmetros de pH e fertilidade (análise química) completa realizada no laboratório de solos e nutrição de plantas da *Embrapa Mandioca e Fruticultura* situado no município de Cruz das Almas/BA, conforme a Tabela 13.

Tabela 13. Resultados da análise química do solo adubado.

Resultados Analíticos-Fertilidades Macronutrientes										
pH	P	K	Ca	Mg	Ca+Mg	Na	SB	CTC	V	M_O
em água	mg/dm ³				cmol _c /dm ³				%	g/Kg
7,3	160	1,69	2,64	2,91	5,55	0,87	8,11	8,11	100	59

5.3.14.2 Avaliação da Biodegradação

❖ Análise macroscópica

As amostras foram fotografadas no início e no término dos teste de biodegradação de cada período de análise, para posterior comparação.

❖ Perda de massa

Após o período de enterro no solo, as amostras foram desenterradas, limpas com pincel, secas em estufa com circulação a 50 °C por 24 h e levadas ao dessecador. Posteriormente, as amostras foram pesadas até obtenção de massa constante. Foram comparadas as massas no início e ao final do ensaio a fim de avaliar a perda de massa do material.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterizações das fibras *in naturas* e polpas de celulose extraídas

A Figura 19 ilustra as fibras de gravatá *in natura*, as fibras submetidas à polpação (solução de hidróxido de sódio) e posteriormente branqueadas pelo processo de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio para obtenção da celulose.

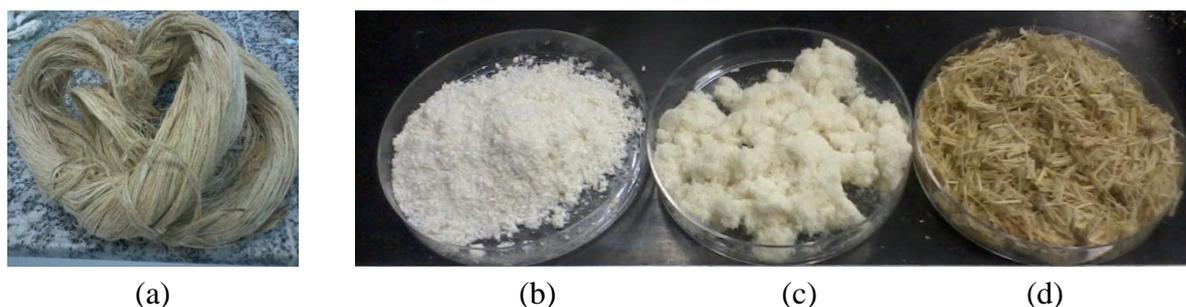


Figura 19. FG *in natura* (a), FGBH (b), FGBP (c), FG triturada (d).

Ao observar o aspecto visual das fibras branqueadas na Figura 19 nota-se descoloramento mais intenso para as fibras branqueadas com a solução de hipoclorito de sódio do que com o peróxido de hidrogênio. Na Tabela 14, estão mostrados os resultados dos rendimentos dos métodos de branqueamento o qual demonstram que a solução de hipoclorito de sódio foi mais severo do que a solução de peróxido de hidrogênio.

Tabela 14. Rendimento dos métodos do branqueamento da fibra.

Amostra	Rendimento c/ NaClO (%)	Rendimento c/ H ₂ O ₂ (%)
FG	60	64

A densidade da fibra de gravatá, encontrada através de picnometria de gás hélio, foi igual a 1,35 g/cm³, Tabela 15. Esse valor encontra-se próximo aos valores de fibras vegetais de cores claras citadas na literatura (MIRANDA, 2011; OLIVEIRA, 2015). Na Tabela 15 também se encontram os valores da composição química da fibra de gravatá, a mesma possui alto valor de conteúdo de celulose e baixo de lignina, característica esta específica para fibras de coloração clara.

Tabela 15. Densidade e composição química da fibra de gravatá.

<i>Amostra</i>	ρ (g/cm^3)	<i>FDN</i> (%)	<i>Lignina</i> (%)	<i>Celulose</i> (%)	<i>Hemicelulose</i> (%)
<i>Gravatá</i>	1,35	75,51	3,81	56,72	14,98

As morfologias da superfície longitudinal das fibras antes e após o branqueamento é mostrada na Figura 20. Observa-se que na fibra original os feixes unidos pelos componentes não fibrosos (hemiceluloses e lignina), formam uma estrutura compacta. Após os branqueamentos, parte destes componentes ao redor dos feixes de fibras foi removida. Estes feixes tornam-se mais individualizados e as microfibrilas puderam ser visualizadas. Ao comparar os métodos de branqueamento das fibras observou-se que o método utilizando a solução de hipoclorito de sódio é mais severo do que o do peróxido de hidrogênio, deixando as microfibrilas mais expostas (TEODORO et al., 2011; OLIVEIRA, 2015).

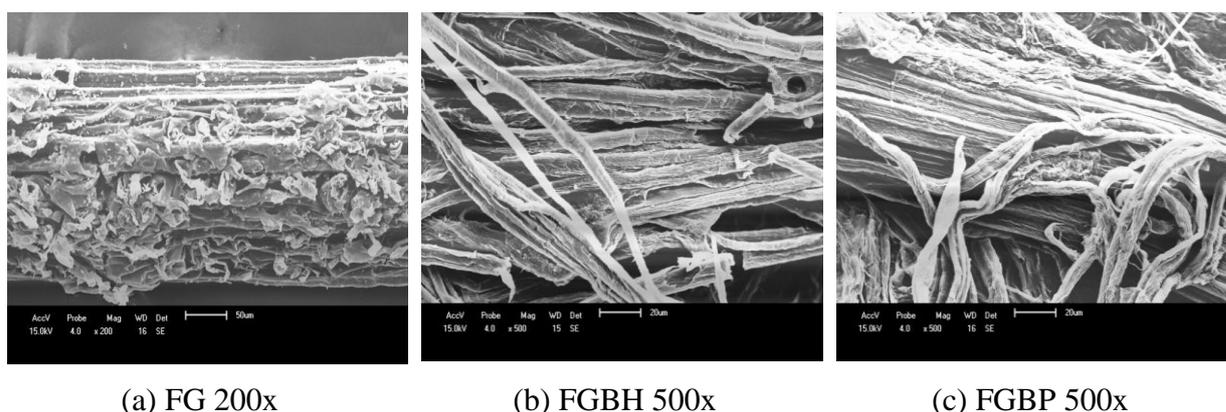


Figura 20. Micrografias de varredura da superfície da fibra *in natura* e branqueadas.

A estrutura química das amostras foi analisada usando FTIR com auxílio da granulação da amostra com KBr. Os espectros de FTIR das fibras *in natura*s e branqueadas são mostrados na Figura 21. Os grupos funcionais típicos e o número de onda com os compostos possíveis estão listados na Tabela 16. Pode-se observar que os três componentes da fibra são constituídos por alceno, ésteres, aromáticos, cetonas e álcool, com diferentes grupos funcionais contendo oxigênio, por exemplo: OH ($3400 - 3200\text{ cm}^{-1}$), C=O ($1765 - 1715\text{ cm}^{-1}$), C- O -C (1270 cm^{-1}), e C-O-H (1050 cm^{-1}) (MÓRAN et al., 2008).

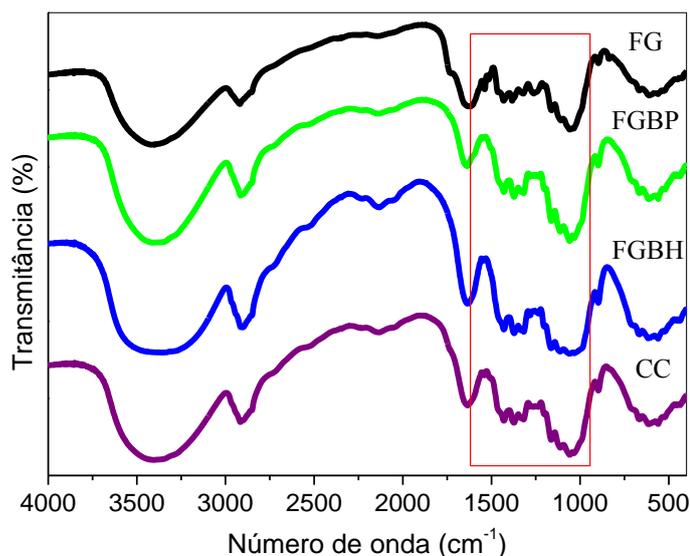


Figura 21. Espectros de FTIR das fibras de gravatá *in natura* e branqueadas.

Ao comparar os espectros das fibras de gravatá após o branqueamento observou-se que a banda em 1737 cm^{-1} atribuída ao grupo éster acetil e urônicos de hemiceluloses e/ou a ligações éster dos grupos carboxilas presentes nas hemiceluloses e lignina desapareceu com o branqueamento devido à remoção de parte das hemiceluloses e lignina. O desaparecimento da banda em 1250 cm^{-1} com o branqueamento foram atribuídos à diminuição de grupos C-O-C, indicando remoção das hemiceluloses. Adicionalmente, o desaparecimento das bandas em 1505 cm^{-1} (ligações C=C, incluindo os anéis aromáticos da lignina) e 1375 cm^{-1} (deformação axial de C-H) também indica a remoção dos componentes não celulósicos. A banda em 896 cm^{-1} na fibra branqueada é típica da estrutura da celulose (CORREA, 2010; TEODORO et al., 2011; MIRANDA, 2011). Os espectros de FTIR das fibras após os branqueamentos são similares ao espectro da celulose comercial. Portanto, pode-se inferir que os dois tratamentos foram eficientes para remoção da hemicelulose e lignina.

Tabela 16. Número de onda dos grupos funcionais presentes na fibra (YANG et al., 2007; MORAN et al., 2008).

<i>Componentes da Fibra</i>	<i>Número de Onda (cm⁻¹)</i>	<i>Grupo Funcional</i>	<i>Compostos</i>
Celulose	4000-2995	OH	Ácido, metanol
	2970-2860-	H-C-H	Alquil, alifático
	1680	Fibra-OH	Água adsorvida
	1270-1082	C-O-C	Aril-alkil-eter
	1170-1082	C-O-C	Anel piranose
	1108	OH	C-OH
	700-400	C-C	
Hemicelulose	4000-2995	OH	Ácido, metanol
	2970-2860	H-C-H	Alquil, alifático
	1765- 1715	C=O	Cetona, carbonila
	1108	OH	C-OH
	700-400	C-C	
Lignina	4000-2995	OH	Ácido, metanol
	2890	H-C-H	Alquil, alifático
	1730-1700		Aromático
	1632	C=C	Anel do benzeno (ν)
	1613-1450	C=C	Anel do benzeno (δ)
	1430	O-CH ₃	Metoxila
	1270-1232	C-O-C	Aril-alkil-eter
	1215	C-O	Fenol
	1108	O-H	C-OH
	700-900	C-H	H (aromático)
700-400	C-C		

Ao analisar os resultados de Yang et al., 2007 da pirólise dos três componentes puros (celulose, hemicelulose e lignina), grandes diferenças no comportamento entre elas foram encontradas. Por exemplo, a hemicelulose iniciou a sua decomposição, com a perda de massa na faixa entre 220 - 315 °C. A pirólise da celulose foi observada em uma faixa de temperatura mais elevada (315 - 400 °C). Entre os três componentes, a lignina foi o mais difícil de decompor. Sua decomposição aconteceu lentamente sob a faixa da temperatura 100 - 900 °C,

mas a uma taxa muito baixa de perda de massa. As diferenças inerentes entre as estruturas e natureza química dos três componentes, possivelmente, representam os diferentes comportamento (YANG et al., 2007).

Os perfis termogravimétricos (TGA e DTG) das fibras de gravatá *in natura* e branqueadas e a celulose comercial estão ilustrados na Figura 22. As fibras de gravatá possuem um perfil termogravimétrico similar da fibra de bananeira, licuri, sisal, etc (SILVA, 2011; TEODORO et al., 2011; OLIVEIRA, 2015). Conforme a Tabela 15, a mesma possui alto teor de celulose e hemicelulose e baixo teor de lignina, característica esta responsável pela coloração desta fibra, ou seja, fibra clara. O perfil termogravimétrico da fibra de gravatá apresentou dois eventos, o primeiro referente à umidade das fibras e o segundo referente à degradação da holocelulose (hemicelulose + celulose) com máximos em 361 e 322 °C, respectivamente.

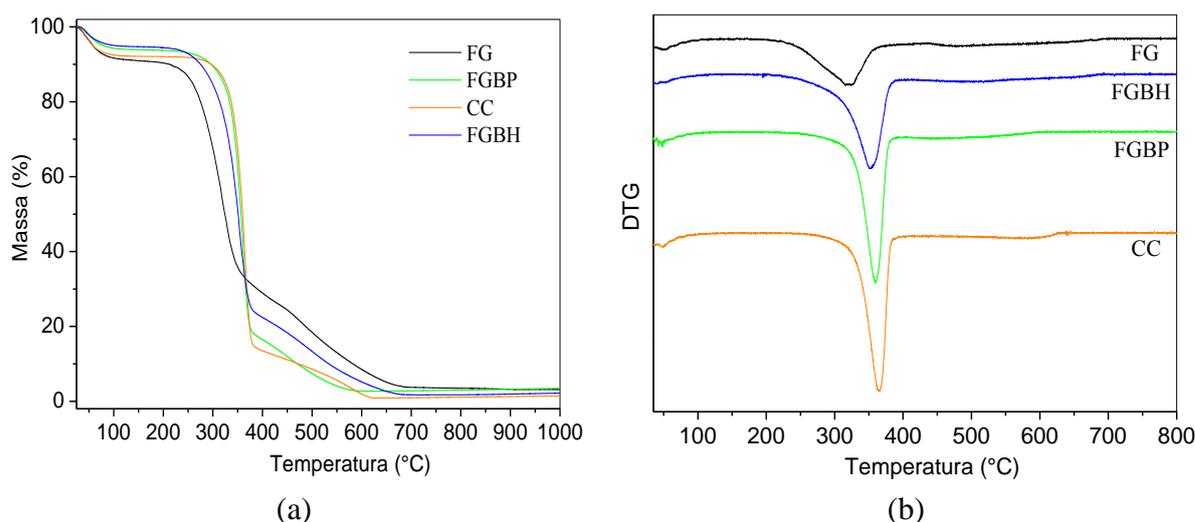


Figura 22. Curvas de TGA e DTG das fibras de gravatá *in natura* e branqueadas.

Diferenças no perfil térmico das fibras branqueadas podem ser vistas na Figura 22. O evento referente à segunda etapa de perda de massa, atribuído à hemicelulose e celulose (homocelulose), é estreitado, o que reforça a afirmativa de que a matriz cimentante (hemicelulose e lignina) foi parcialmente eliminada após o tratamento químico de branqueamento. Além disso, a etapa de decomposição correspondente à celulose aparece modificada na curva de DTG. A temperatura inicial de degradação (T_{id}) e a velocidade máxima da temperatura de decomposição ($T_{máx}$) foram aumentadas, conforme a Tabela 17. Estes valores confirmam que uma fibra celulósica de maior resistência térmica foi obtida a

partir da deslignificação e branqueamento da fibra, corroborando com os resultados de MEV e FTIR em que os branqueamentos foram eficientes para remoção parcial da hemicelulose e lignina.

Ao comparar as curvas de TGA e DTG das fibras de gravatá branqueadas com a solução de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio observou-se um aumento na resistência térmica mais acentuada nas fibras branqueadas com a solução de peróxido de hidrogênio, conforme os resultados apresentados na Tabela 17. Essa redução da temperatura poderá ser decorrente a presença de algum resíduo gerado no tratamento servindo como um retardante de oxidação. Logo, pode-se inferir que o tratamento utilizando a solução alcalina de peróxido é menos agressivo, conservando mais as propriedades intrínsecas das fibras.

Ao comparar o perfil termogravimétrico da celulose comercial extraída da madeira de eucalipto observam-se valores próximos de T_{id} e $T_{máx}$ similares com a fibra branqueadas com peróxido de hidrogênio. O evento referente à lignina não foi observado, conforme a literatura (YANG et al., 2007) devido a complexidade das sua estrutura a sua degradação ocorre em uma ampla faixa entre 100 a 900 °C, com uma taxa muito baixa de perda de massa.

Tabela 17. Valores da temperatura inicial de degradação térmica (T_{id}), temperatura do primeiro máximo de DTG de decomposição da celulose ($T_{máx}$), teor de umidade, o teor de resíduo e o índice de cristalinidade (I_c).

Amostra	T_{id} (°C)*	$T_{máx}$ (°C)	Umidade (%)	Resíduo (%)	I_c (%)
<i>FG</i>	200	322	9	3,5	62
<i>FGBH</i>	222	352	5	2,0	79
<i>FGBP</i>	245	360	6	2,8	75
<i>CC</i>	263	366	8	0,8	80

*Valores encontrados através da inflexão da curva.

Com relação à cristalinidade das fibras, a Figura 23 apresenta os difratogramas das mesmas. Observa-se que os mesmos apresentam o pico principal em 2θ igual a $22,7^\circ$ (plano 002) e dois halos em 16° (plano 101) e 35° (plano 040) característico de celulose tipo I (BLEDZKI e GASSAN, 1999). A celulose I - celulose nativa – é à base da estrutura cristalina da cela unitária encontrada nas fibras celulósicas. Nota-se um estreitamento deste referido pico para as amostras branqueadas quando comparado com o das fibras sem tratamento, indicando um aumento da cristalinidade. Indício que os métodos de isolamento da celulose foram eficientes removendo parcialmente a hemicelulose e a lignina.

O índice de cristalinidade obtido para a FG foi 62 %. Ao comparar os resultados obtidos referentes aos tratamentos, na fibra de gravatá o branqueamento utilizando a solução de hipoclorito de sódio foi mais acentuado do que o tratamento com o peróxido de hidrogênio, conforme a Tabela 17. Os resultados das análises de FTIR, TGA, DRX e os dados da Tabela 17 revelam que os dois métodos foram eficientes para a remoção de parte dos componentes não celulósicos. Confrontando os dois métodos de branqueamento, o tratamento utilizando a solução de hipoclorito de sódio apresentou-se mais eficiente na remoção da matriz cimentante fazendo com que a celulose ficasse mais exposta ao ataque ácido para produção de *nanowhiskers* de celulose. Apesar, do mesmo produzir celuloses menos resistentes termicamente. Estes resultados foram similares ao da literatura (OLIVEIRA, 2015).

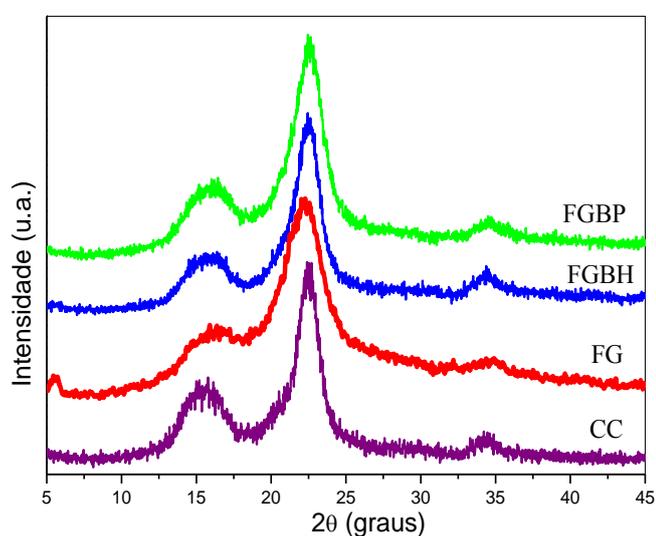


Figura 23. Difratogramas de DRX da fibra *in natura*, branqueadas e celulose comercial.

A seguir será avaliada a obtenção dos *nanowhiskers* de celulose a partir de diferentes tratamentos de branqueamento do isolamento da celulose e diferentes condições da hidrólise ácida.

6.2 Caracterizações dos *nanowhiskers* de celulose

Neste trabalho avaliou-se a produção de *nanowhiskers* sob diferentes condições de hidrólise ácida. Utilizou-se o ácido sulfúrico (55 %), a relação ácido/matéria prima de 20 mL/g e o tempo variou-se entre 90 e 120 min. A Figura 24 ilustra os *nanowhiskers* de celulose em suspensão aquosa e secas e a Tabela 9 (encontra-se na parte experimental) as especificações dos códigos das amostras obtidas.



Figura 24. (a) Suspensão dos *nanowhiskers* de celulose em solução aquosa e (b) *nanowhiskers* de celulose seca em estufa.

As variáveis encontradas na literatura consultada para as condições de hidrólise são: concentração do ácido, tempo, temperatura e a relação ácido/matéria prima. Em estudos para polpa branqueada e celulose microcristalina, as concentrações mais comuns encontradas na literatura, no caso do ácido sulfúrico, são 64% p/p e 65% p/p. Em relação ao tempo de hidrólise, valores que vão desde 10 min até 13h puderam ser encontrados. Entretanto, variações entre 30 a 60 min foram mais comuns. Considerando a relação ácido/matéria prima, os valores encontrados na literatura consultada variam entre 10 mL/g até 20 mL/g para a hidrólise com ácido sulfúrico (SILVA e D'ALMEIDA, 2009).

Em suspensão, os *nanowhiskers* de celulose apresentam tendência em se alinharem devido a sua elevada rigidez e elevada relação comprimento/diâmetro. Essa tendência causa a birrefringência da dispersão e pode ser visualizada diretamente através de polarizadores. A Figura 25 ilustra as birrefringências dos cristais obtidos, sugerindo a formação dos *nanowhiskers* de celulose.

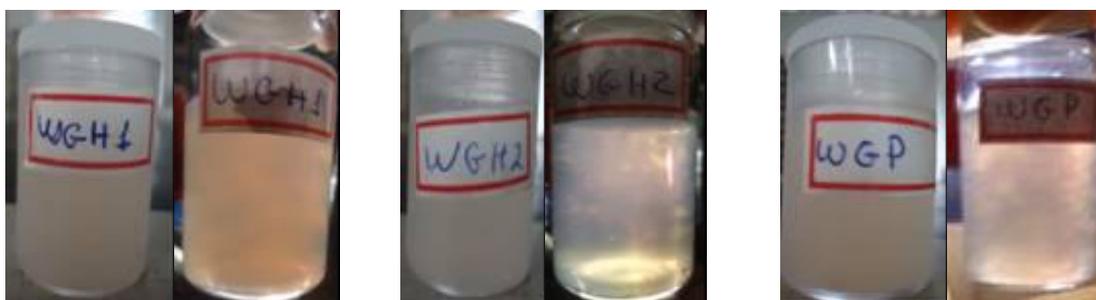


Figura 25. Birrefringência das suspensões em solução aquosa dos *nanowhiskers* de celulose obtidas.

A Figura 26 ilustra as bandas de FTIR dos *nanowhiskers* de celulose. Observou-se a banda a 3450 cm^{-1} atribuída às vibrações de grupos OH ligado por ligações de hidrogênio. A banda 2900 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico -CH e -CH₂, a banda 1636 cm^{-1} está relacionada à deformação das ligações OH e a banda 1370 cm^{-1} , à deformação angular simétrica da ligação CH. A banda 1160 cm^{-1} é atribuída à banda C-O-C referente ao alongamento dos anéis da glicose. A banda 1060 cm^{-1} é referente ao estiramento dos grupos CO. As bandas 894 e 672 cm^{-1} correspondem ao grupo CH fora do plano (MORÁN et al. 2008; CORREIA, 2010) conforme a Tabela 16.

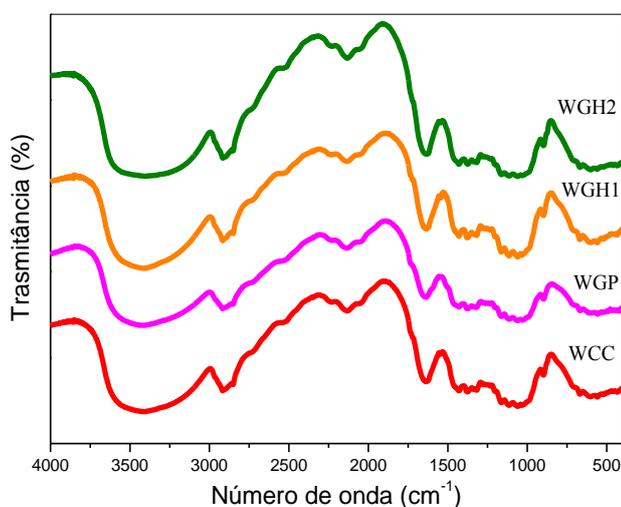


Figura 26. Espectros de FTIR dos *nanowhiskers* de celulose a partir das fibras branqueadas de gravatá e da celulose comercial.

Os *nanowhiskers* de celulose foram caracterizados quanto à estabilidade térmica de forma a determinar a viabilidade de incorporação das mesmas na etapa de preparação de nanocompósitos. As curvas TGA e DTG para as amostras estão ilustradas na Figura 27.

Em contraste, observou-se claramente que o perfil térmico dos *nanowhiskers* produzidas a partir do branqueamento com hipoclorito de sódio foi modificado devido à hidrólise com H₂SO₄, Figura 27. A etapa de perda de massa associada à decomposição da celulose apresentou um deslocamento para temperaturas menores além de ser caracterizada por dois eventos sobrepostos na curva de DTG.

Perfis semelhantes foram encontrados para *nanowhiskers* preparados com H₂SO₄ em outros estudos (ROMAN e WINTER, 2004; TEIXEIRA et al., 2010; TEODORO et al., 2011) e foram atribuídos à presença dos grupos sulfatos na estrutura dos *nanowhiskers* (ROMAN e

WINTER, 2004). De acordo com a literatura, é sugerido que o segundo evento observado nas curvas de TGA e DTG seja devido à degradação das regiões mais acessíveis à sulfatação durante a hidrólise ácida, ou seja, a superfície e as regiões amorfas residuais dos *nanowhiskers*. O terceiro evento que ocorre mais gradualmente corresponde então à decomposição das regiões mais internas dos *nanowhiskers*, as quais provavelmente sofreram menor grau de sulfatação (ROMAN e WINTER, 2004). O primeiro evento é referente à presença de umidade.

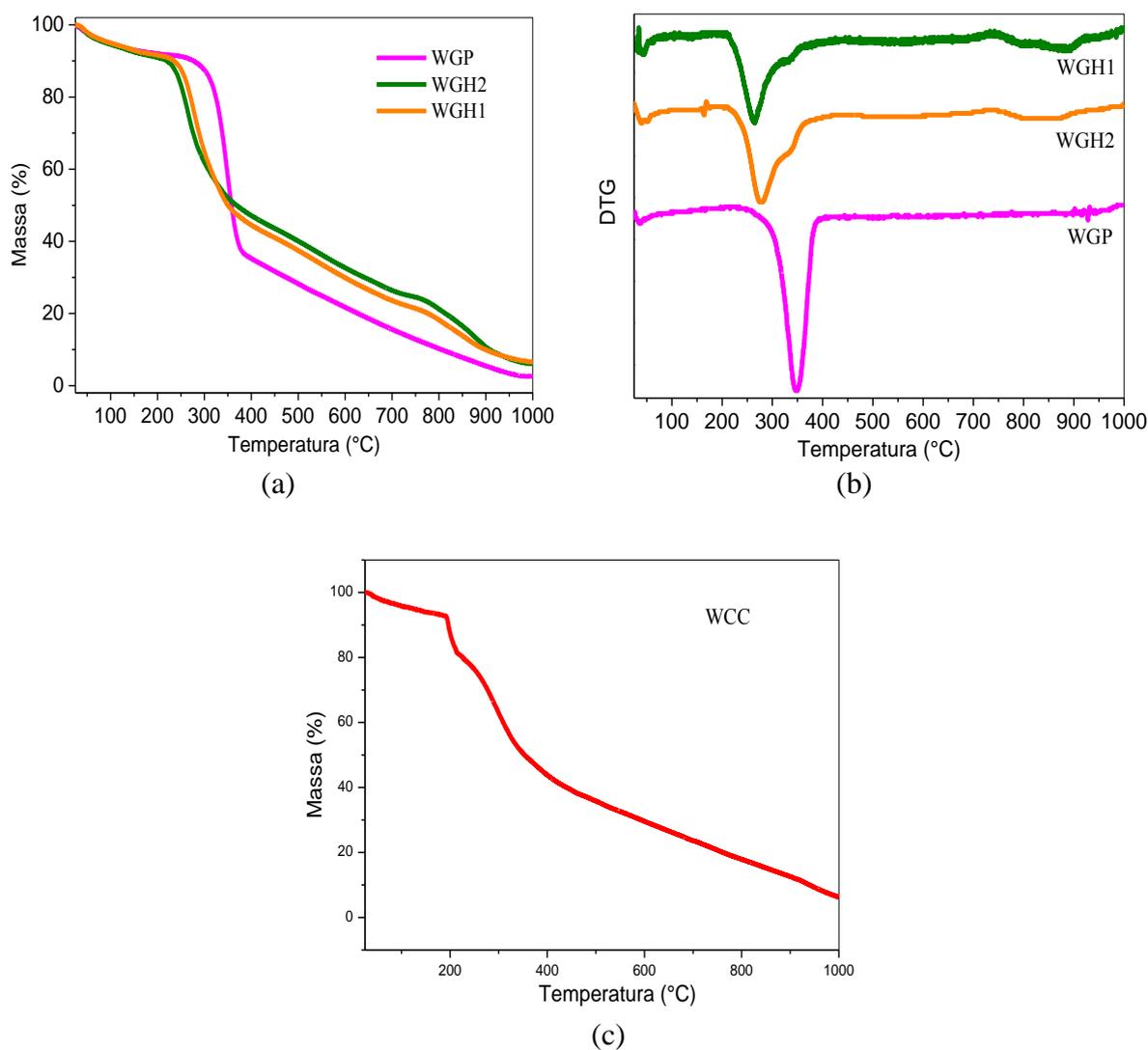


Figura 27. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos *nanowhiskers* de celulose obtidas da fibra de gravatá e curva de TGA dos *nanowhiskers* de eucalipto.

Os *nanowhiskers* de gravatá obtidas da celulose branqueada com peróxido de hidrogênio apresentou um único evento referente à degradação da celulose, logo se pode concluir que a mesma obteve pouca influência dos grupos sulfatos na sua superfície devido à sua baixa presença.

A partir da análise termogravimétrica foram estimados os seguintes parâmetros: teor de umidade (%) referido como a perda de massa a 120 °C, temperatura inicial de degradação térmica (T_{id}), temperatura do primeiro máximo de DTG de decomposição da celulose ($T_{máx}$) e o teor de resíduo (%), conforme a Tabela 18.

Observou-se a partir da Tabela 18, que todas as amostras apresentaram um teor de umidade entre 5-12%. O valor de T_{id} para os *nanowhiskers* de celulose foram próximas das fibras branqueadas. Sendo as fibras e os *nanowhiskers* produzidos a partir do branqueamento com peróxido alcalino apresentaram maiores valores para a estabilidade térmica (FGP e WGP). Por outro lado, os valores de T_{id} e $T_{máx}$ para a amostra WGH2 evidenciou a menor estabilidade térmica dos *nanowhiskers* de celulose obtidos a partir da hidrólise ácida com H_2SO_4 , devido o maior contato com a solução ácida. O teor de resíduo para estes *nanowhiskers* de celulose foi praticamente 100% maior quando comparado às demais amostras, podendo sugerir a presença dos grupos sulfato sobre as superfícies ou interior dos *nanowhiskers* de celulose (ROMAN e WINTER, 2004).

Tabela 18. Valores da temperatura inicial de degradação térmica (T_{id}), temperatura do primeiro máximo de DTG de decomposição da celulose ($T_{máx}$), teor de umidade, o teor de resíduo e o índice de cristalinidade (I_c).

Amostra	T_{id} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	Umidade (%)	Resíduo (%)	I_c (%)
<i>FG</i>	200	322	9	3,5	62
<i>FGBH</i>	222	352	5	2,0	79
<i>FGBP</i>	245	360	6	2,8	75
<i>WGH1</i>	220	278	9	6,6	83
<i>WGH2</i>	217	265	10	6,2	99
<i>WGP</i>	246	348	8,5	2,4	79
<i>CC</i>	263	366	8	0,8	80
<i>WCC</i>	200	197/300	7	6,63	87

Ao analisar a resistência térmica dos *nanowhiskers* de celulose da polpa comercial (eucalipto) observou-se também a influência dos grupos sulfatos na superfície da celulose, Figura 27 - c e Tabela 18. Confirmando o anteriormente proposto de que a estabilidade

térmica está ligada a quantidade de enxofre incorporada na superfície ou interior nas cadeias de celulose.

Portanto, o tratamento utilizando a solução de hipoclorito de sódio apresentou-se mais eficiente na remoção da matriz cimentante fazendo com que a celulose ficasse mais exposta ao ataque ácido para produção de *nanowhiskers* de celulose permitindo a incorporação de grupos sulfatos na superfície e no interior nas cadeias de celulose, promovendo a diminuição da resistência térmica dos cristais de celulose.

A estrutura cristalina dos *nanowhiskers* de celulose foi investigada por DRX, como ilustrada na Figura 28. Observou-se um perfil de difração similar ao das fibras branqueadas, ou seja, os principais picos correspondem às reflexões dos planos (110), (200) e (040) da celulose tipo I. Portanto, a estrutura cristalina original da celulose, de maior resistência mecânica, foi conservada nos *nanowhiskers* após a hidrólise ácida.

