



NEY ROBSON TAIRONI DO PRADO

**BLENDAS DE AMIDO E HIDROXIPROPIL
METILCELULOSE REFORÇADAS COM
NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

LAVRAS-MG

2013

NEY ROBSON TAIRONI DO PRADO

**BLENDAS DE AMIDO E HIDROXIPROPIL METILCELULOSE
REFORÇADAS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo H. D. Tonoli

Co-orientadora: Prof(a). Dra. Kelen Cristina dos Reis

LAVRAS - MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFPA**

Prado, Ney Robson Taironi do.

Blendas de amido e hidroxipropil metilcelulose reforçadas com nanocristais de celulose / Ney Robson Taironi do Prado. – Lavras : UFLA, 2013.

78p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Gustavo Henrique DenzinTonoli.

Bibliografia.

1. Filmes/nanocompósitos biodegradáveis. 2. Nanoestruturas de celulose. 3. Filmes biodegradáveis. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 668.44

NEY ROBSON TAIRONI DO PRADO

**BLENDAS DE AMIDO E HIDROXIPROPIL METILCELULOSE
REFORÇADAS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 9 de maio de 2013.

Prof(a). Dra. Kelen Cristina dos Reis UFLA

Prof. Dr. Juliano Elvis Oliveira UFPB

Prof. Dr. Gustavo H. D. Tonoli

Orientador

LAVRAS - MG

2013

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre presente.

Ao orientador Prof. Dr. Gustavo Tonoli, pela oportunidade, confiança, orientação e paciência, proporcionando-me liberdade e independência na realização deste trabalho.

A minha co-orientadora Prof(a). Dra. Kelen Reis, pela oportunidade e ensinamentos e solicitude, contribuindo para minha formação e realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Juliano Elvis Oliveira, pelas valiosas contribuições para o aprimoramento deste trabalho.

Aos pesquisadores e funcionários da CTM, DCF, DCA, DFT, DCS, em especial aos Professores Mario Guimarães Junior e Paulo Trugilio, pelo incentivo, pela amizade, apoio, solicitude e grande contribuição para a realização dos experimentos.

Aos grandes amigos Rogério, Fábio, Edmar, Rodrigo Fernandes, Clésio, Jonata, Mateus, Rodrigo, Isaías, Dominika, Danilo e DeJane, por estarem presentes nos momentos mais especiais e enriquecedores da minha vida.

À minha família, em especial a minha mãe e ao meu pai, que sempre me acolhem com carinho.

À minha namorada Jeimy, por ter me incentivado durante a execução da dissertação.

Às alunas Alessandra, Tatiane, Isabel, Janyellee todos que, mesmo não citados, colaboraram direta e indiretamente para que fosse possível a realização e conclusão deste trabalho.

À UFLA, à Coordenadoria de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira e aos professores e funcionários por terem possibilitado minha formação acadêmica. À CAPES pelo suporte financeiro.

“Se quiser progredir na vida,

esqueça a síndrome da perfeição. Ficar repetindo para si mesmo que não pode falhar, torna tudo mais difícil.”

RESUMO

O interesse por nanocristais de celulose obtidos de fontes naturais tem crescido principalmente por causa das características que tais materiais proporcionam quando inseridos em matrizes poliméricas. O presente estudo teve como objetivo entender e avaliar o efeito da adição de nanocristais de celulose nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes. O trabalho foi dividido em duas etapas e todos os filmes foram avaliados quanto à estabilidade térmica (TG e DSC), desempenho mecânico, permeabilidade ao vapor de água (PVA), solubilidade em água e interface de fratura da matriz (MEV). Na primeira etapa, filmes foram produzidos com matrizes poliméricas (hidroxipropil metilcelulose, H, amido de mandioca, A, e blendas, B, desses polímeros), por meio de “casting”. Foi observado que tanto para o filme de amido, como para o filme B19, os números indicam que a proporção (m/m) de A e H na blenda apresentou um comportamento frágil, contrário aos filmes elaborados com B91, B11 e aqueles com H, que obtiveram maior deformação e a maior tensão de ruptura. Apesar de os filmes elaborados com B11 possuírem maior deformação que os filmes de A e B19, os primeiros apresentaram também a menor tensão de ruptura. A escolha, para reforço com nanocristais, foi B91 já que os filmes dessa blenda apresentaram valores intermediários para deformação e resistência à tração na ruptura. Ainda na primeira etapa, nanocristais de celulose foram produzidos por hidrólise ácida e caracterizados (TG, MO, MET e DRX). Na segunda etapa do trabalho os nanocristais, dispersos em água, foram adicionados à blenda escolhida nas concentrações de 1%, 3% e 10% (m/m). O reforço melhorou as propriedades mecânicas e houve aumentos próximos de 46% e 90% na tensão na ruptura e deformação máxima. Os reforços com 1% e 3% (m/m) foram mais eficientes que o reforço com 10% (m/m) de nanocristais, pois obtiveram reforços similares, mas com uma concentração de até 900% menos nanocristais de celulose. Os nanocristais também diminuíram as perdas de massa e a PVA dos filmes, mas não afetaram a solubilidade e filmes com maior teor H foram mais solúveis em água. Nas regiões de fratura dos filmes ensaiados (MEV), observa-se que os nanocristais de celulose também promoveram maior coesão das moléculas na blenda e criaram uma superfície de fratura mais homogênea. Espera-se que os resultados obtidos possam contribuir com o conhecimento dos métodos de produção dos nanocristais de celulose de *Eucalyptus sp.* e de obtenção de filmes biodegradáveis.

Palavras-chave: Filmes biodegradáveis. Filmes/nanocompósitos biodegradáveis. Nanocristais de celulose. Blenda. Amido. Hidroxipropil metilcelulose.

ABSTRACT

Interest in cellulose nanocrystals obtained from natural sources has grown mainly because of features that provide such materials when inserted into polymeric matrices. The present study aimed to understand and assess the effect of adding cellulose nanocrystals in mechanical properties and barrier films. The work was divided into two stages and all the films were evaluated for thermal stability (TG and DSC), mechanical performance, water vapor permeability (PVA), water solubility and interface fracture matrix (SEM). In the first step, films were produced with polymer matrices (hydroxypropyl methylcellulose, H, cassava starch A, and blends, B, such polymers) by "casting". It was observed that both the starch film, as the film B19, the numbers indicate the percentage (w/w) of the blend and H, showed brittle behavior, unlike films prepared with the B91, B11 and those with H who obtained higher deformation and higher breakdown tension. The choice for reinforcement nanocrystals was B91 as movies that blend showed intermediate values for deformation and tensile strength at break. Still in the first phase, cellulose nanocrystals were produced by acid hydrolysis and characterized (TG, MO XRD and TEM). In the second stage of labor nanocrystals dispersed in water were added to the blend chosen concentrations of 1%, 3% and 10% (m/m). The reinforcement improved mechanical properties and increases were near 46% and 90% in tensile strength and maximum strain. The boosted with 1% and 3% (w/w) were more efficient than boosting with 10% (w/w) of nanocrystals, as obtained reinforcements similar but with a concentration of up to 900% less cellulose nanocrystals. The nanocrystals also decreased the mass losses and PVA films, but did not affect the solubility and films with higher H content were more soluble in water. In the regions of fracture of the films tested (SEM), it is observed that the cellulose nanocrystals also promoted greater cohesion of the molecules in the blend and created a more homogeneous fracture surface. It is expected that the results obtained can contribute to the understanding of the methods of production of cellulose nanocrystals *Eucalyptus* sp. and obtaining biodegradable films.

Keywords: Biodegradable films. Films / biodegradable nanocomposites. Cellulose nanocrystals. Blend. Starch. Hydroxypropyl methylcellulose.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Polímeros biodegradáveis	13
2.1.1	Amido	14
2.1.1.1	Amilose	17
2.1.1.2	Amilopectina	18
2.1.2	Hidroxipropil metilcelulose	19
2.1.3	Blendas poliméricas	21
2.1.4	Compósitos	22
2.2	Celulose	23
2.3	Nanocristais de celulose como reforço em compósitos poliméricos	24
2.4	Plastificante	27
3	MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1	Material	29
3.2	Obtenção das partículas de celulose	29
3.3	Caracterização do amido de mandioca	30
3.4	Caracterização da HPMC	32
3.5	Elaboração dos filmes/nanocompósitos	33
3.5.1	Dispersão dos nanocristais de celulose	33
3.5.2	Preparação das soluções filmogênicas	33
3.5.3	Preparação dos corpos de prova	36
3.6	Estabilidade térmica e propriedades mecânicas dos filmes	36
3.7	Solubilidade dos filmes	37

3.8	Permeabilidade ao vapor de água	37
3.9	Análise microestrutural dos filmes e dos nanocristais de celulose ...	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Caracterização do amido de mandioca	39
4.1.1	Composição do amido.....	39
4.1.2	Caracterização estrutural do amido de mandioca.....	41
4.1.3	Caracterização térmica do amido de mandioca.....	42
4.2	Caracterização do HPMC	45
4.2.1	Composição do HPMC	45
4.2.2	Caracterização estrutural da HPMC	45
4.2.3	Caracterização térmica da HPMC	46
4.3	Caracterização dos nanocristais de celulose	48
4.3.1	Caracterização morfológica dos nanocristais de celulose.....	48
4.3.2	Cristalinidade dos nanocristais de celulose.....	52
4.3.3	Caracterização térmica dos nanocristais de celulose.....	53
4.4	Caracterizações dos filmes.....	55
4.4.1	Caracterização mecânica dos filmes.....	55
4.4.2	Caracterização estrutural dos filmes.....	60
4.4.3	Caracterização térmica dos filmes	61
4.4.4	Permeabilidade dos filmes	64
4.4.4	Solubilidade dos filmes	65
5	CONCLUSÃO	66
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população e da economia mundial tem ocorrido um crescimento natural da produção de resíduos sólidos não biodegradáveis, aqueles que não se degradam rapidamente, que em grande parte é composto de plásticos derivados do petróleo (NEW YORK, 2012).

Dentre os vários resíduos sólidos urbanos descartados no meio ambiente, os plásticos são os materiais que levam maior tempo para decompor. O consumo desses materiais poliméricos, no Brasil e no mundo, vem crescendo há décadas, devido às suas características de baixo custo, boa resistência mecânica, impermeabilidade e transparência, quando comparados às demais embalagens obtidas de outros materiais.

Devido às características dos plásticos e ao fato do petróleo ser um mineral não renovável, tem se tornado cada vez mais necessária a produção de substitutos biodegradáveis a partir de fontes renováveis.

Nesse contexto, os plásticos ambientalmente degradáveis, obtidos a partir de fontes renováveis, como os biopolímeros obtidos de plantas, abrem opção adicional ao gerenciamento de resíduos, além disso, a degradabilidade desses materiais, após seu uso, permite que eles permaneçam no ciclo natural do carbono.

Sendo o Brasil um país caracterizado pela economia agroindustrial e por ser um dos maiores produtores de fibras celulósicas, surge uma grande expectativa na busca por adaptar as fibras vegetais ao uso como reforço em matrizes poliméricas.

No entanto, fatores relativos à compatibilidade das fibras com as matrizes poliméricas e os mecanismos para diminuir sua hidrofobicidade ainda devem ser investigados, a fim de que essa tecnologia possa ser efetivamente aplicada na fabricação de compósitos de baixo custo, biodegradáveis e com resistência à umidade.

Uma das alternativas para minimizar o consumo de plásticos derivados do petróleo é a utilização de polímeros provenientes de fontes vegetais como os amidos de raízes, tubérculos, sementes e frutas. O amido tornou-se uma fonte promissora para obtenção de plásticos biodegradáveis devido ao baixo custo de produção, obtenção a partir de recursos renováveis e alta disponibilidade (JIMÉNEZ et al., 2012). Dentre as alternativas para substituição dos plásticos convencionais, o amido vem sendo considerado um polímero com alto potencial para este fim, principalmente no setor de embalagens.

O amido é um biopolímero composto por dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, e devido a tais estruturas apresenta muitas possibilidades de modificação química e física e origina filmes e revestimentos resistentes mecanicamente (KAUR et al., 2012; QIU; HU; PENG, 2013; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Outro polímero de fonte vegetal é a hidroxipropil metilcelulose, HPMC, um éter de celulose onde os hidrogênios e grupos hidroxilas da celulose foram parcialmente substituídos por alquil ou por grupos alquil substituídos para modificar as características da celulose nativa. A HPMC é um polímero hidrofílico, composto de unidades de $\beta(1\rightarrow4)$ -D-glicose ligadas por ligações glicosídicas. A HPMC tem sido utilizada como matriz para liberação controlada de fármacos e apresenta a possibilidade de formar gel em meio aquoso (VUEBA et al., 2004). Têm sido atribuídas a HPMC outras aplicações tais como: agentes removedores de tintas, adesivos, colas, cosméticos, revestimentos e em produtos têxteis.

Diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com diferentes tipos de matrizes biodegradáveis reforçadas com fibras e substâncias de origem vegetal, as quais são direcionadas a aperfeiçoamentos das propriedades mecânicas e de resistência à umidade (HASHIM et al., 2012). Essas duas propriedades são as

principais variáveis encontradas que podem comprometer a aplicação, por exemplo, do amido no setor plástico (AVÉROUS; HALLEY, 2009).

Assim, de acordo com o exposto anteriormente, foram preparados e caracterizados filmes poliméricos a partir de amido de mandioca, HPMC e uma mistura desses dois polímeros, utilizando como reforço nanopartículas de celulose, obtidas a partir da hidrólise ácida da polpa branqueada de *Eucalyptus sp.* O objetivo deste trabalho foi entender e avaliar o efeito da adição dos nanocristais de celulose nas propriedades mecânicas e de barreira dos referidos filmes, a fim de contribuir para o desenvolvimento de filmes / nanocompósitos de polímeros biodegradáveis.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis constituem um campo de pesquisa emergente e foram desenvolvidos inicialmente para serem utilizados na indústria de embalagens, no setor agrícola e de liberação de fármacos. Tais aplicações não requerem uma alta resistência mecânica (PANYAM; LABHASETWAR, 2012), as maiores barreiras para a aceitação destes materiais como substitutos para os tradicionais polímeros não biodegradáveis estão no desempenho mecânico limitado e no seu alto custo, o qual é ocasionado, principalmente, pelo baixo volume de produção e não propriamente pelo custo do material bruto.

Uma exceção a este último tipo de limitação é o amido, o qual apresenta alta disponibilidade e é um recurso renovável (AVÉROUS; HALLEY, 2009). Quando convertido em um material termoplástico, mantém seu caráter biodegradável e constitui uma interessante alternativa para polímeros sintéticos em aplicações que não requerem longos períodos de uso.

A mistura física de dois ou mais polímeros sem que haja reação química entre os componentes é denominada blenda polimérica (CARNEVAROLO JUNIOR, 2002).

Vários estudos de blendas são realizados com o objetivo de melhorar as propriedades físicas dos materiais poliméricos (FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012; KAUR et al., 2012).

A mistura de dois ou mais polímeros se justifica por ser uma alternativa mais econômica e rápida de se obter um novo material com propriedades intermediárias àquelas apresentadas pelos polímeros puros (SILVA; ARAÚJO; MELO, 2012).

2.1.1 Amido

Amidos são os produtos amiláceos extraídos de partes comestíveis das plantas, como frutos, sementes, caule, tubérculos, raízes e rizomas, podendo ser chamados de fécula quando oriundos das últimas três partes, anteriormente citadas (BRASIL, 2005).

Os diferentes amidos apresentam propriedades diferentes devido a sua constituição química e por isso são utilizados na indústria com diferentes propósitos, tais como nutricional, tecnológico, funcional e estético.