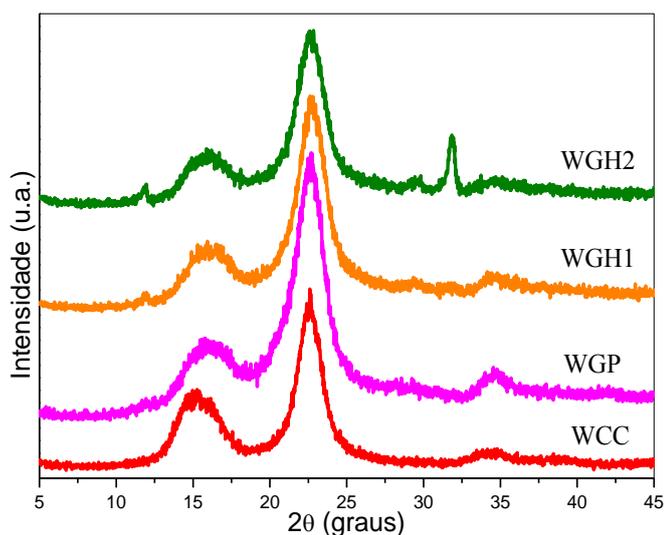


Figura 28. Difratogramas de DRX dos *nanowhiskers* de celulose obtidas da polpa comercial de eucalipto e os das fibras branqueadas de gravatá.

Os índices de cristalinidade (I_C) das amostras dos *nanowhiskers* de celulose calculados a partir da equação (3) encontram-se na Tabela 18. Neste caso, os maiores valores de I_C foram para as amostras WGH2 (99%) e WCC (87%), indicando a maior eficiência do H_2SO_4 em promover a hidrólise das regiões amorfas da celulose, o que está em boa concordância com a formação de *nanowhiskers* agulhadas e de maiores dimensões verificada pelas micrografias de MET.

A morfologia dos *nanowhiskers* resultantes da hidrólise ácida com ácido sulfúrico foi então investigada por microscopia eletrônica de transmissão. A micrografia evidencia que estruturas na escala nanométrica foram obtidas após a hidrólise das amostras com H_2SO_4 , confirmando o sucesso do tratamento adotado neste estudo. As amostras que mostraram maior eficiência na eliminação das regiões amorfas, conforme os resultados de DRX resultaram na formação de nanoestruturas bem definidas que consistem de fragmentos com formato agulhado, ilustradas nas Figuras 29 e 30.

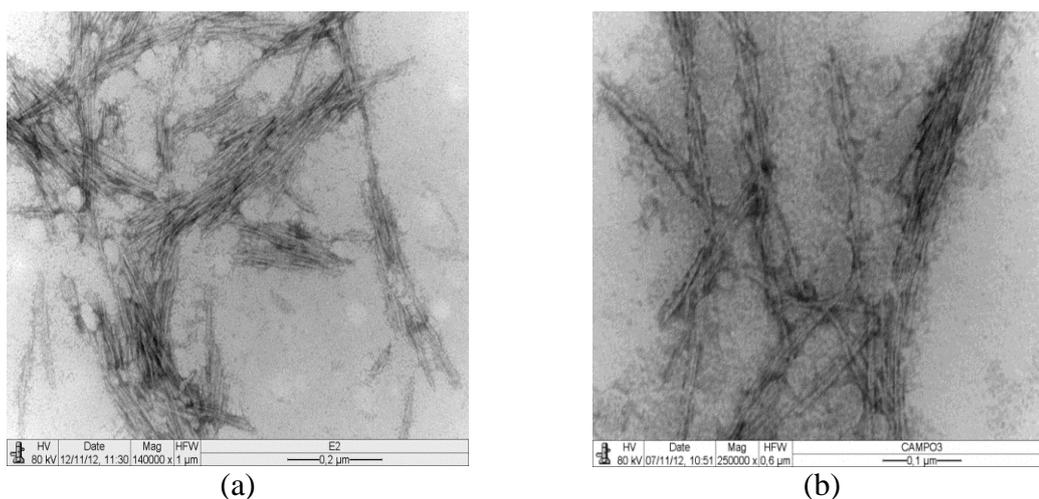


Figura 29. Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras WCC (a) e WGP (b).

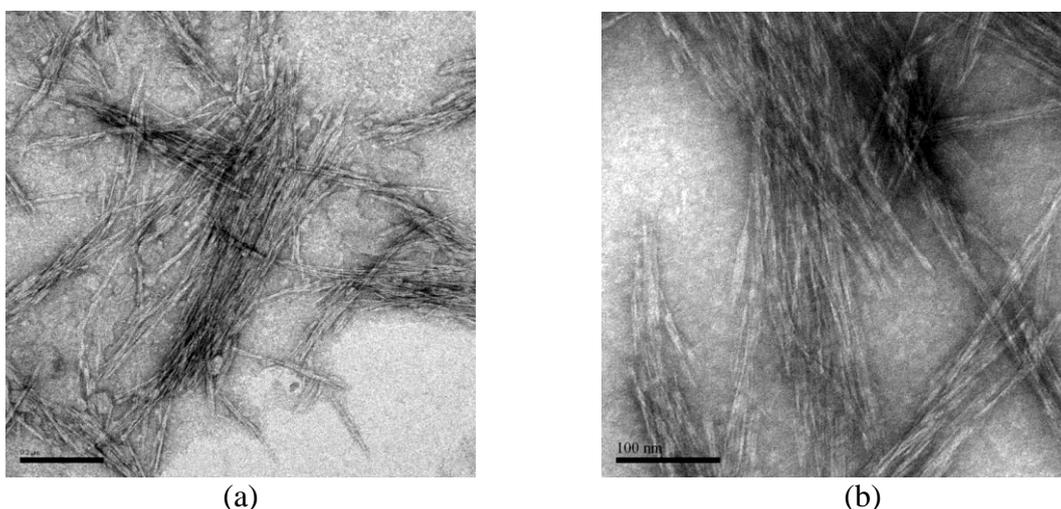


Figura 30. Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras WGH1 (a) e WGH2 (b).

Pode-se inferir que na hidrólise das fibras branqueada com peróxido alcalino não ocorreu com eficiência a inserção de grupos iônicos na estrutura microfibrilar para remoção das regiões amorfas. Em contraste, as amostras branqueadas com a solução de hipoclorito

permitiu com maior eficiência a penetração dos grupos sulfatos (SO_4^{-2}) com os grupos OH das cadeias de celulose, eliminando com maior eficiência as regiões amorfas presentes produzindo nanoestruturas bem definidas que consistem de fragmentos com formato agulhado.

A partir das micrografias de MET o diâmetro e o comprimento dos *nanowhiskers* de celulose foram determinados utilizando o software ImageJ. Os resultados das medições foram convertidos em histogramas, os quais são apresentados nas Figuras 31-34. Observa-se pelos histogramas uma distribuição mais regular para as amostras WCC, WGP e WGH2. Isto denota a maior homogeneidade das nanoestruturas obtidas pela hidrólise com H_2SO_4 com tempo mais longo, como pode ser verificado pelas micrografias de MET e corroborando com os resultados de DRX.

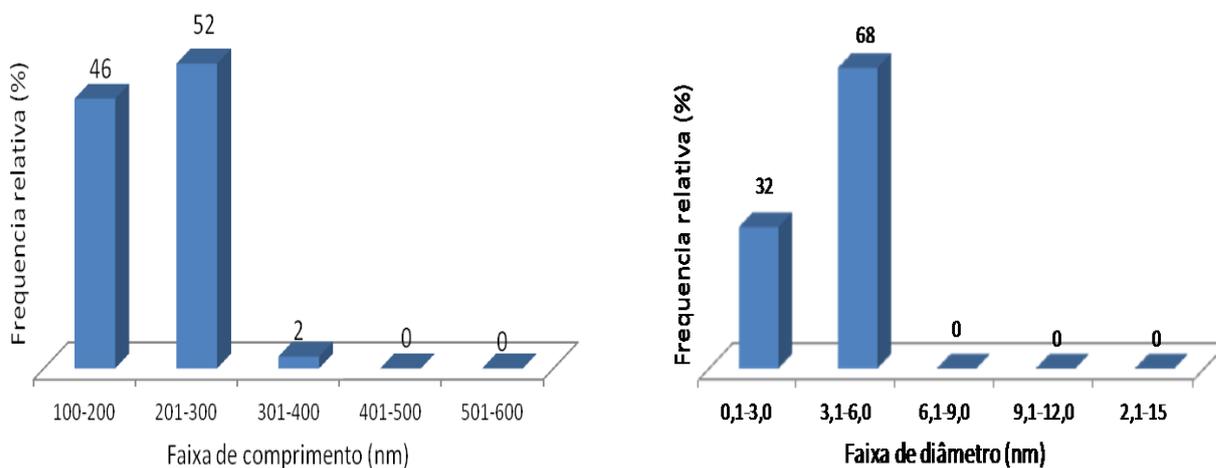


Figura 31. Histograma do comprimento da amostra WCC.

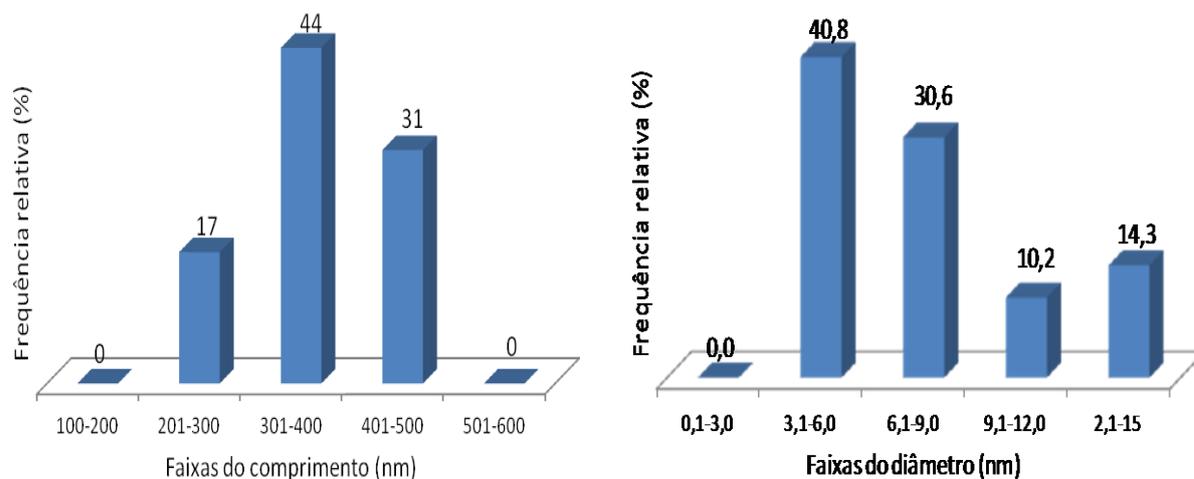


Figura 32. Histograma do comprimento da amostra WGH1.

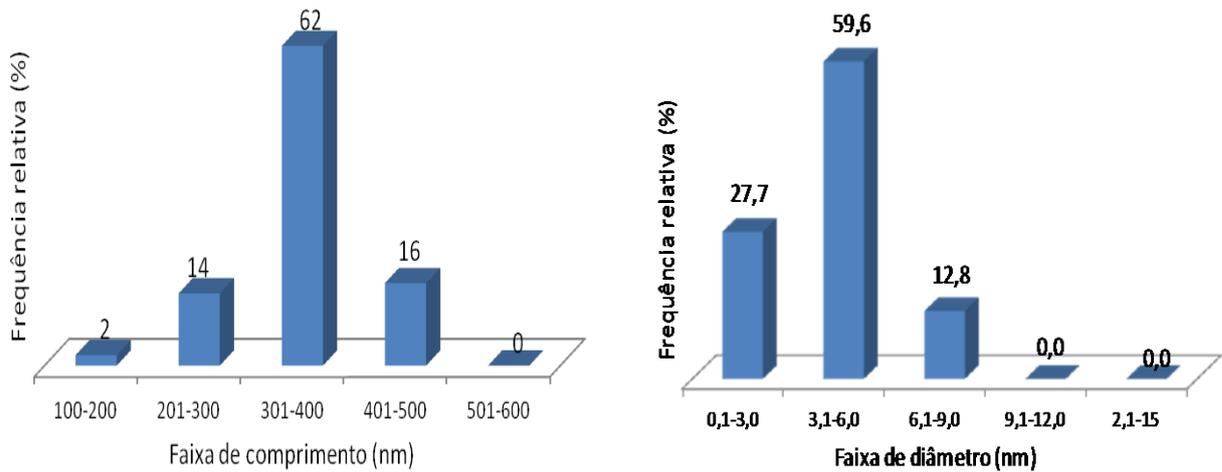


Figura 33. Histograma do comprimento da amostra WGH2.

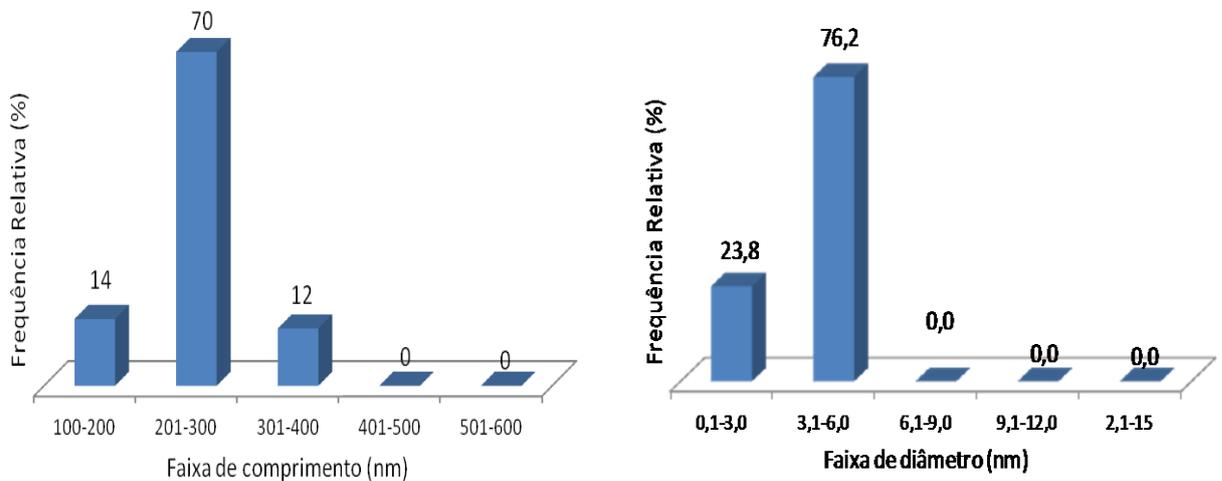


Figura 34. Histograma do comprimento da amostra WGP.

A partir dos valores medidos foi possível determinar a razão de aspecto (L/D , onde L é o comprimento e D é o diâmetro) para as amostras, um importante parâmetro associado ao reforço mecânico em compósitos, ilustrado na Tabela 19.

Tabela 19. Comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspectos (L/D) das amostras.

Amostra	Dimensões (nm)		Razão de Aspecto (L/D)
	L	D	
WCC	209±55	4±1	52,5
WGP	254±53	4±1	65,0
WGH1	364±63	8±3	46,0
WGH2	350±67	5±2	78,0

Todas as amostras apresentaram alto valor de relação de aspectos ao comparar com os resultados da literatura abordados na Tabela 1 (pag. 14), a amostra WGH2 apresentou o maior valor de razão de aspecto. Portanto, pode-se concluir que o tempo mais eficiente para a preparação dos *nanowhiskers* de celulose foi de 120 min e que concentrações de ácidos menos severas foram propícias para produção de *nanowhiskers* com altas dimensões.

A WGH2 apresentou ser a amostras mais promissora para incorporação em matrizes poliméricas devido alto índice de cristalinidade, alta razão de aspecto e altos rendimento (60-80 %). Apesar da amostra WGP apresentar um grande apelo ambiental ao se utilizar produtos com menor impacto ambiental no método de branqueamento e boa resistência térmica, mas apresentaram rendimentos muito inferior em torno de 20-40% em relação as fibras branqueadas por solução de hipoclorito de sódio.

Conforme a literatura, as propriedades intrínsecas das fibras e a alta razão de aspectos são aspectos fundamentais na atuação dos *nanowhiskers* de celulose como reforço em matrizes poliméricas. A formação da rede de percolação entre os *whiskers* na interface da matriz é altamente interferida pela alta área superficial de contato e afinidade entre os componentes (ANGLÉS e DUFRESNE, 2000 e 2001; TAIPINA et al., 2012).

Portanto, para a produção dos bionanocompósitos foram incorporados os *nanowhiskers* de gravatá produzidos pelo tempo mais longo de 120 min a partir do branqueamento com a solução de hipoclorito de sódio que recebeu um novo código NWG. E para efeito de comparação entre as propriedades dos *nanowhiskers* como: resistência térmica, índice de cristalinidade e razão de aspecto na matriz foram incorporados *nanowhiskers* de celulose obtido da polpa comercial de eucalipto, que recebeu um novo código NWE.

6.3 Caracterizações dos Biopolímeros - amido/glicerol/lignina

A Figura 35 ilustra a lignina precipitada e seca extraída do resíduo da fibra de piaçava no presente trabalho. A mesma possui uma coloração marron escuro, esta cor é predominante nas fibras com alto teor de lignina, exemplo: fibra de piaçava.



Figura 35. Ilustração da lignina precipitada (a) e seca (b).

Abaixo segue a ilustração dos filmes de amido plastificados com lignina e/ou glicerol. Observa-se visualmente com o aumento do teor de lignina os filmes ficaram mais escuros e rígidos, conforme Figuras 36 e 37.

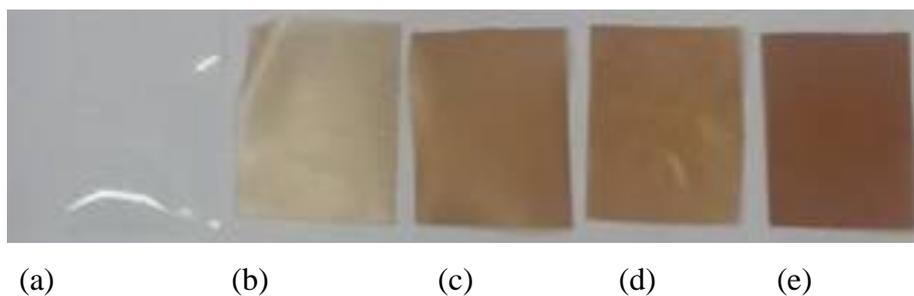


Figura 36. Ilustração dos filmes de amido de milho: (a) FAMI, (b) FAMI1L, (c) FAMI2L, (d) FAMI3L, (e) FAMI4L.

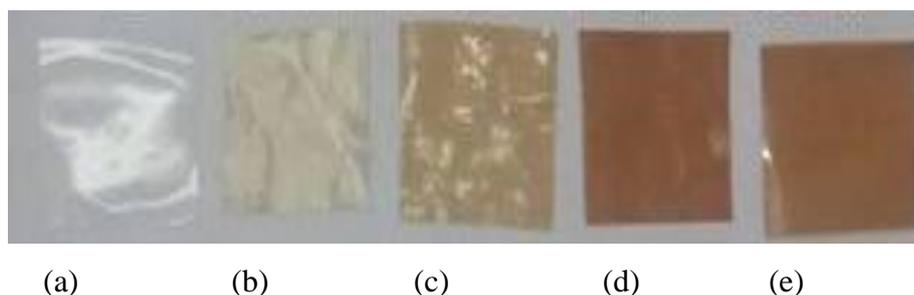


Figura 37. Ilustração dos filmes de amido de mandioca: (a) FAMA, (b) FAMA1L, (c) FAMA2L, (d) FAMA3L, (e) FAMA4L.

O comportamento térmico das amostras é mostrado nas Figuras 38, 39 e 40. Conforme a literatura, a lignina se decompõe entre 100 - 900 °C, porém com perda de massa lenta

devido a sua complexa estrutura dos grupamentos fenólicos (YANG et al., 2007). O evento próximo a 200 °C também pode ser referido à hemicelulose, resíduo gerado na extração da lignina e o evento com máximo em 490 °C equivale ao principal estágio da pirólise da lignina (GUIMARÃES, 2014). O amido apresentou dois eventos, o primeiro referente à umidade e o segundo com máximo em torno de 331 °C, referente à degradação do mesmo. O glicerol apresentou a temperatura de velocidade máxima de degradação em torno de 237 °C, conforme Figura 38.

Ao analisar o comportamento térmico dos filmes de amido de mandioca plastificado com glicerol (FAMA), Figura 39, o primeiro evento refere-se à umidade (50 – 150 °C), o segundo evento (200 – 285 °C) pouco nítido é referente à degradação do glicerol e o terceiro evento (290 - 390 °C) é referente à degradação do amido. Ao adicionar a lignina no filme observaram-se também os três eventos. Sendo o segundo evento mais nítido com a presença da lignina nos filmes que pode ser referente à degradação do glicerol e alguns componentes da lignina e resíduos da extração da mesma. O terceiro evento referente à degradação do amido também foi observado, mas com deslocamento da temperatura de velocidade máxima de degradação para temperaturas inferior. A partir de 18% de lignina observou-se a junção dos eventos relacionados ao amido, glicerol e lignina, mas nitidamente para a amostra FAMA4L. Logo, pode-se inferir uma boa compatibilidade entre o amido de mandioca e a lignina.

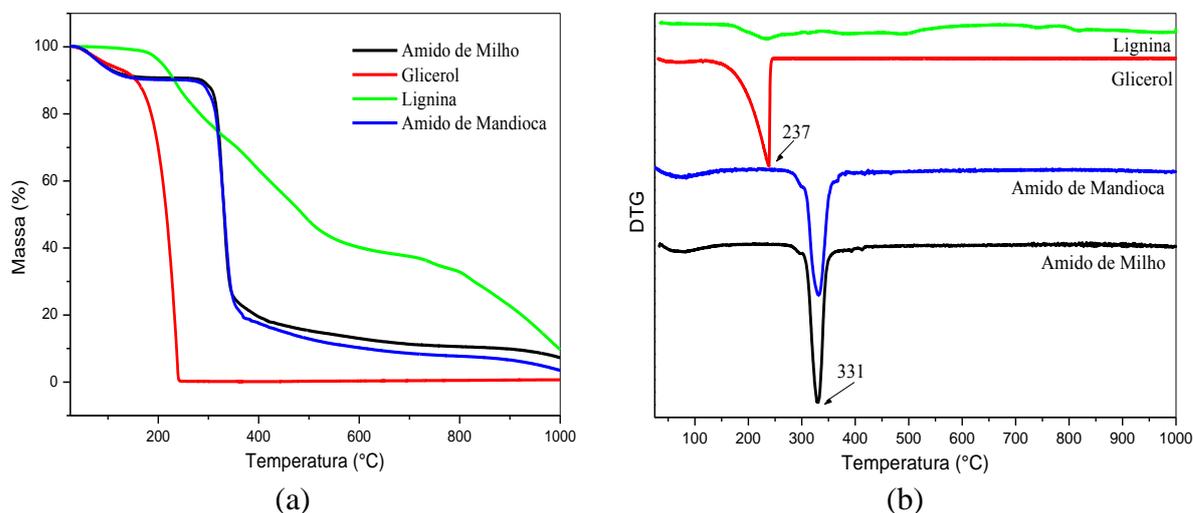


Figura 38. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos precursores.

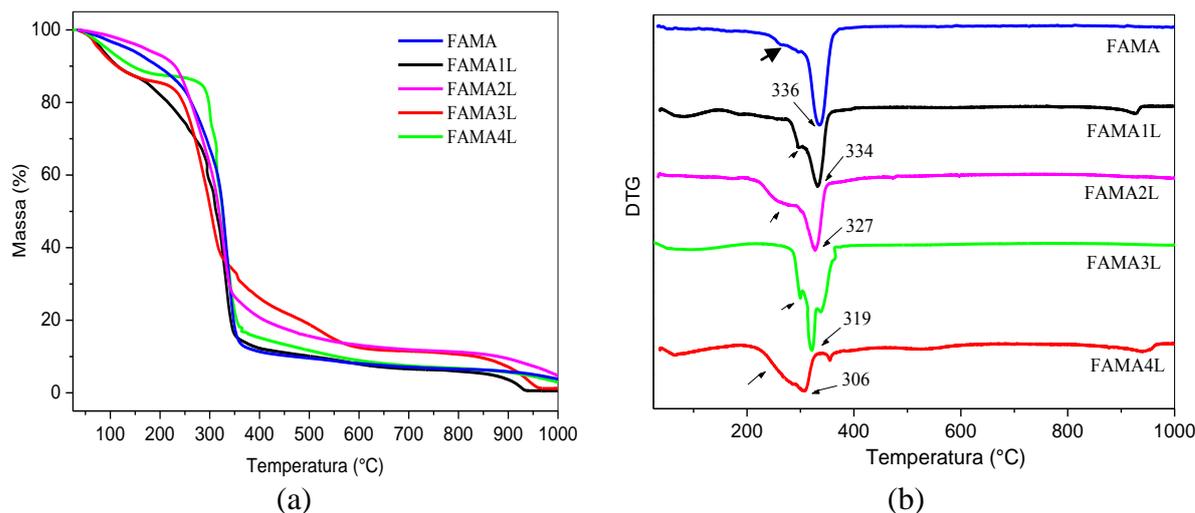


Figura 39. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos filmes de amido de mandioca.

K. Kaewtatip e J.Thongmee (2013) ao avaliar as propriedades térmicas dos filmes de amido contendo glicerol e lignina foram observados dois eventos no amido plastificado com glicerol: o primeiro referente à umidade e o segundo a degradação do amido. Ao avaliar o filme com a lignina observou também um terceiro evento entre 190 – 270 °C referente à degradação do glicerol residual. Portanto, o mesmo atribuiu este fato a boa compatibilidade entre o amido de mandioca e as ligninas. Também foi observado o deslocamento do evento referente ao amido para temperaturas elevadas, devido à elevada estabilidade térmica das ligninas presentes (KAEWTATIP e THONGMEE, 2013).

No presente trabalho foi observado o deslocamento do evento da velocidade máxima da degradação do amido para temperaturas inferiores, devido as propriedade intrínseca da lignina presente no resíduo da fibra de piaçava e seu processo de extração. A formulação FAMA2L apresentou um aumento na temperatura inicial de degradação de 217 para 223 °C.

Ao analisar o comportamento térmico dos filmes de amido de milho, Figura 40, observaram-se comportamentos similares dos filmes de amido de mandioca com glicerol e/ou lignina. Mas, a partir da formulação FAMI3L (18% de lignina) observou-se a presença de lignina residual no filme, principalmente na série FAMI4L. Portanto, pode-se inferir uma melhor compatibilidade da lignina com o amido de mandioca do que com o amido de milho.

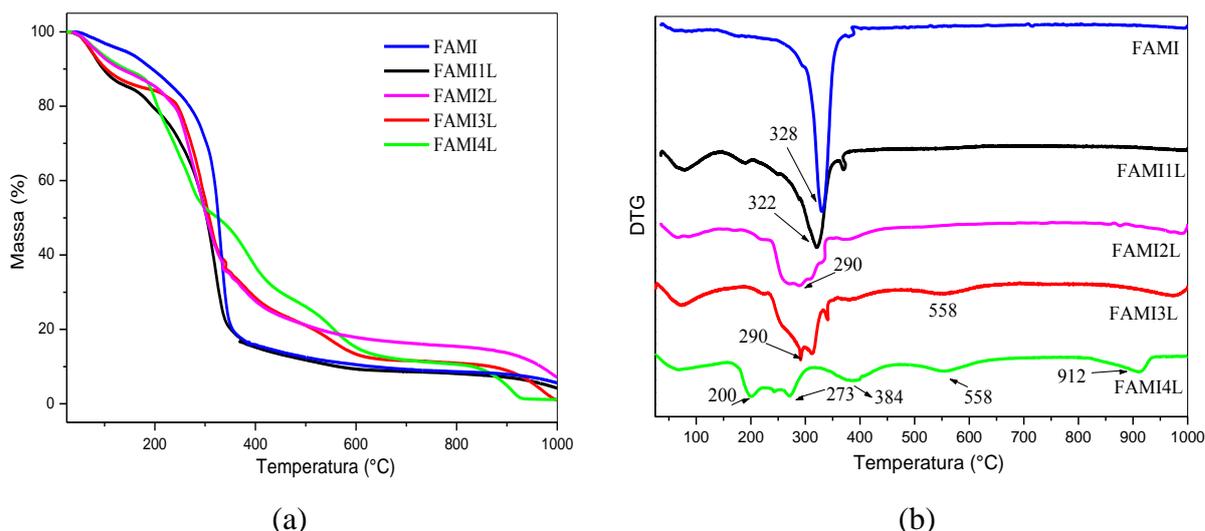


Figura 40. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos filmes de amido de milho.

As Figuras 41 e 42 representam os espectros de FTIR dos precursores e dos filmes. Para a lignina, a absorção com máximo em 3425 cm^{-1} corresponde ao estiramento OH nos grupamentos ligados a anéis aromáticos e cadeias alifáticas. As absorções em 2918 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} correspondem às vibrações assimétricas e simétricas, respectivamente, de CH_2 nas cadeias laterais. A absorção com máximo em 1718 cm^{-1} corresponde ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ dos grupos carboxílicos e ácido ferúlico. As vibrações de anéis aromáticos, características da lignina, ocorrem em 1647 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} e 1425 cm^{-1} . O pico em 1463 cm^{-1} corresponde às deformações C-H e a vibrações no anel aromático. A absorção em 1220 cm^{-1} corresponde à respiração do anel guaiacila enquanto as bandas em 1115 cm^{-1} e 889 cm^{-1} e o ombro em 1196 cm^{-1} indicam uma estrutura típica da lignina do tipo p-hidroxi-fenilpropano, guaiacil e siringil (SALIBA et al., 2001; GUIMARÃES, 2014; OLIVEIRA, 2015).

Nos espectros obtidos identificam-se as bandas características dos amidos: o estiramento O-H em 3415 cm^{-1} , o estiramento assimétrico C-H em 2920 cm^{-1} , a deformação angular relacionada à presença de água em 1647 cm^{-1} , em 1452 cm^{-1} a deformação $-\text{CH}_2$, o estiramento C-O-C em 1157 e 1080 cm^{-1} , a banda em 932 cm^{-1} relacionada ao estiramento da ligação glicosídica α -1,4 e em 763 cm^{-1} a banda referente às vibrações do anel glicosídico (TEIXEIRA, 2007; BODIRLAU et al., 2013; OLIVEIRA, 2015).

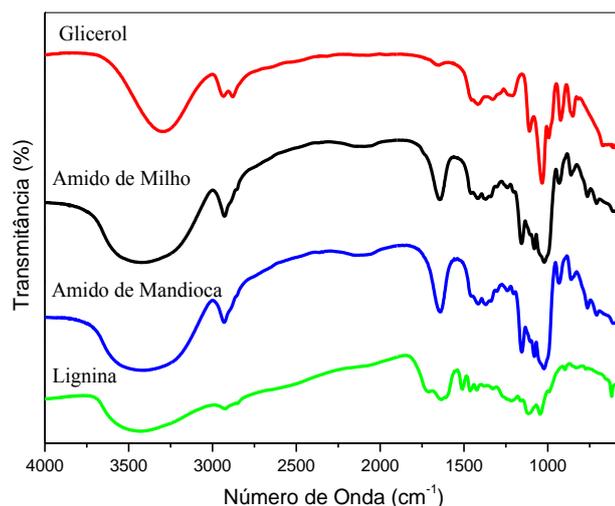


Figura 41. Curvas de FTIR dos precursores.

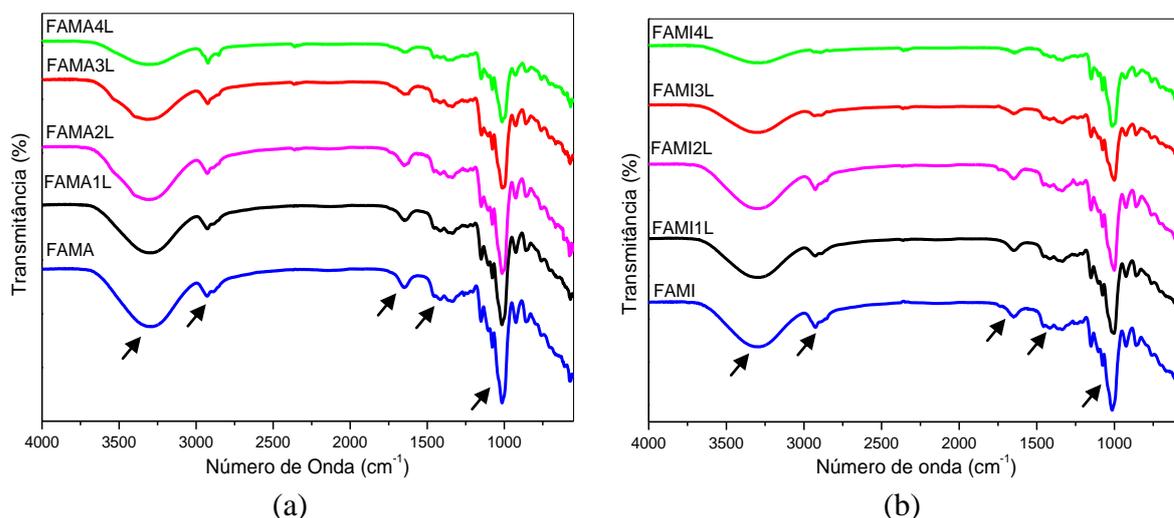


Figura 42. Curvas de FTIR dos filmes de amido de mandioca (a) e milho (b).

As principais diferenças nas bandas verificadas entre as amostras de amido e TPS estão no deslocamento da banda OH sendo que para o TPS a banda foi observada em 3282 cm^{-1} e para o amido 3415 cm^{-1} , indicando modificações no padrão das ligações intermoleculares (ligações de hidrogênio) no sistema TPS (amido/glicerol). Outra diferença entre as amostras foi na intensidade da banda em 1647 cm^{-1} , relacionada à deformação angular do grupo O-H da H_2O sendo que para os amidos esta absorção apresentou-se mais intensa. Adicionalmente, observou-se para a amostra TPS uma melhor resolução de sinal devido à deformação C-H (2930 e 2885 cm^{-1}). Não existem diferenças significativas entre 1414 e 1336 cm^{-1} para as amostras de amidos e TPS, mas entre 1259 e 991 cm^{-1} (deformação

axial C-O) foi observado um aumento na intensidade dos espectros das amostras, a qual poderia ser devida às interações do plastificante glicerol com o amido (TEIXEIRA, 2008).

Tabela 20. Principais atribuições para as bandas de absorção no IV para os filmes (TEIXEIRA, 2008).

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3282	Deformação axial O-H
2930	Deformação axial de C-H
1650	Deformação angular de O-H (H ₂ O)
1414-1336	Deformação angular de C-H
1259-991	Deformação axial da ligação éter

Assim conclui-se que a conversão de amido em TPS envolveu formação de ligações de hidrogênio de natureza diferente das ligações de hidrogênio encontradas no amido não desestruturado.

Ao comparar os espectros do filme de amido contendo glicerol com os espectros dos filmes de amido, glicerol e lignina observaram-se o deslocamento da banda da ligação O-H de 3282 para 3313. Indício da interação da lignina com o amido. Este deslocamento também foi relatado por Kaewtatip e Thongmee (2013) em que demonstraram a possível compatibilidade do amido com a lignina.

Segundo Spiridon et al. (2011) bandas de absorção correspondentes aos grupamentos de hidroxila, carbonila e grupos éter de amido tiveram uma tendência a se deslocar para maior número de onda para os materiais os compósitos de amido/ lignina, indicando a existência de uma interação da ligação de hidrogênio entre o amido e lignina (SPIRIDON et al., 2011).

A Figura 43 representa os difratogramas de DRX do amido de mandioca e milho. A estrutura cristalina é caracterizada de acordo com o perfil do difratograma manifestado por difração de raios X, em três padrões conhecidos como: tipo-A, tipo-B e tipo-C, os quais apresentam ângulos de difração específicos e que se manifestam devido ao empacotamento em dupla hélice das cadeias ramificadas da amilopectina com as cadeias lineares da amilose (CEREDA, 2001).

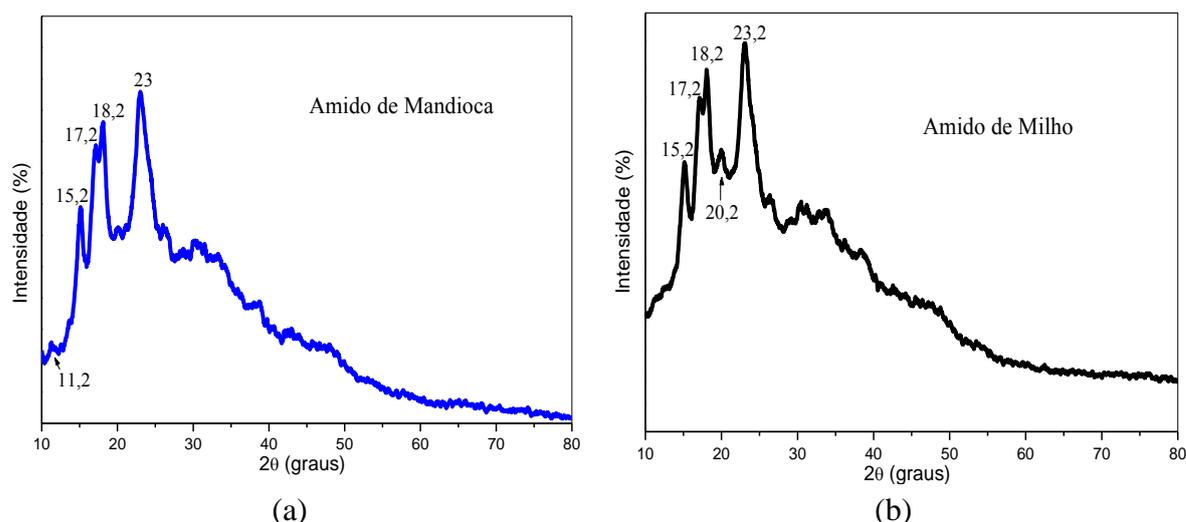


Figura 43. Difratoformas de DRX do amido de mandioca (a) e milho (b).

De acordo com vários autores o amido de mandioca apresenta cristalinidade tipo C (combinação do tipo A + B), com picos característicos próximos de $2\theta = 15,3; 17,3; 18,3; 22$ e $23,5^\circ$ com índice de cristalinidade em torno de 62%. O amido de milho apresenta cristalinidade Tipo A, com ângulos de difração 2θ em $15,2^\circ; 17,0^\circ; 18,2^\circ$ e $23,2^\circ$ com índice de cristalinidade em torno de 61%. Essa característica do amido de milho encontra-se amplamente reportada na literatura (TEIXEIRA et al., 2009; MARENGO et al., 2013; OLIVEIRA, 2015)

Ao avaliar os difratogramas de DRX dos filmes, Figura 44, observou-se uma diminuição na cristalinidade do amido ao incorporar a lignina, sendo mais significativo para a série FAMA4L em que se encontra um material totalmente amorfo. Esta mudança na cristalinidade era de se esperar devido à lignina ser um polímero amorfo.

Dois tipos de padrão cristalino, tipo B e tipo V_H foram observados nos filmes de amido. Segundo Teixeira (2007, apud GELDERS et al., 2004) a amilose não contribui para a cristalinidade total do amido, mas a mesma, após o processo de gelatinização pode complexar com agentes complexantes tais como o iodo, dimetil sulfóxido, lipídeos e álcoois que induzem a formação de hélices simples conhecidas como tipo-V. Nesta situação, pode ser observado um tipo de cristal tipo-V, o qual recebe a denominação tipo- V_H (hidratado, manifestado em $2\theta \sim 20^\circ$) (TEIXEIRA, 2007).

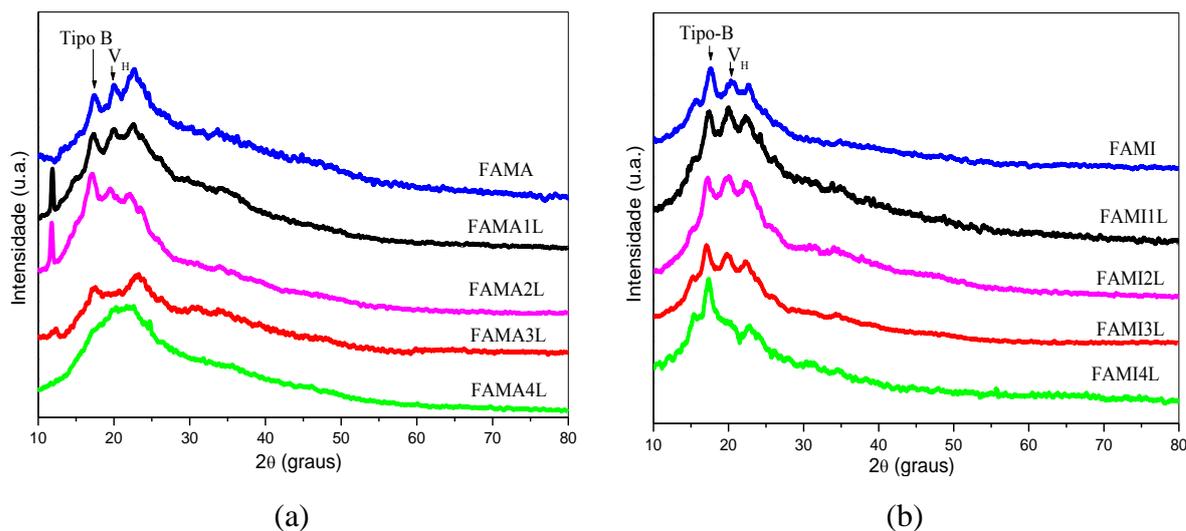


Figura 44. Difratomogramas de DRX dos filmes de amido de mandioca (a) e de milho (b).

O pico referente à cristalinidade do tipo B segundo Mendes (2009) pode indicar uma cristalinidade residual do amido ou recristalização da amilopectina durante o processamento e estoque das amostras. Segundo Forssel et al. (1999), a formação de cristais tipo-B ocorre rapidamente em condições de umidade relativa do meio de estocagem em 60%, nas duas primeiras semanas deste estoque. Os mesmos autores verificaram que, com o acréscimo da cristalinidade tipo-B, há um aumento na tensão na ruptura e diminuição do alongamento do TPS. O maior efeito nestas propriedades mecânicas se deve à cristalização da amilopectina sendo que as estruturas tipo- V_H (devido à recristalização da amilose) não interferem nas modificações destas propriedades em função do envelhecimento/densificação (FORSELL et al., 1999).

Ao analisar os valores de índice de cristalinidade dos filmes de amido de mandioca, Tabela 21, observou-se uma diminuição do pico relacionado ao padrão tipo V_H ($20 \sim 20^\circ$) com desaparecimento a partir da formulação acima de 18% lignina, logo pode-se inferir que a presença da lignina inibe a formação da recristalização da amilose induzida por agentes de formação de complexos, conforme citado anteriormente (TEIXEIRA et al., 2009), pois na formulação dos filmes ao aumentar o teor de lignina diminuiu a quantidade de glicerol. Também pode ser observada uma diminuição do pico relacionado ao padrão tipo-B referente à recristalização da amilopectina nos filmes de amido de mandioca com desaparecimento na amostra contendo 24% de lignina, portanto, pode-se inferir uma boa interação entre o sistema amido de mandioca, lignina e glicerol, proporcionando um meio mais hidrofóbico, inibindo os processos de recristalização da amilopectina e amilose.

Tabela 21. Valores dos índices de cristalinidade dos filmes.

Amostra	I_C Tipo-B	I_C Tipo-V_H
FAMA	0,26	0,34
FAMA1L	0,22	0,27
FAMA2L	0,26	0,10
FAMA3L	0,15	-
FAMA4L	-	-
FAMI	0,39	0,27
FAMI1L	0,19	0,23
FAMI2L	0,19	0,22
FAMI3L	0,33	0,23
FAMI4L	0,43	-

Ao analisar os resultados dos filmes de amido de milho também se observou uma diminuição do pico relacionado ao padrão tipo-V_H, com desaparecimento na amostra contendo 24% de lignina. Logo, pode-se inferir que também os filmes de amido de milho com alto teor de lignina inibem a recristalização da amilose induzida pelos agentes de formação de complexos neste caso o glicerol, provavelmente devido à diminuição do mesmo com o aumento da lignina nas formulações. Ao analisar os resultados de índice de cristalinidade do pico referente ao padrão tipo-B (recristalização da amilopectina), observou-se uma diminuição para os filmes contendo 6 e 12% de lignina e um aumento para os filmes contendo 18 e 24% de lignina. Logo, pode-se inferir uma diminuição na interação do sistema amido de milho, lignina e glicerol, provavelmente devido à presença de umidade que favoreceu para a recristalização da amilopectina. Mas, com teores baixos de lignina observou-se uma boa interação entre a lignina e a amilopectina.

Estes resultados corroboram com os resultados da análise térmica em que se observou para os filmes de milho com alto teor de lignina resíduo de lignina, devido a pouca interação do sistema. Portanto, os filmes de amido de mandioca apresentaram-se mais homogêneos. Segundo Baumberger et al. (1998 a-b) a compatibilidade parcial do sistema amido e lignina pode ser atribuída a forte interação dos grupos fenólicos presentes na lignina com a região amorfa do amido, sendo a amilose mais acessível.

A Figura 45 ilustra o comportamento mecânico ilustrado pela curva de tensão x deformação dos filmes de amido milho e mandioca. Observou-se que o amido plastificado com o glicerol possui uma alta deformação e ao adicionar a lignina houve uma alteração no perfil produzindo filmes mais rígidos e resistentes.

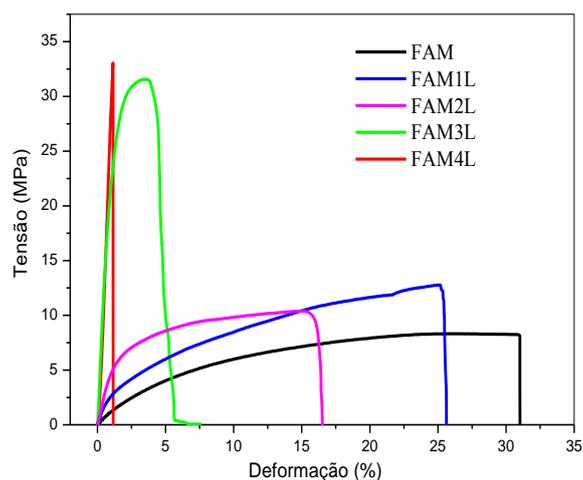


Figura 45. Curvas do comportamento mecânico sob tração dos filmes de milho e mandioca.

A Tabela 22 apresenta os valores das espessuras e propriedades mecânicas dos ensaios de tração dos filmes de amido de milho e mandioca. Não houve variação significativa entre as espessuras dos filmes. Ao comparar o efeito do teor da lignina no amido observou-se uma alteração significativa nas propriedades mecânicas dos filmes ao adicionar 18% de lignina tornando os filmes mais rígidos atuando como reforço. A partir de 30% de lignina o filme ficou muito rígido não permitindo o seu manuseio.

Ao comparar os resultados dos filmes plastificados com 30% de glicerol (FAMA/FAMI) com os filmes contendo 8% de glicerol e 24% de lignina (FAMA4L/FAMI4L) observou-se, respectivamente, um aumento de 840 e 730% da resistência do material. Observou-se também um aumento do módulo de elasticidade em torno de 4200 e 5400% e uma diminuição do alongamento na força máxima de 80 e 90%, respectivamente, com o incremento da lignina. Logo, pode-se inferir que concentrações elevadas de lignina aumentam a possibilidade de formação de uma rede contínua e rígida dos precursores ligados entre si através de ligações de hidrogênio, dificultando o alongamento das cadeias e o aumento na rigidez dos filmes devido à boa interação entre o amido, lignina e glicerol. Para as amostras FAMI3L e FAMI4L estes resultados podem estar também relacionados ao acréscimo da cristalinidade do padrão do Tipo-B (cristalização da amilopectina) analisado anteriormente nos difratogramas de DRX que corrobora para um aumento na tensão na força máxima e diminuição do alongamento do TPS (FORSELL et al., 1999).

Tabela 22. Valores das espessuras e propriedades mecânicas dos filmes de amido.

Amostra	e (mm)	σ (MPa)	E (MPa)	ϵ (%)
FAMA	0,13 ± 0,02 ^a	2,144 ± 0,193 ^c	21,600 ± 4,519 ^d	50,967 ± 4,421 ^a
FAMA1L	0,15 ± 0,02 ^a	2,207 ± 0,320 ^c	34,200 ± 10,614 ^d	50,322 ± 4,082 ^a
FAMA2L	0,14 ± 0,01 ^a	2,415 ± 0,599 ^c	75,200 ± 13,490 ^c	43,017 ± 3,651 ^b
FAMA3L	0,12 ± 0,01 ^a	5,022 ± 0,128 ^b	240,900 ± 16,668 ^b	14,406 ± 3,841 ^c
FAMA4L	0,12 ± 0,01 ^a	20,153 ± 1,854 ^a	930,100 ± 96,479 ^a	9,865 ± 2,844 ^c
FAMI	0,13 ± 0,02 ^a	1,717 ± 0,087 ^d	12,100 ± 0,944 ^d	47,278 ± 2,994 ^a
FAMI1L	0,11 ± 0,01 ^a	3,132 ± 0,246 ^c	66,600 ± 11,872 ^c	33,121 ± 2,556 ^b
FAMI2L	0,12 ± 0,01 ^a	3,198 ± 0,245 ^c	69,400 ± 13,028 ^c	28,967 ± 5,015 ^b
FAMI3L	0,12 ± 0,01 ^a	5,839 ± 0,865 ^b	254,000 ± 59,760 ^b	6,622 ± 2,085 ^c
FAMI4L	0,13 ± 0,01 ^a	14,293 ± 1,883 ^a	673,500 ± 53,203 ^a	3,239 ± 0,293 ^c

*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

Segundo o trabalho de Baumberger et al. (1998) a influência do teor da lignina foi avaliada por ensaio de tração através da curva tensão x deformação em dois níveis de umidade relativa do ambiente (58 e 71%). Em 58% de umidade relativa e até 20% lignina, observou-se um aumento no alongamento e tensão na ruptura respectivamente, 0,93% e 13,3 MPa. Em 71% de umidade relativa, e até 30% de lignina, a resistência da película ao alongamento diminuiu significativamente, em comparação com a fécula de controle. A incorporação de lignina leva a diminuição das propriedades mecânicas em maior teor de água, o que reflete a incompatibilidade entre os dois componentes. Esta incompatibilidade não é surpreendente, devido às propriedades hidrofílicas do amido e a hidrofobicidade da lignina, comprovado na heterogeneidade do filme observado na microscopia. Esta tendência não foi observada a menor teor de água (58% de umidade), pelo fato de que a incompatibilidade entre amido hidrófilo e a lignina hidrofóbica foi reforçada pela presença de água na fase rica em amido. Experimentos com método casting mostraram que a fração de massa molecular mais baixo da lignina Kraft pode ser responsável por uma ligeira plastificação do amido (BAUMBERGER et al., 1998).

De acordo com R. Bhat et al. (2013) ao analisar os resultados mecânicos dos filmes de amido com glicerol e ligninas foi observado que não houve variação significativa dos valores em relação ao teor da lignina comercial adicionada ao amido. Mas, ao analisar os resultados da lignina extraída do mesorcapo do dendê a amostra contendo 3% de lignina apresentou os melhores resultados, acima de 4% houve um decréscimo dos valores, isto tem sido atribuído à falta de uniformidade e à aglomeração da mesma. As amostras contendo a lignina comercial (alcalina com baixo teor de grupos sulfonados) apresentaram maiores valores de

alongamento. Segundo Baumberger et al. (1998), este efeito da plasticidade está atribuído à presença de compostos fenólicos de baixa massa molecular e grupos sulfônicos serem responsáveis pela parcial compatibilidade entre o amido e lignina dentro das películas fundidas (BHAT et al., 2013).

Lignina Kraft (KL) e lignina esterificada (EL) foram produzidas e adicionadas na quantidade de 5% ao amido plastificado com glicerol (45%). Os espectros de FTIR indicaram que a matriz de TPS e as ligninas são compatíveis. Os compósitos com lignina apresentaram maior resistência à tração comparada ao TPS, cerca de 17% e 32%, respectivamente. O compósito TPS/EL apresentou a maior resistência à tração devido à baixa densidade e sua estrutura (KAEWTATIP e THONGMEE, 2013).

Outro parâmetro importante na caracterização do amido é o tamanho e a forma dos grânulos que são próprios da planta de origem, podendo influenciar no rendimento industrial e nas aplicações tecnológicas (CEREDA, 2001). Ao analisar as micrografias ilustradas na Figura 46 observou-se que os grânulos do amido de milho apresentaram geometria hexagonal, enquanto os de mandioca geometria circular. A lignina mostrou-se uma superfície desorganizada, típico de material amorfo com presença de filamentos. Estas geometrias influenciam na temperatura de gelatinização do amido, neste trabalho o amido de milho apresentou em torno de 80 °C e o amido de mandioca em torno de 70 °C.

Analisando as micrografias da Figura 47, observou-se que os amidos plastificados com glicerol apresentaram superfícies mais homogêneas. Ao adicionar lignina obtiveram-se superfícies mais rugosas, sendo mais significativo no amido de milho. Logo, pode-se inferir uma melhor compatibilidade parcial da lignina no amido de mandioca.

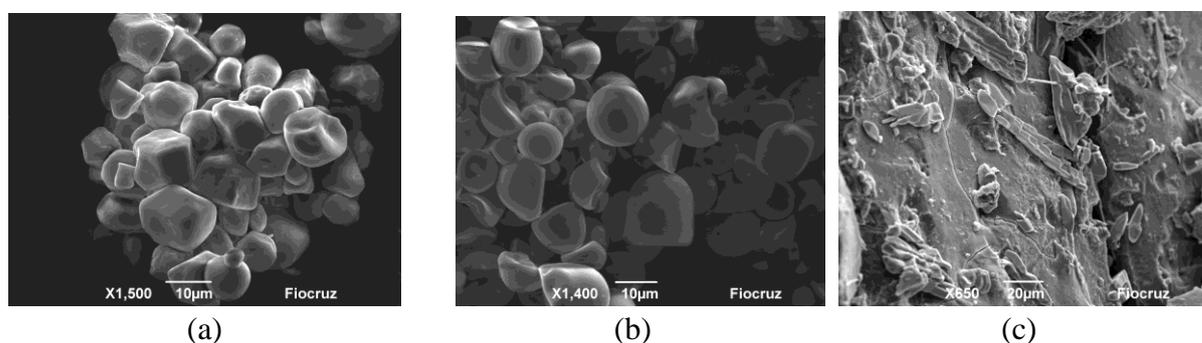


Figura 46. Micrografias eletrônicas de varredura em 1500x amido de milho (a), amido de mandioca em 1400x (b) e lignina em 650x(c).

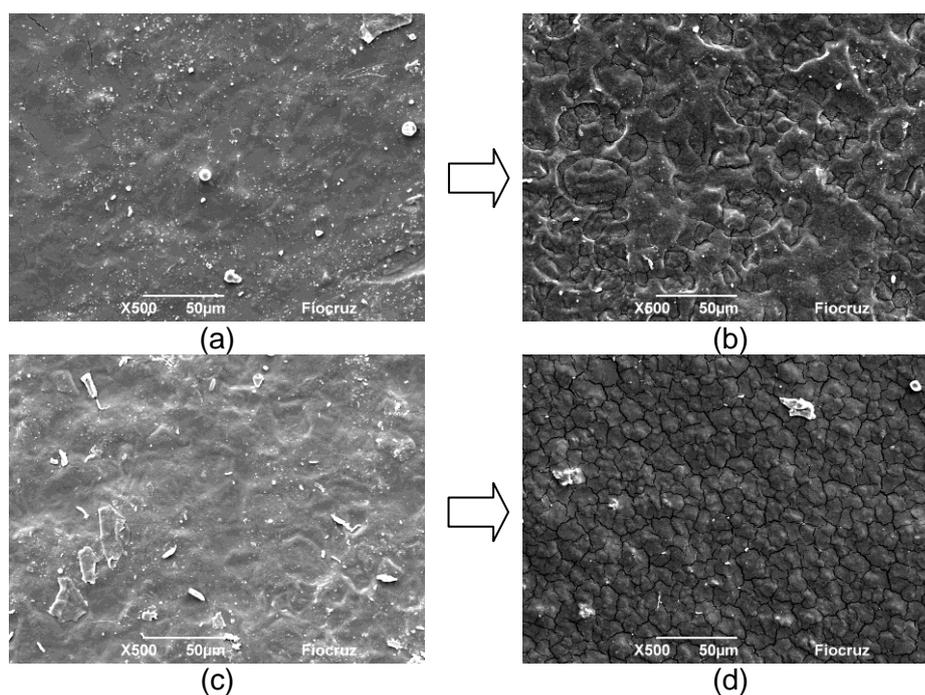


Figura 47. Micrografias eletrônicas de varredura em 500x: FAMA (a), FAMAL(b), FAMI (c) e FAMIL (d).

6.4 Bionanocompósitos - amido, glicerol, lignina e *nanowhiskers* de celulose

Para a elaboração dos bionanocompósitos manteve-se fixa a proporção de 18% de glicerol e 12% de lignina, conforme os resultados apresentados anteriores esta concentração de lignina apresentou uma boa interação com o amido de mandioca e milho, apresentando a maior resistência térmica. Filmes com quantidades de lignina acima de 18% ficaram mais rígidos, podendo prejudicar na elaboração dos bionanocompósitos.

Conforme a ilustração das Figuras 48,49 e 50, os filmes com lignina apresentam coloração marrom. Com o aumento do teor dos *nanowhiskers* de celulose, os filmes adquiriram coloração mais clara.

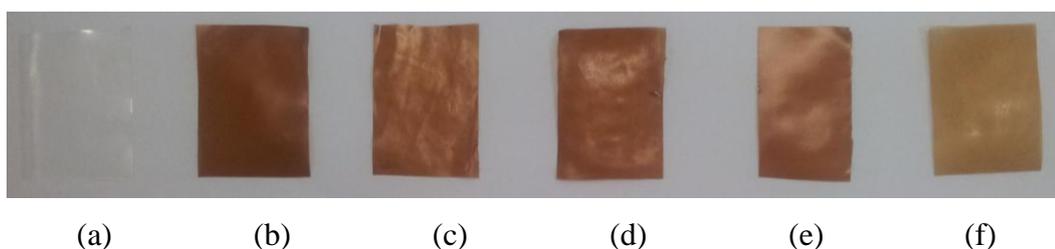


Figura 48. Ilustração dos filmes de mandioca com NWG: FAMA (a), FAMAL (b), FAMAL05 (c), FAMAL1 (d), FAMAL2 (e) e FAMAL3 (f).

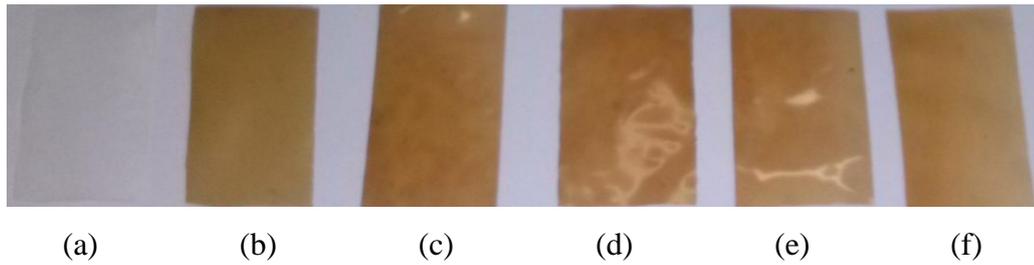


Figura 49. Ilustração dos filmes de milho com NWG: FAMI (a), FAMIL (b), FAMIL05 (c), FAMIL1 (d), FAMIL2 (e) e FAMIL3 (f).

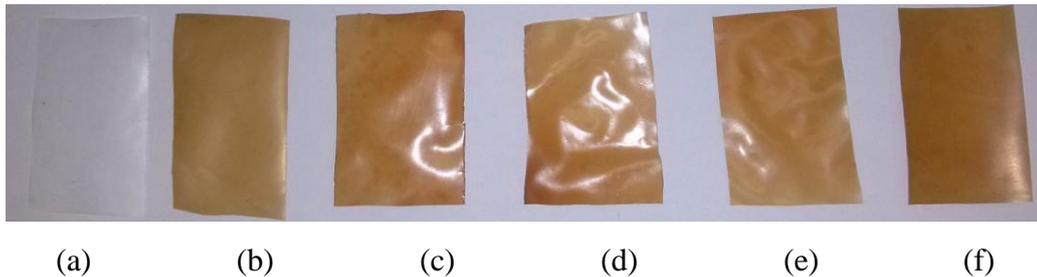


Figura 50. Ilustração dos filmes de milho com NWE: FAMI (a), FAMIL (b), FAMIL05E (c), FAMIL1E (d), FAMIL2E (e) e FAMIL3E (f).

O comportamento térmico dos precursores é mostrado nas Figuras 51 e 53, já foram discutidos nas seções anteriores, foram introduzidas as Figuras com o intuito de facilitar as interpretações dos filmes.

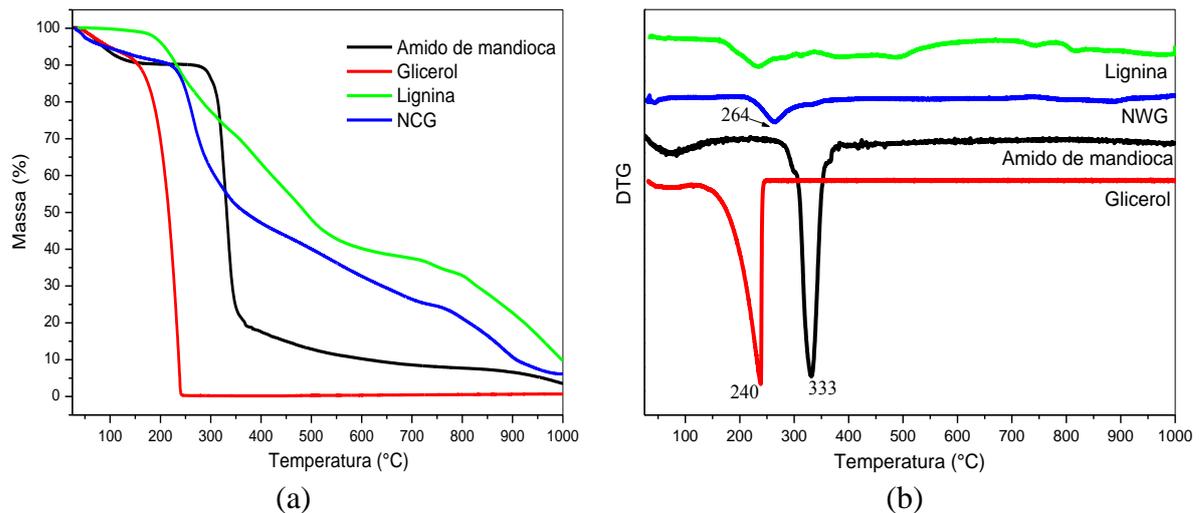


Figura 51. Curvas de TGA e DTG dos precursores.

Ao analisar o comportamento térmico dos filmes de amido de mandioca plastificado com glicerol (FAMA), Figura 52, o primeiro evento refere-se à umidade (50 – 150 °C), o segundo evento (200 – 285 °C) pouco nítido é referente à degradação do glicerol e o terceiro evento (290 - 390 °C) é referente à degradação do amido. Ao adicionar a lignina no filme observaram-se também os três eventos. Sendo o segundo evento mais nítido com a presença da lignina nos filmes que pode ser referente à degradação do glicerol e alguns componentes presentes na lignina. O terceiro evento referente à degradação do amido também foi observado, mas com deslocamento da temperatura de velocidade máxima de degradação para temperaturas inferior. Ao adicionar somente a lignina observou-se um aumento na resistência térmica do material. Ao adicionar os *nanowhiskers* de gravatá observou-se uma diminuição na resistência térmica e o aumento da umidade nos filmes. Com o aumento do teor dos *nanowhiskers* houve uma junção do segundo e terceiro evento, devido à presença dos *nanowhiskers* que degradam próximos a faixa de degradação do glicerol, amido e alguns constituintes presentes na lignina. Esta junção também pode ser associada a uma compatibilidade parcial entres os componentes. Os filmes com 0,5 e 1% (FAMAL05 e FAMAL1) apresentaram um evento com máximo em torno de 943 e 963 °C, respectivamente, sugere-se a presença dos grupos sulfatos sobre as superfícies ou interior dos *nanowhiskers* de celulose, devido à reação de desidratação, conforme relatado por Roman e Winter (2004), diminuindo a quantidade de resíduos presentes, ilustrado na Tabela 23. A formulação FAMAL2 apresentou a maior quantidade de resíduo devido à formação de coque promovido pelo efeito citado anteriormente.

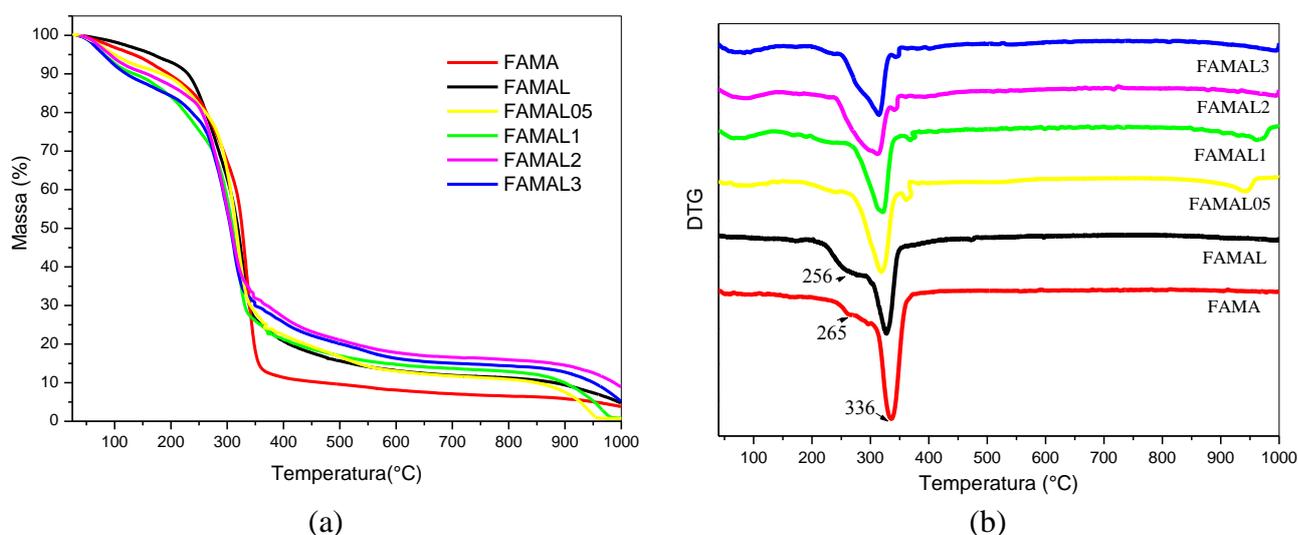


Figura 52. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos filmes de amido de mandioca.