Os amidos podem ser encontrados em uma grande concentração na natureza, suas fontes são muito variadas, podendo ser obtidos do milho, arroz, batata, feijão, trigo e várias outras fontes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). O amido é considerado uma das matérias-primas mais baratas e abundantes (LEHNINGER; NELSON; COX, 2011).

O amido tem seus grânulos compostos de macromoléculas lineares e ramificadas, arrançadas na direção radial, formando estruturas esferoidais semicristalinas (YOUNG, 1984), seus grânulos ao microscópio são mais ou

menos brilhantes, apresentando forma e dimensões que variam com sua origem (MOTA, 2009).

Muitos estudos utilizam a imagem dos grânulos de amido, principalmente para a determinação da forma e tamanho de tais grânulos, alterações causadas por modificações químicas ou físicas e controle de qualidade de produtos (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Amilose e amilopectina (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) são os dois componentes macromoleculares dos grânulos de amido que são representados pela fórmula geral $(C_6H_{10}O_5) \cdot (H_2O)$ (LIMBERGER et al., 2008).

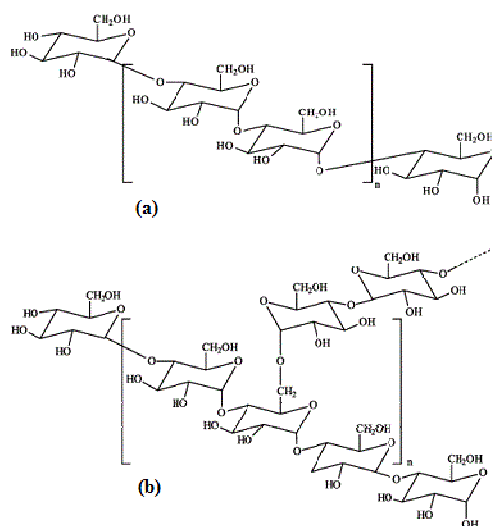


Figura 1. Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b) presentes no amido.

O amido de mandioca apresenta teores em torno de 16-20% de amilose (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010) e 80-83% de amilopectina (MAMADOU, 1994).

Nas células vegetais, os grânulos são formados dentro de estruturas especiais denominadas amiloplastos, envolvidos por uma matriz protéica, o estroma (FRANCO et al., 2001; LEHNINGER; NELSON; COX, 2011).

Os principais fatores que podem interferir no aproveitamento do amido incluem a forma física, a sua origem botânica, o grau de cristalinidade, a relação amilose/amilopectina, a forma como foi obtido e as interações que podem ser ocasionadas por outros constituintes presentes em menor escala (GRANFELDT; DREWS; BJÖRCK, 1993).

Existem três classificações para o amido de acordo com sua cristalinidade: amidos de cereais como tipo “A”, amidos de tubérculos, de frutas, de milho com alto teor de amilose, como tipo “B” e amidos de vagens e leguminosas como tipo “C”, caracterizado por mistura de “A” e “B” (CORRADINI et al., 2005; RODRIGUES, 2012).

Os amidos tipo A e B se diferenciam principalmente devido à densidade da dupla hélice na célula unitária. O amido tipo A apresenta uma disposição das duplas hélices de forma monoclinica que confere uma estrutura mais rígida, enquanto a estrutura do amido tipo B é descrita como a união das cadeias em forma de hélices originando uma estrutura hexagonal. Ao centro do hexágono pode haver a acomodação de moléculas de água que conferem a esse tipo de estrutura menor rigidez (CORRADINI et al., 2005).

De acordo com Galliard e Bowler (1987), há também outros componentes que podem ser divididos em três categorias: partículas de material, que são fragmentos de material não amiláceos, componentes de superfície, materiais associados à superfície de grânulos, removíveis por procedimentos de extração que não causem rompimento de estrutura granular, e componentes internos, materiais localizados dentro da matriz granular, são inacessíveis à extração sem fragmentação do grânulo.

Com seus estudos, Billiarderis (1991) pôde observar que o material intermediário do amido apresenta um peso molecular menor que a amilose e uma estrutura levemente ramificada, com grau de ramificação entre a amilose e amilopectina.

2.1.1.1 Amilose

A amilose é uma macromolécula formada por unidade de glicose na forma cíclica α -D-glicopiranosídica, em conformação do tipo “cadeira”, de maior estabilidade, unidas por ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$.

As moléculas de amilose apresentam tamanho médio de 103 unidades de glicose e suas cadeias são lineares, com massa molar que varia entre 101-102 kg.mol⁻¹ (CORRADINI et al., 2005).

Em soluções aquosas, a amilose gelatinizada pode se tornar instável e pode formar um retículo através da propriedade de retrogradação, reorganização das moléculas de amilose que culmina na formação de áreas cristalinas.

A amilose é considerada a fração de moléculas lineares do amido, embora existam evidências de ramificações ou outros tipos de ligações glicosídicas ao longo da cadeia (LEHNINGER; NELSON; COX, 2011).

Apesar de as moléculas de amilose serem representadas por cadeias lineares, devido às ligações $\alpha(1\rightarrow4)$, suas moléculas assumem uma estrutura enrolada em hélices duplas, encerrando cerca de 6 resíduos de glicose a cada passo (LEHNINGER; NELSON; COX, 2011).

Devido a sua estrutura helicoidal, a amilose tem a capacidade de formar complexos, acomodando átomos de iodo no interior da hélice, conferindo a solução cor azul intensa com absorção máxima a comprimentos de onda de 620 e 680 nm. Esta reação pode ser usada na determinação quantitativa do teor de amilose e como indicador da presença de amido ou de iodo (HOOVER, 2001)

e, segundo Imbert et al. (1991), a estrutura helicoidal explica algumas complexações com outras moléculas como lipídios e álcoois, por exemplo.

Os numerosos grupos hidroxila presentes na amilose ficam voltados para o exterior da estrutura. Devido a sua estrutura química, apresenta higroscopicidade e pode chegar a adsorver até 2500 % de seu peso em água (FRANCO et al., 2001).

A amilose apresenta uma hidroxila primária e duas secundárias em uma extremidade da cadeia, assim como um grupamento aldeído redutor na forma de um hemiacetal interno e na outra extremidade não redutora, apresenta uma unidade de glicose contendo uma hidroxila primária e três secundárias (WURZBURG, 1989).

2.1.1.2 Amilopectina

A amilopectina é uma macromolécula ramificada formada por um esqueleto linear de α -D-glicopiranoses unidas por ligações α (1 \rightarrow 4) e apresenta ramificações da ordem de 5 a 6% do peso molecular. Apresenta massa molar entre 104-106 kg.mol⁻¹ (CORRADINI et al., 2005), sendo considerada uma molécula biológica volumosa (GUILBOT; MERCIER, 1985).

As ramificações são cadeias curtas de α -D-glicopiranoses unidas ao esqueleto linear por ligações α (1 \rightarrow 6) e ocorrem entre cada 24 e 30 moléculas de glicose (BILLIADERIS, 1991; LEHNINGER; NELSON; COX, 2011).

Devido a sua estrutura química ser relativamente volumosa, a amilopectina é menos susceptível à ação de certas enzimas do que a amilose, fator importante para explicar a ação de enzimas sobre o amido e sua aplicação em processos industriais (FRANCO et al., 2001).

As moléculas de amilopectina apresentam maior compactação que as moléculas de amilose, acarretando menor facilidade de penetração de água e de enzimas, por isso apresentam maior resistência à hidrólise.

A amilose e a amilopectina são depositadas em camadas sucessivas e se superpõem em redor do núcleo chamado hilo (BILIARDERIS, 1991). Isso confere ao amido um caráter semicristalino, com regiões ordenadas (cristalinas) de amilopectina, e regiões amorfas da amilose com cadeias poliméricas menos ordenadas (IMBERTY et al., 1991).

A amilopectina, apesar de suas ramificações, é a responsável pela cristalinidade dos grânulos de amido enquanto a amilose, apesar de apresentar uma cadeia linear, prejudica a cristalinidade do amido devido a sua conformação em hélice.

2.1.2 Hidroxipropil metilcelulose

Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC, **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) é um éter de celulose e é muito utilizado na indústria, sendo muito empregado para a formulação de fármacos. O HPMC está aprovado legalmente para ser utilizado em alimentos nos Estados Unidos (FOOD AND DRUGS ADMINISTRATION- FDA, 2013) e na Europa (EUROPEAN COMISSON- EC, 1995). Sua aplicação na indústria é bem variada e é utilizado como emulsionante, coloide protetor, estabilizador, agente de suspensão, espessante e agente formador de película (HAGER; ARENDT, 2013).

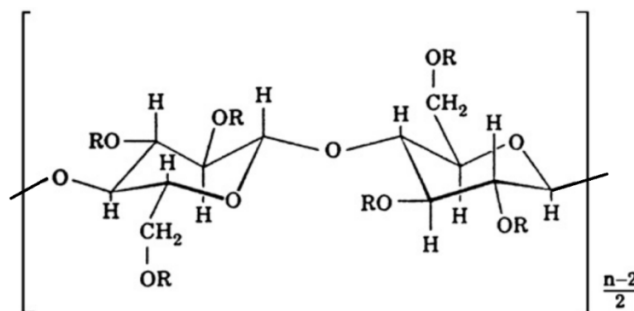


Figura 2. Estrutura química da hidroxipropil metilcelulose (HPMC).

Os filmes obtidos a partir de HPMC são resistentes a óleos e gorduras, flexíveis, transparentes, inodoros e insípidos, mas tendem a ter resistência mecânica moderada (AKHTAR et al., 2010). McGinity e Felton (2008) reafirmam as referidas características dos filmes de HPMC, com exceção a moderada resistência mecânica, e afirmam que tais filmes quando preparados adequadamente podem ser resistentes mecanicamente.

A modificação química da celulose faz da HPMC um polímero menos solúvel em água que a celulose pura, com atividade de superfície e propriedades únicas quando avaliamos a sua característica de hidratação em solução e seu comportamento frente às mudanças de temperatura.

Quando em solução, em temperaturas mais baixas, a HPMC possui uma grande capacidade de retenção de água. As moléculas são hidratadas e não existe interação polímero-polímero pouco diferente do entrelaçamento simples entre as cadeias poliméricas das moléculas vizinhas. Após o aquecimento forma um gel e ao mesmo tempo libera-se água para solução.

Durante a gelificação, a HPMC é capaz de formar ligações fortes, com outras cadeias hidrofóbicas de HPMC, resultando em redes fortes de gel a temperaturas mais elevadas. As proporções variáveis de hidroxipropil em relação aos grupos metil substituídos influenciam a solubilidade e a temperatura de gelificação do HPMC (HAGER; ARENDT, 2013).

Filmes da HPMC podem ser recobertos por uma camada de óleo e mudar fortemente suas propriedades de superfície. Segundo Fahs et al. (2010), uma acumulação de ácido esteárico, nas superfícies de uma película a base de HPMC, resulta numa diminuição da sua rugosidade, aderência e energia livre de superfície.

Por ser resistente a óleos, a HPMC pode ser usada para armazenamento de produtos dissolvidos em óleos ou mantidos em soluções oleosas, no entanto, tais filmes podem permitir a fotodegradação das substâncias presentes nessas soluções, neste sentido, Akhtar et al. (2010) demonstrou que a fotodegradação pode ser contornada pela adição de pigmentos coloridos aos filmes de HPMC e ao final pode-se obter um filme foto resistente.

2.1.3 Blendas poliméricas

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros. Os materiais obtidos com a mistura de polímeros tem como propósito a obtenção de propriedades diferentes às dos polímeros puros e frequentemente atingem-se propriedades superiores quando comparadas às propriedades de cada componente polimérico analisado individualmente.

As principais vantagens das blendas são a simplicidade da preparação e o fácil controle das propriedades físicas com a mudança das concentrações dos constituintes.

Em blendas poliméricas miscíveis, ocorrem interações específicas entre os grupos ou segmentos poliméricos que levam a um decréscimo da energia livre de Gibbs da mistura (AMORIM, 2004), o que ocasiona misturas físico-químicas mais estáveis.

Além da mistura entre materiais poliméricos, alguns aditivos podem ser incorporados aos polímeros puros ou a essas misturas, visando a melhorar as

propriedades do material, reduzir os custos do produto e agregar valor ao material.

As misturas físicas de dois ou mais polímeros de alta massa molar em conjunto com um plastificante e um solvente tem se mostrado eficiente para a obtenção de blendas poliméricas (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO, 2006).

A presença de plastificantes também pode ser requerida visando ao melhoramento da solubilidade do filme, bem como sua elasticidade. Um requisito básico para o plastificante é que seja miscível com os polímeros e possua solubilidade semelhante ao solvente (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

Como as interações entre as cadeias são secundárias (interações intermoleculares), a separação dos polímeros que compõe a blenda pode ser feita por processos físicos como, por exemplo, solubilização e precipitação fracionada (CANEVAROLO JUNIOR, 2002), o que pode favorecer a sua reciclagem.

Geralmente, o processo de obtenção de materiais a partir de misturas de polímeros é mais fácil e menos dispendioso do que a obtenção de novos polímeros.

A habilidade para a produção de misturas poliméricas que apresentem uma melhor combinação de propriedades em relação aos componentes individuais depende principalmente da compatibilidade do sistema.

2.1.4 Compósitos

Os compósitos são materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, onde uma das fases, descontínua, fornece a principal resistência ao esforço e outra fase contínua, é o meio de transferência desse esforço.

Os compósitos são misturas imiscíveis, em que seus componentes preservam algumas de suas características e o novo produto resultante, composto da mistura, adquire propriedades diferentes às dos componentes separadamente,

sendo que as características dos compósitos são afetadas acentuadamente pela interface entre seus componentes.

A possível interação interfacial, de caráter adesivo, entre as misturas, depende de vários fatores, dentre eles os métodos empregados para a fabricação destes materiais.

O uso agroindustrial de polímeros biodegradáveis tem sido limitado devido a problemas relacionados com o desempenho mecânico e suas propriedades de barreira (BILBAO-SAINZ et al., 2011).

A aplicação da nanotecnologia, no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com a adição de materiais de reforço em escalas nanométricas pode abrir novas possibilidades para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira.

As características particulares fornecidas pelos nanocompósitos apresentam propriedades únicas e excelentes, nunca encontrados em compósitos convencionais (BILBAO-SAINZ et al., 2011).

2.2 Celulose

A celulose é um polissacarídeo linear de alta massa molecular, e cuja estrutura é organizada em microfibrilas, que são envolvidas por uma matriz de lignina e hemicelulose, quando as fontes de obtenção são de origem vegetal (HUBBE et al., 2008).

A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza e é conhecida por ocorrer em variadas formas de espécies vivas de plantas, algas, fitoplâncton e bactérias. Em muitas delas, a principal função da celulose é atuar como material de reforço (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

Na prática, a celulose é obtida principalmente de plantas como gramíneas, folhagens, caules de arbustos, animais e madeiras (HUBBE et al., 2008). Tal substância também é nomeada como fibra celulósica, devido ao seu

principal componente que é a celulose, também pode receber a nomenclatura de fibra lignocelulósica, quando também ocorre na presença da lignina, um polímero polifenólico de ocorrência natural.

2.3 Nanocristais de celulose como reforço em compósitos poliméricos

A transformação das fibras celulósicas em nanoestruturas de celulose (microfibrilas, nanofibras e “nanocristais de celulose”) pode também ser uma forma de facilitar a distribuição dos elementos de reforço na matriz polimérica, e tem sido apontada como uma estratégia ao processamento destes materiais (TEIXEIRA et al., 2009; VALLEJOS et al., 2011).