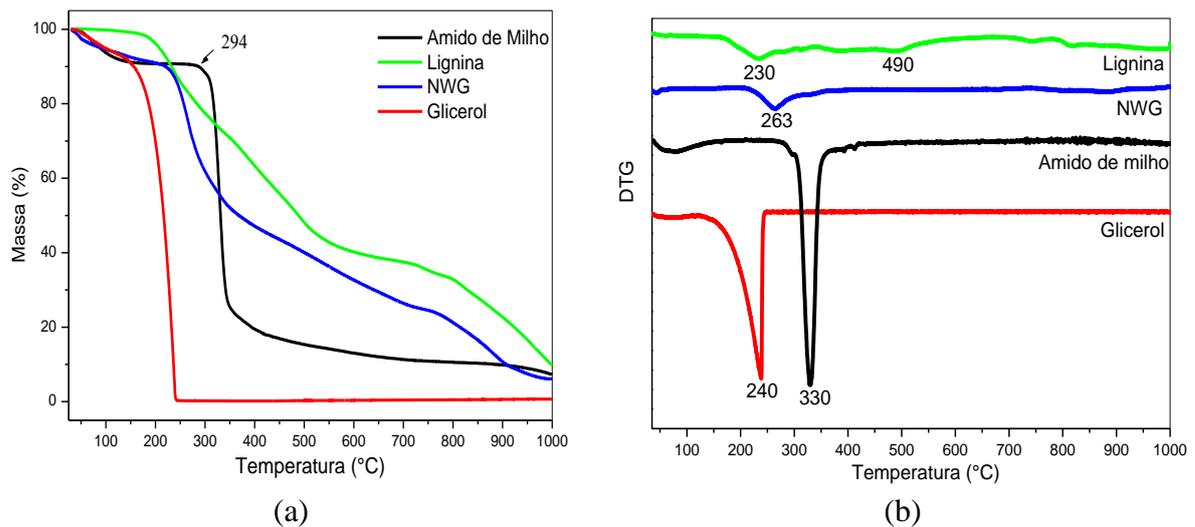


Figura 53. Curvas de TG (a) e DTG (b) dos precursores.

A Figura 54 ilustra as curvas de TGA e DTG dos filmes de amido de milho com lignina, glicerol e *nanowhiskers* de gravatá. Similarmente foi observado o mesmo comportamento dos filmes de amido de mandioca. Ao adicionar somente a lignina observou-se um aumento na resistência térmica do material.

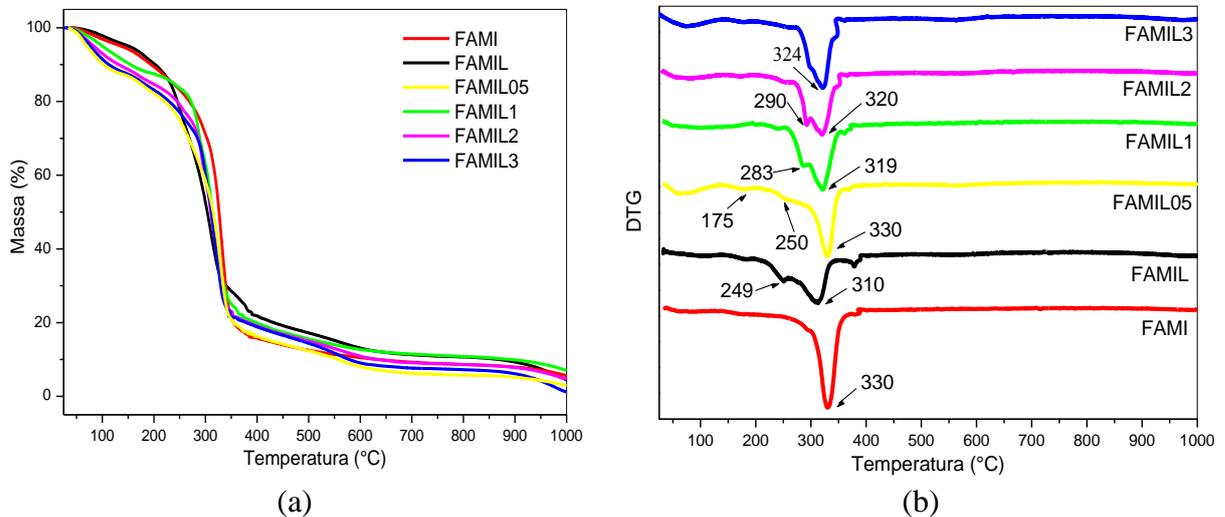


Figura 54. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos filmes de amido de milho.

Ao adicionar os *nanowhiskers* de gravatá observou-se uma diminuição na resistência térmica e o aumento de umidade nos filmes. O filme com 3% de *nanowhiskers* de celulose (FAMIL3) também apresentou um evento com máximo em torno de 974 °C (não muito nítido) devido a possível presença dos grupos sulfatos sobre as superfícies ou interior dos

nanowhiskers de celulose, diminuindo a quantidade de resíduos presentes, conforme Tabela 23. No filme FAMIL05 observou-se um evento com máximo em 175 °C que pode estar relacionado à aglomeração dos *nanowhiskers* de gravatá nesta formulação.

Tabela 23. Valores da temperatura de velocidade máxima de degradação da matriz ($T_{\text{máx}}$) e resíduos (%) dos filmes.

Amostra	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Resíduo (%)
FAMA	336	5,4
FAMAL	330	5,1
FAMAL05	320	0,82
FAMAL1	320	0,43
FAMAL2	314	9,2
FAMAL3	318	5,4
FAMI	330	5,0
FAMIL	310	5,1
FAMIL05	330	3,0
FAMIL1	319	6,6
FAMIL2	320	4,7
FAMIL3	324	1,2
FAMIL05E	322	5,0
FAMIL1E	322	6,6
FAMIL2E	315	5,5
FAMIL3E	326	5,1

As Figuras 55 e 56 demonstram as curvas de TGA e DTG dos precursores e filmes de amido de milho com lignina, glicerol e *nanowhiskers* de eucalipto. Os *nanowhiskers* de eucalipto apresentaram dois eventos com máximo em 197 °C e 297 °C, relacionados à parte externa e interna acessível da celulose. Termicamente não houve mudanças significativas comparado com os filmes obtidos com os *nanowhiskers* de gravatá. No filme com 3% de *nanowhiskers* de eucalipto FAMIL3E reaparecem os eventos separados, provavelmente nesta formulação pode ter ocorrido uma aglomeração de *nanowhiskers*. Estes resultados também corroboram com os resultados de Silva (2013) e Silva et al. (2012), em que ao incorporar *nanowhiskers* de eucalipto na matriz de amido também foi observado à diminuição da resistência térmica dos nanocompósitos e aglomerações em concentrações elevadas.

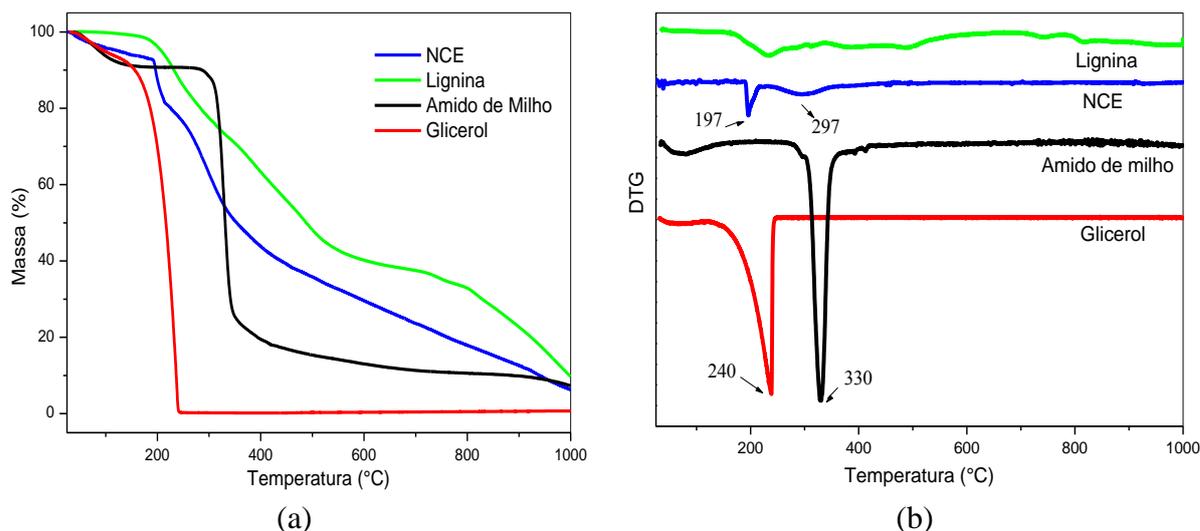


Figura 55. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos precursores.

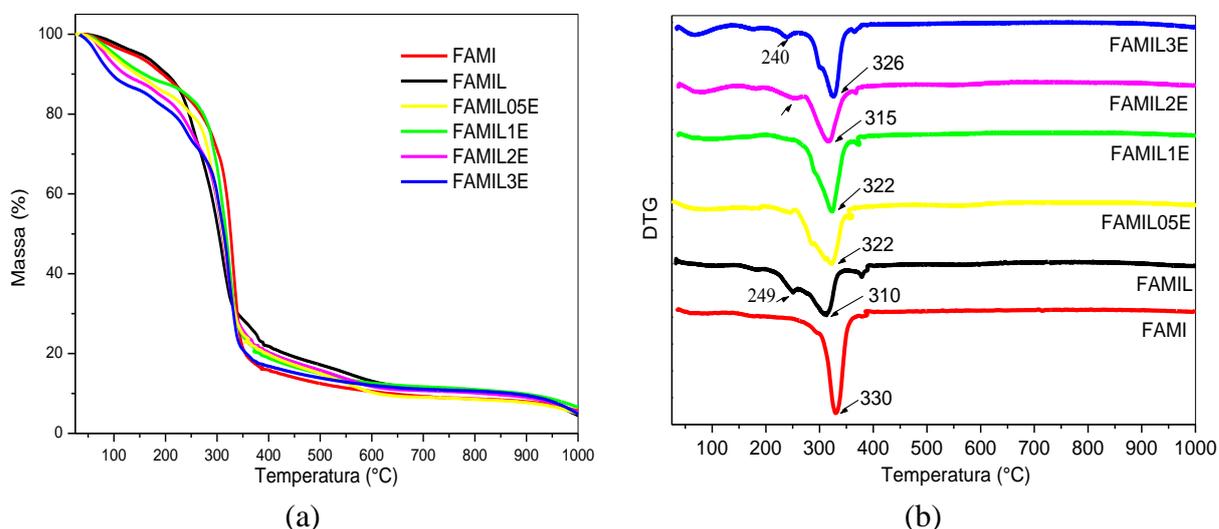


Figura 56. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos filmes de milho.

Segundo os estudos de Y. Chen et al. (2009) ao incorporar *nanowhiskers* de celulose obtidas da casca de ervilha na matriz de amido, houve também uma diminuição da resistência térmica dos compósitos. O mesmo associou a presença de grupos sulfatos que diminui a resistência térmica da celulose, devido à reação de desidratação, conforme relatado por Roman e Winter (2004). O mesmo também avaliou a influência do tempo de hidrólise e concluiu que quanto mais tempo à celulose ficou sucessível ao ataque do ácido sulfúrico, produziu compósitos menos resistentes termicamente devido à presença dos grupos sulfatos (CHEN et al. 2009).

Em todas as curvas de DTG dos filmes observou-se um evento bem sutil após o evento da matriz com máximo entre 360-385 °C. Este evento sugere-se que pode está relacionado à degradação da região cristalina presente na amilopectina, o mesmo encontra-se bem definido nas curvas de DSC dos filmes como um evento exotérmico com máximo entre 350-380 °C.

A Figura 57 ilustra as curvas de DSC dos precursores. A lignina apresentou um evento endotérmico na faixa de 50-250 °C podendo estar relacionado à presença de umidade e a degradação de alguns componentes de baixa massa molecular presentes na lignina como a hemicelulose e outro evento exotérmico referente à degradação dos constituintes de alta massa molecular (YANG et al., 2007; GUIMARÃES, 2014). Os *nanowhiskers* também apresentaram eventos endotérmico e exotérmico relacionados à degradação da estrutura da celulose. O amido de milho apresentou o ponto de fusão aproximadamente em 79 °C e o amido de mandioca em 72 °C, similarmente apresentaram dois eventos endotérmicos com máximos em 300 e 333 °C, relacionados às estruturas presentes na amilose e amilopectina, respectivamente. E um evento exotérmico com máximo em 350 °C, conforme a literatura, Oliveira (2015 apud BENINCA et al., 2008) está relacionado a degradação da parte cristalina da amilopectina. Estes resultados corroboram com os resultados do TGA.

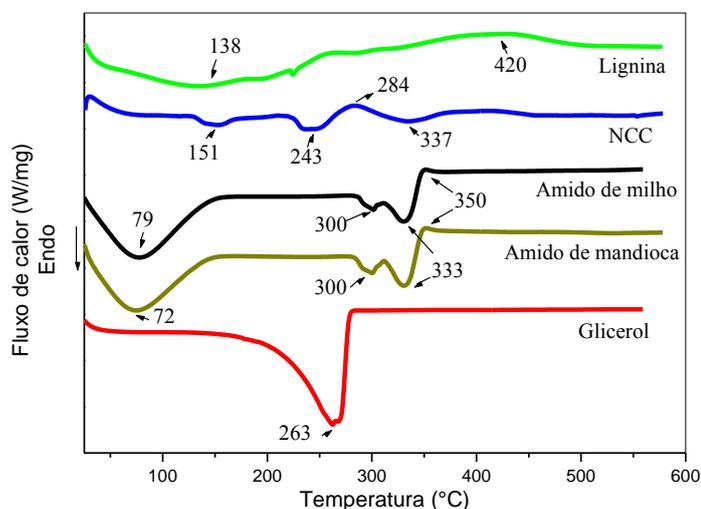


Figura 57. Curvas de DSC dos precursores.

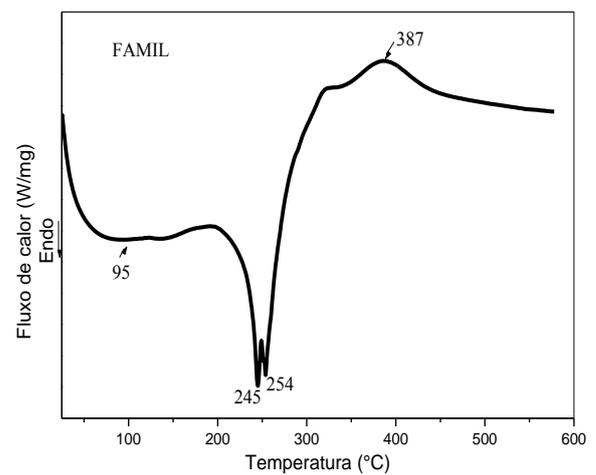
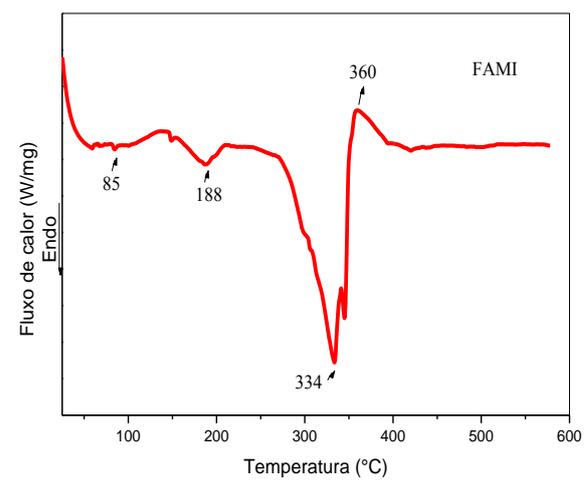
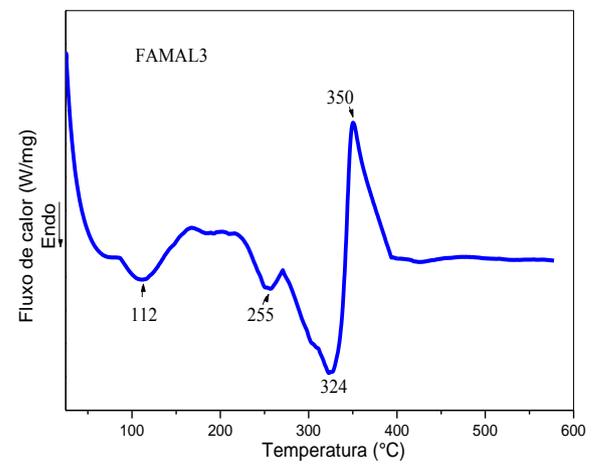
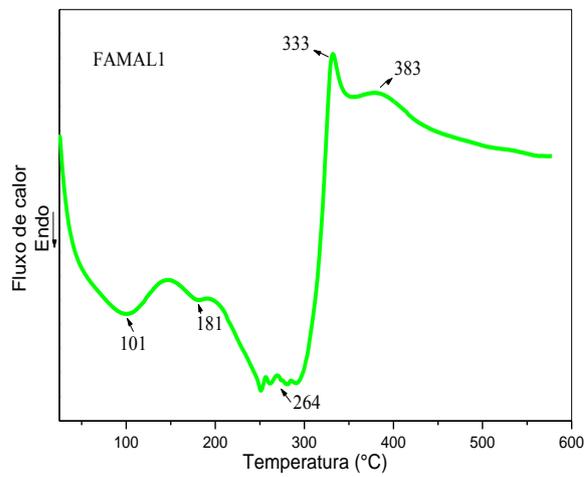
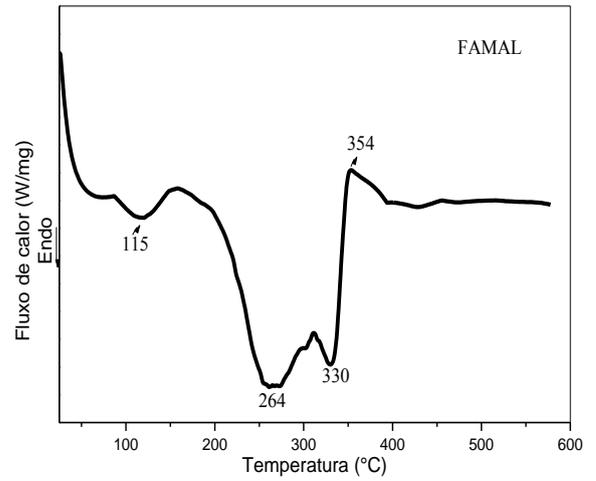
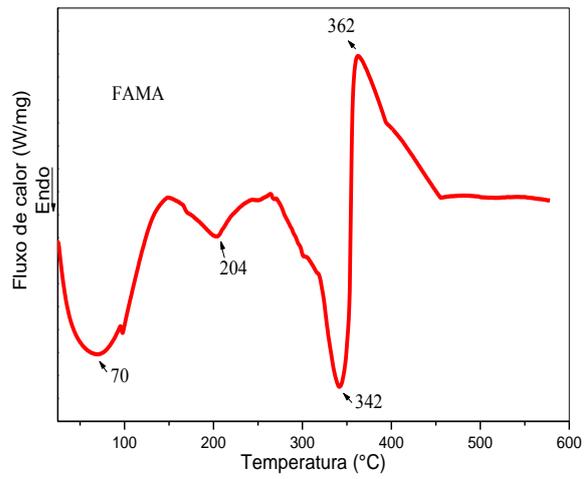
A Figura 58 ilustra as curvas de DSC dos filmes. No filme de amido mandioca plastificado com glicerol (FAMA) observou-se o primeiro evento endotérmico referente à umidade e a temperatura de fusão do filme, com máximo em 70 °C. O segundo evento endotérmico refere-se à degradação do glicerol residual, o terceiro evento endotérmico refere-

se à degradação do filme e o quarto evento exotérmico com máximo em 364 °C refere-se à degradação da parte cristalina presente na amilopectina, conforme a literatura Oliveira (2015 apud BENINCA et al., 2008). Ao adicionar a lignina observou-se o deslocamento do evento referente à temperatura de fusão do filme para temperatura mais elevada com máximo em 115 °C, como já citado na seção anterior este sistema apresentou uma boa compatibilidade entre os componentes e o mesmo evento também pode está relacionado à degradação dos constituintes de baixa massa molar presente na lignina. O segundo evento com máximo em 264 °C está relacionado à degradação do glicerol residual e o terceiro evento com máximo em 330 °C está relacionado à degradação do filme. Também foi observado o quarto evento exotérmico com máximo em 354 °C que está relacionado à degradação da parte cristalina da amilopectina.

No filme com 1% de *nanowhiskers* de celulose (FAMAL1) o primeiro evento endotérmico com máximo em 101 °C está relacionado à temperatura de fusão do filme, umidade e degradação da lignina residual, segundo evento bem sutil endotérmico está relacionado à degradação dos *nanowhiskers* residuais e o terceiro evento endotérmico bem largo com máximo em 264 °C está relacionado à degradação do filme e do glicerol residual. Neste mesmo filme além do evento exotérmico relacionado à amilopectina também foi observado outro evento exotérmico referente à degradação da lignina residual.

No filme com 3% de *nanowhiskers* de celulose (FAMAL3) o primeiro evento endotérmico com máximo em 112 °C está relacionado à temperatura de fusão do filme, umidade e degradação da lignina residual, o segundo evento endotérmico com máximo em 255 °C está relacionado à degradação do glicerol residual e o terceiro evento endotérmico com máximo em 324 °C está relacionado à degradação do filme. O evento exotérmico da amilopectina também foi observado, mas o evento exotérmico referente à lignina residual não foi observado. Logo, pode-se inferir que o aumento do teor de *nanowhiskers* de celulose favoreceu para uma melhor interação e dispersão da lignina no amido de milho.

No filme de amido de milho também foram observados os mesmos eventos. O filme de amido de milho plastificado com o glicerol foi observado quatro eventos. O primeiro evento endotérmico com máximo em 85 °C, relacionado à temperatura de fusão do filme e umidade, o segundo evento endotérmico relacionando a degradação do glicerol, o terceiro evento endotérmico relacionado à degradação do filme e o quarto evento exotérmico relacionado à degradação das regiões cristalinas da amilopectina.



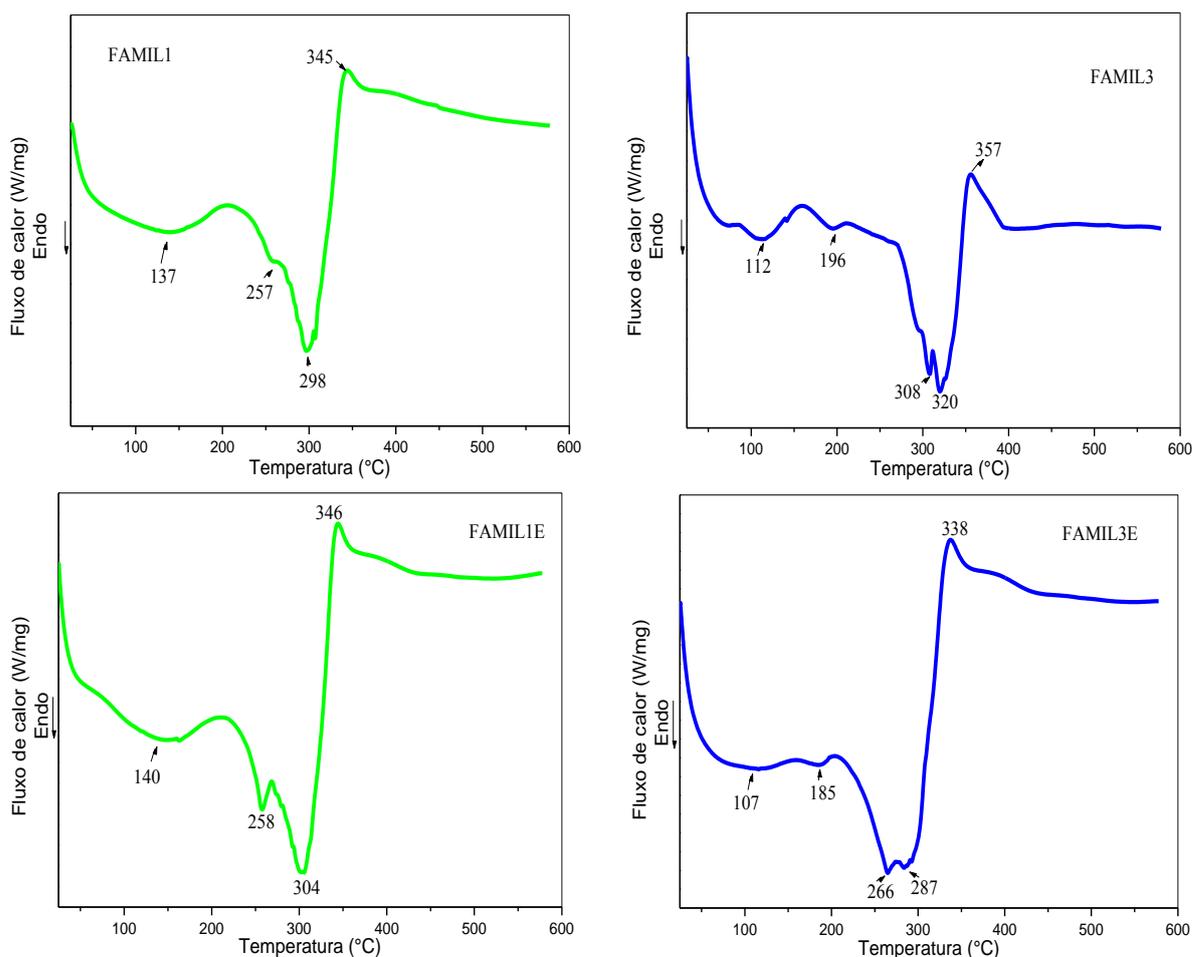


Figura 58. Curvas de DSC dos filmes de mandioca e milho.

No filme contendo lignina (FAMIL) observou-se um alargamento do primeiro evento com máximo em 95 °C relacionado à temperatura de fusão do filme e umidade, este alargamento pode ser devido à degradação da presença de lignina residual de baixa massa molecular, o segundo evento endotérmico apareceu com um dupletos com máximo em 245 °C e 254 °C referentes à degradação do glicerol residual e do filme, também foi observado o evento exotérmico da amilopectina e o outro evento exotérmico com máximo em 387 °C referente à presença de lignina residual. Este resultado corrobora com a conclusão da seção anterior que o sistema amido de mandioca, glicerol e lignina é mais homogêneo, ou seja, a lignina interage mais facilmente na presença de amido de mandioca. Ao adicionar os *nanowhiskers* de celulose observou-se uma melhor interação da lignina no amido de milho.

Nos filmes com 1% de *nanowhiskers* de celulose, FAMIL1 e FAMIL1E, observou-se o primeiro evento largo referente à umidade, temperatura de fusão dos filmes e degradação da lignina residual. Notou-se o aumento da temperatura de fusão do filme com máximo em 137

e 140 °C provavelmente devido à formação da rede percolação entre os *nanowhiskers* de celulose devido sua alta área superficial (ANGLÉS e DUFRESNE, 2001). Observou-se também o segundo evento endotérmico com máximo em 258 °C referente à degradação do glicerol residual, o terceiro evento endotérmico referente à degradação dos filmes e o evento exotérmico referente à degradação da parte cristalina da amilopectina.

Nos filmes contendo 3% de *nanowhiskers* de celulose, FAMIL3 e FAMIL3E, observou-se o primeiro evento endotérmico referente à degradação da lignina residual, a temperatura de fusão dos filmes e umidade com máximo em 112 e 107 °C, respectivamente. Nestas formulações notou-se uma diminuição do alargamento do primeiro evento, seguido do aparecimento de um evento endotérmico com máximo em 196 °C e 185 °C, respectivamente, referente à degradação dos *nanowhiskers* de celulose residuais, o terceiro evento endotérmico apareceu com dois dubletos referentes à degradação do glicerol residual e do filme e o quarto evento exotérmico referente à amilopectina. Pode-se inferir que a presença dos *nanowhiskers* proporcionou uma melhor interação da lignina no amido de milho, devido o desaparecimento do evento exotérmico referente à degradação da lignina.

A Figura 59 ilustra os difratogramas de DRX dos filmes. Dois tipos de padrão cristalino, tipo B e tipo V_H foram observados nos filmes de amido. Um pico de difração em torno de $2\theta = 17,4^\circ$ característica de recristalização da amilopectina (cristalização tipo B). E a cristalinidade induzida pelo processamento que tem sua origem na recristalização da amilose com agentes como lipídeos e polióis (neste caso o glicerol), formando hélices simples que caracterizam o padrão de cristalinidade do tipo V_H que se caracteriza, principalmente, pelo pico em $2\theta = 20^\circ$ também relatados por (TEIXEIRA et al., 2009; CHEN et al., 2009; MENDES, 2009; PONTES, 2012; BODIRLAU et al. 2013; OLIVEIRA, 2015). O pico intenso de difração correspondente à celulose (NWC ou NCC) em $2\theta = 22,7^\circ$ foi claramente observado nos padrões de difração dos nanocompósitos, principalmente para a amostra FAMIL1.

Os índices de cristalinidade dos nanocompósitos foram calculados para o pico padrão do Tipo B ($2\theta \sim 17^\circ$) e para o pico padrão do Tipo V_H ($2\theta \sim 20^\circ$) através da metodologia proposta por Hulleman et al. (1999). Os valores de índice de cristalinidade calculados são mostrados na Tabela 24.

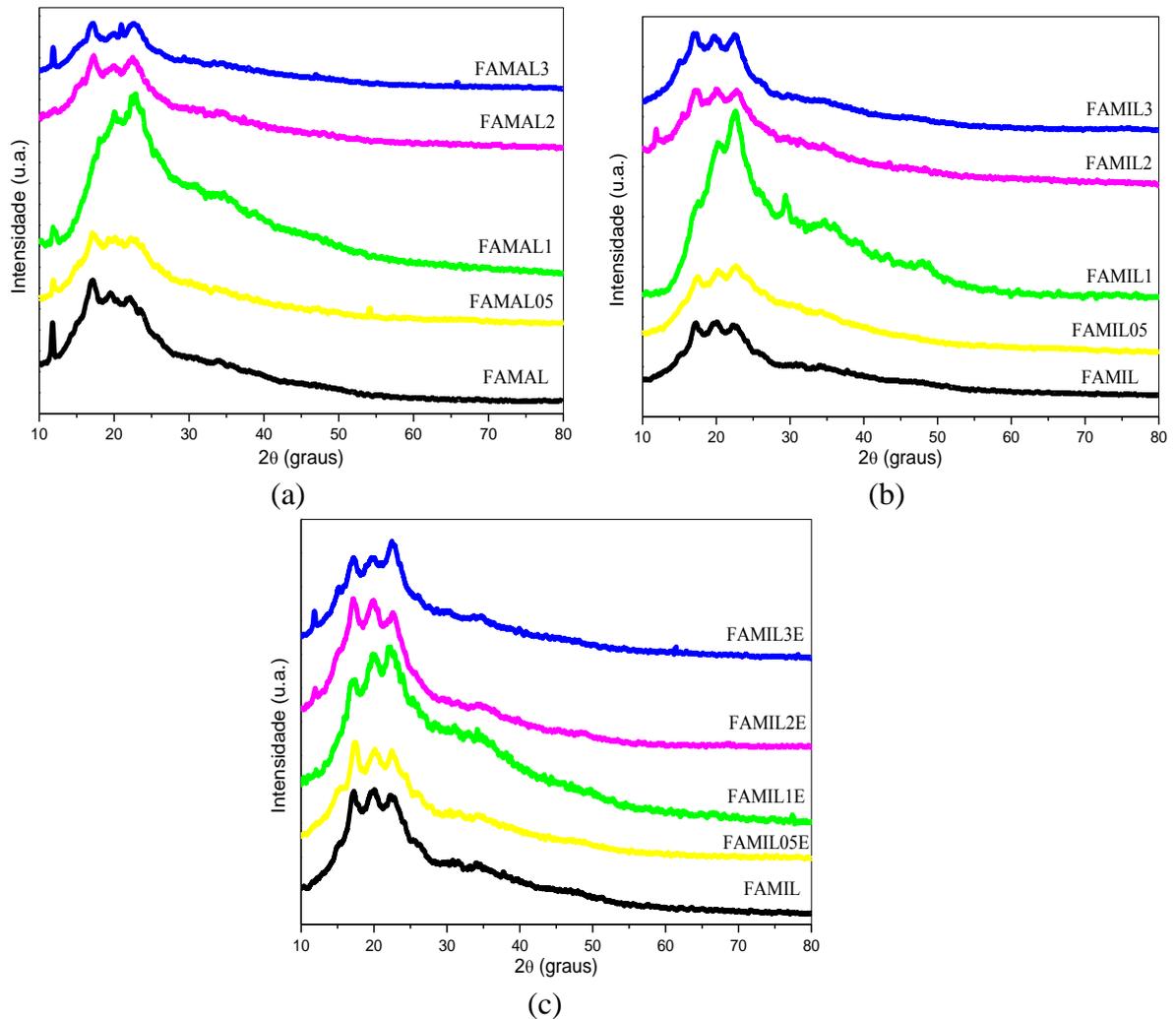


Figura 59. Difratomogramas de DRX dos filmes de mandioca e milho.