Vários procedimentos podem ser usados para produção de nanopartículas de celulose, entre eles destacam-se: os refinadores e microfluidizadores (PÄÄKKÖ et al., 2007; TEIXEIRA et al., 2009) que dão origem a micro e nanofibras; a degradação ou hidrólise enzimática com celulasas (PÄÄKKÖ et al., 2007) que também dão origem a micro e nanofibras; e também a hidrólise ácida (TEIXEIRA et al., 2010, 2011a) que dá origem aos nanocristais de celulose (PANTHAPULAKKAL; SAIN, 2012; TONOLI et al., 2012).

As regiões amorfas das microfibrilas celulósicas ocorrem como defeito estrutural e são responsáveis pela clivagem transversal das microfibrilas, gerando monocristais ou nanocristais, quando submetida à hidrólise ácida (HUBBE et al., 2008; TEIXEIRA et al., 2010; TONOLI et al., 2012). Este é o principal procedimento usado para preparar nanopartículas celulósicas altamente cristalinas chamadas “*whiskers*” ou nanocristais de celulose.

A preparação das suspensões aquosas de nanocristais de celulose é apresentada na literatura sob diferentes abordagens (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012; TEIXEIRA et al., 2011b). Em condições controladas, esta transformação consiste na ruptura das regiões amorfas das microfibrilas de

celulose, deixando os segmentos microcristalinos intactos. Com o objetivo de obter estas suspensões de nanocristais de celulose (*whiskers* ou *nanofibras cristalinas*), normalmente a celulose é submetida ao processo de branqueamento para purificação e remoção de outros constituintes. Os nanocristais de celulose (*whiskers* ou *nanofibras cristalinas*) são semelhantes a agulhas e se comportam como cristais sem defeito.

Os nanocristais de celulose são estruturas cristalinas de dimensões nanométricas que cresceram em condições controladas, o que dá origem à formação de cristais de alta pureza (HUBBE et al., 2008; SZCZEŚNA-ANTCZAK; KAZIMIERCZAK; ANTCZAK, 2012). A estrutura altamente ordenada resulta em alta resistência à tração e as propriedades dos nanocristais de celulose são muito acima daquelas das atuais fibras com maior volume e conteúdo de reforço e permitem o processamento de compósitos com alta resistência.

As características geométricas das nanocristais de celulose dependem da origem das microfibrilas de celulose (matéria-prima), das condições do processo de hidrólise, que depende do tempo e da temperatura, do processo de desintegração empregado e da pureza dos materiais (EICHHORN et al., 2009).

Dong, Revol e Gray (1998) e Johar, Ahmad e Dufresne (2012) estudaram o efeito das condições de preparo (tempo, temperatura e tratamento ultrasônico) nos nanocristais de celulose resultantes da hidrólise de fibras de algodão e casca de arroz em ácido sulfúrico. Tais autores reportaram o decréscimo do comprimento dos nanocristais de celulose e na carga de superfície com o prolongamento do tempo de hidrólise.

O uso de ácido sulfúrico para a preparação de nanocristais de celulose permite a obtenção de suspensões aquosas mais estáveis do que aquelas preparadas com ácido hidrocloreídrico (TEIXEIRA et al., 2010, 2011a). Na verdade, os nanocristais de celulose preparados com H_2SO_4 apresentam

superfície carregada negativamente, enquanto que os preparados com HCl não são carregados (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; TEIXEIRA et al., 2011a), assim soluções de nanocristais preparados com H₂SO₄ podem ser mais estáveis devido à repulsão gerada pelas cargas superficiais negativas nos nanocristais.

De acordo com Teixeira et al. (2010), a adição de HCl para obtenção de suspensões de nanocristais de celulose melhoram a estabilidade térmica de tais nanopartículas e permitem que estas sejam empregadas como reforços onde o processamento exija temperaturas mais elevadas (>200 °C), onde pode ocorrer a degradação de seus constituintes e cuja incorporação se dará em processos que não envolvam meio aquoso.

A água é o solvente mais adequado para a obtenção de nanobiocompósitos envolvendo o uso de nanocristais de celulose visto que estas são estáveis em solução aquosa (SZCZEŚNA-ANTCZAK; KAZIMIERCZAK; ANTCZAK, 2012). Este fato, além de dificultar o emprego de técnicas convencionais de processamento de materiais poliméricos, como a extrusão, pode ainda comprometer o desempenho dos nanocristais de celulose como reforço já que há uma forte tendência a aglomerações quando empregados a seco. Entretanto, Oksman et al. (2006) reportaram bons resultados de dispersão dos nanocristais de celulose, com a incorporação destas em suspensão aquosa durante o processo de extrusão. Esses autores descreveram a necessidade de posterior retirada da água por um sistema de ventilação ou vácuo durante a extrusão.

Para matrizes hidrossolúveis (como é o caso do amido termoplástico), estas podem também ser dissolvidas em água, misturada à suspensão de nanocristais de celulose. Desta forma, filmes podem ser obtidos a partir da evaporação de soluções aquosas, técnica denominada *casting* (FARIA et al., 2012; SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

O uso de nanofibras e nanocristais de celulose em matrizes de amido termoplástico é relatado na literatura (TEIXEIRA et al., 2009, 2011b). Nestes trabalhos, os filmes foram obtidos por *casting* após a mistura do amido gelatinizado com o plastificante e a suspensão nanocelulósica. Segundo estes estudos, este tipo de processamento, além de produzir grandes variações na espessura dos filmes resultantes, pode gerar um gradiente de distribuição das nanofibras com fortes tendências à sedimentação dos mesmos após a evaporação da água. O efeito das nanofibras foi fortemente dependente da habilidade de formar uma rígida rede tridimensional resultante de fortes interações intermoleculares (tipo ligações de hidrogênio) entre os nanocristais de celulose.

O uso de nanocristais de celulose em amido termoplástico também foi reportado por Teixeira et al. (2009, 2011b), que produziu nanobiocompósitos por prensagem com aquecimento. Nestes estudos, os autores obtiveram melhorias nas propriedades de alongamento até ruptura e diminuição do caráter hidrofílico com a adição dos nanocristais de celulose.

2.4 Plastificante

Quando um filme se torna frágil, normalmente, devido às forças intermoleculares das cadeias poliméricas da matriz, torna-se necessária a adição de um agente plastificante para reduzir tais forças aumentando a flexibilidade e a extensibilidade dos filmes. Segundo Bertuzziet al. (2007), o aumento da mobilidade e maleabilidade da cadeia polimérica ocasiona um aumento do coeficiente de difusão dos gases e da água.

Pode-se definir um plastificante como uma substância não volátil, com um ponto de ebulição alto, miscível e quando adicionado a outro material pode alterar suas propriedades físicas e/ou mecânicas. Os polióis como sorbitol, glicerol e polietilenoglicol são plastificantes efetivos devido as suas habilidades

em reduzir as ligações de hidrogênio internas ao mesmo tempo em que aumentam os espaços intermoleculares (GHASEMLOU et al., 2011).

No trabalho realizado por Mali et al. (2004), o efeito de diferentes concentrações dos plastificantes, glicerol e sorbitol, influenciaram nas propriedades mecânicas de filmes a base de amido de mandioca. Os autores perceberam que o aumento da concentração dos plastificantes promoveu uma diminuição dos valores de tensão e do módulo de Young dos filmes.

Em filmes de amido com alto teor de amilose, o aumento do teor de glicerol provoca um aumento linear na permeabilidade ao vapor de água, devido às modificações estruturais na cadeia do amido e o caráter hidrofílico do plastificante adicionado, que pode ter favorecido a absorção e desorção de moléculas de água (BERTUZZI et al., 2007).

Os efeitos da concentração do glicerol nas propriedades de barreira de água de filmes de amido foram investigadas por Muller, Yamashita e Borges (2008). Os autores verificaram que os grupos hidrofílicos de tal plastificante podem diminuir a mobilidade das moléculas de água, reduzindo o coeficiente de difusão de água nesses filmes. Eles concluíram que a permeabilidade ao vapor de água é controlada pelo coeficiente de solubilidade de água nos filmes.

Estudando o efeito dos plastificantes sorbitol e glicerol em filmes, Ghasemlou et al. (2011) determinaram o glicerol como o plastificante mais adequado em relação às propriedades físicas, mecânicas, de barreira e térmicas. Eles concluíram que os plastificantes podem ter um importante papel para adequação dessas propriedades, levando-se em conta as aplicações dos filmes.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Para a produção dos filmes/nanocompósitos foram utilizados: nanocristais de celulose, extraídos da polpa celulósica branqueada de *Eucalyptus sp.*, amido de mandioca e HPMC, para produção das matrizes. Como solventes foram utilizados: água destilada, como solvente do amido, e uma mistura de água destilada e etanol (P.A.), na proporção 1:1, para a matriz de HPMC. Como agente plastificante foi utilizado o glicerol.

O desenvolvimento experimental proposto baseou-se em trabalhos recentes sobre compósitos poliméricos reforçados com fibras celulósicas (PASQUINI et al., 2010; TEIXEIRA et al., 2009, 2011b). A fim de serem alcançados os objetivos propostos foram preparados e caracterizados os nanocristais de celulose. Em seguida foram produzidos e avaliados filmes/nanocompósitos sem as nanopartículas, depois de eleita uma das combinações, procedeu-se com a confecção de filmes reforçados com as nanopartículas produzidas inicialmente e a avaliação de suas propriedades.

3.2 Obtenção das partículas de celulose

Polpa Kraft branqueada comercial de eucalipto contendo aproximadamente 99,5% de holocelulose (celulose e hemiceluloses) foi utilizada nos experimentos.

Para obtenção de nanocristais de celulose optou-se pelo processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico mas, antes da hidrólise, as polpas celulósicas foram moídas em um moinho do tipo FRITSCH *Pulverisette* até a obtenção de partículas reduzidas de fibras.

Os nanocristais de celulose (ou *nanofibras cristalinas*) de celulose foram extraídos das polpas, com fibras branqueadas, com ácido sulfúrico 65% (m/m) a 45°C em reação por aproximadamente 34 minutos (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009; TONOLI et al., 2012) sob agitação mecânica constante. Após o tempo estipulado de hidrólise, a suspensão resultante foi submetida ao processo de centrifugação (10 minutos, 10.000 rpm) com posterior descarte do sobrenadante para auxiliar a eliminação do ácido. Posteriormente, o material foi lavado e neutralizado via processo de diálise (pH entre 6 e 7), sob fluxo contínuo de água, foi então diluído em água destilada e centrifugado a 1.000 rpm durante 10 minutos, recolhendo-se o sobrenadante para posterior centrifugação a 5.000 rpm durante 10 minutos, posteriormente recolheu-se o precipitado com os nanocristais de celulose concentrados.

A estabilidade térmica dos nanocristais de celulose foi investigada por termogravimetria (TG), em atmosfera de nitrogênio 50 mL.minuto⁻¹, e por e calorimetria diferencial exploratória, usando-se o aparelho de DSC modelo TGA-60 da Shimadzu. A morfologia das nanopartículas de celulose de eucalipto foi observada usando microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Difração de Raios-X (DRX) foi empregada para se verificar possíveis mudanças estruturais da celulose.

3.3 Caracterização do amido de mandioca

Foi utilizado amido de mandioca industrial obtido junto à empresa Industrial e Comercial Indy LTDA. A quantidade de amilose e amilopectina do amido foi determinada pela reação iodométrica proposta por Martínez e Cuevas (1989). O conteúdo de cinzas foi determinado por incineração do material em mufla a 550 °C de acordo com o método n° 923.03 da Association of Official Analytical Chemists - AOAC (1990). O conteúdo de umidade foi calculado

através da perda de massa após o aquecimento da amostra a 105 °C de acordo com os métodos padrão de análises AOAC (1990).

A quantificação da proteína residual foi determinada pelo método Kjeldahl de acordo com o protocolo 2055 da AOAC (1990). Para isso, a amostra foi digerida com solução sulfocúprica, destilação utilizando hidróxido de sódio e titulação com ácido sulfúrico. Os lipídios (matéria graxa) foram extraídos em um extrator Soxhlet de acordo com AOAC (1990), utilizando éter de petróleo para a extração.

As características morfológicas do amido foram observadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para tanto, uma amostra de 1 g foi suspenso em 10 mL de álcool etílico (P.A.) e agitada até que se atingisse uma suspensão que foi depositada sobre uma placa para posterior evaporação do solvente. Logo após, o resíduo obtido foi incorporado a um suporte de alumínio por meio de uma fita dupla face e recebeu um banho metálico.

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi utilizada para detectar a transição térmica da gelatinização. Para isso, uma suspensão de amido de mandioca, em água destilada (2,5 mg amido/5,0 mg de água), foi pesada e disposta em um pequeno suporte de alumínio. O suporte foi imediatamente selado hermeticamente e equilibrado por 3 horas a temperatura ambiente antes de aquecimento no equipamento de DSC. A amostra foi aquecida de 30 a 120 °C, usando-se o aparelho TGA-60 da Shimadzu. Um suporte vazio foi usado como referência.

A entalpia de gelatinização (ΔH_g , expressa em $J.g^{-1}$) foi obtida através da integração da curva endotérmica obtida pelo equipamento, baseado na massa do amido de mandioca utilizado na análise, em base seca. A temperatura do pico endotérmico também foi obtida através do termograma, automaticamente. A

temperatura inicial e de conclusão, ou final, foram determinadas através da curva endotérmica.

3.4 Caracterização da HPMC

Foi utilizada HPMC Celotex K60 obtida junto à empresa Aditex Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA. A HPMC adquirida apresentava uma pureza de aproximadamente 95%, segundo o fabricante, no entanto, foram determinados o conteúdo de cinzas, o conteúdo de umidade, proteínas, açúcares e lipídeos de acordo com Zenebon e Pascuet (2005). As características morfológicas da HPMC foram observadas através da técnica de MEV, para tanto, uma amostra de 1 g foi solubilizada em 10 mL de clorofórmio (P.A.) e agitada até que se obtivesse uma suspensão, que foi depositada sobre uma placa para posterior evaporação do solvente. Logo após, o resíduo obtido foi incorporado a um suporte de alumínio por meio de uma fita dupla face e submetido a um recobrimento metálico.

A análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi utilizada para detectar a transição térmica da gelatinização. Para isso, uma suspensão de HPMC em água destilada (2,5 mg amido/5,0 mg de água) foi pesada e disposta em um pequeno suporte de alumínio. O suporte foi imediatamente selado hermeticamente e equilibrado por 3 horas a temperatura ambiente antes de aquecimento no equipamento de DSC. A amostra foi aquecida de 30 a 120 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Um suporte vazio foi usado como referência.

A entalpia de gelatinização (ΔH_g , expressa em J.g⁻¹) foi obtida através da integração da curva endotérmica obtida pelo equipamento, baseado na massa de HPMC utilizada na análise, em base seca. A temperatura do pico endotérmico também foi obtida através do termograma, automaticamente. A temperatura

inicial e de conclusão, ou final, foram determinadas através da curva endotérmica.

3.5 Elaboração dos filmes/nanocompósitos

3.5.1 Dispersão dos nanocristais de celulose

Inicialmente, uma suspensão de nanocristais de celulose em água foi preparada em um homogeneizador Ultra Turax modelo T25 (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009), a 20.000 rpm. Adicionalmente foi utilizado um tratamento ultrassônico (BODESON; MATHEW; OKSMAN, 2006) para dispersão dos nanocristais de celulose, com o aparelho operando a 80% de sua potência nominal, fazendo com que a solução, mantida em um banho de gelo, recebesse uma energia total estimada em aproximadamente 24 kJ, durante aproximadamente 6 minutos da sonicação. Após a obtenção de suspensões estáveis de nanopartículas em solvente, estas foram adicionadas aos componentes da matriz polimérica até que compusessem 0, 1, 3 e 10% da massa seca de cada matriz.

3.5.2 Preparação das soluções filmogênicas

A preparação dos filmes foi realizada por evaporação de soluções (*casting*) em que o amido, HPMC e as blendas desses dois polímeros, passam por dispersão, solubilização e gelatinização em solvente, com formação de solução filmogênica (VILPOUX; AVEROUS, 2003) e então as nanopartículas dispersas são adicionadas na matriz polimérica.

A elaboração dos filmes normalmente exige o uso de plastificantes, geralmente poliois, como o sorbitol (que apresenta cadeia com seis carbonos e

pode ser sintetizado a partir da glicose) e glicerol (cadeia de três carbonos com três hidroxilas), que reduzem as interações intermoleculares entre as cadeias adjacentes do amido, resultando no aumento da mobilidade dessas cadeias e, conseqüentemente em materiais flexíveis (LOURDIM et al., 1997). O glicerol é muito utilizado na elaboração de soluções filmogênicas em combinação com o amido (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Os filmes se formam assim que a solução filmogênica é aplicada num suporte e o solvente é evaporado por meio de secagem. Após a gelatinização dos grânulos do amido em excesso de água, a amilose e a amilopectina se dispersam na solução que durante a secagem se rearranjam formando uma matriz polimérica (MALI et al., 2004).

A evaporação de soluções líquidas (*casting*) foi conduzida nas matrizes com amido, HPMC, nas blendas produzidas com tais matrizes e na matriz escolhida para ser reforçada com nanopartículas de celulose. Como já mencionado, as nanopartículas de celulose foram previamente dispersas em água para formação de uma suspensão estável e logo após foram adicionadas a blenda escolhida.

Para preparar a solução de amido: 3 g de amido foi pesado e solubilizado em 90 g água destilada sob agitação constante a 500 rpm, por dez minutos, também foi adicionado 20% de glicerol, em relação a matriz de amido, que foram pesados e diluídos em água destilada até que a massa final atingisse 10 g. O glicerol foi incorporado à solução de amido, totalizando 100g de solução ao final do processo, e a mistura foi mantida em aquecimento em forno micro-ondas até que atingisse uma temperatura de 80 °C, a solução foi então removida e mantida sob aquecimento em aproximadamente 78 °C e agitação constante de 1.200 rpm, por 10 minutos.

Para preparar a solução de HPMC: 2 g de HPMC foram solubilizados em 90 mL de solução contendo água e álcool (1:1) sob agitação de 1.200 rpm, por

dez minutos, também foi adicionado 30% de glicerol, em relação a matriz de HPMC, que foi pesado e diluído, na referida solução, até que a massa final atingisse 100 g. O glicerol diluído foi incorporado à solução que continha a matriz de HPMC e a mistura foi mantida sob aquecimento até 70 °C por 10 minutos sob agitação constante a 1.200 rpm. A solução foi mantida em repouso até atingir temperatura ambiente.

As blendas foram preparadas pela combinação das matrizes preparadas separadamente e misturadas nas proporções 1:1, 1:9 e 9:1 de HPMC e amido, a fim de obter materiais misturados em proporções bem distintas e um dos tratamentos contendo a mesma quantidade de tais polímeros. A solução final foi mantida sob agitação a 1.000 rpm, por 15 minutos, posteriormente agitação de 20.000 rpm, por mais 5 minutos.

Em seguida, 40g da solução contendo as matrizes e o plastificante foi transferido para placas plexiglass de 14 cm de diâmetro e mantidas em uma atmosfera de 60% de umidade relativa e em uma temperatura constante de 20 °C até a evaporação do solvente e formação dos filmes.

Para a seleção da matriz que iria receber o reforço das nanopartículas foram realizados ensaios mecânicos e posteriormente procedeu-se com a preparação descrita anteriormente para as matrizes e adicionaram-se as nanopartículas à combinação desejada. Para deixar o material homogêneo manteve-se a mistura sob agitação a 1.000 rpm, por 15 minutos, e depois aumentou-se para 20.000 rpm, por mais 5 minutos. Logo após 40 g da solução contendo a matriz, as nanopartículas e o plastificante foram transferidos para placas plexiglass de 14 cm de diâmetro e mantidas em uma atmosfera de 60% de umidade relativa e em uma temperatura constante de 20 °C, até a evaporação do solvente e formação dos filmes.

3.5.3 Preparação dos corpos de prova

Os filmes secos (nanocompósitos biodegradáveis) foram cortados na forma de corpos de prova, seguindo como referência as descrições do procedimento D412 da American Society for Testing and Materials- ASTM (1992), para determinação das propriedades mecânicas e físicas (absorção de água e propriedades de barreira).

Para tanto foram utilizadas facas que foram posicionadas sobre os filmes e os cortaram em corpos de prova com formato retangular de 10,0x 2,0 cm, para os ensaios de tração e com formato circular de 2,0 cm de diâmetro, para os ensaios de solubilidade e de permeabilidade de vapor de água.

Os corpos de prova foram mantidos em câmara climatizada a aproximadamente 20 °C, com umidade relativa controlada de aproximadamente 52% durante 3 dias, até que atingissem o equilíbrio com a atmosfera.

3.6 Estabilidade térmica e propriedades mecânicas dos filmes

A análise termogravimetria (TG) foi obtida no intervalo de temperatura entre 25 e 300 °C, com taxa de 10 °C por minuto, em atmosfera de nitrogênio 50 mL.minuto⁻¹, usando-se o aparelho TGA-60 da Shimadzu. As temperaturas de fusão (T_f) das amostras foram medidas usando calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Os corpos de prova foram condicionados em umidade relativa de 52% a 20 °C, por 3 dias, e o comportamento mecânico frente aos ensaios de tração (tração, alongamento na ruptura e módulo elástico) foram avaliados em um texturômetro modelo TA.XT Plus TextureAnalyzer, da marca Texture Technologies, com velocidade de deslocamento de 0,08 mm/segundo, baseando-se nos procedimentos descritos pelo procedimento D412 da ASTM (1992).

3.7 Solubilidade dos filmes

Amostras dos filmes/nanocompósitos, com 20 mm de diâmetro, mantidas em umidade relativa de 52% e temperatura de 20 °C foram pesadas e imersas em 100 mL de água destilada por 24 horas. Após este período, a água foi drenada e os filmes foram secos em estufa a 105°C durante 24 horas e pesados. A porção dos filmes solubilizada em água foi calculada segundo a equação 1. Este teste foi realizado em duplicata onde,

$$\%MS = [(m_i - m_f) \cdot 100] / m_i \quad (1)$$

Onde %MS é a porcentagem de material solubilizado; m_i é massa inicial da amostra e m_f é massa final da amostra.

3.8 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água é a medida da facilidade com que um material pode ser penetrado pelo vapor de água. O método padrão E96-95 da ASTM (1995) define permeabilidade como a taxa de transmissão de vapor de água através da unidade de área do material plano, a uma determinada espessura, induzida pela diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, em temperatura definida.

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes/ nanobiocompósitos foi determinada baseada no método dessecante E96-80 da ASTM (1980). Amostras dos filmes com espessuras próximas e conhecidas foram colocadas em células de permeação contendo sílica no seu interior e condicionadas em dessecadores com água destilada a 25°C. A cada hora os filmes foram pesados em balança analítica

por um período de 8 horas. A permeabilidade ao vapor de água foi determinada em duplicata. A taxa de permeabilidade (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foram calculadas através das equações 2 e 3

$$\text{TPVA} = w / (t \cdot A) \quad (2)$$

Onde: w= massa (g) da célula de medida; t= tempo (h); A= área exposta do filme (m).

A relação w/t foi calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de massa (g) do filme em função do tempo (horas).

$$\text{PVA} = (\text{TPVA} \cdot e \cdot 100) / (p \cdot \text{UR}_f - \text{UR}_d) \quad (3)$$

Onde: TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor de água; e = espessura do filme (mm) na célula de medida; p = pressão de vapor da água (3,16746 kPa ~ 24,076 x 10⁵ mmHg) e UR_f- UR_d é a diferença entre a umidade fora e dentro do recipiente a 25 °C.

3.9 Análise microestrutural dos filmes e dos nanocristais de celulose

O estudo da microestrutura é de grande importância para o entendimento do desempenho dos filmes/nanocompósitos, tendo-se em vista a interação entre os materiais constituintes e os agentes de degradação (como a água, por exemplo).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para avaliar a superfície de fratura dos compósitos submetidos aos ensaios de tração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1. Tratamentos (filmes ou soluções) e suas siglas de referência.

Tratamento	Referência
HPMC	H
Amido	A
Blenda 1:9 de HPMC e amido	B19
Blenda 9:1 de HPMC e amido	B91
Blenda 1:1 de HPMC e amido	B11
Blenda 9:1 de HPMC e amido, com 1% de nanocristais de celulose	B91-1%
Blenda 9:1 de HPMC e amido, com 3% de nanocristais de celulose	B91-3%
Blenda 9:1 de HPMC e amido, com 10% de nanocristais de celulose	B91-10%

4.1 Caracterização do amido de mandioca

4.1.1 Composição do amido

A composição química do amido tem grande importância para sua escolha em aplicações industriais e as variações entre seus componentes podem resultar em grânulos com propriedades físicas e químicas muito distintas.

A aplicação industrial do amido se baseia nas capacidades físicas, químicas e funcionais da amilose para formar géis e filmes. Devido a sua linearidade, as moléculas de amilose podem se orientar paralelamente de maneira que ocorra maior interação entre suas moléculas. Tal conformação proporciona filmes mais resistentes à água e mais opacos (WURZBURG, 1989).

De acordo com a Tabela 2, o amido de mandioca, utilizado para confecção dos filmes, apresentou um teor de amilose de 14,53%, um valor um pouco inferior ao que o usualmente é encontrado na literatura. Segundo Mali, Grossmann e Yamashita(2010), normalmente o teor de amilose varia de 16 a 20%, neste tipo de amido. Dessa maneira, amidos com auto teor de amilose são mais desejáveis, mas também é necessário levar outros fatores em consideração,

como o processo de recristalização, que ocorre tanto para a amilose como para amilopectina, sendo que a recristalização é mais rápida para a primeira e ambas podem se associar durante tal processo (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Segundo Mamadou (1994), a quantidade de amilopectina no amido de mandioca varia de 80 a 83%, no entanto foi encontrado neste trabalho 85,87% de amilopectina, compondo os açúcares totais do amido de mandioca.

A quantidade de umidade observada foi de 12,93%, lipídeos 0,31%, cinzas 0,24%, as proteínas encontradas foram de 3,38%, valor relativamente elevado quando comparamos com os trabalhos de Dias et al. (2010) e Weber, Collares-Queiroz e Chang(2009). Amidos purificados contêm menos de 0,6% de proteínas, que são basicamente enzimas de síntese ou degradação do amido, podendo tornar-se ativas se expostas a certas condições, o que pode alterar as funcionalidades do amido (ELIASSON, 2004).

Tabela 2. Composição do amido de mandioca em pó.

Tipo de análise	Composição química (%)
Umidade**	12,93
Lipídeos*	0,31
Cinzas*	0,24
Proteínas*	3,38
Amilose*	14,53
Amilopectina*	85,47

* base seca, **base úmida.

4.1.2 Caracterização estrutural do amido de mandioca

O formato dos grânulos de amido tem grande importância no processo de extração do amido, mas também podem influenciar nas suas propriedades funcionais, Weber, Collares-Queiroz e Chang (2009) observaram que o formato de grânulos de amido com alto teor de amilose apresentam grânulos mais arredondados, enquanto o amido com maior teor de amilopectina possui grânulos angulares e superfície rugosa.

Os grânulos do amido de mandioca foram observados ao MEV, como mostra a **Figura 3**, com um aumento de 2000X e seus grânulos apresentaram-se arredondados e com uma forte variação no diâmetro e grande diversidade de tamanho dos grânulos. O diâmetro médio encontrado foi de 11,20 μm .

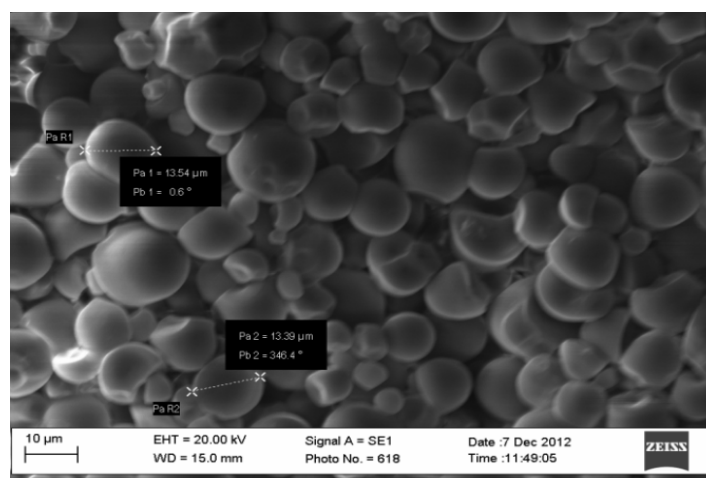


Figura 3. Micrografia (MEV) dos grânulos de amido de mandioca.

4.1.3 Caracterização térmica do amido de mandioca

A DSC é uma das técnicas mais usadas para se detectar as transições térmicas de primeira (por exemplo, a fusão) e segunda ordem (por exemplo, as transições vítreas) em diversos materiais e, quando aplicada ao amido, fornece medidas quantitativas da variação de potência associado à gelatinização, onde a presença dos picos endotérmicos é um indicativo da fusão da molécula.

Os dados de temperatura obtidos por este método de análise são as temperaturas de início da gelatinização, onset (T_o), de pico endotérmico (T_p) e de conclusão do fenômeno de gelatinização, endset (T_f ou T_c), assim como dados referentes à entalpia da gelatinização, ΔH_{gel} . A T_o é a temperatura em que a linha tangencial do lado da temperatura mais baixa do pico se cruza com a linha de base; T_p é a temperatura na ponta do pico e T_f é a temperatura em que a linha tangencial do lado da temperatura alta do pico se cruza com a linha de base. A ΔH_{gel} é a área sob o pico limitado pela linha base no gráfico (ALTAY; GUNASEKARAN, 2006).

As mudanças de entalpia observadas em uma curva endotérmica obtida por DSC geralmente são relacionadas à transição do tipo ordem/desordem dos cristais presentes e a entalpia específica de gelatinização (MUCCILLO, 2009).

Pela **Figura 4** pode-se observar que o amido de mandioca sofreu um processo endotérmico que teve início em uma temperatura próxima de 45 °C e que foi até 122 °C, com um pico em 74 °C referente à sua gelatinização, valor relativamente próximo ao encontrado na literatura para este tipo de amido (JIMÉNEZ et al., 2012). A integral da curva revelou que a amostra consumiu aproximadamente 670 mJ e uma ΔH_{gel} de 327 J.g⁻¹. Sua cristalinidade, calculada pela energia de fusão e pela integral normalizada da curva obtida, foi de aproximadamente 49%.

Em temperaturas próximas de 300 °C foi observado o início do processo de degradação do amido, confirmados pelo pico exotérmico, fato também relatado por Schlemmer, Sales e Resck (2010), que observaram a decomposição do amido pela análise da TG com uma perda de brusca massa a 308 °C.