Segundo estudo sobre nanocompósitos obtidos a partir de amido de milho plastificado com glicerol e reforçado com *nanowhiskers* de tunicato, três fenômenos podem explicar o efeito da antiplastificação dos domínios ricos em amilopectina na presença de *nanowhiskers* de celulose (ANGLÉS and DUFRESNE, 2000):

(I) O primeiro é devido à forte afinidade prováveis das moléculas de amilopectina com a superfície reativa da celulose. Ambos os componentes apresentam uma elevada densidade de grupos hidroxilas. Este efeito de acoplamento pode resultar numa restrita mobilidade molecular das moléculas de amilopectina em contato com a superfície dos *nanowhiskers*. Devido à alta razão de aspecto dos *nanowhiskers* pode resultar no impedimento da mobilidade das cadeias da amilopectina alterando a flexibilidade do filme de amido.

II) A segunda explicação pode ser a afinidade seletiva do glicerol com os *nanowhiskers* de celulose. Pode-se imaginar que o glicerol pode apresentar uma maior afinidade com a superfície da celulose do que para a matriz à base de amido. Diminuindo a plastificação do amido.

(III) Outra explicação mais provável é o fenômeno de transcristalização no sistema água/glicerol/amido na presença de *whiskers* de tunicatos. Tal transcristalização resultando em uma mobilidade restrita da região amorfa da amilopectina com os cristalitos da superfície da carga, porque os domínios cristalinos de amilopectina agem como ligações cruzadas. A presença da água também induz a cristalização dificultando a mobilidade das cadeias da amilopectina.

Embora as três explicações mencionadas pudessem ser envolvidas simultaneamente no aumento observado da Tg da fração rica em amilopectina do amido plastificado, os resultados experimentais dos compósitos de *whiskers* de tunicatos/amido apoiam a última. Pois, foi evidenciado através do deslocamento do evento da fusão e a observação de um novo pico no padrão de difração de raios X (Tipo B) nos compósitos (ANGLÉS e DUFRESNE, 2000).

Comparando os valores obtidos da temperatura de fusão e os índices de cristalinidade dos filmes, Tabela 24, neste trabalho observou-se que:

- I. Ao adicionar 1% de *nanowhiskers* de gravatá no filme de amido de mandioca contendo glicerol e lignina, observou-se uma diminuição da temperatura de fusão de 115 para 101 °C. Esta diminuição pode estar relacionada ao acúmulo de lignina residual na interface celulose/amilopectina interferindo na formação da rede de percolação entre os *nanowhiskers* de gravatá devido sua elevada razão de aspecto (ANGLÉS e DUFRESNE, 2001). Pois, ao analisar o perfil de difração do filme FAMAL1 observou-se a alta influência do pico relacionado à celulose em $2\theta = 22,7^\circ$. Praticamente não houve interferência da recristalização da amilopectina e amilose. Logo, pode-se inferir a alta afinidade dos *nanowhiskers* de celulose com o amido.
- II. Ao adicionar 3% de *nanowhiskers* de gravatá no filme de amido de mandioca com lignina e glicerol, observou-se o aumento da temperatura de fusão para 112 °C. Este aumento está relacionado à presença de glicerol residual na interface interferindo na rede de percolação dos *nanowhiskers* favorecendo a recristalização da amilopectina e a complexação do resíduo do glicerol com amilose, conforme os valores de índices de cristalinidade calculados. Este fenômeno também citado por Anglés and Dufresne

(2001 e 2000), Kumar e Singh (2008), Teixeira et al. (2009), Oliveira (2015). Também se observou uma melhor interação entre *nanowhiskers*, lignina e amido.

- III. Ao adicionar 1% de *nanowhiskers* de gravatá no filme de amido de milho contendo glicerol e lignina observou-se um aumento na temperatura de fusão de filme, devido à formação da rede de percolação entre os *nanowhiskers* de gravatá devido sua elevada razão de aspecto (ANGLÉS e DUFRESNE, 2001). Pois, ao analisar o perfil de difração do filme FAMIL1 observou-se a alta influência do pico relacionando a celulose em $2\theta = 22,7^\circ$, tonando-o o filme com o perfil mais cristalino. Praticamente não houve interferência da recristalização da amilopectina e amilose. Logo, pode-se inferir a alta afinidade dos *nanowhiskers* de celulose com o amido. A presença dos *nanowhiskers* de gravatá favoreceu para uma melhor interação e dispersão da lignina na matriz.
- IV. Ao adicionar 3% de *nanowhiskers* de gravatá houve uma diminuição do valor da temperatura de fusão do filme, devido à aglomeração dos *nanowhiskers* de gravatá que interferiu na rede de percolação e a presença do glicerol e umidade residual que induziram a recristalização da amilose e amilopectina, respectivamente.
- V. Ao analisar o filme com 1% de *nanowhiskers* de eucalipto no amido de milho contendo glicerol e lignina FAMIL1E, não foi observado diferença significativa entre as temperaturas de fusão em relação ao filme contendo 1% de *nanowhiskers* de gravatá. Mas, observaram-se no seu difratograma picos referentes ao processo de recristalização da amilose e amilopectina.
- VI. Ao adicionar 3% de *nanowhiskers* de eucalipto (FAMIL3E) também foi observada a diminuição da temperatura de fusão, devido à aglomeração dos *nanowhiskers* gerando redes de percolações mais frágeis e picos referentes à recristalização da amilopectina e amilose.

Tabela 24. Valores da temperatura de fusão (T_m) e índices de cristalinidade dos filmes.

Amostra	T_m (°C)	I_c Tipo-B	I_c Tipo-V_H
FAMA	70	0,26	0,340
FAMAL	115	0,26	0,10
FAMAL05	*	0,23	0,16
FAMAL1	101	-	0,09
FAMAL2	*	0,26	0,16
FAMAL3	112	0,36	0,17
FAMI	85	0,39	0,27
FAMIL	95	0,19	0,22
FAMIL05	*	0,16	0,25
FAMIL1	137	-	0,05
FAMIL2	*	0,20	0,20
FAMIL3	112	0,21	0,18
FAMIL05E	*	0,28	0,22
FAMIL1E	140	0,13	0,31
FAMIL2E	*	0,23	0,23
FAMIL3E	107	0,20	0,20

*Para estas amostras não foram feitas as análises de DSC

Portanto, pode-se concluir que a razão de aspecto e a dispersão dos *nanowhiskers* são pontos fundamentais na produção de filmes, a maior área de contato favorece para a melhor interação entre os componentes, gerando o mínimo de substratos residuais desfavorecendo a recristalização da amilopectina e amilose.

A Figura 60 (a) apresenta as curvas dos precursores já discutidas nas seções anteriores. Ao comparar os espectros de FTIR dos filmes ao se adicionar os *nanowhiskers* de celulose, Figuras 60 (b) e 61 observou-se um novo evento na região entre 1170-1082 referente à ligação C-O-C do anel piranose da celulose nos espectros dos nanocompósitos, confirmando a interação dos *nanowhiskers* de celulose na matriz. Bandas de absorção em aproximadamente 2934 cm^{-1} foram encontradas para todos os filmes e são atribuídas ao estiramento do grupo C-H, enquanto que as bandas de absorção em 1429 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} e 862 cm^{-1} são associadas a vibrações dos grupos $-\text{CH}_2$. Em 1647 e 1651 cm^{-1} observa-se uma banda de absorção que segundo a literatura está associada à presença de água residual no material, sendo atribuída a deformações do grupo-OH das moléculas de água. As bandas observadas em aproximadamente 1078 cm^{-1} e 1001 cm^{-1} tem sido relacionadas a deformações de grupos C-OH, e as encontradas em 1150 cm^{-1} , 982 e 927 cm^{-1} aos estiramentos dos grupos C-O e C-C. Novamente essas bandas que são comumente associadas aos grupos C-O e C-OH são

atribuídas às ligações glicosídicas presentes em estruturas de polissacarídeos, como a celulose e o amido (MÓRAN et al.,2008; SILVA, 2013; OLIVEIRA, 2015).

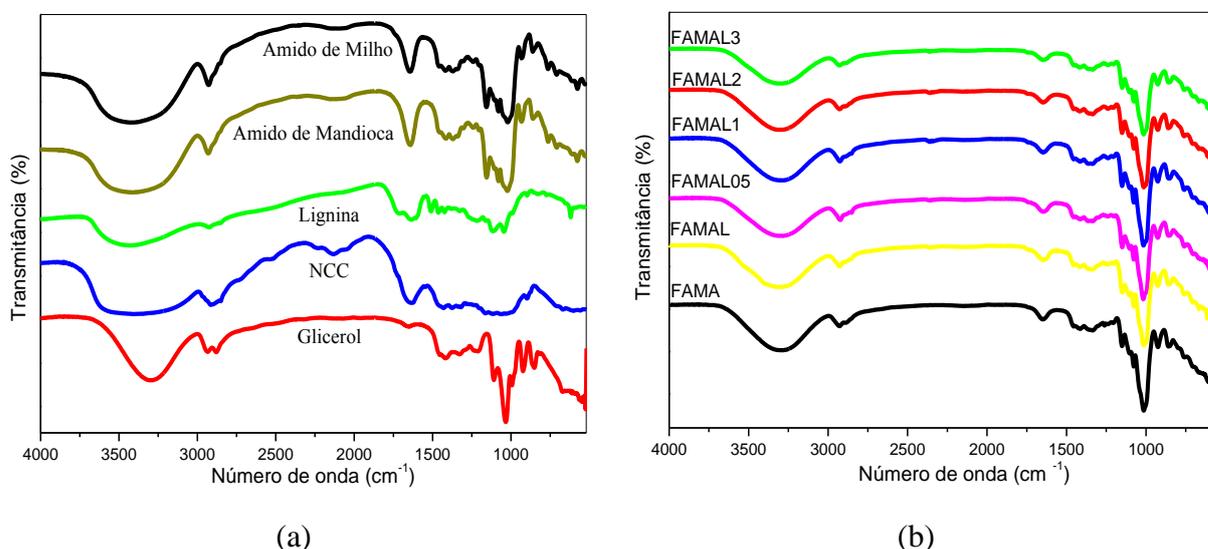


Figura 60. Espectros de FTIR dos precursores (a) e dos filmes de amido de mandioca (b).

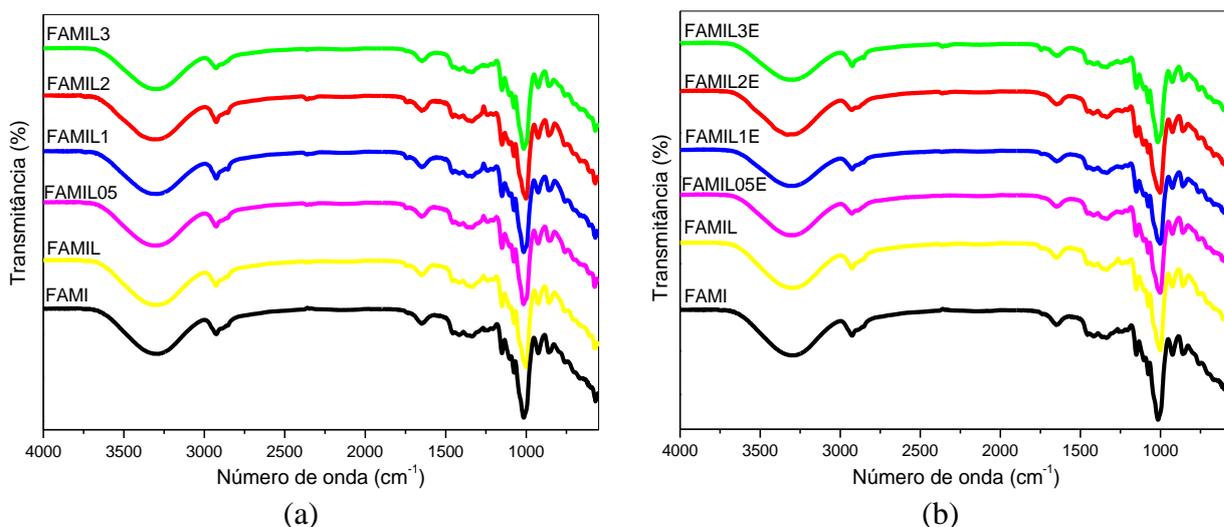


Figura 61. Espectros de FTIR dos filmes de amido de milho com *nanowhiskers* de gravatá (a) e filmes com *nanowhiskers* de eucalipto (b).

A Tabela 25 apresenta os valores das espessuras e propriedades mecânicas sob tração dos filmes. Não houve variação significativa nos valores da espessura dos filmes. Ao analisar os filmes de amido de mandioca observou-se uma variação significativa ao se adicionar acima de 2% de *nanowhiskers* ao filme. Sendo a formulação com 3% de *nanowhiskers* a mais resistente significativamente. Estes resultados corroboram com os resultados de DRX e DSC,

em que se observou uma melhora na interação da lignina na presença dos *nanowhiskers*. Mas, observou-se a presença de glicerol residual que proporcionou a recristalização da amilose gerando pico do padrão Tipo-V_H e o aumento da umidade que favoreceu para a recristalização da amilopectina gerando pico do padrão Tipo-B, que também influenciou no aumento da resistência e módulo do material e diminuição do alongamento. Conforme as literaturas, concentrações elevadas de *nanowhiskers* aumentam a possibilidade de formação de uma rede de percolação contínua e rígida de *nanowhiskers* de celulose ligados entre si através de ligações de hidrogênio dificultando o alongamento das cadeias, devido a sua alta razão de aspecto e afinidade com a matriz de amido (ANGLÉS e DUFRESNE, 2001 e 2000; MACHADO, 2011; SILVA, 2013; PEREIRA et al., 2014).

Tabela 25. Valores das propriedades mecânicas dos filmes sob tração.

Amostra	e (mm)	σ (MPa)*	E (MPa)*	ϵ (%)*
FAMA	0,13 ± 0,02 ^a	2.144 ± 0,193 ^c	21.600 ± 4,519 ^c	50.967 ± 4,421 ^a
FAMAL	0,14 ± 0,01 ^a	2.415 ± 0,599 ^c	75.200 ± 13,342 ^{bc}	43.017 ± 3,651 ^{ab}
FAMAL05	0,15 ± 0,01 ^a	2.396 ± 0,344 ^c	78.700 ± 27,260 ^{bc}	54.184 ± 12,193 ^a
FAMAL1	0,13 ± 0,01 ^a	2.639 ± 0,673 ^c	115.300 ± 31,848 ^{ab}	47.096 ± 9,078 ^a
FAMAL2	0,13 ± 0,01 ^a	4.360 ± 0,486 ^b	134.300 ± 36,115 ^{ab}	24.146 ± 3,832 ^c
FAMAL3	0,13 ± 0,01 ^a	6.032 ± 0,867 ^a	167.100 ± 46,248 ^a	30.565 ± 6,383 ^{bc}
FAMI	0,13 ± 0,02 ^a	1.717 ± 0,087 ^d	12.100 ± 0,944 ^d	47.278 ± 2,994 ^a
FAMIL	0,12 ± 0,01 ^a	3.198 ± 0,242 ^c	69.400 ± 13,028 ^{cd}	28.967 ± 5,015 ^b
FAMIL05	0,12 ± 0,01 ^a	5.046 ± 0,634 ^b	118.400 ± 29,413 ^{bc}	27.729 ± 5,708 ^b
FAMIL1	0,14 ± 0,02 ^a	6.266 ± 0,506 ^a	166.200 ± 33,683 ^b	28.293 ± 3,625 ^b
FAMIL2	0,14 ± 0,01 ^a	6.114 ± 0,457 ^{ab}	151.100 ± 23,322 ^b	28.546 ± 3,019 ^b
FAMIL3	0,15 ± 0,01 ^a	6.796 ± 0,817 ^a	264.200 ± 50,103 ^a	20.019 ± 5,225 ^b
FAMI	0,13 ± 0,02 ^a	1,717 ± 0,086 ^d	12,100 ± 0,944 ^e	47,278 ± 2,910 ^a
FAMIL	0,12 ± 0,01 ^a	3,198 ± 0,242 ^c	69,400 ± 13,028 ^d	28,967 ± 5,015 ^b
FAMIL05E	0,14 ± 0,03 ^a	4,283 ± 0,621 ^b	106,500 ± 19,676 ^{cd}	21,941 ± 4,483 ^b
FAMIL1E	0,13 ± 0,02 ^a	6,120 ± 0,508 ^a	190,900 ± 25,314 ^{ab}	21,899 ± 5,230 ^b
FAML2E	0,14 ± 0,02 ^a	5,151 ± 0,267 ^b	147,150 ± 23,314 ^{bc}	24,621 ± 4,871 ^b
FAML3E	0,15 ± 0,02 ^a	6,201 ± 0,499 ^a	209,500 ± 33,860 ^a	27,114 ± 4,727 ^b

*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade

Ao analisar os filmes de amido de milho, observou-se que não houve uma variação significativa acima de 1% de *nanowhiskers* de gravatá. Corroborando com os resultados de DSC e DRX, em que a dispersão, a razão de aspecto dos *nanowhiskers* e a afinidade com a matriz são fundamentais para possibilitar a formação de uma rede contínua e rígida de

nanowhiskers de celulose ligados entre si através de ligações de hidrogênio na superfície da matriz. O filme FAMIL1 apresentou apenas interferência do pico da celulose, sendo a mais cristalina. Portanto, a formação de uma rede de percolação entre os *nanowhiskers* é o critério mais importante no sucesso de filmes resistentes mecanicamente na matriz de amido.

Ao analisar o módulo de elasticidade observou-se um aumento com o teor de *nanowhiskers* sendo mais significativo com 3% de *nanowhiskers*, devido a menor flexibilidade das cadeias da amilopectina com a presença dos *nanowhiskers* e também conforme os resultados de DRX a interferência da presença do pico de padrão Tipo-B referente à recristalização da amilopectina. Ao analisar o alongamento não se observou variância significativa ao adicionar *nanowhiskers* de celulose, logo se pode inferir que na presença dos *nanowhiskers* de celulose a lignina também atua como plastificante ou lubrificante.

Segundo Duval et al. (2013) ao analisar o efeito da lignina com grupos sulfatos ionizáveis na matriz à base de glúten de trigo observou-se que o aumento no módulo de Young medido durante ensaios de tração não está acoplada com uma diminuição no alongamento à ruptura. A adição de lignina sulfonada gerou um aumento significativo no alongamento à ruptura. Este efeito está normalmente esperado para plastificantes. Logo, pode-se inferir que a combinação de grupos sulfatos ionizáveis na superfície dos *nanowhiskers* e lignina possibilitaram para uma melhor dispersão da lignina na matriz de amido atuando também como plastificante. Conforme a literatura, além da presença de grupos ionizáveis, os compostos fenólicos de baixa massa molecular que ocorrem nas frações nativas isolados da lignina também apresentam um papel fundamental nas propriedades mecânicas dos filmes, principalmente como plastificante do amido (BAUMBERGER et al., 1998). Portanto, a combinação de glicerol, lignina, *nanowhiskers* e amido formam filmes satisfatórios para o mercado comercial com boas propriedades mecânicas.

Ao analisar os filmes de amido de milho reforçados com os *nanowhiskers* de eucalipto, observou-se o mesmo comportamento dos filmes, mostrando a reprodutibilidade do método de preparação aplicado. Apenas, observaram-se menores valores dos filmes ao se adicionar os *nanowhiskers* de eucalipto, isto deve estar associado a menor razão de aspecto dos *nanowhiskers* de eucalipto em relação aos *nanowhiskers* de gravatá, gerando uma menor superfície de contato entre a matriz e seus componentes. Estes resultados assemelham-se ao trabalho de Chen et al. (2009) que ao produzir filmes de amido de ervilha reforçados com *nanowhiskers* da fibra da casca de ervilhas pelo método casting ao fixar (90 g de amido e 10 g

de nanowhiskers) e ao variar o tempo da produção dos *nanowhiskers* de celulose (0, 4, 8, 12, 16, 24 h), foram observados melhores resultados mecânicos, térmicos, umidade, transparência e morfologia no filme produzido a partir dos *nanowhiskers* de celulose com maior razão de aspecto correspondente ao tempo de 8 h ($L/D = 36$). Tempo longo influenciou na diminuição da estrutura da glicose podendo atuar como reforço e plastificante, conforme os resultados de resistência e alongamento do material comparado com o puro, respectivamente, de (4,1 MPa e 30,1%) para (7,9 MPa e 62,2%) (CHEN et al., 2009).

Um método químico-mecânico também foi utilizado para preparar *nanowhiskers* de celulose contendo lignina (L-CNF) de polpa de madeira não branqueada uniformemente disperso num solvente orgânico. Compósitos L-CNF/PLA foram obtidos pelo método e evaporação de solvente. Ao avaliar as propriedades mecânicas sob tração foi observado um aumento na resistência e alongamento do nanocompósito de 50,6% e 31,8%, respectivamente, em comparação com a matriz pura. Este efeito positivo está associado à presença das ligações de hidrogênio entre whiskers/lignina/PLA (SUN et al., 2014).

Um dos parâmetros mais importantes usados na conservação de alimentos é a atividade de água (a_w). Termodinamicamente, a_w é definida como a razão entre a tendência de escape (fugacidade, f) da água em um sistema (por exemplo, um produto alimentar ou uma embalagem/filme) e a fugacidade da água pura (f_0), $a_w = f/f_0$. Para fins práticos, a a_w traz informações importantes sobre a quantidade de água livre (também referida como não ligada) numa amostra (SILVA, 2013)

Reduzindo-se a quantidade de água não ligada minimiza-se a disponibilidade de água para os microorganismos e reações de decomposição, evitando indesejáveis alterações microbiológicas e/ou químicas durante o armazenamento dos produtos. O prazo de validade de produtos perecíveis é, geralmente, maiores para sistemas com valores baixos de atividade de água (a_w). Substratos que possuem valores de atividade de água inferiores 0,600 estão relativamente protegidos de contaminações microbianas, uma vez que a proliferação de microorganismos específicos só pode ocorrer com valores superiores a 0,600 de a_w (SILVA, 2013 apud MATHLOUTHI, 2001).

Considerando-se que os valores de a_w estão relacionados com a quantidade de água livre em um sistema, os resultados demonstrados na Tabela 26 indicam que a presença dos *nanowhiskers* na matriz de amido com lignina não alterou significativamente os resultados de atividade de água. Este efeito pode ser atribuído às características da lignina, que é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada.

Tabela 26. Permeabilidade ao vapor de água e atividade de água dos filmes.

Amostra	P (g .mm/(h. m². kPa)*	a_w*
FAMA	0,8099 ± 0,0525 ^a	0,5717 ± 0,0116 ^a
FAMAL	0,6880 ± 0,0308 ^b	0,5287 ± 0,0206 ^b
FAMAL05	0,6877 ± 0,0210 ^{ab}	0,5167 ± 0,0182 ^b
FAMAL1	0,4312 ± 0,0496 ^c	0,5423 ± 0,0064 ^{ab}
FAMAL2	0,4610 ± 0,0690 ^c	0,5397 ± 0,0133 ^{ab}
FAMAL3	0,4635 ± 0,0462 ^c	0,5197 ± 0,0031 ^b
FAMI	0,9645 ± 0,0180 ^a	0,5840 ± 0,0209 ^a
FAMIL	0,6806 ± 0,0231 ^b	0,5530 ± 0,0010 ^{ab}
FAMIL05	0,6677 ± 0,0439 ^b	0,5537 ± 0,0047 ^{ab}
FAMIL1	0,4660 ± 0,0610 ^c	0,5487 ± 0,0126 ^b
FAMIL2	0,4592 ± 0,0756 ^c	0,5490 ± 0,0125 ^b
FAMIL3	0,6173 ± 0,0128 ^b	0,5433 ± 0,0070 ^b
FAMI	0,9654 ± 0,0180 ^a	0,5840 ± 0,0209 ^a
FAMIL	0,6806 ± 0,0231 ^b	0,5530 ± 0,0010 ^b
FAMIL05E	0,7098 ± 0,0763 ^b	0,5467 ± 0,0090 ^b
FAMIL1E	0,4070 ± 0,0747 ^c	0,5347 ± 0,0080 ^b
FAML2E	0,4706 ± 0,0279 ^c	0,5300 ± 0,0089 ^b
FAML3E	0,4450 ± 0,0780 ^c	0,5267 ± 0,0066 ^b

*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade

Trabalhos relacionados à incorporação de *nanowhiskers* de celulose na matriz de amido indicam que a presença destes reforços diminui significativamente os resultados de atividade de água dos nanocompósitos devido o elevado número dos grupos hidroxilas presente na superfície dos *nanowhiskers*. Estes grupos hidroxilas podem interagir com as moléculas de água não ligadas presentes no interior da matriz de amido através de ligações de hidrogênio, diminuindo a a_w dos filmes (bionanocompósitos) (MACHADO, 2011; SILVA, 2013).

No presente trabalho a presença dos *nanowhiskers* de celulose não alterou significativamente os valores de atividade de água em comparação com a matriz contendo somente lignina, Tabela 26, este fato pode ser atribuído que as hidroxilas presentes na superfície dos *nanowhiskers* estão interligadas por ligações de hidrogênio com a estrutura da lignina, fenômeno este também citado por Sun et al. (2014).

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) compreende três etapas: sorção, difusão e adsorção, e é largamente governada pelas interações entre os polímeros e o vapor de água

(SILVA, 2013). Ao avaliar os resultados dos filmes, Tabela 26, observou-se uma diminuição de aproximadamente 25% do valor de permeabilidade com o acréscimo da lignina e uma diminuição de 50% com o acréscimo da lignina e *nanowhiskers* de celulose.

A diminuição da PVA provocada pela adição de *nanowhiskers* de celulose pode ser devido às interações produzidas entre os componentes o que tem como consequência uma baixa disponibilidade de sítios livres (hidroxilas) para o vapor de água. Outro argumento importante para explicar essa diminuição na PVA pode ser devido à presença dos *nanowhiskers* que têm uma grande superfície de contato (alta razão de aspecto) e que se encontram ordenadas e bem dispersas dentro da matriz polimérica, isto estaria criando um caminho mais tortuoso, dificultando a migração das moléculas de vapor de água. O mecanismo sugerido esta relacionado com a elevada cristalinidade, a razão de aspecto dos *nanowhiskers* de celulose e a tortuosidade induzida (RODRIGUEZ et al., 2006; BRAS et al., 2010; MACHADO, 2011; SAVADEKAR e MHASKE, 2012; SILVA, 2013; OLIVEIRA, 2015)

As amostras contendo 1% de NWC apresentaram os melhores resultados de permeabilidade a vapor de água. Estes resultados corroboram com os resultados das análises anteriores em que esta formulação os *nanowhiskers* encontram-se bem dispersos formando uma forte rede de percolação entre os *nanowhiskers* devido sua elevada área superficial de contato que favorece para as interações entre os componentes. Este fenômeno também foi relatado por Bras et al. (2010) e Oliveira (2015).

As Figuras 62, 63 e 64 ilustram as micrografias de superfície dos nanocompósitos. Nas micrografias obsevaram-se filamentos depositados na superfície, conforme a micrografia da Figura 46 (c), estes filamentos correspondem à lignina. Ao comparar as micrografias observou-se a lignina mais dispersa na presença dos *nanowhiskers*, mas nítido para os filmes de amido de milho.

Portanto, na presença dos *nanowhiskers* de celulose sugere-se que a lignina atuou com maior caráter de plastificante ou lubrificante, interagindo melhor com os filmes de amido de milho. Enquanto, que na ausência dos *nanowhiskers* sugere-se que a lignina atuou como reforço e o glicerol como plastificante, interagindo melhor com o amido de mandioca. Portanto, as propriedades dos filmes ficaram diretamente correlacionadas com o grau de associação intrínseco da lignina com os *nanowhiskers* de celulose, glicerol e amido.

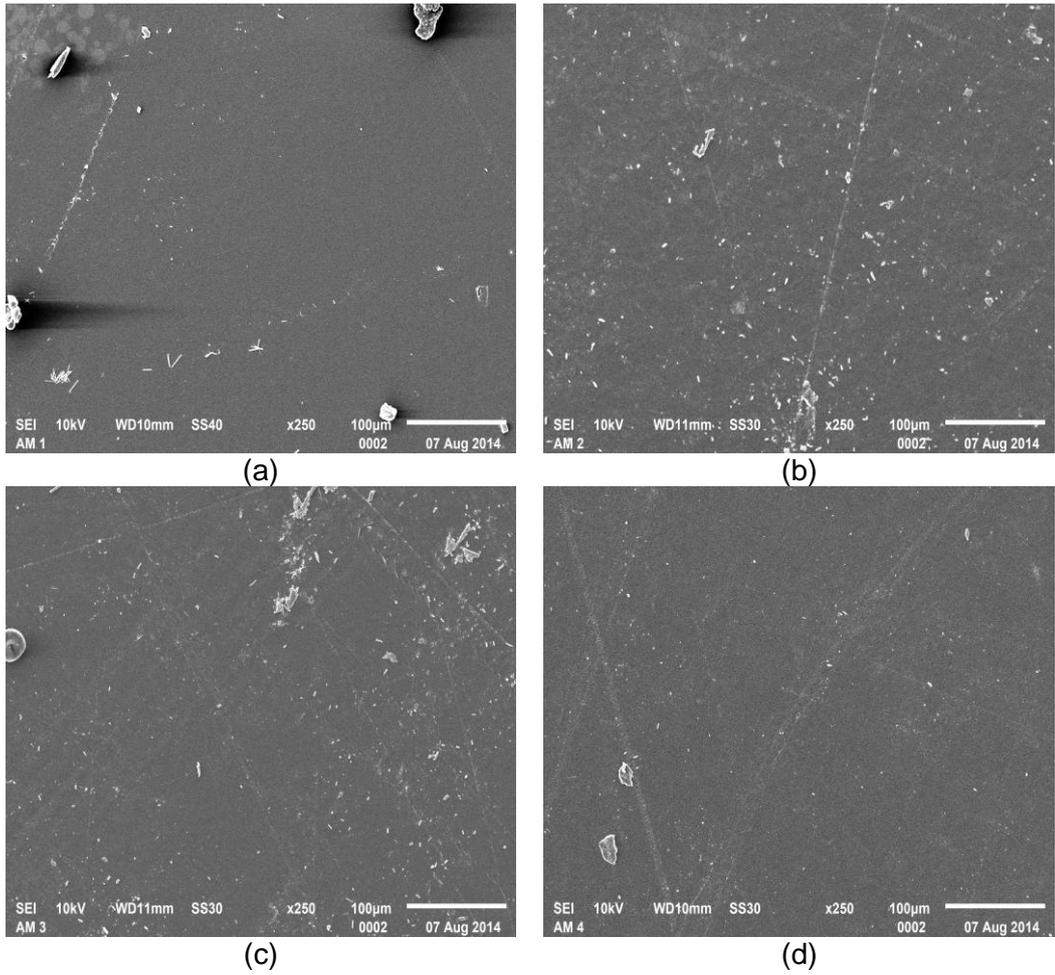


Figura 62. Micrografias eletrônicas de varredura em 250x: FAMIL05 (a), FAMIL1 (b), FAMIL2 (c) e FAMIL3 (d).

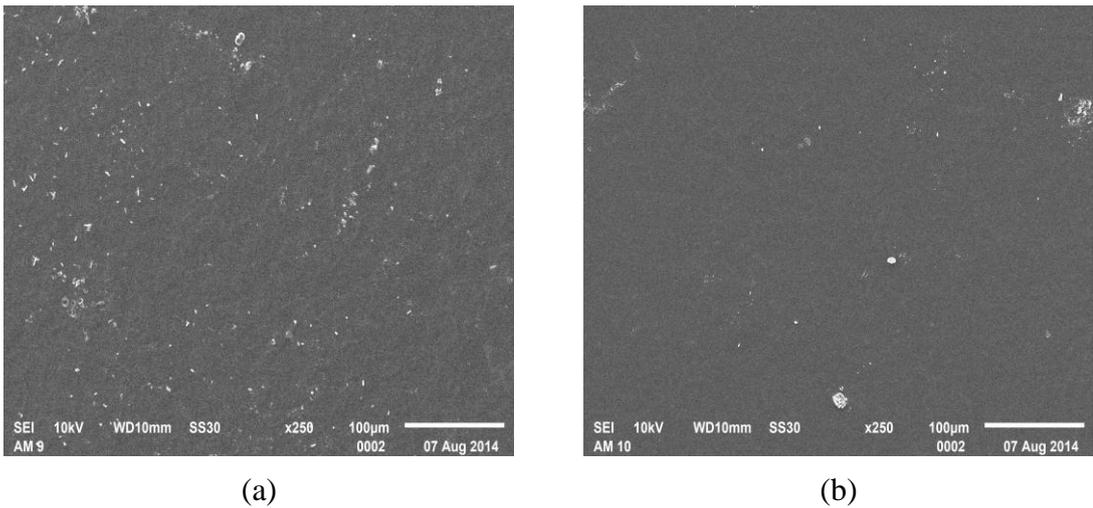


Figura 63. Micrografias eletrônicas de varredura em 250x: FAMIL1E (a) e FAMIL1E (b).