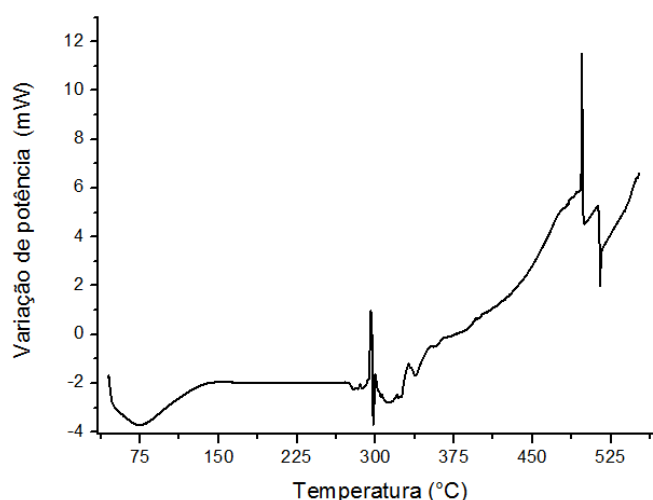


Figura 4. Análise por calorimetria diferencial exploratória do amido de mandioca (DSC), sentido endotérmico é para baixo.

A gelatinização do amido também foi investigada em solução aquosa, onde o amido solubilizado foi submetido a um aumento de temperatura numa taxa de 5 °C.minuto⁻¹. Como se pode ver na **Figura 5**, o processo de caráter endotérmico teve início em aproximadamente 35 °C e se estendeu até 85 °C, com uma temperatura de pico em aproximadamente 48 °C, que segundo Jiménez et al. (2012) ocorre em aproximadamente 70 °C. O sinal provavelmente está ligado à sobreposição de dois eventos térmicos, à absorção de energia para elevação de temperatura da água e também à gelatinização do amido, o que explicaria a largura acentuada do sinal. A energia total envolvida no processo, foi calculada pela integral sob a curva, é de 966 mJ e o ΔH_{gel} encontrado foi de 462 J.g⁻¹.

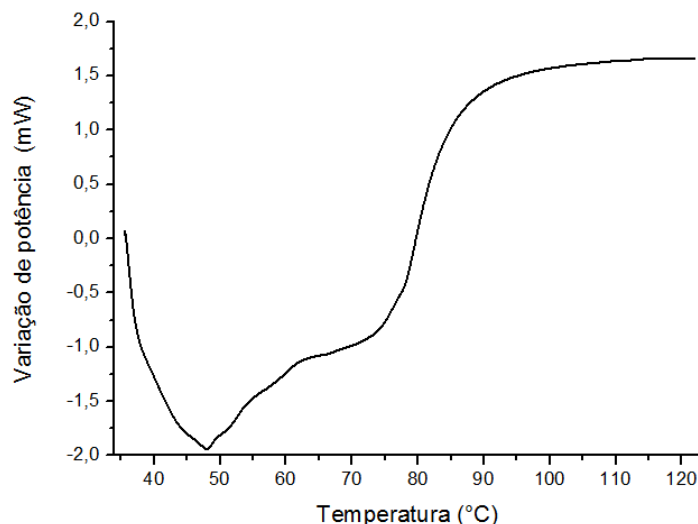


Figura 5. Análise por calorimetria diferencial exploratória (DSC) do amido de mandioca na gelatinização em água, sentido endotérmico é para baixo.

Essa diferença de energia e de entalpia, quando comparamos a gelatinização do amido em pó e o amido dissolvido em água, se deve provavelmente ao fato da água apresentar maior capacidade térmica e requerer maior energia para variar sua temperatura no processo de casting.

No entanto, quando se verifica as condições de gelatinização do amido, em outros trabalhos, verifica-se uma forte variação nos valores de temperatura de gelatinização como, por exemplo, nos trabalhos de Flores et al. (2007) e Vásconez et al. (2009), que trabalharam com amido de tapioca e obtiveram as temperaturas de 125 e 70 °C, respectivamente Abdorreza, Cheng e Karim (2011), Araujo-Farro (2010) e Redd e Yang (2010), que utilizaram amido de sago, amido de milho e amido de quinoa e observaram a gelatinização em 90, 97 e 85 °C, respectivamente. Esses valores são muito variáveis, independem da fonte do amido e provavelmente estão ligados à constituição físico-química do amido utilizado e podem estar vinculados, em menor grau, à técnica de mensurá-los, já que os autores, anteriormente citados, utilizaram metodologias diferentes.

4.2 Caracterização do HPMC

4.2.1 Composição do HPMC

A análise química da HPMC revelou que este apresenta 92,34 % de carboidratos, 7,43% de umidade, 0,1% de lipídeos, 0,13% de cinzas e 0,62% de proteínas, como descrito na tabela 3. A pureza da HPMC foi inferior à mencionada pelo fabricante.

Tabela 3. Composição química da HPMC.

Tipo de análise	Composição química (%)
Úmida**	7,43
Lipídeos*	0,10
Cinzas*	0,13
Proteínas*	0,62
Carboidratos*	92,34

* base seca, **base úmida.

4.2.2 Caracterização estrutural da HPMC

As partículas da HPMC em pó foram observadas ao MEV, como mostra

a

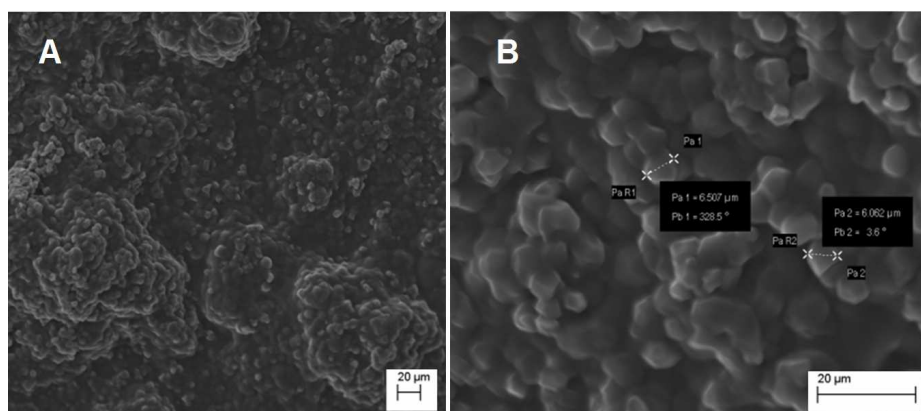


Figura 6, com um aumento de 1000X e depois com um aumento para 2000X, seus grânulos apresentaram-se em um formato angular, e unidos uns aos outros, mas com uma forte variação no diâmetro e grande diversidade de tamanho de grânulos.

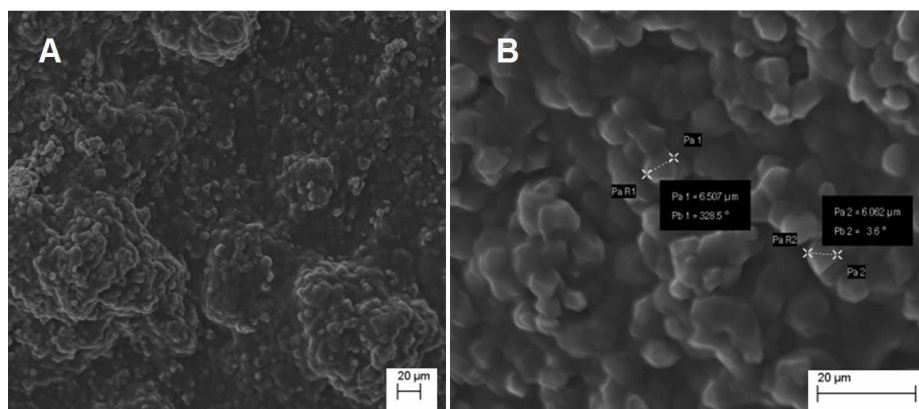


Figura 6. Micrografias (MEV) dos grânulos de HPMC, com aumento de 1000X (A), e aumento de 2000X (B).

O diâmetro médio observado não pode ser medido com precisão devido às irregularidades relatadas. Os grânulos mais visíveis apresentaram um diâmetro médio de aproximadamente 6,00 µm e à medida que se procedia com aumentos próximos a 3000X, a superfície se desintegrava devido ao aquecimento gerado pelo feixe de elétrons.

4.2.3 Caracterização térmica da HPMC

O HPMC foi submetido à análise térmica por meio de DSC (**Figura 7**), observou-se um pico endotérmico atribuído ao processo de fusão do material, o processo teve início em aproximadamente 44 °C e se estendeu até 88 °C, com a temperatura de pico em aproximadamente 66 °C. A energia envolvida no

processo pôde ser calculada pela área do pico, foi de 239 mJ e o ΔH_{gel} encontrado foi de 116 J.g⁻¹.

Também se observou, no mesmo gráfico (**Figura 7**), um processo exotérmico que teve início a 367 °C e finalizou em uma temperatura de aproximadamente 390 °C, com um pico de 375 °C. Tal evento é oriundo da degradação térmica do HPMC e está de acordo com o laudo apresentado pela empresa, que afirma que o HPMC apresenta autoignição em temperaturas superiores a 350 °C.

As temperaturas observadas mostram que a HPMC pode sofrer degradação e limitam a HPMC em aplicações superiores a 350 °C como, por exemplo, a obtenção de filmes por “casting” onde normalmente se utilizam temperaturas inferiores a 350 °C.

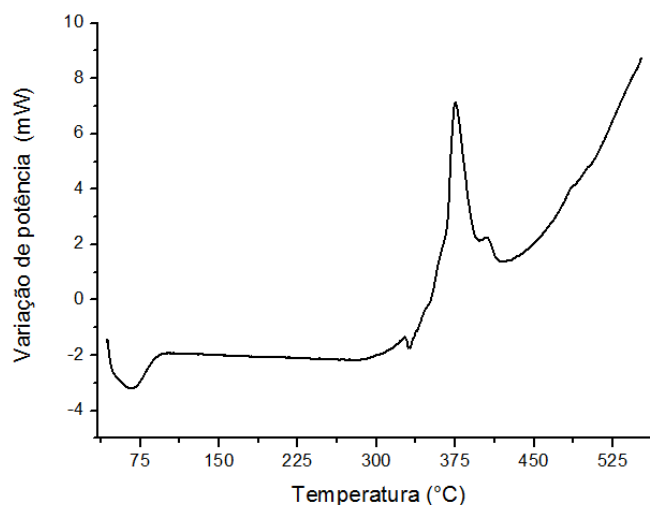


Figura 7. Análise por calorimetria diferencial exploratória (DSC) do HPMC em pó, sentido endotérmico é para baixo.

A gelatinização da HPMC (**Figura 8**) também foi investigada e para tanto a HPMC foi solubilizado em uma mistura de água e etanol (1:1), a temperatura

de início do processo de gelatinização foi de aproximadamente 38 °C e a temperatura final observada foi, aproximadamente, 82 °C, com uma temperatura de pico em aproximadamente 50 °C. A energia absorvida no processo de gelatinização obtida pela área do pico endotérmico foi de 1,2 J e o ΔH_{gel} obtido corresponde a 616 J.g⁻¹. A figura 8 descreve o processo. O sinal mais largo provavelmente está ligado à sobreposição de quatro eventos térmicos, à absorção de energia para elevação de temperatura da água e etanol, interferência de possíveis impurezas e também a gelatinização da HPMC, o que explicaria a largura do sinal.

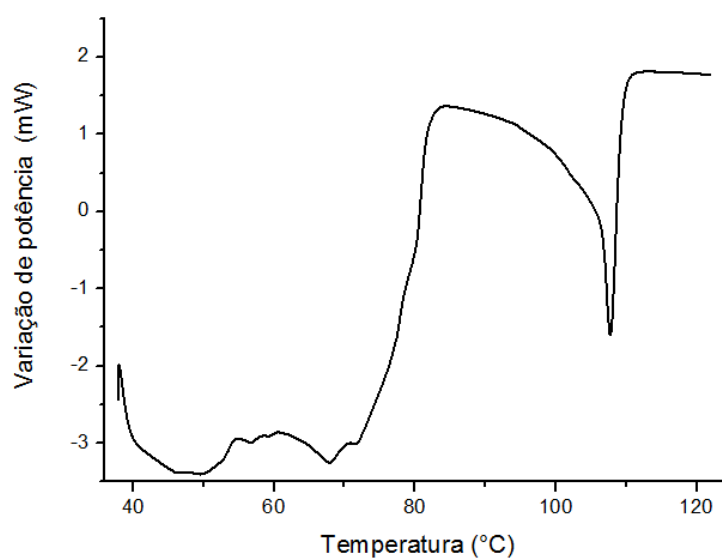


Figura 8. Análise diferencial exploratória (DSC) do HPMC na gelatinização em solução, sentido endotérmico é para baixo.

4.3 Caracterização dos nanocristais de celulose

4.3.1 Caracterização morfológica dos nanocristais de celulose

A distribuição do diâmetro e do comprimento dos nanocristais de celulose é apresentada na **Figura 9** em A e B, respectivamente. Observou-se que aproximadamente 80% dos nanocristais de celulose possuem diâmetros que podem chegar a 30 nm e que em 14% possuem um diâmetro que vai de 30 a 50 nm. Também se observou, pela área do gráfico, que 68% das nanopartículas apresentaram até 200 nm de comprimento, como pode ser observado na **Figura 9-B**.

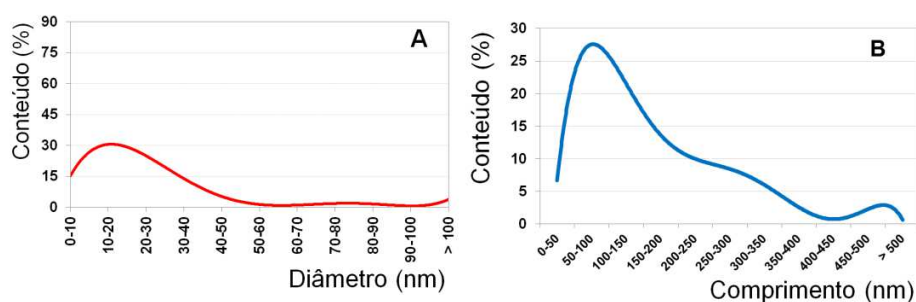


Figura 9. Distribuição do percentual de nanocristais de celulose em função do diâmetro (A) e comprimento (B).

O rendimento de nanocristais de celulose por meio de hidrólise foi determinado por diferença de peso, obteve-se 65% de rendimento, em relação às fibras de partida moídas, provavelmente devido à desintegração da celulose amorfa e à degradação dos domínios cristalinos durante a hidrólise como já relatado por Bondeson, MatheweOksman (2006).

De acordo com a Figura 10, pode-se observar as imagens feitas em microscopia óptica da aglomeração de nanocristais de celulose obtidos com 30 minutos de hidrólise ácida. Durante o processo de hidrólise são formados pedaços de fibras resultantes da quebra incompleta das fibras de celulose, normalmente eles apresentam um diâmetro muito superior aos aglomerados de

nanocristais de celulose e também podem ser caracterizados por ainda possuir o lúmen celular visível.

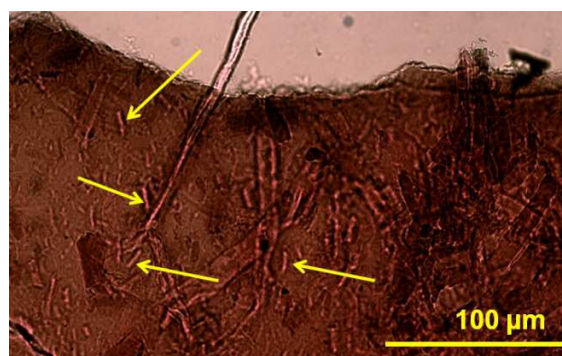


Figura 10. Micrografia óptica de nanocristais de celulose, indicados pelas setas e fibras de eucalipto.

As amostras de nanocristais foram levadas ao microscópio eletrônico de transmissão (MET), o resultado pode ser visualizado na **Figura 11**, que mostra os nanocristais de celulose bem individualizados num formato de agulha.

De acordo com Beck-Candanedo, Roman e Gray (2005), aumentos no tempo de hidrólise podem aumentar a hidrólise ácida promovendo a degradação das cadeias de glicose que constituem os nanocristais de celulose e reduzir severamente as suas dimensões.

Essas dimensões de comprimento estão de acordo com o obtido por Beck-Candanedo, Roman e Gray (2005) para nanocristais oriundos de *Eucalyptus sp.*, no entanto, o diâmetro médio dos nanocristais de celulose apresentados por esses autores (5 nm à 15 nm) foi menor do que o diâmetro médio aqui apresentado.

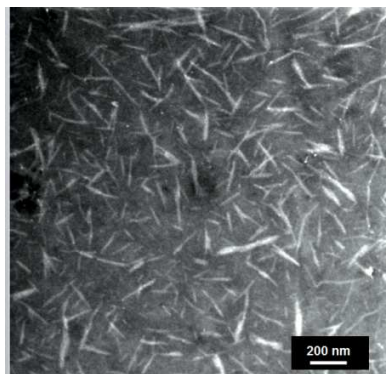


Figura 11. Nanocristais de celulose vistos ao microscópio de transmissão (MET)

O diâmetro e comprimento médio dos cristais capilares após 30 minutos de hidrólise foram de 15 ± 6 nm e 175 ± 38 nm, respectivamente, dando origem a uma relação de aspecto (RA) de aproximadamente 12. Isto é semelhante aos nanocristais de celulose extraídos de rami (RA~12) (MENEZES et al., 2009), gramado comum (RA de 12-20) (PANDEY et al., 2009), curauá (RA de 13-17) (CORRÊA et al., 2010), mas menor do que os valores encontrados por Beck-Candanedo, Roman e Gray (2005), os quais extraíram nanocristais de celulose de plantas do gênero *Eucalyptus* (RA~29) e blackspruce (RA de 21-28).

O melhor aproveitamento do potencial de reforço de fibras individuais consiste na preparação e utilização de material celulósico nanométrico ao invés de utilizar as microfibras de tamanho elevado, pois tais nanopartículas geram nanocompósitos com alta resistência, rigidez e transparência (BESBES, VILAR; BOUFI, 2011).

Na verdade, para nanocristais de celulose, o potencial de reforço é controlado pela capacidade da nanopartícula formar grande interface por meio de interações de ligação de hidrogênio fortes, que contribuem para o aumento da rigidez, bem como o potencial de reforço em compósitos poliméricos (PULLAWAN; WILKINSON; EICHHORN, 2010). Siqueira, Bras e

Dufresne(2009) confirmaram que o efeito de reforço em compósitos depende das interações dos nanocristais de celulose, que são consequência da sua morfologia (diâmetro e comprimento). Segundo esses autores (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009), o uso de nanofibrilas em vez de nanocristais de celulose permite obter não apenas filmes nanocompósitos mais duros, mas também mais frágeis.

4.3.2 Cristalinidade dos nanocristais de celulose

A **Figura 12** mostra os difratogramas de raios-X (DRX) das fibras de eucalipto e dos nanocristais de celulose. Estes padrões são típicos dos materiais semicristalinos com um pico largo amorfo e outro pico mais agudo e intenso indicando maior cristalinidade.

A amostra de fibra exibe um pico nítido a $2\theta = 22,6^\circ$, o que é atribuído ao plano de rede (0 0 2) de celulose I. Os espectros de DRX mostraram menor variação na posição da celulose I, (0 0 2) para reflexão em fibras moídas (**Figura 13**), que podem ser atribuídas a diferenças na geometria da amostra.

Os dois picos sobrepostos indicam difrações mais fracas a $2\theta = 14,8^\circ$ é atribuído ao plano (1 0 1) e os planos de rede de celulose I (BESBES; ALILA; BOUFI, 2011).

A celulose é uma estrutura composta de unidades repetidas de β -(1 \rightarrow 4)-D-glucopiranosose, que se rearranjam e formam cadeias de glucano paralelas (PÄÄKKÖ et al., 2007).

Em comparação com as fibras virgens, as amostras de nanocristais de celulose não apresentaram qualquer evolução no seu tipo polimórfico.

A partir dos dados de DRX, o índice de cristalinidade (IC), **Figura 12**, foi determinado.

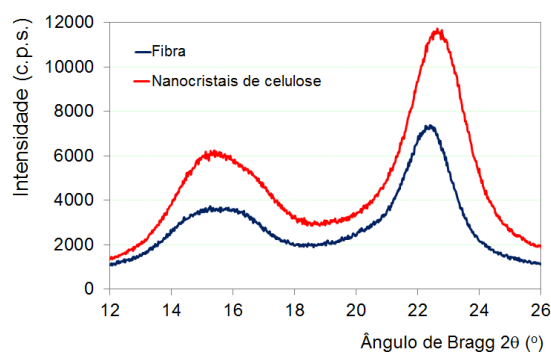


Figura 12. Difratogramas de raios-x para fibras de eucalipto e nanocristais de celulose.

Nanocristais de celulose apresentaram maior índice de cristalinidade (IC) do que as fibras, devido ao rompimento da holocelulose amorfa envolvente e por incorporar os cristais de celulose formados por cadeias de moléculas de glicose bem organizadas (WANG; SAIN; OKSMAN, 2007).

O aumento da cristalinidade com tempo de hidrólise é devido à remoção contínua de domínios amorfos da amostra (CHEN; YU; LIU, 2011).

Nanocristais de celulose com alta cristalinidade pode ser mais eficaz para proporcionar melhor reforço de matrizes poliméricas flexíveis, devido ao elevado módulo de elasticidade do domínio de cristal (EICHHORN et al., 2009).

Além disso, domínios menos cristalinos são menos rígidos do que nanocristais e podem melhorar a ductilidade em matrizes poliméricas rígidas (OKSMAN; SAIN, 2006), como no caso das matrizes com maior teor de amido.

4.3.3 Caracterização térmica dos nanocristais de celulose

Comparando os gráficos de DSC e TG das fibras de eucalipto e nanocristais de celulose observou-se que a hidrólise ácida diminuiu a temperatura de início de degradação (T_{onset}) dos cristais de celulose (Figura 13), fato também

observado por Teixeira et al. (2010) para nanocristais de celulose de fibras de algodão.

A análise térmica (TG) dos nanocristais de celulose mostrou dois estágios de degradação térmica. A primeira etapa ocorreu a temperaturas de 150-350 °C, com a perda de peso de aproximadamente 40% para os nanocristais de celulose. Isto ocorre porque a degradação térmica dos cristais de celulose contendo grupos sulfato pode ocorrer a temperaturas mais baixas (WANG et al., 2007). A segunda etapa é a degradação térmica, entre 350 e 525 °C. Nenhum evento térmico foi observado em temperaturas superiores a 550 °C (**Figura 13**).

Como pode ser observada, nas curvas de DTG (**Figura 13-B**), a decomposição dos nanocristais de celulose ocorreu essencialmente em quatro fases, o que indica a presença de componentes diferentes que podem se degradar a diferentes temperaturas.

De acordo com a **Figura 13**, a degradação térmica ocorreu em primeiro lugar em cristais de celulose, os quais apresentam grupos sulfato em elevada quantidade, que conduzem a reações de desidratação que liberam água e catalisam as reações de degradação da celulose (CORRÊA et al., 2010).

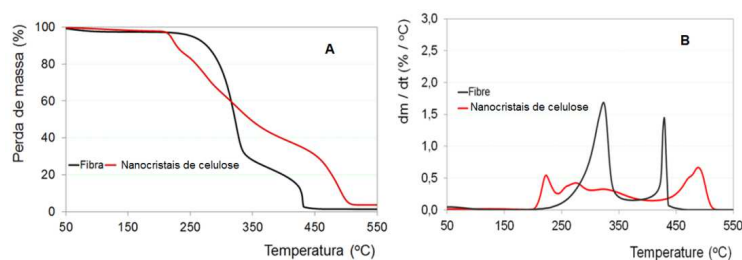


Figura 13. Termograma (A) e derivada primeira do termograma (B) das fibras de eucalipto e dos nanocristais de celulose.

A substituição dos grupos OH pelos grupos sulfato diminui a energia de ativação da cadeia de degradação da celulose (WANG et al., 2007). Esta

observação pode limitar o uso de nanocristais de celulose produzido com hidrólise em ácido sulfúrico em reforço de matrizes de polímeros que necessitam de temperaturas de processamento inferiores a 180 °C. O último pico de decomposição (cerca de 470 °C) está relacionado com a decomposição dos resíduos sólidos.

4.4 Caracterizações dos filmes

4.4.1 Caracterização mecânica dos filmes

Para a escolha da matriz a ser reforçada com as nanopartículas procedeu-se com os ensaios mecânicos de tração a fim de determinar qual material apresentava as propriedades intermediárias, levando em consideração a tensão máxima na ruptura, a rigidez, a deformação e o comportamento na região plástica. O resultado pode ser verificado na **Figura 14**.

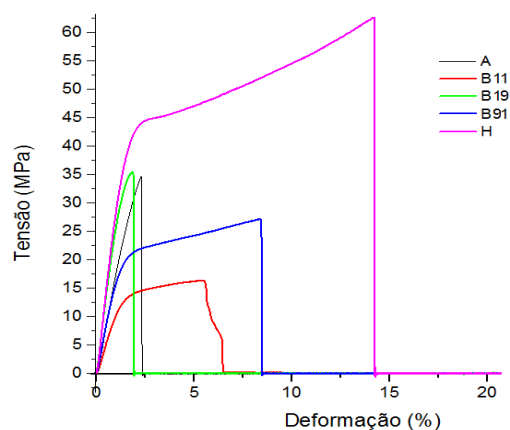


Figura 14. Análise mecânica dos filmes obtidos das matrizes de amido (A), HPMC (H) e blendas (B) das matrizes. Os números após B indicam as partes de HPMC e amido, respectivamente, usados para compor as blendas.

Foi observado que os filmes de amido e os filmes B19 não apresentaram uma deformação elevada, como os filmes elaborados com B91, B11 e aqueles confeccionados somente com HPMC, mostrando-se menos elásticos. No entanto, os filmes elaborados com HPMC apresentaram maior tensão de ruptura, maiores deformações e foram desconsiderados para o reforço, com os nanocristais de celulose, por serem mais rígidos. Apesar dos filmes elaborados com B11 possuírem menor rigidez que os filmes de A e B19, estes apresentaram a menor tensão de ruptura. Dessa forma, a escolha foi realizada com base na blenda B91 já que os filmes dessa blenda apresentaram valores intermediários para rigidez e tensão na ruptura, como consta na tabela 4.

Tabela 4. Ensaio Mecânico em filmes de amido (A) e HPMC (H) e suas blends (B).

Tratamentos	MOE (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação máxima (%)
H	18,8±1,1	62,6±0,7	22,7±1,5
A	17,5±0,9	34,6±2,5	2,2±0,2
B19	16,4±0,6	32,5±0,6	2,2±0,6
B91	10,3±2,4	27,1±3,9	13,3±1,5
B11	7,5±1,0	16,3±1,9	8,5±1,7

MOE= módulo de elasticidade. Os números após B indicam as partes de HPMC e amido, respectivamente, na blenda.

Jiménez et al. (2012) observaram que, quando se compara filmes de amido recém preparados com outros estocados por longo período de tempo, estes sofrem a ação do fenômeno de recristalização, que tornam os filmes mais rígidos e menos elásticos. Eles sugerem que para a inibição da recristalização torna-se necessária a adição de outros polímeros à matriz de amido, assim blends confeccionadas com HPMC podem ser uma opção para diminuir ou eliminar a recristalização em filmes.

Outras abordagens para melhorar as propriedades das películas de amido são o reforço por adição de agentes de enchimento orgânicos ou inorgânicos à

matriz de amido, bem como a adição de compostos funcionais (JIMÉNEZ et al., 2012). Neste caso optou-se pela adição de nanocristais de celulose, principalmente, por sua capacidade de reforço, sua resistência mecânica, abundância, baixa carga de enchimento e natureza biodegradável (PANDEY; NAGAITO; TAKAGI, 2012).

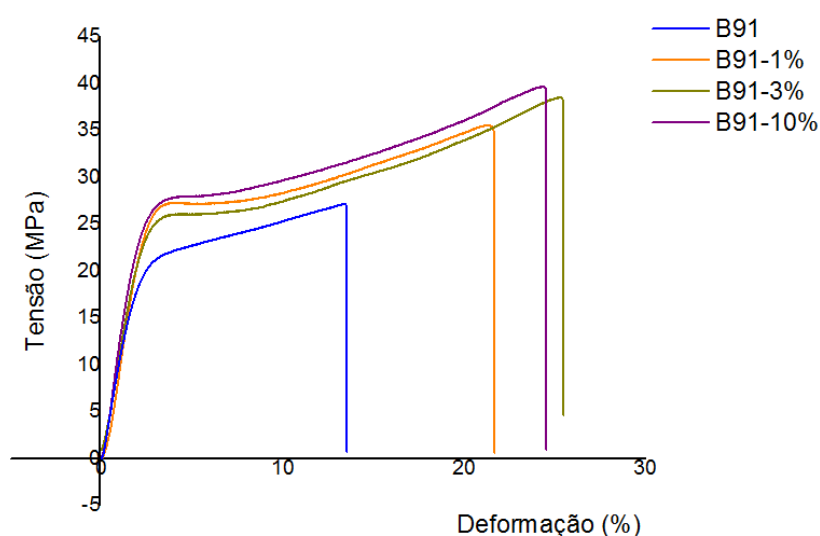


Figura 15. Análise mecânica dos filmes reforçados com nanocristais de celulose. Os números após B indicam as partes de HPMC (H), amido (A) e nanocristais de celulose, respectivamente, usados para compor as blendas (B).

Com relação aos filmes reforçados, foram determinadas as propriedades dos filmes reforçados com as seguintes concentrações: 1%, 3% e 10% (m/m) de nanocristais de celulose adicionados à matriz escolhida. Em geral, o reforço influenciou o módulo de elasticidade, a deformação máxima e a tensão na ruptura (Figura 15).

Comparando o desempenho dos filmes obtidos da blenda reforçada com nanocristais de celulose e os filmes confeccionados com a blenda sem reforço,

foi observado um aumento na flexibilidade e no alongamento máximo, em tais filmes reforçados. Sendo que o maior valor para o alongamento máximo dos tratamentos sem reforço foi próximo de 13%. Enquanto que os tratamentos onde houve reforço apresentaram valores próximos de 21%, 25% e 24%, para as concentrações de nanocristais de celulose de 1%, 3% e 10%, respectivamente, com um valor superior a 90% no alongamento máximo.

Também foi observado que o reforço da blenda (com 1%, 3%, 10% de nanocristais de celulose) favoreceu uma maior tensão de ruptura (aproximadamente 36, 38 e 40 MPa, respectivamente), com um aumento de até 46% na tensão de ruptura, em relação a blenda sem reforço, tabela 5.

Tabela 5. Dados mecânicos de filmes, reforçados com nanocristais de celulose.

Tratamentos	MOE (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação máxima (%)
B91	10,3±2,4	27,1±3,9	13,3±1,5
B91-1%	13,1±0,8	35,5±3,6	21,3±2,7
B91-3%	12,2±0,4	38,5±1,5	25,2±1,9
B91-10%	13,4±0,7	39,6±2,9	24,3±2,3

MOE= módulo de elasticidade. Os números após B indicam as partes e porcentagens de HPMC, amido e nanocristais de celulose, respectivamente, na blenda (B).