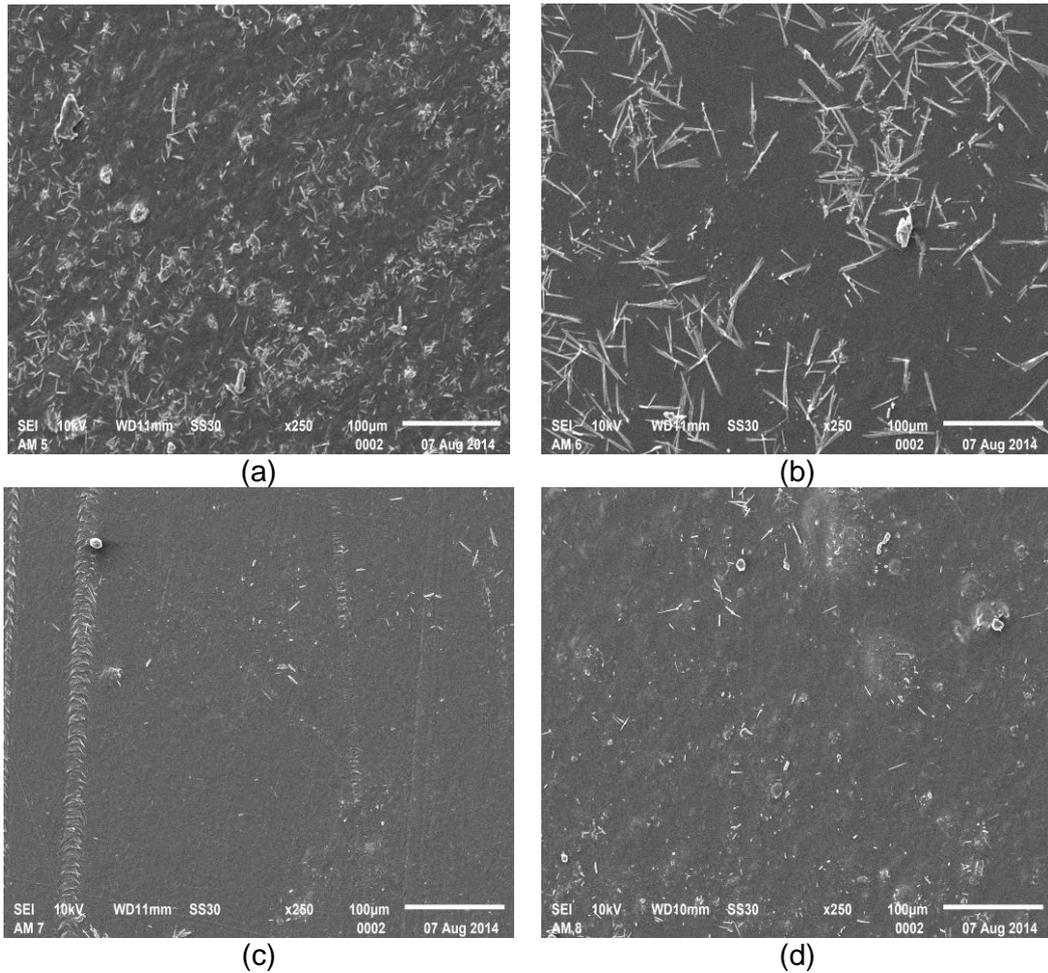


Figura 64. Micrografias eletrônicas de varredura em 250x: FAMAL05 (a), FAMAL1 (b), FAMAL2 (c) e FAMAL3 (d).

6.5 Caracterizações das Blendas Poliméricas (PBAT/TPS)

A Figura 65 apresenta as ilustrações dos filmes. Observaram-se cores mais escuras para as blendas devido à presença da lignina. Visivelmente a blenda PBAT-FAMIL3 apresentou ser a formulação mais homogênea.



Figura 65. Ilustração dos filmes processados por extrusão.

A Figura 66 representa as curvas termogravimétricas dos filmes. Observou-se que houve uma diminuição da resistência térmica das blendas em comparação ao PBAT puro devido o amido ser menos resistente. Ao avaliar a curva de DTG do filme de PBAT observou-se um único evento referente à degradação do mesmo, com temperatura de máxima velocidade de degradação em torno de 420 °C (MUKHERJEE et al., 2014) conforme a Figura 66 (b) e Tabela 27. Ao avaliar as curvas de DTG dos filmes das blendas observou-se um segundo evento em torno de 320 °C referente à degradação do amido modificado e um sutil deslocamento dos eventos de degradação das blendas poliméricas para temperaturas inferior, logo pode-se inferir uma provável interação entre o PBAT e TPS (SILVA, 2013).

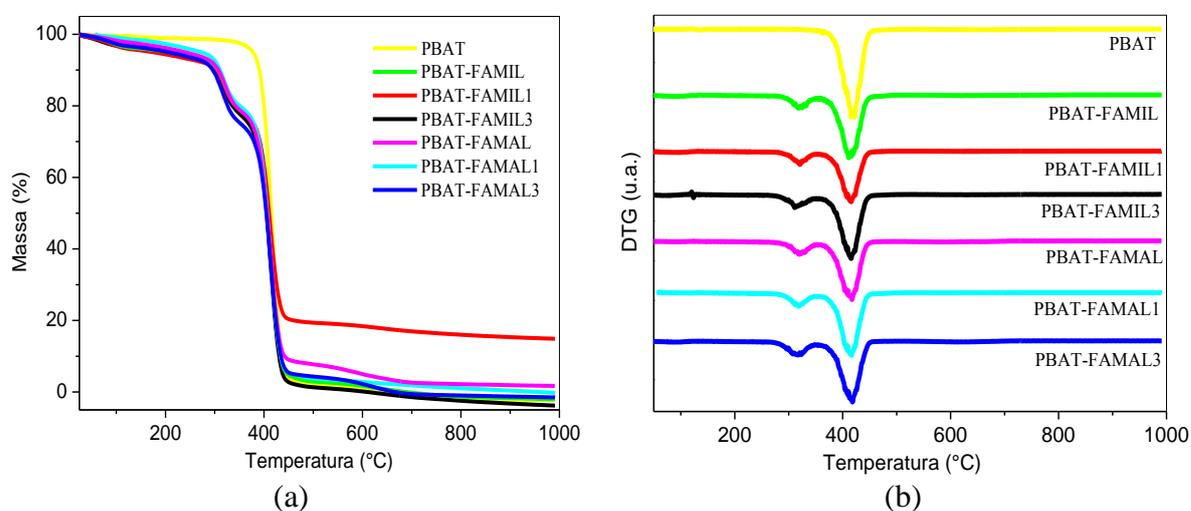


Figura 66. Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos filmes.

Ao avaliar a quantidade de resíduo gerado, Tabela 27, observou-se que a amostra PBAT-FAMIL1 obteve 16 %, as amostras PBAT-FAMAL e PBAT-FAMAL1 obtiveram 2 e 1,6 %, respectivamente. De acordo com a literatura Scapim (2009), o aquecimento do amido em condições mais drásticas resulta em maior fragmentação das cadeias poliméricas, consequentemente a redução da massa molar, facilitando assim a ordenação das cadeias e favorecendo o processo de cristalização, produzindo materiais mais resistentes termicamente.

Tabela 27. Valores da temperatura inicial de degradação (T_{id}), temperaturas máximas (T_{m1} e T_{m2}) e resíduos.

Amostras	T_{id} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	Resíduo (%)
PBAT	365	-	420	-
PBAT-FAMIL	294	319	414	-
PBAT-FAMIL1	294	321	416	16
PBAT-FAMIL3	294	315	416	-
PBAT-FAMAL	286	319	416	2
PBAT-FAMAL1	287	317	416	1,6
PBAT-FAMAL3	283	317	416	-

A Figura 67 apresenta os difratogramas de DRX dos filmes das blendas e o PBAT puro. A estrutura cristalina do PBAT é mista, constituída por cristais tanto do componente aromático (BT) quanto do alifático (BA). O PBAT apresentou cinco picos em $2\theta = 16,4; 17,7; 20,5; 23,2$ e 25 (SILVA, 2013). Ao acrescentar o amido modificado não se observaram modificações significativas no perfil cristalográfico das blendas. Ao analisar os resultados de DRX da incorporação de *nanowhiskers* de celulose na matriz de PBAT e nas blendas PBAT/TPS nos trabalhos de Mukherjee et al., 2014 e Silva, 2013, também não foi observado alterações significativas no padrão cristalográfico das amostras ao comparar com a matriz pura.

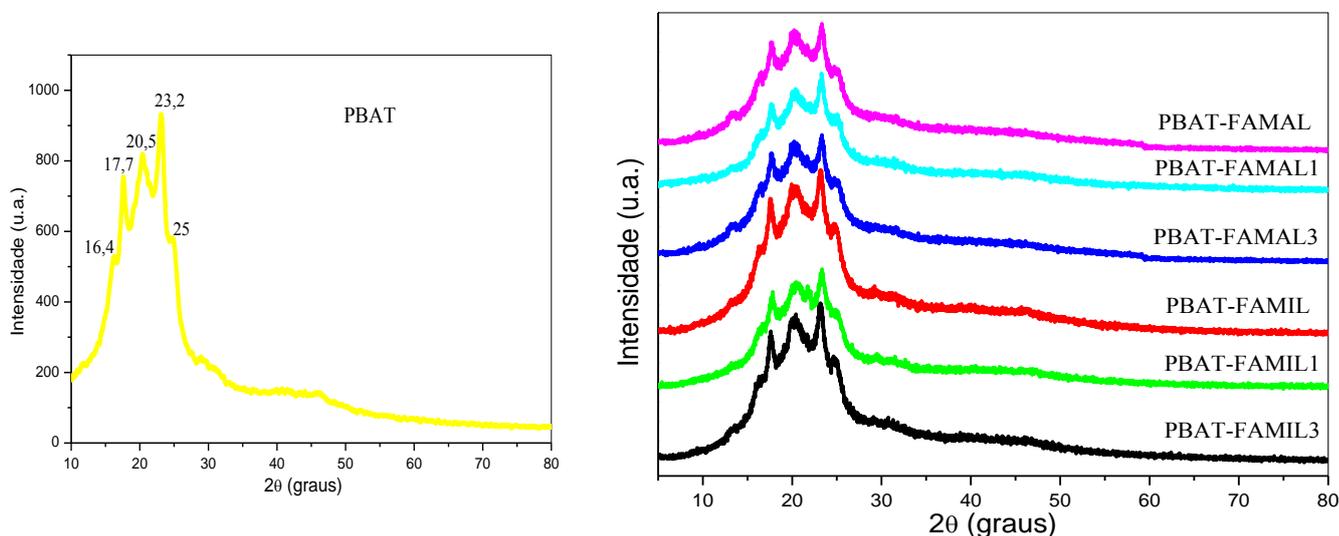


Figura 67. Difratogramas de DRX dos filmes.

Analisando o espectro do PBAT, Figura 68, identifica-se a primeira banda 2960 cm^{-1} correspondente ao anel aromático (ligação = C-H, carbono sp^2 C-H). A banda 1723 cm^{-1}

representa a carbonila do éster aromático. Já no número de onda 1464 cm^{-1} tem-se a banda representativa da ligação C-H para os alifáticos (CH_2 metileno). A última banda indicada, a de 727 cm^{-1} , deve-se à ligação C-H₂ dos alifáticos. Os espectros das blendas é uma soma das contribuições dos espectros de amido e PBAT. A banda 3400 cm^{-1} corresponde ao O-H do amido. A de $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ é proveniente do anel aromático do PBAT, bem como das ligações C-H do ciclo do amido. A banda de 1723 cm^{-1} é exatamente o mesmo presente no PBAT, da carbonila do éster aromático. A banda de 1458 cm^{-1} vem do PBAT, das ligações C-H do metileno. A banda 1030 cm^{-1} caracteriza a ligação C-O do éter do amido. A banda de 727 cm^{-1} das ligações C-H₂ dos alifáticos (VIEIRA, 2010). A região em destaque na figura representa a mudança estrutural das blendas em relação ao filme de PBAT, nesta região estão localizados os grupos funcionais característicos da lignina, celulose e amido, conforme Tabela 16. Portanto, pode-se comprovar a interação entre os componentes das blendas.

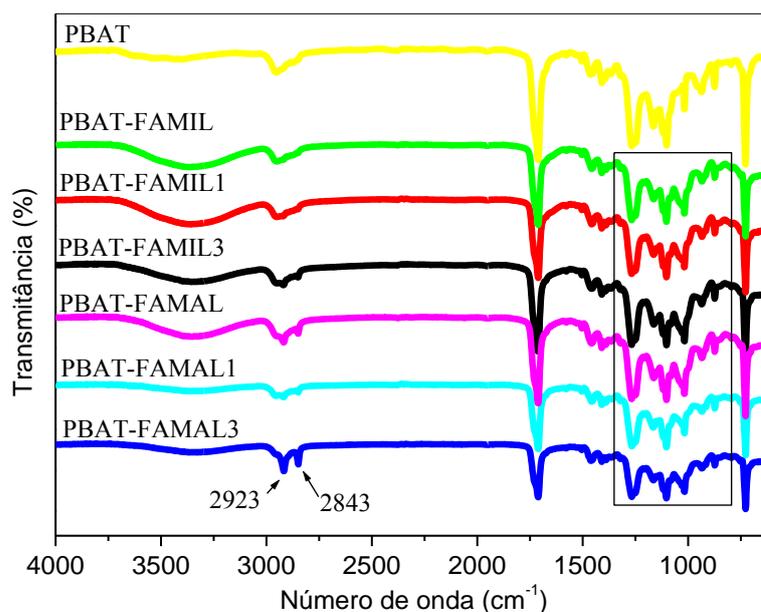


Figura 68. Espectros de FTIR dos filmes.

A Figura 69 mostra o comportamento mecânico ilustrado pela da curva de tensão-deformação dos ensaios de tração dos filmes de PBAT e das blendas poliméricas. O comportamento apresentado é típico de um material plástico; a deformação inicial é elástica, a qual é seguida por escoamento e por uma região de deformação plástica, ou seja, um polímero com comportamento dúctil (SILVA, 2013; CHEN et al., 2014; REDDY et al., 2014)

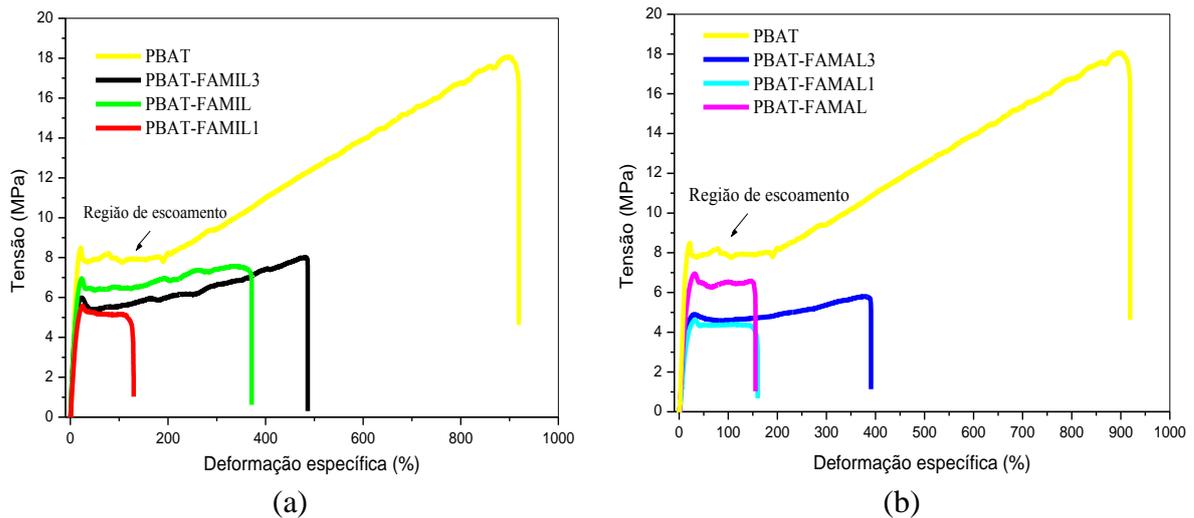


Figura 69. Ilustração do comportamento da curva de tensão-deformação sob tração dos filmes.

A formulação que apresentou um comportamento próximo da curva do filme de PBAT puro foi à blenda PBAT-FAMIL3, visivelmente foi à blenda que apresentou uma melhor dispersão entre os componentes, ou seja, o aumento da adição dos *nanowhiskers* de celulose favoreceu para aumentar a compatibilidade dos componentes. Porém, com redução de 50 % da resistência do material ao comparar com o PBAT puro.

A Figura 70 apresenta os valores da tensão na força máxima e ruptura dos filmes. Observou-se um decaimento em torno de 50% da resistência à tração das blendas. De acordo com a literatura as blendas de PBAT/TPS tendem a serem menos resistentes em relação ao PBAT puro. A incompatibilidade entre o amido hidrófilo e o PBAT poliéster biodegradável hidrofóbico resulta em blendas poliméricas com baixas propriedades mecânicas, tais como resistência à tração, compressibilidade, elasticidade e flexibilidade. O desenvolvimento de uma mistura satisfatório depende da capacidade de controle da tensão interfacial, a fim de gerar um tamanho da fase dispersa de modo uniforme com forte adesão interfacial com capacidade de melhorar a transferência de tensão entre as fases dos componentes (WEI et al., 2015). Vários agentes compatibilizantes são usados a fim de melhorar esta interface (BRANDELERO et al., 2010; OLIVATO et al., 2012; BRANDELERO et al., 2013; OLIVATO et al., 2013; GARCIA et al., 2014; WEI et al., 2015). Sendo o anidrido maléico mais usado comercialmente (NABAR et al., 2005; OLIVATO et al., 2013)

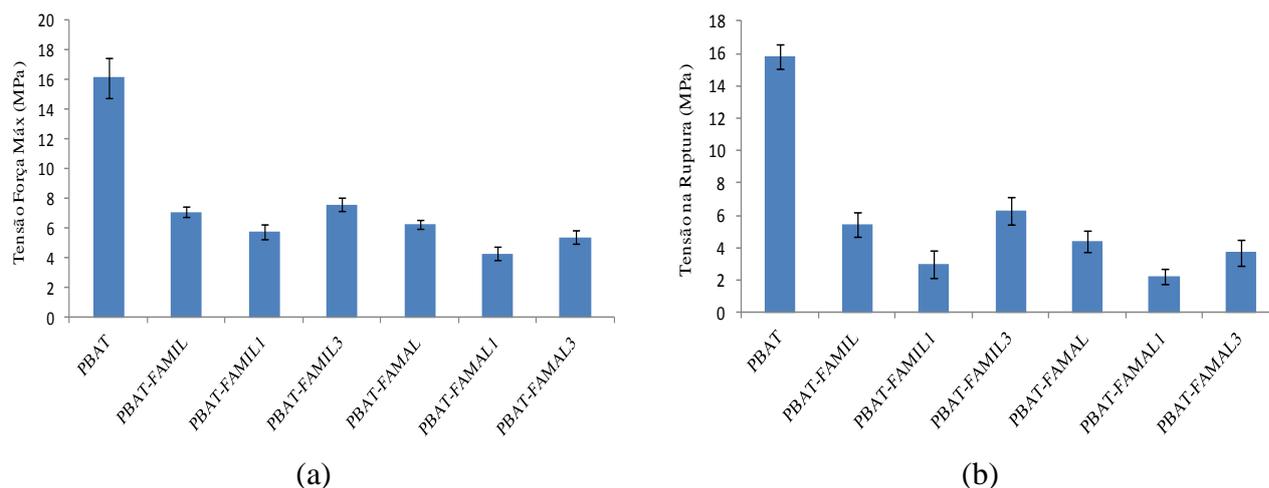


Figura 70. Valores da tensão na força máxima (a) e ruptura (b) dos filmes.

Ao analisar os resultados das blendas poliméricas deste trabalho observou-se que o melhor resultado significativamente ($p > 0,05$), Tabela 28, foi da amostra PBAT-FAMIL3 com 3% de *nanowhiskers* de celulose, visivelmente foi à amostra mais homogênea. De acordo com Silva (2013) a presença dos *nanowhiskers* de celulose no TPS favorece para uma maior dispersão e distribuição de partículas mais estreita e uniforme aumentando as propriedades mecânicas da blenda PBAT/TPS, este efeito foi mais pronunciado com a incorporação de 4 e 6 % de *nanowhiskers* no TPS (SILVA, 2013).

Ao analisar a Figura 71 observou-se que o módulo de elasticidade, ou seja, a rigidez do material não variou significativamente ($p > 0,05$), Tabela 28, ao comparar os resultados do filme de PBAT puro com a blenda de melhor formulação PBAT-FAMIL3. Ao analisar as demais composições observou-se uma diminuição significativa da rigidez. Ao analisar a deformação específica houve uma redução de 50% do filme puro em comparação com a melhor formulação da blenda. Essa redução dos valores de alongação pode ser atribuída à presença de aglomerados de TPS não compatibilizado sendo um obstáculo para alongação da matriz rica em PBAT (VIEIRA, 2010).

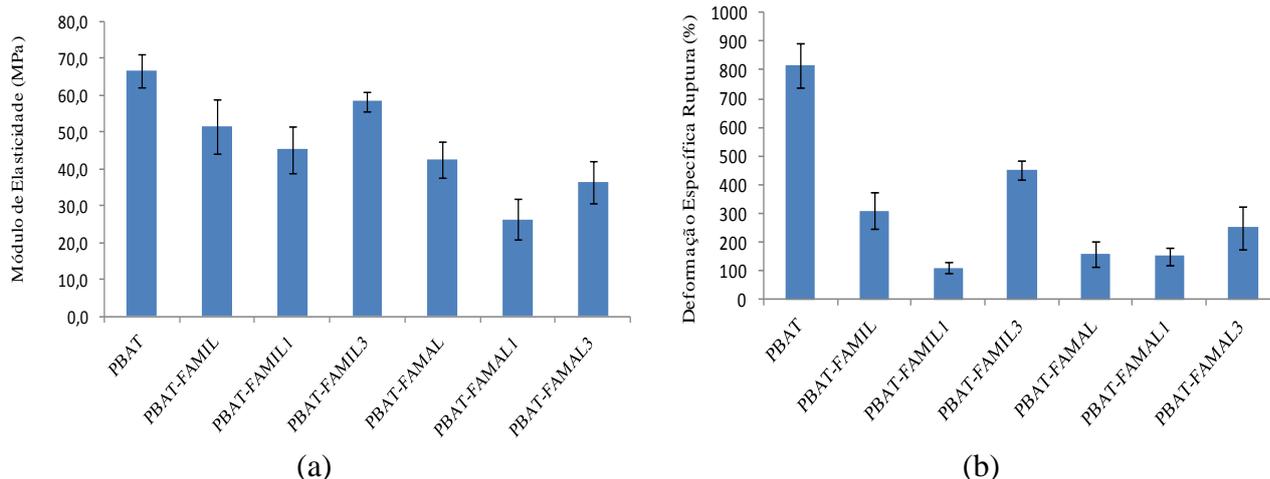


Figura 71. Valores do módulo de elasticidade (a) e deformação específica (b) dos filmes.

Tabela 28. Valores das espessuras e propriedades mecânicas sob tração dos filmes.

Amostra	e (mm)	σ_m (MPa)	σ_r (MPa)	E (MPa)	ϵ_r (%)
PBAT	$0,23 \pm 0,03^c$	$16,1 \pm 1,1^a$	$15,9 \pm 0,5^a$	$66,9 \pm 3,7^a$	810 ± 46^a
PBAT-FAMIL	$0,35 \pm 0,04^b$	$7,1 \pm 0,3^{bc}$	$4,3 \pm 1,2^{cd}$	$51,5 \pm 7,5^{bc}$	310 ± 62^c
PBAT-FAMIL1	$0,33 \pm 0,03^b$	$5,9 \pm 0,3^d$	$2,6 \pm 0,9^{de}$	$46,3 \pm 5,5^{cd}$	110 ± 20^e
PBAT-FAMIL3	$0,19 \pm 0,01^c$	$7,6 \pm 0,4^b$	$6,2 \pm 1,0^b$	$58,4 \pm 2,7^{ab}$	440 ± 43^b
PBAT-FAMAL	$0,34 \pm 0,05^b$	$6,3 \pm 0,3^{cd}$	$4,4 \pm 0,7^c$	$42,6 \pm 4,8^{cd}$	160 ± 43^{de}
PBAT-FAMAL1	$0,50 \pm 0,03^a$	$4,3 \pm 0,4^e$	$2,2 \pm 0,5^e$	$26,4 \pm 5,6^e$	150 ± 33^{de}
PBAT-FAMAL3	$0,43 \pm 0,03^{ab}$	$5,4 \pm 0,4^{de}$	$3,7 \pm 0,8^{cde}$	$36,3 \pm 5,7^{de}$	250 ± 73^{cd}

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ($p > 0,05$) pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança.

Estudos prévios por Nitz et al. (2001) sobre mistura de PBAT com até 50% em massa de lignina Alcell, sisal, e abaca mostrou o comportamento do aumento das propriedades mecânicas sob tração sendo mais satisfatório até 40%. Segundo Chen et al. (2014) ao avaliar o comportamento da blenda ternária entre lignina, PBAT e PLA utilizando três tipos de lignina extraídas: lignina Kraft (KL), lignina solúvel em metanol (MSL) e a lignina insolúvel em metanol (MIL). Foi observado que a mistura entre 70%PBAT/30%MSL mostrou um comportamento ligeiramente diferente. A retenção da elongação indicava que a lignina era bem dispersa no interior da matriz PBAT. A alta dispersão entre as fases foi devido à boa interação entre lignina e PBAT como observado no estudo de DSC e MEV. Contudo, pode se concluir que a presença de estruturas aromáticas em ambos, lignina e PBAT, é um fator importante na determinação do grau de compatibilidade entre a lignina e o PBAT (NITZ et al., 2001; CHEN et al., 2014).

Como já citado anteriormente, um método químico-mecânico foi utilizado para preparar *nanowhiskers* de celulose contendo lignina (L-CNF) de polpa de madeira não branqueada uniformemente disperso num solvente orgânico. Compósitos L-CNF/PLA de 0-5% em massa foram obtidos pelo método de evaporação de solvente. Ao avaliar as propriedades mecânicas sob tração observou-se um aumento na resistência e alongamento do nanocompósito de 50,6% e 31,8%, respectivamente, em comparação com a matriz pura. Este efeito positivo foi associado a forte presença das ligações de hidrogênio entre *whiskers*/lignina (SUN et al., 2014).

Logo, pode-se inferir que ao se trabalhar em concentrações mais elevadas de *nanowhiskers* de celulose (acima de 3%) possibilitará desenvolver blendas mais homogêneas com propriedades similares ou superiores do PBAT puro.

Ao avaliar os valores das espessuras, Tabela 28, observaram-se variações significativas entre as amostras. A blenda mais homogênea apresentou espessura similar ao PBAT puro e as blendas rugosas apresentaram os maiores valores de espessura.

Considerando-se que os valores de a_w estão relacionados com a quantidade de água livre em um sistema, os resultados demonstrados na Tabela 29 indicam que o filme de PBAT puro apresentou significativamente o menor valor de atividade de água (0,600). A blenda que apresentou menor valor significativamente foi à blenda mais homogênea PBAT-FAMIL3 com valor de 0,635. O aumento da atividade de água nas blendas foi devido à presença de componentes hidrofílicos.

Tabela 29. Valores da atividade de água (a_w) e permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Amostra	a_w	P (g.mm/(h.m ² .kPa))
PBAT	0,600 ± 0,014 ^c	0,181 ± 0,014 ^e
PBAT-FAMIL	0,660 ± 0,006 ^a	0,410 ± 0,020 ^c
PBAT-FAMIL1	0,662 ± 0,001 ^a	0,504 ± 0,014 ^b
PBAT-FAMIL3	0,635 ± 0,005 ^b	0,325 ± 0,012 ^d
PBAT-FAMAL	0,641 ± 0,003 ^b	0,536 ± 0,019 ^b
PBAT-FAMAL1	0,647 ± 0,004 ^{ab}	0,623 ± 0,038 ^a
PBAT-FAMAL3	0,646 ± 0,004 ^{ab}	0,509 ± 0,043 ^b

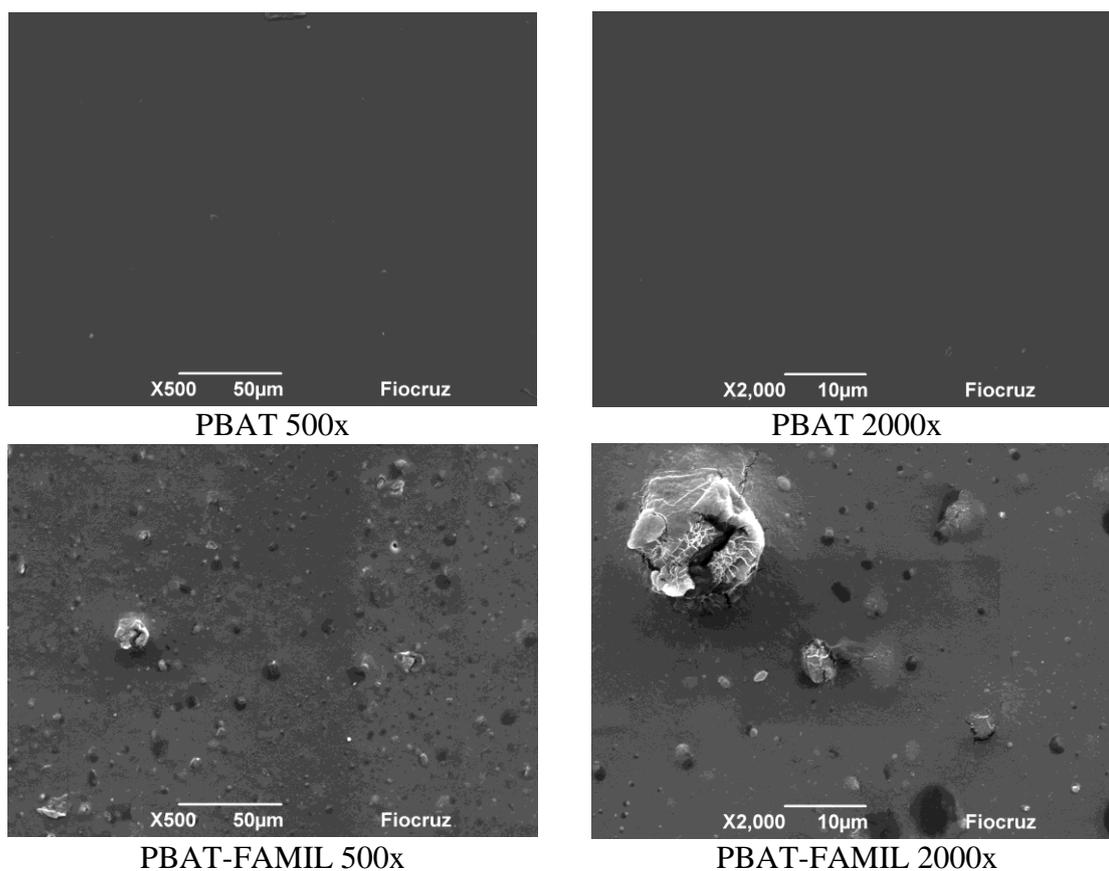
Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ($p > 0,05$) pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança.

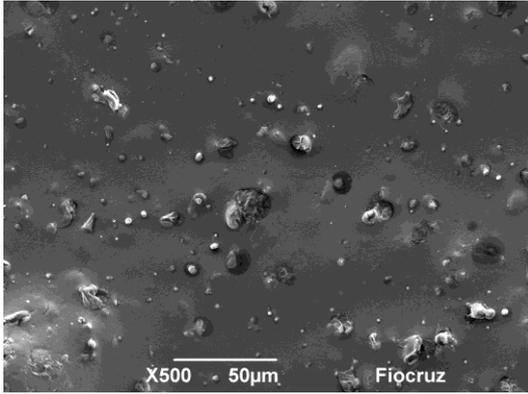
Ao analisar os resultados de permeabilidade ao vapor de água observou-se o menor valor para o filme de PBAT puro, comprovando sua característica hidrofóbica. A blenda mais homogênea (PBAT-FAMIL3) também apresentou o melhor resultado significativamente entre

as blendas. Portanto, a presença de componentes hidrofílicos nas blendas contribuiu para o aumento na permeabilidade ao vapor de água e atividade de água.

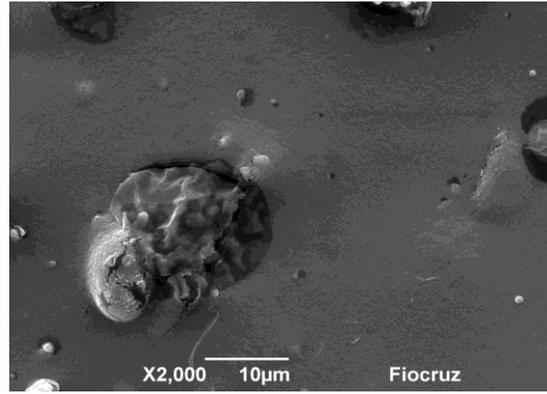
Segundo Brandelero et al. (2013) ao adicionar óleo de soja aos filmes de amido/PBAT produziu-se filmes menos hidrofílicos, reduzindo os coeficientes de solubilidade e difusão, ou seja, o óleo incorporado exerceu efeito de barreira aos vapores de água nos filmes elaborados. A adição de surfatante propiciou filmes mais hidrofílicos, o efeito se deve ao aumento da água de sorção devido às porções hidrofílicas do surfatante.

A Figura 72 ilustra as micrografias dos filmes extrudados em duas ampliações. A superfície do filme de PBAT puro apresentou-se totalmente homogênea. Enquanto, que as superfícies das blendas apresentaram regiões com tonalidades diferentes, conforme a literatura Chen et al. (2014) a região mais escura trata-se da lignina e a presença de aglomerados trata-se de TPS não compatibilizados visto também macroscopicamente. A presença destes aglomerados na blenda de formulação PBAT-FAMIL3 reduziu-se em relação ao tamanho e quantidade.

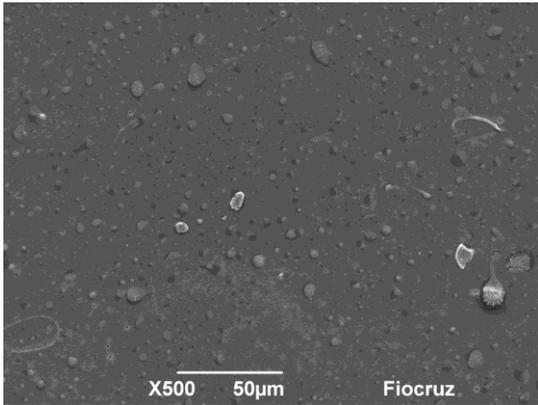




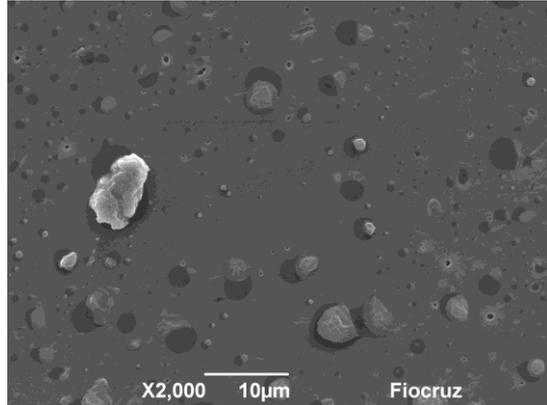
PBAT-FAMIL1 500x



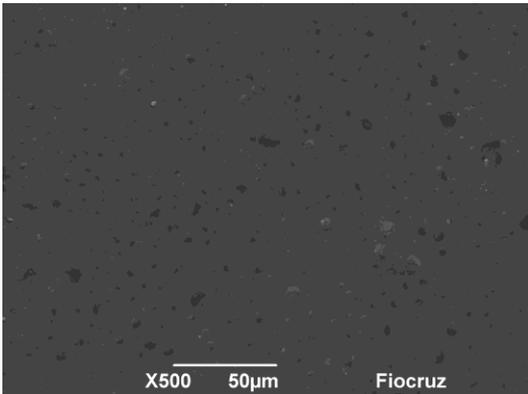
PBAT-FAMIL1 2000x



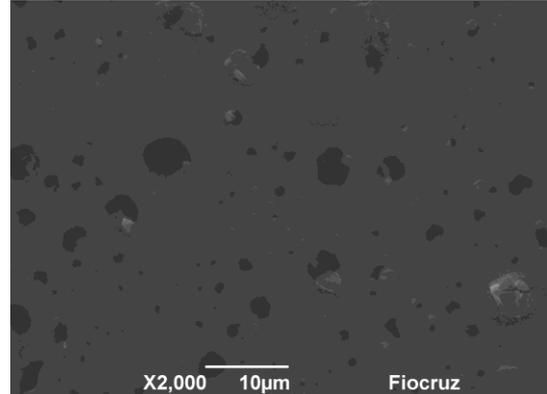
PBAT-FAMIL3 500x



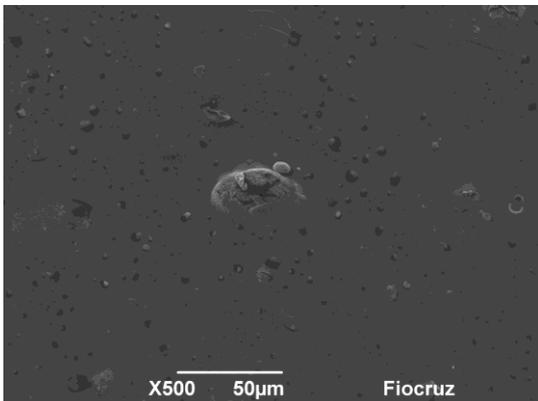
PBAT-FAMIL3 2000x



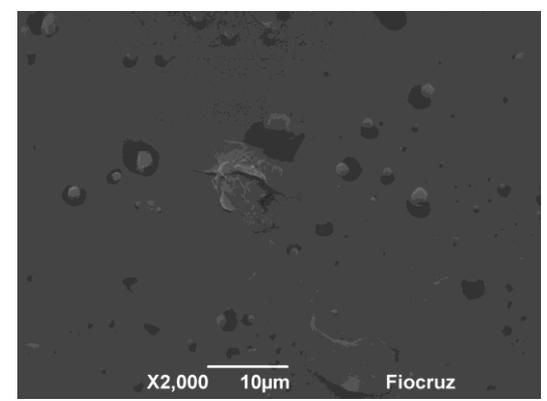
PBAT-FAMAL 500x



PBAT-FAMAL 2000x



PBAT-FAMAL1 500x



PBAT-FAMAL1 2000x

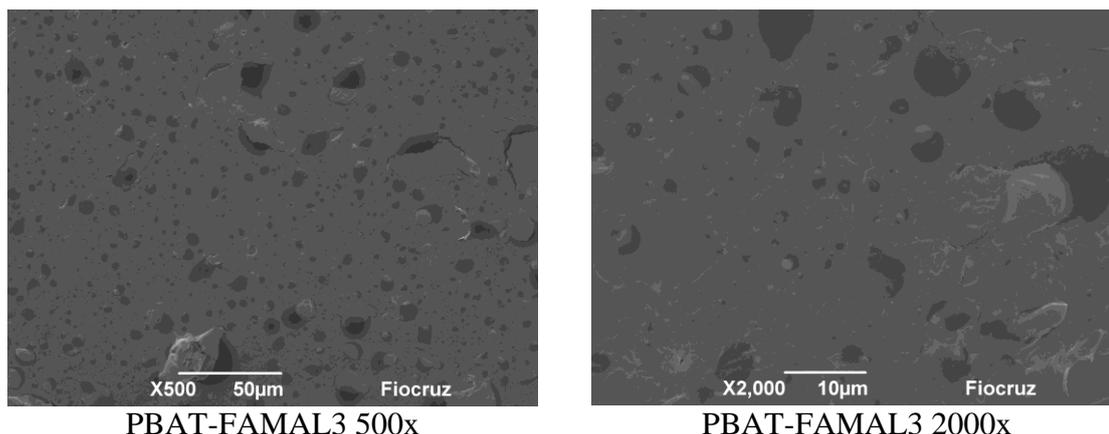


Figura 72. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície dos filmes extrudados.

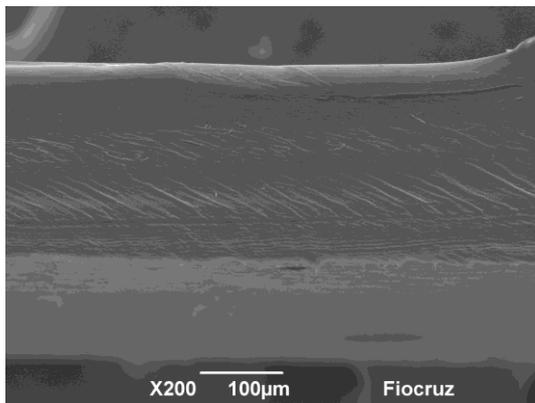
A Figura 73 ilustra as micrografias da fratura dos filmes extrudados em duas ampliações. A fratura do PBAT apresentou-se totalmente homogênea. A blenda PBAT-FAMIL3 mostrou-se também homogênea, mas com rugosidade superficial, as blendas PBAT-FAMIL e PBAT-FAMAL também se mostraram homogêneas, mas com rugosidade e pequenos vazios. A blenda PBAT-FAMIL1 apresentou uma maior rugosidade associado ao TPS não compatibilizado. Esta não compatibilização foi mais acentuada para as blendas PBAT-FAMAL1 e PBAT-FAMAL3, sendo mais nítido para a blenda PBAT-FAMAL1. Estes resultados sugerem que os *nanowhiskers* juntamente com a lignina atuam na melhora da adesão interfacial entre as matrizes em quantidades adequadas, ou seja, acima de 3% de *nanowhiskers* de celulose seriam uma quantidade adequada para os dois sistemas de amido.

Silva (2013) através das microscopias da superfície dos filmes observou que a presença dos *nanowhiskers* entre 4-6% diminuiu o tamanho dos domínios de TPS na matriz de PBAT, devido o aumento da adesão interfacial entre os componentes da blenda. Provavelmente, também promoveu a migração dos mesmos para a interface, melhorando as interações entre o PBAT e TPS, favorecendo uma morfologia mais uniforme, com melhor distribuição do tamanho de partículas de TPS na matriz de PBAT, contribuindo, portanto para melhores propriedades mecânicas. A mesma atribuiu esta melhoria devido à formação da rede de percolação entre os *nanowhiskers* (SILVA, 2013).

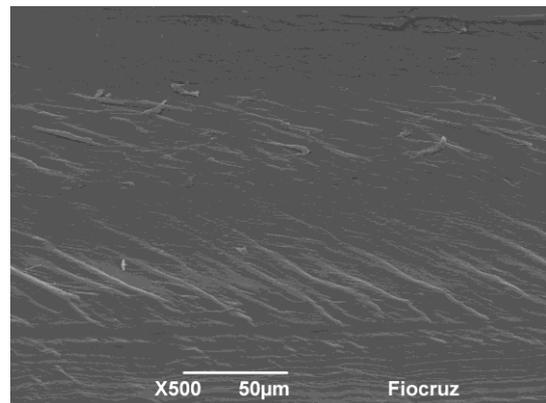
Esses resultados também comprovam a boa interação entre a lignina e a matriz de PBAT, a mesma atuou como o bom compatilzante, a presença de grupos aromáticos nas duas estruturas ajudou na boa interação. Também comprovados na literatura Nitz et al. (2001) e Chen et al. (2014). Comparando os resultados morfológicos com os outros resultados

abordados observou-se que as blendas PBAT-FAMAL1, PBAT-FAMAL3 e PBAT-FAMIL1, de menor compatibilidade entre as matrizes, apresentaram os menores valores mecânicos, de barreiras e térmicos.

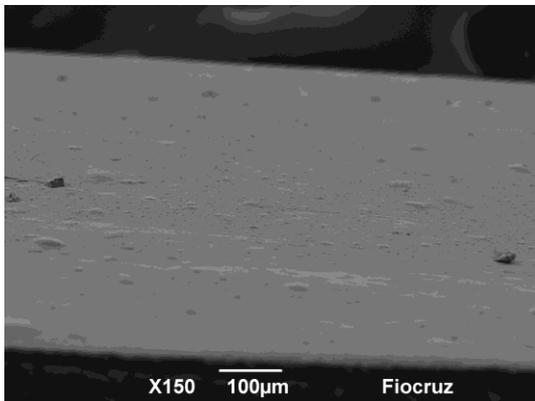
Vale ressaltar a facilidade do processamento das blendas em comparação ao PBAT puro. Ao longo da extrusão das blendas um fluido (provavelmente a lignina) foi liberado facilitando o processamento das blendas. Logo, pode-se inferir que no processamento das blendas a lignina atuou como lubrificante característica esta que pode ser relevante devido a sua estrutura altamente ramificada.



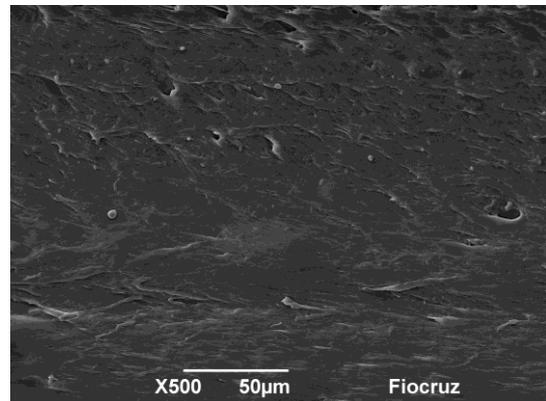
PBAT 200x



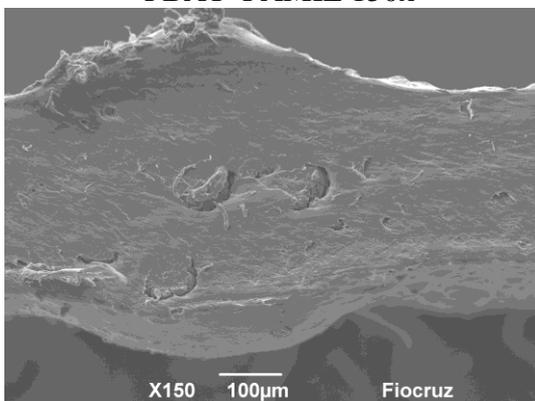
PBAT 500x



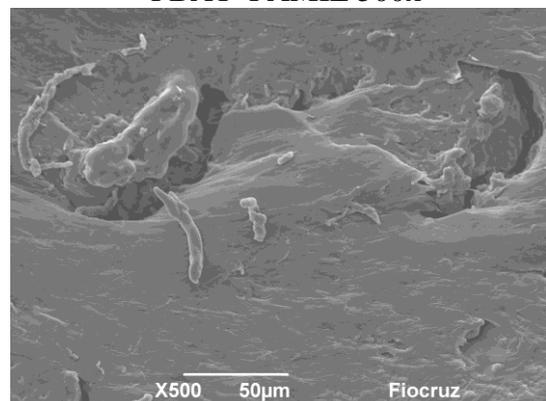
PBAT-FAMIL 150x



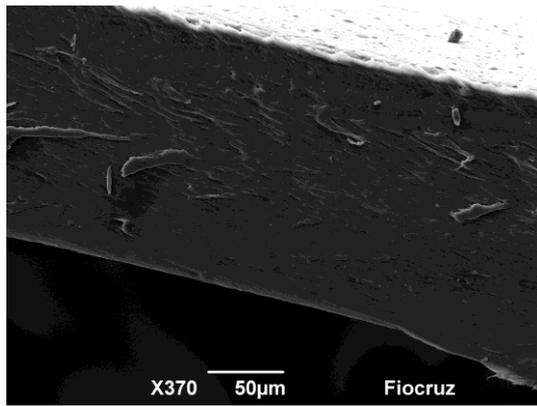
PBAT-FAMIL 500x



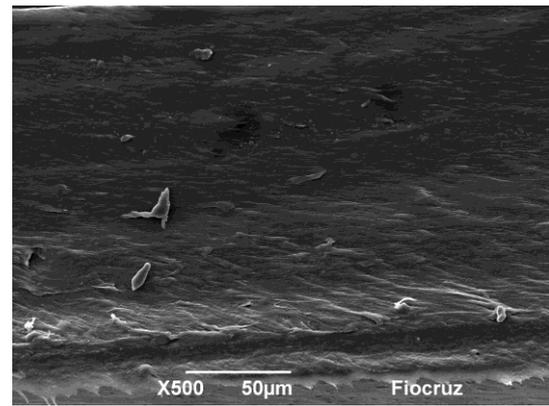
PBAT-FAMIL1 150x



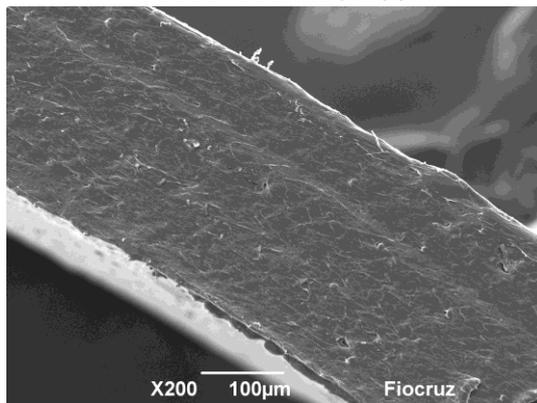
PBAT-FAMIL1 500x



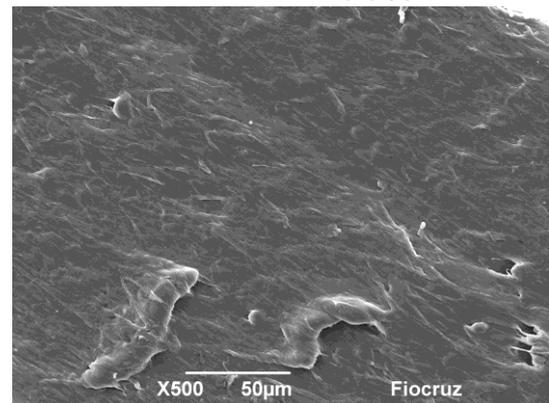
PBAT-FAMIL3 200x



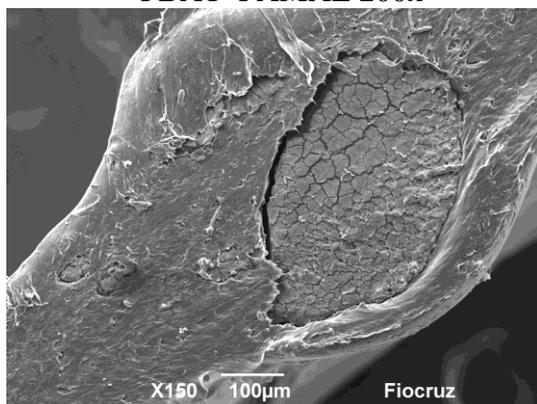
PBAT-FAMIL3 500x



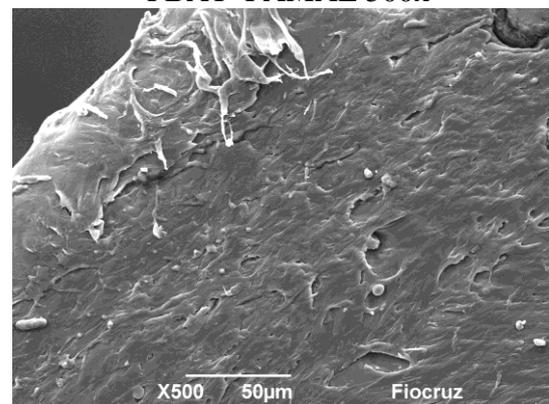
PBAT-FAMAL 200x



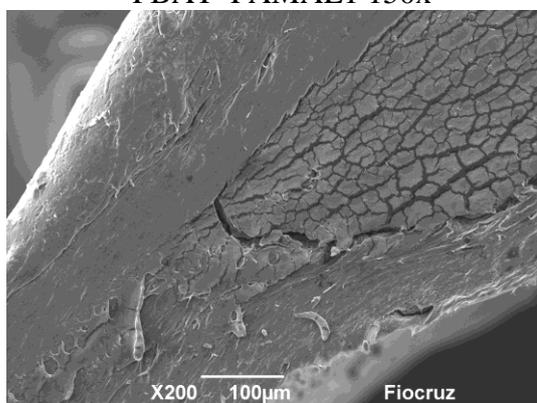
PBAT-FAMAL 500x



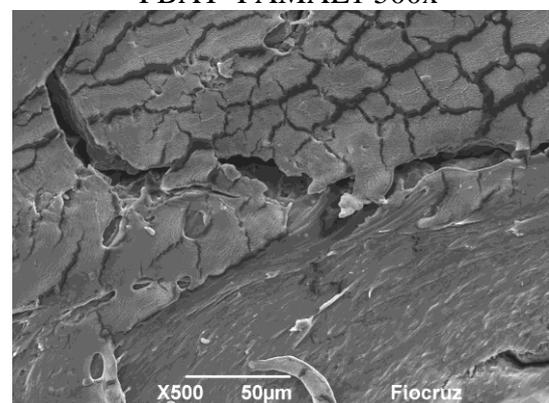
PBAT-FAMAL1 150x



PBAT-FAMAL1 500x



PBAT-FAMAL3 150x



PBAT-FAMAL3 500x

Figura 73. Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas dos filmes extrudados.

6.6 Teste de biodegradabilidade

A Figura 74 ilustra os corpos de prova antes e após serem desenterrados, limpos e secos a fim de avaliar a visualização da evolução do teste de biodegradabilidade. Para cada amostra foi realizada triplicatas.

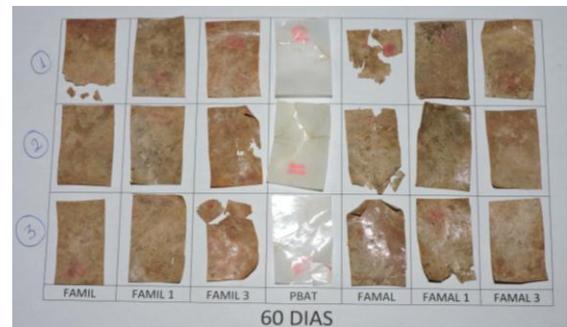
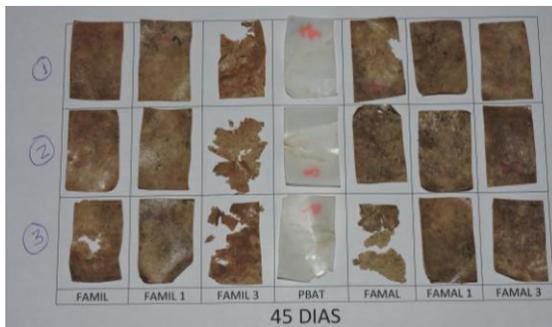
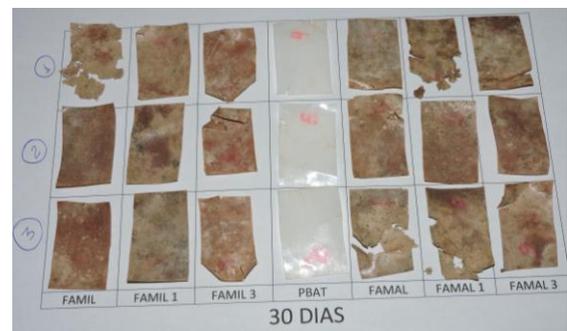
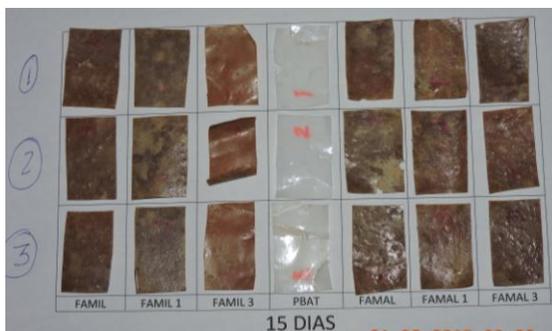




Figura 74. Ilustração dos filmes após a compostagem.

Conforme as fotografias dos filmes a cada intervalo de medição da compostagem observou-se uma variação entre as triplicatas das amostras. Na mesma amostra observou-se maior propensão à biodegradabilidade e outro mais resistente, logo pode-se inferir a não homogeneidade das amostras. Estes resultados corroboram com as micrografias avaliadas em que se observou a má dispersão e distribuição do TPS no PBAT. O filme de PBAT puro também apresentou pequenas variações entre suas amostras, isto sugere também a não homogeneidade efetiva do solo adubado.

Ao visualizar os filmes de PBAT puro observaram-se manchas marrons provenientes da ação de microorganismo em sua superfície. Nas blendas observaram-se manchas vermelhas e marrons nas suas superfícies, evidenciando a ação dos microorganismos. A evolução da biodegradação fica evidente quando se observou a alteração dimensional dos corpos de prova, além da modificação da textura devido à erosão.

A avaliação da biodegradação através da perda de massa é apresentada nas Figuras 75, 76 e na Tabela 30. O PBAT manteve a sua massa quase inalterada ao longo de todo o ensaio. Conforme Vieira (2010) (apud Witt et al., 2001) para a obtenção de 99,9% de despolimerização em 22 dias do PBAT foi necessário realizar o ensaio em condições controladas de temperatura (55°C) em um meio isolado de microorganismos específicos (VIEIRA, 2010).

Todas as blendas apresentaram uma taxa de biodegradação mais rápida do que o filme de PBAT puro, devido à alta afinidade dos microorganismos degradarem os polímeros de origem natural, como: o amido, celulose e lignina. A blenda que apresentou o menor desvio ao longo de todo o teste foi a PBAT-FAMAL3, com valores das médias praticamente contantes em todo o ensaio, Tabela 30. A blenda de melhor desempenho de acordo com as análises, PBAT-FAMIL3, durante o teste de biodegradabilidade apresentou um desvio médio

entre suas triplicatas, durante o período de 45 a 90 dias, permaneceu quase constante o ganho de massa em torno de 30%, apresentando a sua maior perda de massa de 60% em 110 dias. A blenda PBAT-FAMAL no período de 45 a 110 dias apresentou sempre amostras com altos valores de perdas de massa entre 60-90%. Portanto, a blenda PBAT-FAMAL foi à amostra de melhor desempenho no teste de biodegradabilidade em solo simulado. Provavelmente, este desempenho pode está associado à presença das regiões amorfas que se degradam mais rapidamente em relação às regiões cristalinas, ou seja, os microorganismos degradam de maneira seletiva. Sendo a região amorfa menos ordenada e com menor empacotamento das cadeias, ela está suscetível ao ataque de microorganismos. De uma maneira geral, quanto mais cristalino for um polímero, menor será a sua taxa de degradação (VIEIRA, 2010).

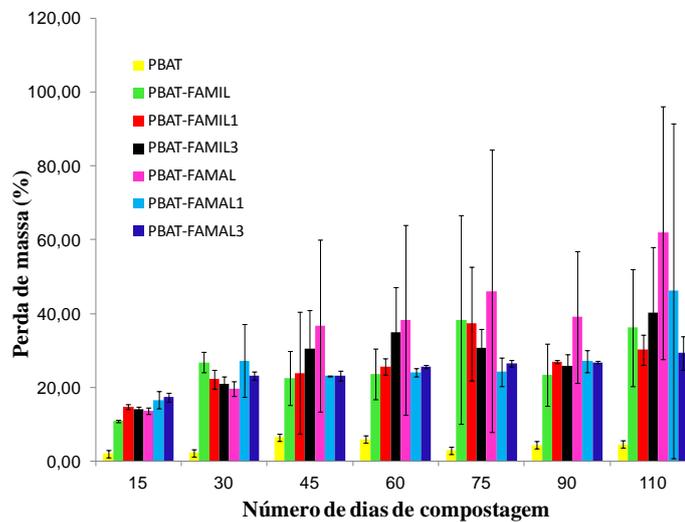


Figura 75. Valores de perda de massa dos filmes após compostagem.

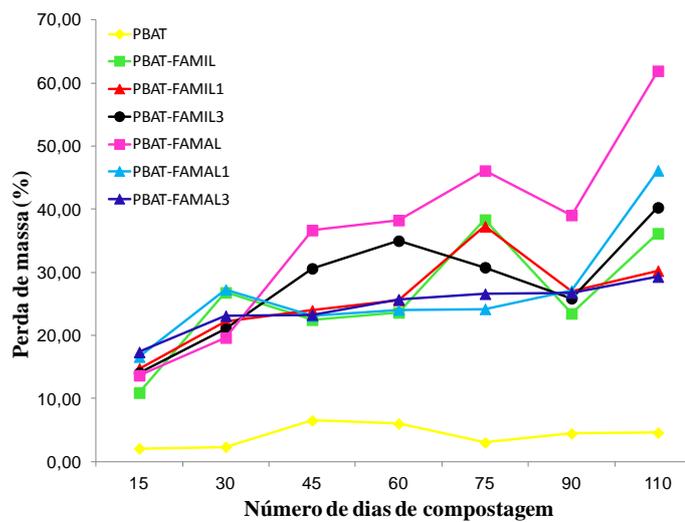


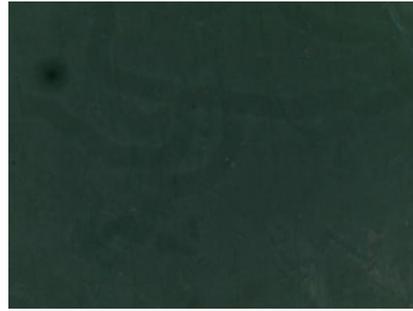
Figura 76. Valores de perda de massa dos filmes após compostagem.

Tabela 30. Valores da perda de massa dos filmes na compostagem.

Amostra	Número de dias/Perda de massa (%)													
	15		30		45		60		75		90		110	
PBAT	2,47	2,06 ± 0,43	2,18	2,3 ± 0,22	2,44	6,48 ± 3,49	2,83	5,98 ± 3,11	2,66	2,98 ± 0,34	2,88	4,42 ± 2,17	6,07	4,55 ± 2,15
	2,11		2,56		8,65		9,05		2,95		5,96		3,03	
	1,60		2,16		8,35		6,06		3,34		8,96		2,11	
PBAT-FAMIL	11,28	10,88 ± 0,34	29,68	26,78 ± 2,81	16,52	22,44 ± 7,34	31,46	23,6 ± 6,86	24,48	38,32 ± 28,2	33,2	23,45 ± 8,46	24,95	36,15 ± 15,83
	10,75		24,06		20,13		18,79		19,71		17,97		47,34	
	10,62		26,60		30,66		20,55		70,76		19,18			
PBAT-FAMIL1	14,72	14,74 ± 0,70	25,14	22,22 ± 2,60	25,24	23,94 ± 16,46	23,4	25,58 ± 2,25	28,03	37,26 ± 15,5	27,16	26,92 ± 0,4	34,93	30,22 ± 4,11
	15,45		21,35		6,87		24,89		28,55		27,22		27,32	
	14,05		20,16		39,72		27,83		55,20		26,39		28,41	
PBAT-FAMIL3	14,53	14,07 ± 0,69	21,81	20,99 ± 1,96	33,45	30,59 ± 10,41	23,92	34,97 ± 12,12	27,23	30,76 ± 5,12	28,76	25,84 ± 3,05	24,35	40,26 ± 17,72
	13,27		18,74		19,05		33,05		36,63		22,67		37,09	
	14,41		22,41		39,29		47,95		28,41		26,09		59,36	
PBAT-FAMAL	12,95	13,64 ± 0,98	19,46	19,61 ± 2,05	25,68	36,65 ± 23,25	67,11	38,24 ± 25,69	27,88	46,09 ± 38,3	56,54	39,05 ± 17,8	73,35	61,91 ± 34,31
	14,77		17,63		20,92		29,75		90,13		20,99		23,33	
	13,20		21,73		63,35		17,87		20,27		39,62		89,03	
PBAT-FAMAL1	19,43	16,59 ± 2,40	38,33	27,24 ± 9,87	21,84	23,09 ± 0,15	22,56	24,05 ± 1,09	23,74	24,17 ± 3,92	27,31	27,07 ± 3,08	26,07	46,13 ± 45,26
	14,96		19,42		23,81		24,02		27,17		29,13		88,16	
	15,38		23,96		23,60		25,57		21,60		24,77		24,15	
PBAT-FAMAL3	15,89	17,34 ± 1,26	23,59	23,08 ± 1,11	22,71	23,25 ± 1,32	25,26	25,70 ± 0,46	26,29	26,57 ± 0,87	26,43	26,74 ± 0,31	24,76	29,28 ± 4,60
	18,24		21,80		22,28		25,65		25,88		27,05		29,13	
	17,89		23,85		24,76		26,16		27,55		26,75		33,95	



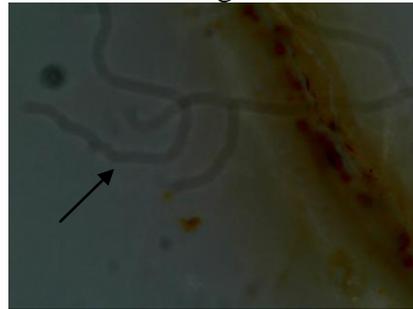
PBAT – Virgem – 20x



PBAT – Virgem – 800x



PBAT – 15 dias – 20x



PBAT – 15 dias – 800x



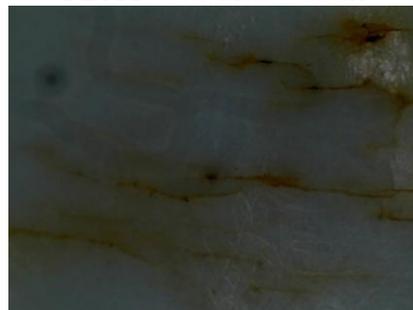
PBAT – 30 dias – 800x



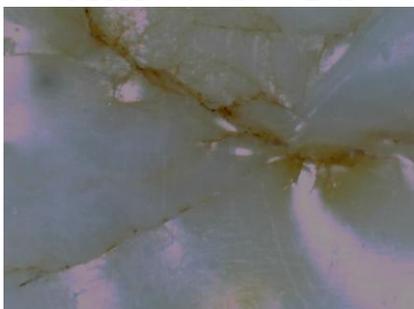
PBAT – 30 dias – 800x



PBAT – 45 dias – 20x



PBAT – 45 dias – 800x



PBAT – 60 dias – 20x



PBAT – 60 dias – 800x

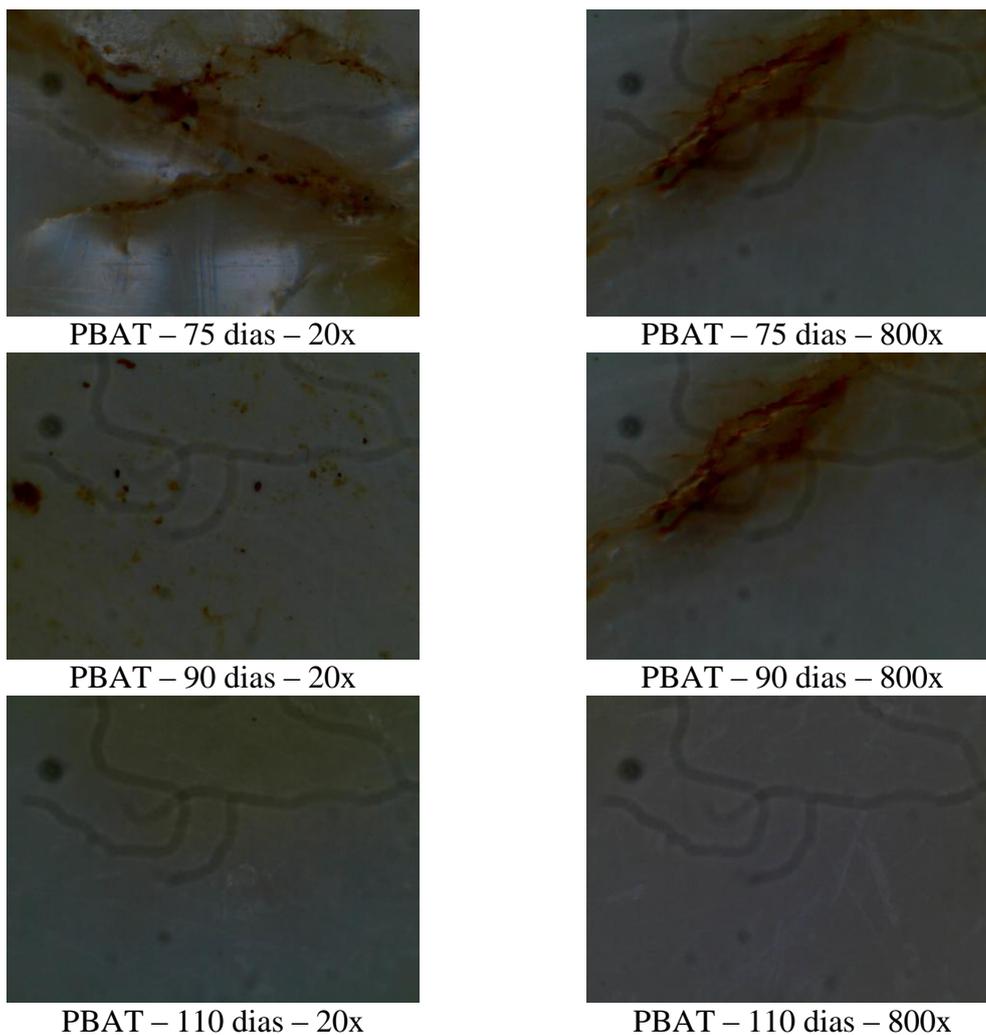
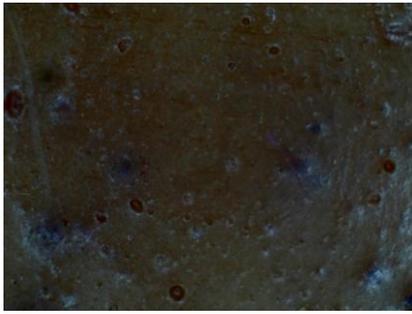


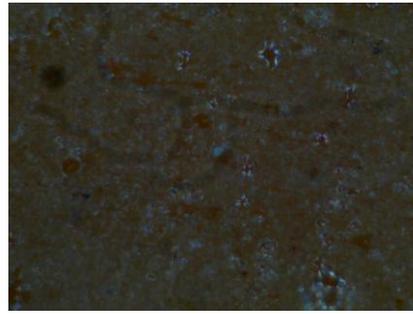
Figura 77. Micrografias ópticas da superfície do filme de PBAT antes e após os períodos de compostagem.