Quando se compara os filmes reforçados com nanocristais de celulose e os filmes confeccionados de B91, observa-se que uma concentração de 1% e 3% apresentam um aumento de 31 e 42% na tensão de ruptura; e 60% e 90% no alongamento máximo.

Já os filmes reforçados com 10% de nanocristais de celulose obtiveram 46% de aumento na tensão de ruptura e 82% de alongamento máximo (8% menos que o filme com 3% de nanocristais), mas com uma concentração 900% maior que o filme reforçado com 1% e 333% maior que o filme reforçado com 3% de nanocristais de celulose. Tais dados mostraram que os reforços com 1% e

3% foram mais eficientes que o reforço com 10%, quando se leva em consideração a quantidade de nanopartículas adicionada.

Este fenômeno poderia ser atribuído ao aumento da sensibilidade à umidade das películas mediante o aumento do teor de sítios hidrófilos do material de reforço e ao potencial de plastificação da água. No entanto, o aumento da ductilidade dos filmes deveria também resultar em uma perda de rigidez, no entanto isso não foi observado. Outra explicação poderia estar relacionada com a homogeneidade da dispersão do material de reforço no interior da matriz polimérica e a criação de uma rede de nanocristais provavelmente conectados por ligações de hidrogênio formadas entre as nanopartículas. O aumento da concentração de nanocristais de celulose, nesta disposição em rede, provavelmente favoreceu o aumento do reforço, devido à grande interação entre as nanopartículas e a matriz, reduzindo a mobilidade das cadeias poliméricas da matriz e principalmente devido ao fenômeno de percolação mecânica de cristais de celulose, fortemente dependente da concentração de partículas semelhantes e da elevada razão de aspecto.

A amostra com 10% de nanocristais pode ter tido seu desempenho influenciado negativamente pela sedimentação e deficiências na dispersão dos nanocristais, causando aumento dos defeitos dentro dos filmes, aumento da rigidez do material e diminuindo sua resistência mecânica. Tal fato já foi reportado na literatura por Bras et al. (2010), eles observaram que tais fenômenos podem ocorrer em concentrações acima de 7,5% de nanocristais de celulose e isso ajuda a entender porque os resultados para o reforço foram similares mesmo se usando uma quantidade nove vezes maior de nanopartículas.

4.4.2 Caracterização estrutural dos filmes

As micrografias obtidas por MEV, apresentadas na Figura 16, mostram filmes após os ensaios de tração, tais imagens revelam que os filmes de A e B19 apresentaram um comportamento frágil indicado pela superfície mais brilhante na região de fratura.

Os demais filmes tiveram suas superfícies de fratura caracterizadas pelo aparecimento de membranas delgadas, como na Figura 16-B, pequenas cavidades, como em Figura 16-C, e pequenas irregularidades como em Figura 16-C e Figura 16-D. Para melhor visualização das irregularidades da região afetada foram realizados aumentos nessas áreas e dispostos ao lado direito, como na Figura 16-B e Figura 16-D.

Os filmes de B11 e B19, Figura 16-B e Figura 16-E se partiram gradualmente e apareceram pequenas membranas, semelhantes a escamas dispostas em camadas delgadas, provavelmente devido ao rearranjo das moléculas durante a tração.

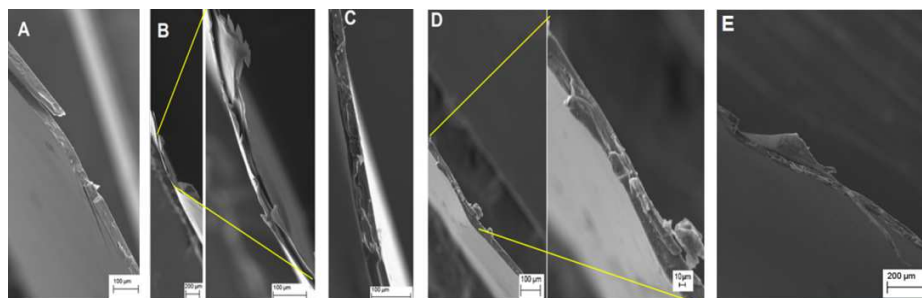


Figura 16. Micrografias (MEV) das superfícies de fratura de filmes: A) A; B) B11; C) B91; D) H e E) B19. Os números após B indicam as partes de HPMC (H) e amido (A), respectivamente, na blenda (B).

Quando foram analisadas as superfícies de fratura das amostras submetidas ao reforço com nanocristais de celulose, foi observada uma maior regularidade na superfície destes filmes, em relação aos filmes não reforçados,

indicando que os nanocristais foram dispersos nas matrizes e ajudaram a promover a coesão das moléculas da matriz, criando uma superfície mais homogênea.

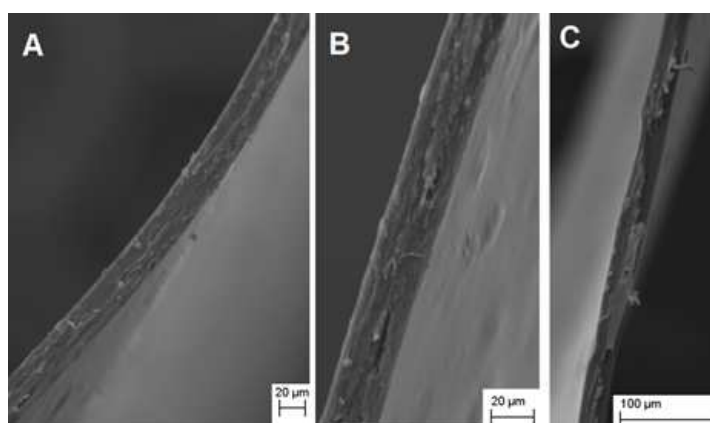


Figura 17. Micrografias (MEV) das superfícies de filmes obtidos com B91 e reforçados com nanocristais de celulose nas proporções: A) 1%; B) 3% e C) 10%. Os números após B indicam as partes de HPMC (H) e amido (A), respectivamente, na blenda (B).

A matriz homogênea dos filmes é um bom indicador da sua integridade estrutural e, conseqüentemente, quando se tem superfícies não íntegras pode-se esperar prejuízos nas propriedades mecânicas (MALI et al., 2002).

4.4.3 Caracterização térmica dos filmes

Em geral, os termogramas apresentaram duas etapas de perda de massa para os tratamentos com e sem reforço, na primeira etapa, a perda de massa provavelmente ocorre por perda de água, a segunda etapa, ocorre em temperaturas mais elevadas e provavelmente se deve ao início da degradação térmica do material que compõem os filmes.

A **Figura 18** apresenta o comportamento térmico dos filmes confeccionados com as blendas e matrizes de amido e HPMC. Foi observado que os filmes obtidos de A, B19 e B11 apresentaram um comportamento similar e a perda de massa, quando a temperatura variou de 40 a 135 °C, foi de no mínimo 24% devido à perda de água dos filmes. No entanto, quando a temperatura variou de 127 a 222 °C, a perda de massa foi de 5%. Tal fato mostra que os filmes obtidos com amido e com as blendas com maior teor de amido resistem melhor às variações térmicas que os filmes de HPMC, que sofreram maior variação de massa com menor variação de temperatura.

As perdas de massa para filmes de HPMC ocorreram entre 57 e 71°C e entre 153 e 203 °C, com perda de aproximadamente 12% e 14%, respectivamente. Os picos da derivada primeira, referente à curva de TG para a HPMC, ficaram em 67 e 177 °C.

Os filmes feitos com blenda com maior teor de HPMC, ou seja, a B91, por apresentarem em sua composição maior quantidade de HPMC apresentaram um comportamento similar aos filmes deste polímero. Observou-se a presença de dois picos tênues para a derivada primeira, um em 54 °C e outro em 177 °C (Figura 18), com 12% de perda de massa para ambos.

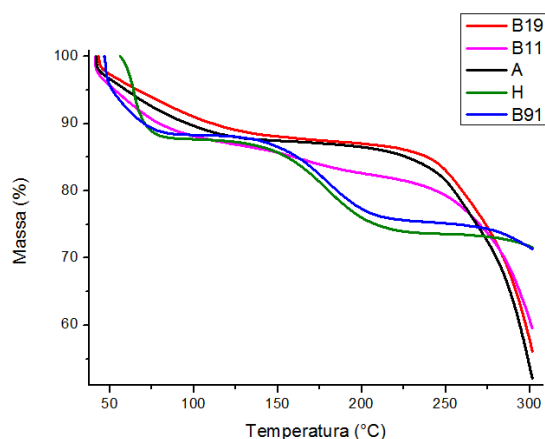


Figura 18. Termograma de filmes de Amido (A) e HPMC (H). Os números após B indicam as partes de H e A, respectivamente, nas blendas (B).

De maneira geral foi observado, pela **Figura 19**, que os filmes reforçados com nanopartículas apresentam menor perda de massa quando comparados com sua matriz de origem. No entanto, a menor perda de massa encontrada foi para o filme reforçado com 3% de nanocristais de celulose.

O filme feito de B91-1% apresentou uma perda de massa ligeiramente menor que os filmes reforçados com 10% de nanocristais de celulose, tais filmes começam a perder massa a partir de 52 °C, enquanto o filme com 3% de nanocristais de celulose foi mais susceptível ao calor, e iniciou o processo em 38 °C.

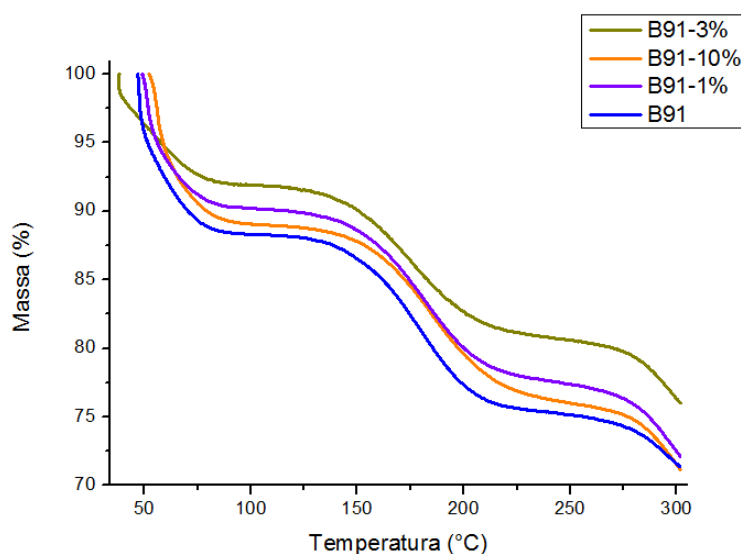


Figura 19. Termograma das blendas (B) reforçadas. Os números após B indicam as parte de HPMC (H), amido (A) e nanocristais de celulose, respectivamente.

4.4.4 Permeabilidade dos filmes

O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é muito importante para a aplicação dos filmes, mas tal propriedade não é um fator restritivo a aplicação dos filmes, pois em alimentos a base de vegetais frescos pode-se empregar filmes permeáveis, enquanto que filmes pouco permeáveis podem ser indicados para alimentos e produtos desidratados (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Na Tabela 6 são mostrados os valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes confeccionados com e sem as nanopartículas. Quando as nanopartículas foram adicionadas, foi geralmente observado um decréscimo na PVA, e quando os filmes preparados com as blendas B91 e B91-10% foram analisados para a PVA verificou-se uma redução de 533%. No entanto, quando se avaliou os filmes reforçados com os nanocristais de celulose não se observou uma diferença superior a 19% entre tais filmes.

Tabela 6. Permeabilidade ao vapor de água dos filmes, sem reforço.

Tratamento	R ²	Espessura (mm)	Inclinação	TPVA (g.s ⁻¹ .m ⁻²)	PVA . 10 ⁻⁸ (g.s ⁻¹ .m ⁻¹ .Pa ⁻¹)
A	0,98	0,047±0,002	0,0038	0,00933	13,8
H	0,98	0,036±0,001	0,0045	0,01105	12,6
B19	0,99	0,058±0,003	0,0042	0,01370	25,1
B91	0,97	0,074±0,002	0,0039	0,00958	22,4
B11	0,98	0,060±0,007	0,0038	0,00933	17,7
B91-1%	0,99	0,047±0,004	0,0039	0,0034	5,0
B91-3%	0,99	0,045±0,002	0,0041	0,0036	5,1
B91-10%	0,99	0,036±0,002	0,0042	0,0037	4,2

Os números após B indicam as partes e porcentagens de HPMC (H), amido (A) e nanocristais de celulose, respectivamente, na blenda.

Em geral, as blendas apresentam maior PVA que suas matrizes de origem, mas quando se comparou B19 e B91 com B11, foi observado que tal

filme apresenta um menor PVA e que a variação da PVA foi aproximadamente de 34 %.

A redução da PVA pode ser explicada, principalmente, pela diminuição dos espaços entre as cadeias poliméricas que compõem os filmes / nanocompósitos. A referida diminuição dos espaços entre as cadeias poliméricas da matriz ocorre devido às ligações intermoleculares que acontecem entre os nanocristais de celulose e às moléculas poliméricas da matriz, graças à capacidade que tais nanopartículas possuem de ocupar dimensões nanométricas, em posições intermediárias às moléculas que compõem a matriz e aproximar tais moléculas, reduzindo o espaço entre elas.

O acréscimo de nanocristais de celulose às matrizes também pode ter introduzido um caminho tortuoso por onde as moléculas de água devem passar durante o teste de permeabilidade. Isso fez com que as moléculas de água percorressem um caminho mais difuso dentro da matriz, diminuindo os valores de permeabilidade.

4.4.4 Solubilidade dos filmes

Os filmes confeccionados de HPMC, assim como os filmes obtidos das blendas com maiores teores de HPMC, foram totalmente solúveis em água, já os filmes confeccionados com as blendas de concentração 1:1 e 1:9 (de HPMC e Amido) apresentaram uma solubilidade proporcional à concentração de HPMC. O amido se mostrou mais resistente e não se solubilizou durante as 24 horas, Tabela 7.

Tabela 7. Solubilidade em água após imersão por 24 horas, a 25 °C.

Tratamento (Filmes)	Solubilidade (%)
HPMC	100,00±0,00
Amido	0,00±0,00
Blenda 1:9 de HPMC e amido	16,71±0,31
Blenda 9:1 de HPMC e amido	100,00±0,00
Blenda 1:1 de HPMC e amido	45,03±9,54
Blenda 9:1 de HPMC e amido, com 1% de nanocristais de celulose	100,00±0,00
Blenda 9:1 de HPMC e amido, com 3% de nanocristais de celulose	100,00±0,00
Blenda 9:1 de HPMC e amido, com 10% de nanocristais de celulose	100,00±0,00

A solubilidade dos filmes em água é uma importante propriedade e pode atuar como proteção para alimentos em que a atividade de água é alta, quando o alimento tem contato com a água durante a cocção (MATTA JÚNIOR et al., 2011) ou mesmo quando os filmes são ingeridos (no caso de filmes comestíveis).

Alguns fatores podem interferir na solubilidade dos filmes como, por exemplo, a umidade, o tipo de matriz, o tipo e concentração do plastificante, etc.

Mehyar e Han (2004), ao estudar a solubilidade de filmes, observaram que o amido de ervilha oferece filmes mais resistentes que o amido de milho e apresenta menor solubilidade que este. Eles atribuíram tal resistência a maior quantidade de amilose encontrada no amido de ervilha (10% mais amilose que o amido de arroz), uma vez que as moléculas de amilose podem interagir e promover forças intermoleculares maiores que a amilopectina.