As Figuras 77, 78 e 79 apresentam as micrografias ópticas em duas ampliações em todos os intervalos estudados do filme de PBAT puro, do filme de melhor desempenho nas outras análises (PBAT-FAMIL3) e o filme de melhor desempenho durante o teste de biodegradabilidade (PBAT-FAMAL). O PBAT apresentou certa resistência à biodegradação em todo o período do ensaio, tendo sido o que menos perdeu massa. Na Figura 77 fica clara a biodegradação lenta por parte dos microorganismo no PBAT.

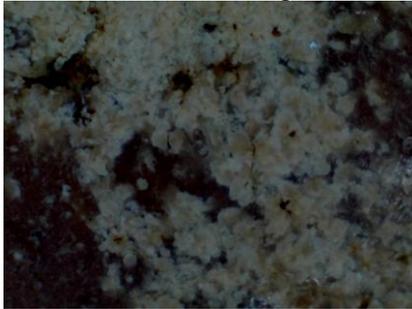
Os sinais repetidos em algumas imagens da Figura 77 são referentes às manchas presentes na lente do microscópio. A título de ilustração e identificação dos referidos sinais, marcou-se com uma seta na imagem do PBAT-15dias-800x.



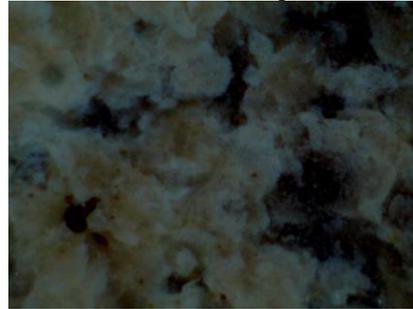
PBAT-FAMAL virgem 20x



PBAT-FAMAL virgem 800x



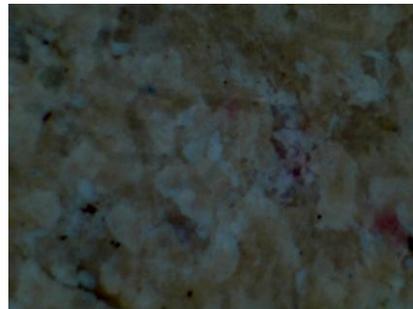
PBAT-FAMAL 15 dias 20x



PBAT-FAMAL 15 dias 800x



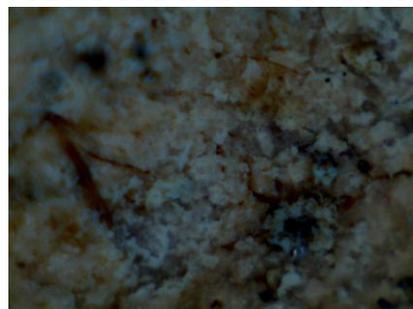
PBAT-FAMAL 30 dias 20x



PBAT-FAMAL 30 dias 800x



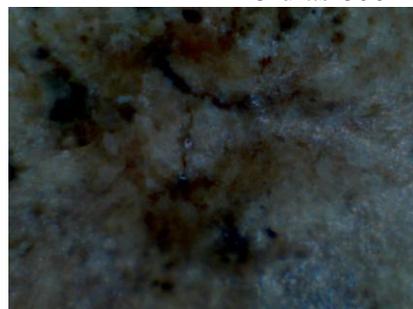
PBAT-FAMAL 45 dias 20x



PBAT-FAMAL 45 dias 800x



PBAT-FAMAL 60 dias 20x



PBAT-FAMAL 60 dias 800x



PBAT-FAMAL 75 dias 20x



PBAT-FAMAL 75 dias 800x



PBAT-FAMAL 90 dias 20x



PBAT-FAMAL 90 dias 800x



PBAT-FAMAL 110 dias 20x



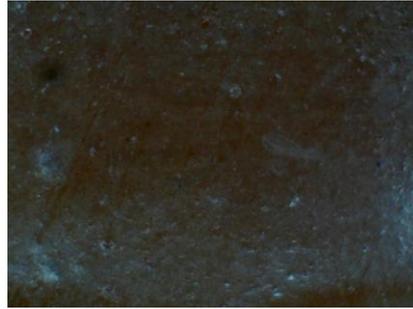
PBAT-FAMAL 110 dias 800x

Figura 78. Micrografias ópticas da superfície da blenda PBAT-FAMAL antes e após os períodos de compostagem.

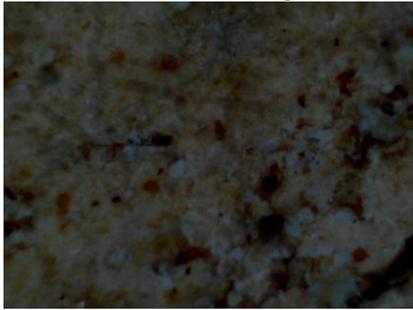
Nas micrografias ópticas das blendas, Figura 78 e 79, ficaram nítidas as presenças das colônias dos microrganismos na superfície das blendas, comprovando a maior susceptibilidade dos microrganismos de biodegradar matéria-prima de fonte natural (SCAPIM, 2009).



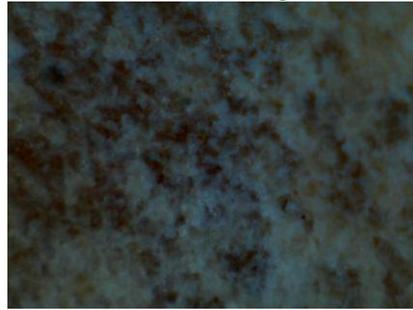
PBAT-FAMIL3 virgem 20x



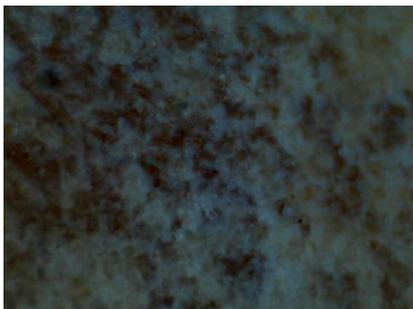
PBAT-FAMIL3 virgem 800x



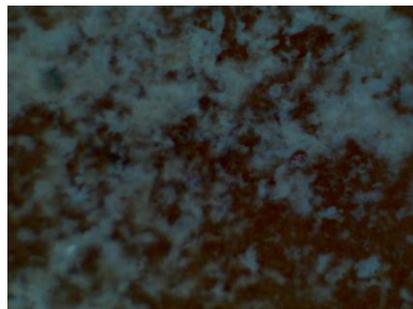
PBAT-FAMIL3 15 dias 20x



PBAT-FAMIL3 15 dias 800x



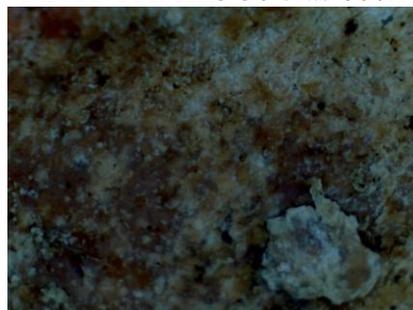
PBAT-FAMIL3 30 dias 20x



PBAT-FAMIL3 30 dias 800x



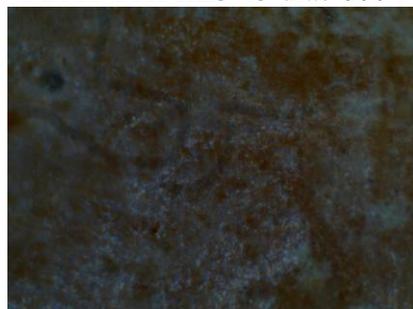
PBAT-FAMIL3 45 dias 20x



PBAT-FAMIL3 45 dias 800x



PBAT-FAMIL3 60 dias 20x



PBAT-FAMIL3 60 dias 800x

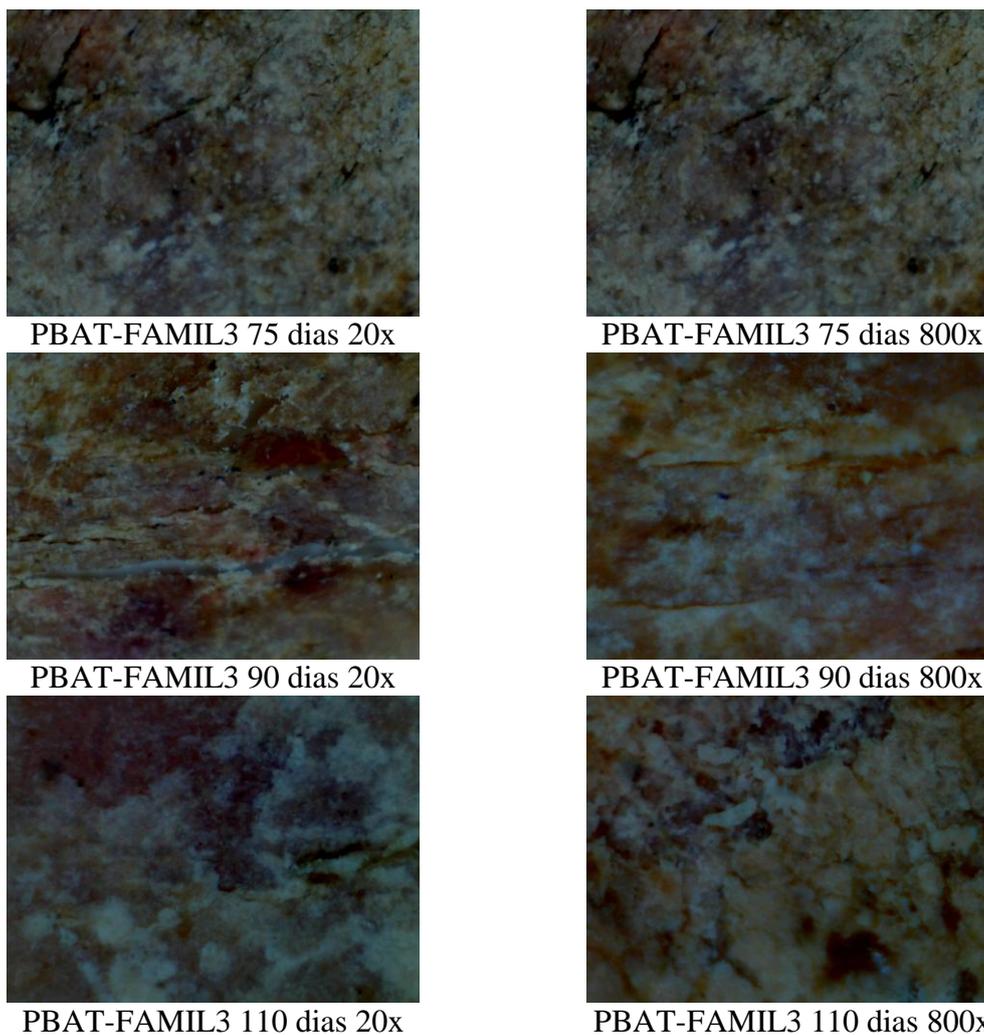


Figura 79. Micrografias ópticas da superfície da blenda PBAT-FAMIL3 antes e após os períodos de compostagem.

7. CONCLUSÃO

Foi possível obter fibras branqueadas com alto teor de celulose, boa resistência térmica e cristalinidade a partir de fibras de gravatá. A similaridade entre os difratogramas evidenciaram que a estrutura cristalina tipo I da celulose das fibras foi preservada mesmo após o tratamento químico, o que foi uma característica positiva para as propriedades das fibras branqueadas e posteriormente para os *nanowhiskers* de celulose.

O método de extração da celulose influenciou nas propriedades térmica, estrutural e morfológica dos *nanowhiskers* de celulose. Tempo mais longos, concentrações de ácidos menos severas e fibras branqueadas a partir de solução de hipoclorito de sódio foram propícios para produção de *nanowhiskers* de celulose com altos valores de rendimentos (60-80%), razão de aspecto (78) e índice de cristalinidade (99%).

Os filmes contendo 8% de glicerol e 24% de lignina (FAMA4L/FAMI4L) apresentaram respectivamente, um aumento de 840 e 730% na resistência do material, 4200 e 5400% no módulo de elasticidade e uma diminuição do alongamento na força máxima de 80 e 90%, com o incremento da lignina devido à compatibilidade parcial entre o amido, lignina e glicerol. Para as amostras FAMI3L e FAMI4L estes resultados podem está também relacionados ao acréscimo da cristalinidade do padrão do Tipo-B (cristalização da amilopectina) que corrobora para um aumento na tensão na ruptura e diminuição do alongamento do TPS.

A razão de aspecto e a dispersão dos *nanowhiskers* são pontos fundamentais na produção de filmes, a maior área de contato favorece para uma melhor interação entre os componentes, gerando o mínimo de substratos residuais desfavorecendo a recristalização da amilopectina e amilose. Na presença dos *nanowhiskers* de celulose, a lignina atuou com maior caráter de plastificante ou lubrificante na matriz de amido, enquanto na ausência dos *nanowhiskers* a lignina atuou como reforço e o glicerol como plastificante. A presença de constituintes de baixa massa molar e grupos sulfatos na lignina são os principais responsáveis pela atuação como plastificante em matrizes poliméricas. Logo, pode-se inferir que as propriedades dos filmes ficaram diretamente correlacionadas com o grau de associação intrínseco da lignina com os *nanowhiskers* de celulose, glicerol e amido.

Ao avaliar as propriedades das blendas sugere-se que os *nanowhiskers* de celulose juntamente com a lignina atuam na melhora da adesão interfacial entre as matrizes PBAT/TPS, sendo a formulação com 3% de *nanowhiskers* de celulose a que apresentou melhores desempenhos térmicos, mecânico e de barreira. Pode-se inferir que no processamento das blendas a lignina atuou como lubrificante característica esta que pode ser relevante devido a sua estrutura altamente ramificada.

Todas as blendas apresentaram maior perda de massa do que o PBAT puro no teste de biodegradação por conter maior quantidade de matéria-prima de fonte natural, gerando maior susceptibilidade à biodegradação. No intervalo de 15 a 110 dias de avaliação de biodegradação, observou-se que algumas das amostras atingiram até 90% de perda de massa, a exemplo da amostra PBAT-FAMAL.

Portanto, o objetivo do trabalho foi alcançado produzindo materiais com alto desempenho provenientes de fontes renováveis produzindo blendas poliméricas com grande apelo sustentável e com potencialidade para aplicação no setor de embalagens de alimentos.

8. PERSPECTIVAS

- ✓ A partir da fibra *in natura* produzir a blenda L-NWC (lignina e *nanowhiskers* de celulose);
- ✓ Incorporar a L-NWC na matriz de amido em concentrações a partir de 3%.
- ✓ Produzir filmes extrudados a partir do amido plastificado com glicerol e reforçado com L-NWC.
- ✓ Produzir blendas do TPS/PBAT utilizando acima de 30% de TPS modificado.
- ✓ Identificar os microorganismos presentes na superfície dos materiais;
- ✓ Simular um ambiente mais propício para degradação do PBAT, com temperaturas em 55 °C e microorganismos restritos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

American Society for Testing and Materials. 2005. Annual book of ASTM Standards. Method E96/E96M-05. Philadelphia.

ANADÃO, P. **Tecnologia de Nanocompósitos polímero/argila**, Artliber Ed.; São Paulo, 2012, 21.

ANDRADE, C. T. et al., *Dicionário de polímeros*, Interciência Ed.; Rio de Janeiro, 2001, p 29.

ANGLÉS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis. **Macromolecules**, 33, 8344-8353, 2000.

ANGLÉS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposite Materials. 2. Mechanical Behavior. **Macromolecules**, 34, 2921-2931, 2001.

ASTM D882-00: Standard Test Method for tensile properties of thin plastic sheeting.1, 2001.

ASTM D883: Standard Terminology Relating to Plastics, 1999.

ASTM G160: Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial, 2003.

AVEROUSA, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, 56, 111–122, 2004.

BARDI, M. A. G. et al. Assessment of UV exposure and aerobic biodegradation of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/starch blend films coated with radiation-curable print inks containing degradation-promoting additives. **Industrial Crops and Products**, 60, 326–334, 2014.

BAUMBERGER, S. et al. Use of kraft lignin as filler for starch films. **Polymer Degradation and Stability**, 59, 213-211, 1998-a.

BAUMBERGER, S. et al. Utilization of Pine Kraft Lignin in Starch Composites: Impact of Structural Heterogeneity. **J. Agric. Food Chem**, 46, 2234-2240, 1998-b.

BHAT R. et al. Exploring the antioxidant potential of lignin isolated from black liquor of oil palm waste. **C. R. Biologies**. 332, 827–831, 2009.

BHAT R. et al. Producing novel sago starch based food packaging films by incorporating lignin isolated from oil palm black liquor waste. **Journal of Food Engineering**, 119, 707–713, 2013.

BHATTACHARYA, D. et al. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. **Carbohydrate Polymers**, 73, 371–377, 2008.

BILCK, A. P. et al. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**. 29, 471–476, 2010.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, 24, 2, 221-274, 1999.

BODIRLAU, R. et al. Influence of natural fillers on the properties of starch-based biocomposite films. **Composites: Part B**, 44, 575–583, 2013.

BRAMBILLA, V. C. **Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e degradação de compósitos de poli(ácido láctico)/buriti**. 2013. Dissertação, Programa de Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.

BRANDELERO, R. P. H. et al. Hidrofilicidade de filmes de amido/poli(butileno adipato Co-tereftalato) (Pbat) adicionados de tween 80 e óleo de soja. **Polímeros**, 23, 2, 270-275, 2013.

BRANDELERO, R. P. H. et al. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown extrusion. **Carbohydrate Polymers**, 86, 1344–1350, 2011.

BRANDELERO, R. P. H. et al. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, 82, 1102–1109, 2010.

BRAS, J. et al. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, 32, 627–633, 2010.

BRASILEIRO, L. B. et al. Utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, Vol. 24, n. 6, p. 819-829, 2001.

CAO, X. et al. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. **Express Polymer Letters**, 2, 7, 502–510, 2008.

CARMONA, V. B. **Desenvolvimento de compósitos biodegradáveis a partir de amido termoplástico e fibras vegetais**. 2011, 103p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos.

CEREDA, M. P. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas- Propriedades gerais do amido. Fundação Cargill, São Paulo, 2001.

CHANG, F. et al. Bamboo nanofiber preparation by HCW and grinding treatment and its application for nanocomposite. **Wood Science Technol**, 46, 393–403, 2012.

CHEN, R. et al. Biobased Ternary Blends of Lignin, Poly(Lactic Acid), and Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate): The Effect of Lignin Heterogeneity on Blend Morphology and Compatibility. **J Polym Environ**, 22, 439–448, 2014.

CHEN, Y. et al. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**, 76, 607–615, 2009.

CHERIAN, B. M. et al. A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization. **Journal Agric. Food Chem**, 56, 5617–5627, 2008.

CORREA, A. C. et al. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, 17, 1183–1192, 2010.

CORREA, A. C. **Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA**. 2010, 153p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos.

DANIAL, W. H. et al. The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**. 118, 165–169, 2015.

DOHERTY, W. O. S. et al. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, 33, 259–276, 2011.

DUVAL, A. et al. Comparison of Kraft lignin and lignosulfonates addition to wheat gluten-based materials: Mechanical and thermal properties. **Industrial Crops and Products**, 49, 66– 74, 2013.

FAHMA, F. et al. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. **Cellulose**, 18, 443–450, 2011.

FAN, J.; LI, Y. Maximizing the yield of nanocrystalline cellulose from cotton pulp fiber. **Carbohydrate Polymers**, 88, 1184– 1188, 2012.

FLAUZINO NETO, W. P. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products** 42, 480– 488, 2013.

FOLLAIN, N. et al. Mechanical Properties of Starch-Based Materials. I. Short Review and Complementary Experimental Analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, 97, 1783–1794, 2005.

FORSSEL, P.M. et al. Ayling of rubbeng thermoplastic barley and oat starches. **Carbohydrate Polymer**, 39, 43-51, 1999.

GARCIA, et al. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, 34, 9, 1507-1510, 2011.

GARCÍA, N. L. et al. Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, 84, 203–210, 2011.

GARCIA, P. S. et al. Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. **Industrial Crops and Products**. 52, 305– 312, 2014.

GELDERS, G.G. et al. Amyloses-lipid complexation: a new fractional method. *Carbohydrate Polymer*, 56, 447-458, 2004.

GUIMARÃES, D. H. **Efeito da adição de lignina nas propriedades físico-químicas e mecânicas de poliésteres a base de glicerol e ácidos ftálico e adípico**. 2014. Dissertação, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

HAAFIZ, K. M. et al. Physico chemical characterization of cellulose nanowhiskers extracted from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Materials Letters**. 113, 8788 –89, 2013.

HAAFIZ, M.K.M et al. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**. 103, 119– 125, 2014.

HABIBI, Y. et al. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, 110, 6, 2010.

HULLEMAN S. H. D. et al., Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**. 39, 351– 360, 1999.

JESUS, F. M. **Avaliação da biodegradabilidade de misturas poliméricas de policarbonato/poli(e-caprolactona) em solo simulado**. 2007. Dissertação de Mestrado Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

JOHAR, N. et al. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, 37, 93– 99, 2012.

KAEWATIP, K.; THONGMEE, J. Effect of kraft lignin and esterified lignin on the properties of thermoplastic starch. **Materials and Design**, 49, 701–704, 2013.

KARGARZADEH, H. et al. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. **Cellulose**, 19, 855–866, 2012.

KASYAPI, N. et al. Bionanowhiskers from jute: Preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, 92, 1116– 1123, 2013.

KAUSHIK, A. et al., Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, 82, 337–345, 2010.

LEITE, M. et al. Avaliação da biodegradação de compósitos de poli(ϵ caprolactona)/fibra de coco verde. **Polímeros**. 20, 339-344, 2010.

LEPIFRE, S. et al. Reactivity of sulphur-free alkali lignins within starch films. **Industrial Crops and Products**, 20, 219–230, 2004.

LI Y. et al. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from partly mercerized cotton by mixed acid hydrolysis. **Cellulose**. 21, 301–309, 2014.

LI, Y. **Application of cellulose nanowhisker and lignin in preparation of rigid polyurethane nanocomposite foams**. August, 2012, 247 f. Doctor of Philosophy in the School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology.

LIU, D. et al. Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals. **Bioresource Technology**, 101, 2529–2536, 2010.

LU, H. et al. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. **Food Research International**, 50, 121–128, 2013.

LU, Y. et al. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 63, 198–204, 2006.

LUZ, S. M. et al. **Biocompósitos de poliuretano reforçados com celulose e lignina de bagaço de cana**. Trabalho completo apresentado no 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil, 3413-3420.

MACHADO, B. A. S. et al. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, 42, 11, 2012.

MALI, S. et al. REVIEWS - Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias, Londrina**, 31, 1,137-156, 2010.

MARTINS, M. A. et al. Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. **Journal Material Science**, 46,7858–7864, 2011.

MATHLOUTHI, M. et al. Water content, water activity, water structure and stability of foods tufts. **Food Control**, 12, 409-417, 2001.

MENDES, F. M. **Produção e Caracterização de Bioplásticos a partir de Amido de Batata**. 2009. Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

MIRANDA C.S. et al. Starch-Based Films Plasticized with Glycerol and Lignin from Piassava Fiber Reinforced with Nanocrystals from Eucalyptus. **Materials Today: Proceedings**. 2, 134-140, 2015 -b.

MIRANDA, C. S. et al. Mechanical, Thermal and Barrier Properties of Starch-Based Films Plasticized with Glycerol and Lignin and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Materials Today: Proceedings**. 2, 63-69, 2015-a.

MIRANDA, C. S. et al. Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Composites Developed from Glycerol and Dicarboxylic Acids Reinforced with Piassava Fiber. **Macromol. Symp.** 319, 74–82, 2012.

MIRANDA, C. S. **Síntese e caracterização de poliésteres e compósitos reforçados com fibra de piaçava**. 2011. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia- Escola Politécnica.

MORÁN, J. I. et al. Bio-nanocomposites based on derivatized potato starch and cellulose, preparation and characterization. **J Mater Sci**, 48, 7196–7203, 2013.

MORÁN, J. I. et al. Extracion of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, 15, 149-159, 2008.

MOREIRA, F. K. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos.

MOREIRA, F. K. V. et al. Solid state ball milling as a green strategy to improve the dispersion of cellulose nanowhiskers in starch-based thermoplastic matrices. **Cellulose**, 19, 2049–2056, 2012.

MUKHERJEE, T. et al. Dispersion study of nanofibrillated cellulose based poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. **Carbohydrate Polymers**, 102, 537– 542, 2014.

NABAR, Y. U et al. Physicomechanical and Hydrophobic Properties of Starch Foams Extruded with Different Biodegradable Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 102, 58–68, 2006.

NABAR, Y. U et al. Production of Starch Foams by Twin-Screw Extrusion: Effect of Maleated Poly(butylene adipate-co-terephthalate) as a Compatibilizer. **Biomacromolecules**, 6, 807-817, 2005.

NITZ, H. et al. Influence of lignin type on the Mechanical Properties of lignin based compounds. **Macromol Mater Eng**, 286, 737-743, 2001.

OLIVATO, J. B. et al. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, 90, 159– 164, 2012.

OLIVATO, J. B. et al. Study of the compatibilizer effect in the properties of starch/polyester blends. **Polímeros**, 23, 3, 46-351, 2013.

OLIVEIRA, J. C. **Síntese e caracterização de nanocompósitos poliméricos reforçados com whiskers de celulose da fibra de licuri**. 2015. Dissertação, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

PASQUINI, D. et al. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. **Industrial Crops and Products**, 32, 486–490, 2010.

PELLISSARI et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose**, 21, 417–432, 2014.

PEREIRA, F. V. et al. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, 37, 7, 1209-1219, 2014.

PONTES, B. R. B. **Preparação e Caracterização de Termoplásticos a partir de Amido de Arroz**. 2012. Dissertação, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

RAMANEN, P. et al. The effect of drying method on the properties and nanoscale structure of cellulose whiskers. **Cellulose**, 19, 901–912, 2012.

RAQUEZ, J. M. et al. Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably-integrated approach. **Composites Science and Technology**, 72, 544–549, 2012.

REDDY, M. M., et al. Biodegradable Blends from Corn Gluten Meal and Poly(butylenes adipate-co-terephthalate) (PBAT): Studies on the Influence of Plasticization and Destructurization on Rheology, Tensile Properties and Interfacial Interactions. **J Polym Environ**, 22, 167–175, 2014.

REN, J. et al. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, 77, 576–582, 2009.

RODRIGUEZ, N. L. G. et al. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. **Cellulose**, 13, 261–270, 2006.

ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. **Biomacromolecules**, 5, 1671-1677, 2004.

ROOHANI, M. et al. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. **European Polymer Journal**, 44, 2489–2498, 2008.

ROSA, D. S.; PANTÂNO FILHO, R. Biodegradação – Um ensaio com polímeros. São Paulo, Ed. Universitária São Francisco e Ed. Moara, 2003.

ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, 81, 83–92, 2010.

ROSA, S. M. L. et al. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymers**, 87, 1131–1138, 2012.

SALIBA et al. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**. 31, 5, 917-928, 2001.

SAMIR, M. A. S. A. et al. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, 6, 612-626, 2005.

SAMIRA, M. A. S. A. et al. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). **Polymer**, 45, 7, 4149–415, 2004.

SANCHEZ-GARCIA, M. D.; LAGARON, J. M. On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. **Cellulose**, 17, 987–1004, 2010.

SANTOS, A. C. L. **Caracterização estrutural, térmica e morfológica de fibras de bananeira**. 2011. Monografia apresentada ao Colegiado do Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

SCAPIM, M. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli(butileno adipato co-tereftalato) produzidos por extrusão**. 2009. Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.

SCHORR, D. et al. Evaluation of industrial lignins for biocomposites production. **Industrial Crops and Products**. 52, 65– 73, 2014.

SHIMAZU, A. A. et al. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias, Londrina**, 28, 1, 79-88, 2007.

SHIRAI, M. A. et al. Thermoplastic starch/polyester films: Effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. **Materials Science and Engineering C**, 33, 4112–4117, 2013.

SILVA, D. J. ; D’ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de cellulose. **O PAPEL**, 70, 07, 34 – 52, 2009.

SILVA, D. J. ; QUEIROZ, A. C. **Análise de alimentos – Métodos químicos e biológicos**. Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 1981.

SILVA, J. B. A. et al. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science**, 77, 6, 2012.

SILVA, J. B. A. Preparação de Nanobiocompósitos Reforçados com Nanowhiskers de Celulose. 2013. Tese (Doutorado) – Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, Bahia, Brasil.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, Vol. 32, No. 3, p. 661-671, 2009.

SILVÉRIO, H. A. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products** xxx (2012) xxx– xxx.

SIQUEIRA, G. et al. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. **Cellulose**, 17, 1147–1158, 2010.

SPIRIDON, I. et al. Preparation and characterization of adipic acid-modified starch microparticles/plasticized starch composite films reinforced by lignin. **J Mater Sci**, 46, 3241–3251, 2011.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. **Industrial crops and products**. 27, 202–207, 2008.

SUN, H. et al. Preparation and Characterization of Poly(lactic acid) Nanocomposites Reinforced with Lignin-containing Cellulose Nanofibrils. **Polymer (Korea)**, 38, 4, 2014.

SYTURCOVA, A. et al. Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers. **Biomacromolecules**, 6, 1055-1061, 2005.

TAIPINA, M. O. et al. Morphological evolution of curaua fibers under acid hydrolysis. **Cellulose**, 19, 1199–1207, 2012.

TEIXEIRA, E. M. et al. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, 78, 422–431, 2009.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2009. Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

TEODORO, K. B. R et al. Whiskers de Fibra de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração. **Polímeros**, 21, 4, 280-285, 2011.

TIBOLLA, H. et al. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. **LWT - Food Science and Technology**, 59, 1311-1318, 2014.

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, 89, 80 – 88, 2012.

UTRACKI , L. A. *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, Boston, London, 2002, vol. 1, p 30.

VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), São Carlos.

VORONOVA, M. I. et al. The effect of drying technique of nanocellulose dispersions on properties of dried materials. **Materials Letters**, 68, 164–167, 2012.

WEI, D. et al. Morphology and mechanical properties of poly(butyleneadipate-co-terephthalate)/potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly(butyleneadipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, 123, 275–282, 2015.

WITT, U. et al. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**. 4, 289-299, 2001.

www.agendasustentavel.com.br acessada em 2010.

www.basf.com.br acessada em 2011.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, 86, 1781–1788, 2007.