5 CONCLUSÃO

As análises realizadas nos nanocristais de celulose mostraram que eles apresentaram estabilidade térmica até a temperatura de 150°C e alta razão de

aspecto (RA~12). Dessa forma, não é possível processar esses materiais a quente, em temperaturas acima de 180 °C. Neste caso, o processo de obtenção de materiais compósitos, com os nanocristais de celulose, deve ser realizado em temperaturas inferiores a 150 °C como, por exemplo, o processo “casting”.

As propriedades mecânicas dos filmes foram influenciadas pela variação das quantidades de matrizes de HPMC e amido, nas blendas. Foi observado que a concentração de amido nas blendas promoveu grandes variações no módulo de elasticidade e alongamento máximo, chegando a deixar os filmes mais rígidos.

A tensão na ruptura das blendas foi mais prejudicada quando a proporção das matrizes de HPMC e amido na blenda tiveram a mesma razão.

Os nanocristais de celulose promoveram maior reforço, menor flexibilidade e maior ductilidade nos filmes elaborados com a blenda B91. Mas o reforço não foi diretamente proporcional à quantidade de nanocristais de celulose.

Os filmes reforçados com nanocristais de celulose tiveram suas propriedades térmicas melhoradas e as perdas de massa foram menores para os filmes reforçados com 1% e 3% de nanocristais de celulose.

As nanopartículas adicionadas reduziram a permeabilidade ao vapor de água, e a maior redução observada foi de 533%.

A quantidade de cada biopolímero nas blendas alterou significativamente a solubilidade em água e a permeabilidade ao vapor de água dos filmes, os valores para tais propriedades foram maiores para filmes com maior quantidade de HPMC.

Devido à alta solubilidade de alguns filmes, sugere-se a aplicação destes filmes, mas fabricados com matrizes e reforços mais puros, em situações onde se necessita desintegrar totalmente o material ao entrar em contato com a água como, por exemplo, as coberturas comestíveis ou em cápsulas de medicamentos.

As matrizes e nanocristais utilizadas nesse trabalho apresentam potencial para a produção de filmes biodegradáveis e nanocompósitos, pois envolvem características relacionadas a temáticas, tais como, desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para o futuro, conservação de recursos fósseis, redução na dependência de importação de matérias-primas, incentivo ao cultivo de recursos renováveis e uso de sobras e resíduos na produção de novos materiais.

REFERÊNCIAS

ABDORREZA, M. N.;CHENG, L. H.;KARIM, A. A. Effect of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **Food Hydrocolloids**, Philadelphia, v. 25,n. 1, p. 56-60, Jan. 2011.

AKHTAR, M.J. et al. Control of salmon oil photo-oxidation during storage in HPMC packaging film: Influence of film color. **Food Chemistry**, Philadelphia, v. 120, p. 395-401, May 2010.

ALTAY,F.;GUNASEKARAN,S. Influence of drying temperature, water content, and heating rate on gelatinization of corn starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 54,n. 12, p. 4235-4245, June 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for tensile properties of plastic (metric), D412. In: _____. **Annual book of ASTM standards**, Philadelphia, 1992.p. 43-55.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for tensile properties of plastic (metric), E96-95. In: _____. **Annual book of ASTM standards**, Philadelphia, 1995.p. 697-704.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for water vapor transmission of materials: ASTM E96-80. In: _____. **Annual book of ASTM standards**, Philadelphia, 1980. p. 771-778.

AMORIM, A. M. **Estudo da miscibilidade de blendas de poli(óxido de etileno) e poli(succinato de etileno)**. 2004. 64 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

ARAUJO-FARRO, P. C. et al. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 81, n. 4, p. 839-848, July 2010.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 16th ed. Washington, 1990.158 p.

AVÉROUS, L.; HALLEY, P.J. Biocomposites based on plasticized starch.**Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, New York,v. 3, n. 3, p. 329-343, 2009.

BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, n. 2, p. 1048-1054, Jan. 2005.

BERTUZZI, M. A. et al. Water vapor permeability of edible starch based films. **Journal of Food Engineering**, Philadelphia, v. 80, n. 3, p. 972-978, June 2007.

BESBES, I.; ALILA, S.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from tempo-oxidized eucalyptus fibres: effect of the carboxyl content. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 84, n. 3, p. 975-983, Mar. 2011.

BILBAO-SAINZ, C. et al. HPMC reinforced with different cellulose nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 86, n. 4, p. 1549-1557, Apr. 2011.

BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, Ottawa, v. 69, n. 1, p. 60-78, Oct. 1991.

BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, Dordrecht, v. 13, n. 2, p. 171-180, Apr. 2006.

BRAS, J. et al. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, Philadelphia, v. 32, n. 3, p. 627-633, 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.com/retrieve/pii/S0926669010001962>>. Acesso em: 5 abr. 2013.

CARNEVAROLO JUNIOR, V. S. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2002. 260 p.

CHEN, W. S.; YU, H. P.; LIU, Y. X. Preparation of millimeter-long cellulose I nanofibers with diameters of 30-80 nm from bamboo fibers. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 86, n. 2, p. 453-461, Aug. 2011.

CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

- CORRÊA, A. C. et al. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, Dordrecht, v. 17, n. 6, p. 1183-1192, 2010. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.1007/s10570-010-9453-3>>. Acesso em: 16 out. 2012.
- DIAS, A. B. et al. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, Philadelphia, v. 51, n. 2, p. 213-219, 2010.
- DONG, X. M.; REVOL, J. F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, Dordrecht, v. 5, n. 1, p. 19-32, 1998.
- EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, Berlin, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2009.
- ELIASSON, A. C. **Starch in food: structure, function and applications**. Boca Raton: CRC, 2004. 384 p.
- EUROPEAN COMISSION. **European parliament and council directive, nº 95/2/EC of 20 february 1995, on food additives other than colours and sweeteners**. Geneva, 1995. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/fs/sfp/addit_flavor/flav11_en.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2013.
- FAHS, A. et al. Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) formulated films: relevance to adhesion and friction surface properties. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 80, n. 1, p. 105-114, Mar. 2010.
- FARIA, F. O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 487-492, 2012.
- FLORES, S. et al. Mass transport properties of tapioca-based active edible films. **Journal of Food Engineering**, Philadelphia, v. 81, n. 3, p. 580-586, 2007.
- FOOD AND DRUGS ADMINISTRATION. **Protecting and promotion your health**. Disponível em: <http://google2.fda.gov/search?q=hpmc&client=FDAgov&site=FDAgov&lr=&proxystylesheet=FDAgov&output=xml_no_dtd&getfileds=*>. Acesso em: 10 mar. 2013.
- FRANCO, C.M.L. et al. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargil, 2001. v.1, 224p. (Cultura de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas).

GALLIARD, T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, T. (Ed.). **Starch: properties and potential**. Chichester: J. Wiley, 1987. p.55-78.

GHASEMLOU, M. et al. Characterization of edible emulsified films with low affinity to water based on kefir and oleic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, New York, v. 49, n. 3, p. 378-384, Oct. 2011.

GRANFELDT, Y. E.; DREWS, A. W.; BJÖRCK, I. M. E. Starch bioavailability in arepas from ordinary or high amylose corn: concentration and gastrointestinal fate of resistant starch in rats. **Journal of Nutrition**, Bethesda, v.123, n. 10, p. 1676-84, Oct. 1993.

GUILBOT, A.; MERCIER, C. Starch. In: ASPINALL, G. O. (Ed.). **The Polysaccharides**. Orlando: Academic, 1985. v.3, p. 209-282.

HAGER, A. S.; ARENDT, E.K. Influence of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), xanthan gum and their combination on loaf specific volume, crumb hardness and crumb grain characteristics of gluten-free bread. **Food Hydrocolloids**, Philadelphia, v. 32, n. 1, p. 195-203, 2013.

HASHIM, M. Y. et al. Mercerization treatment parameter effect on natural fiber reinforced polymer matrix composite: a brief review. **World Academy of Science: Engineering and Technology**, Las Cruces, v. 68, n. 1, p. 1638-1644, Aug. 2012.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physico-chemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 45, n. 3, p. 253-267, July 2001.

HUBBE, M. A. et al. Cellulosic nanocomposites: a review. **BioResources**, Raleigh, v. 3, n. 3, p. 929-980, 2008.

IMBERTY, A. et al. Recent advances in knowledge of starch structure. **Starch**, New York, v. 43, n.10, p.375-384, Oct. 1991.

JIMÉNEZ, A. et al. Edible and biodegradable starch films: a review. **Food and Bioprocess Technology**, Berlin, v. 5, n. 6, p. 2058-2076, June 2012.

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, Philadelphia, v. 37, n. 1, p. 93-99, 2012.

KAUR, B. et al. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, Philadelphia, v. 26, n. 2, p. 398-404, 2012.

LEHNINGER, A.; NELSON, D. Y.; COX, M. **Princípios de bioquímica**. São Paulo: Sarvier, 2011. 839 p.

LIMBERGER, V.M. et al. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 84-88, 2008.

LOURDIN, D. et al. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer: The Chemistry, Physics and Technology of High Polymer**, London, v. 38, n. 21, p. 5401-5406, Oct. 1997.

MALI, S. et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 56, n. 2, p. 129-135, June 2004.

MALI, S. et al. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 50, n. 1, p. 379-386, Dec. 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização Starchfilms: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MAMADOU, S. **Etude du procédé de fabrication de barquettes a base de produits amylopectiniques, application humaine**. 1994. 53p. Thèse (Diplôme d'Études Approfondies) - L'École Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires, Massy, 1994.

MARTINEZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz**: guía de estudio. Cali: CIAT, 1989. 75 p.

MATTA JÚNIOR, M. D. et al. Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 1, p. 67-72, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/scielo>

.php?script=sci_arttext&pid=S010414282011000100014&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 10 mar. 2013.

MCGINITY, J.W.; FELTON, L.A. **Aqueous polymeric coatings for pharmaceutical dosage forms**. 3rd ed. New York: In form a Healthcare, 2008. 512 p.

MEHYAR, G.F.; HAN, J.H. Physical and mechanical properties of high-amylose rice and pea starch films as affected by relative humidity and plasticizer. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 69, n. 9, p. 449-454, May 2004.

MENEZES, A. J. de et al. Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers: 1., characterization of the materials obtained with different types of fibers. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 76, n. 3, p. 437-442, 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.com/retrieve/pii/S0144861708005171>>. Acesso em: 22 ago. 2013.

MOTA, R. D. P. **Elaboração e caracterização de filmes Biodegradáveis através de blenda polimérica de amido de lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*) e de amido de fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hill)**. 2009. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás, Goiânia, 2009.

MUCCILLO, R. C. S. T. **Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas**. 2009. 156 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MÜLLER, C.M.O.; YAMASHITA, F.; BORGES, J.L. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 72, n. 1, p. 82-87, Apr. 2008.

NEW YORK. **Recycle more, waste less!** Disponível em: <http://www.nyc.gov/html/nycwasteless/html/resources/wcs_charts.shtml>. Acesso em: 10 out. 2012.

OKSMAN, K. et al. Science and manufacturing process of cellulose whiskers / polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Philadelphia, v. 66, n. 15, p. 2776-2784, 2006.

OKSMAN, K.; SAIN, M. Introduction to cellulose nanocomposites. **Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties**, Washington, v. 938, p. 2-8, July 2006.

PÄÄKKÖ, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n.6, p.1934-1941, 2007.

PANDEY, J. K. et al. Bio-nano reinforcement of environmentally degradable polymer matrix by cellulose whiskers from grass. **Composites Part B: Engineering**, Philadelphia, v. 40, n. 7, p. 676-680, 2009.

PANDEY, J. K.; NAKAGAITO, A. N.; TAKAGI, H. Fabrication and applications of cellulose nanoparticle-based polymer composites. **Polymer Engineering and Science**, New York, v. 53, n. 1, p. 1-8, July 2012.

PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Preparation and characterization of cellulose nanofibril films from wood fibre and their thermoplastic polycarbonate composites. **International Journal of Polymer Science**, New York, v. 2012, p. 1-6, 2012.

PANYAM, J.; LABHASETWAR, V. Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Philadelphia, v. 64, p. 61-71, Dec. 2012. Supplement.

PASQUINI, D. et al. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. **Industrial Crops and Products**, Philadelphia, v. 32, n. 3, p. 486-490, 2010.

PASSADOR, F.; PESSAN, L.; RODOLFO, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros**, São Paulo, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v16n3/01.pdf>>. Acesso em: 10 jun.2013.

PULLAWAN, T.; WILKINSON, A. N.; EICHHORN, S. J. Discrimination of matrix-fibre interactions in all-cellulose nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Philadelphia, v. 70, n. 16, p. 2325-2330, 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353810003702>>. Acesso em: 22 jan. 2013.

QIU, L.; HU, F.; PENG, Y. Structural and mechanical characteristics of film using modified corn starch by the same two chemical processes used in different sequences. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 91, n. 2, p. 590-596, 2013.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, Philadelphia, v. 118, n. 1, p. 702-711, Feb. 2010.

RODRIGUES, D. **Influência de amido de mandioca e cera de carnaúba sobre as propriedades físicas de filme à base de goma de cajueiro**. Fortaleza: UFC, 2012. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br:8080/ri/handle/123456789/4070>>. Acesso em: 12 mar. 2013.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 20, n. 1, p. 6-13, 2010.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Desenvolvimento de blendas de poliamida 6/composto de borracha reciclada (SBR-R). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 104-110, 2012.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, Washington, v. 10, n. 2, p. 425-432, 2009.

SZCZĘSNA-ANTCZAK, M.; KAZIMIERCZAK, J.; ANTCZAK, T. Nanotechnology: methods of manufacturing cellulose nanofibres. **Fibres & Textiles in Eastem Europe**, Lodz, v. 2, n. 91, p. 8-12, 2012.

TEIXEIRA, E. D. M. et al. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 78, n. 3, p. 422-431, 2009.

TEIXEIRA, E. D. M. et al. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, n. 4, p. 264-268, 2010.

TEIXEIRA, E. D. M. et al. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, Philadelphia, v. 33, n. 1, p. 63-66, 2011.

TEIXEIRA, E. D. M. et al. Thermoplastic corn starch reinforced with cotton cellulose nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 120, n. 4, p. 2428-2433, 2011b.

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 89, n. 1, p. 80-88, June 2012.

VALLEJOS, M. E. et al. Composite materials of thermoplastic starch and fibers from the ethanol-water fractionation of bagasse. **Industrial Crops and Products**, Philadelphia, v. 33, n. 3, p. 739-746, 2011.

VÁSCONEZ, M. B. et al. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coat-ings. **Food Research International**, Philadelphia, v. 42, n. 7, p. 762-769, Aug. 2009.

VILPOUX, O.; AVÉROUS, L. Plásticos à base de amido. In: _____. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. p. 499-529. (Collection Culturas de Tuberosas Latinoamericanas).

VUEBA, M. L. et al. Influence of cellulose ether polymers on ketoprofen release from hydrophilic matrix tablets. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Philadelphia, v. 58, n. 1, p. 51-59, 2004.

WANG, B. et al. Pre-treatment of flax fibers for use in rotationally molded biocomposites. **Journal of Reinforced Plastics Composites**, London, v. 26, n. 5, p. 447-463, 2007.

WANG, B.; SAIN, M.; OKSMAN, K. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. **Applied Composite Materials**, Berlin, v. 14, n. 2, p. 89-103, 2007.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 4, p. 748-753, dez.2009.

WURZBURG, O.B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC, 1989, 277 p.

YOUNG, A. H. Fractionation of starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL, E. F. (Ed.). **Starch: chemistry and technology**. New York: Academic, 1984. p. 249-274.

ZENEON, O.; PASCUET, N.S. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005, 1020 p.