



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

MARIANA COSTA SOUZA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE
CELULOSE A PARTIR DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS E
ESTUDO DA APLICAÇÃO EM MATRIZ POLIMÉRICA
BIODEGRADÁVEL**

Salvador

2024

MARIANA COSTA SOUZA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE
CELULOSE A PARTIR DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS E
ESTUDO DA APLICAÇÃO EM MATRIZ POLIMÉRICA
BIODEGRADÁVEL**

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Nadia Mamede José

Salvador

2024



UFBA

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



EPUFBA

A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese “**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS E ESTUDO DA APLICAÇÃO EM MATRIZ POLIMÉRICA BIODEGRADÁVEL.**” como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Salvador, 25 de março de 2024.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **NADIA MAMEDE JOSE**
Data: 25/03/2024 15:16:45-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. NADIA MAMEDE JOSÉ, UFBA

Presidente (Orientadora)

Documento assinado digitalmente
 **JANIA BETANIA ALVES DA SILVA**
Data: 26/03/2024 10:39:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. JANIA BETANIA ALVES DA SILVA, UFRB

Examinadora Interna

Documento assinado digitalmente
 **ROSANGELA REGIA LIMA VIDAL**
Data: 25/03/2024 21:09:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. ROSANGELA REGIA LIMA VIDAL, UFBA

Examinadora Interna



UFBA

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



EPUFBA

Documento assinado digitalmente



EMANOEL IGOR DA SILVA OLIVEIRA

Data: 25/03/2024 15:57:42-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. EMANOEL IGOR DA SILVA OLIVEIRA, IFBA

Examinador Externo ao Programa

Documento assinado digitalmente



ISABEL CRISTINA RIGOLI

Data: 25/03/2024 19:41:22-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. ISABEL CRISTINA RIGOLI, UFBA

Examinadora Externa ao Programa

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete
Sinay Neves, Escola Politécnica – UFBA.

S729 Souza, Mariana Costa.

Obtenção e caracterização de nanofibras de celulose a partir de biomassas lignocelulósicas e estudo da aplicação em matriz polimérica biodegradável / Mariana Costa Souza. – Salvador, 2024. 127f.: il. color.

Orientadora: Profa. Dra. Nadia Mamede Jose.

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2024.

1. Celulose - fibras. 2. Amido. 3. Nanocompósitos. I. José, Nadia Mamede. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD: 661.802

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Norma e Silvio, e irmãs, Máira e Marília, pelo incentivo e torcida em todas as etapas da minha vida.

A Mariana Almeida por todo amor, apoio e conselhos ao longo dessa trajetória. Você tornou tudo mais leve.

A Professora Nadia Mamede pela orientação e confiança.

A Ana Paula e Emanuel pela amizade construída ao longo dos anos. Muito obrigada pela força, ensinamentos, disponibilidade em ajudar e torcida.

A todos os integrantes do grupo GECIM, em especial a Ana Paula, Emanuel, Danilo, Renato, Juscivaldo, Cleidiane, Joedson e Patricia pela amizade, apoio, alegria, ajuda e trocas acadêmicas.

A Professora Isabel pelas contribuições durante a pesquisa.

A Raildo e Yuri pelo apoio em parte das caracterizações dos materiais.

A Universidade de Caxias do Sul (UCS), em especial ao Professor Ademir Zattera, Lídia e Damiani.

A Universidade Federal da Bahia (UFBA) pelo aprimoramento profissional.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pela concessão da bolsa.

Agradeço a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Na busca por viabilizar a utilização de materiais que atendam quesitos ambientais, como origem da matéria-prima e biodegradabilidade, mantendo desempenho satisfatório, quando comparado a materiais convencionalmente utilizados, pesquisas que visam a utilização de celulose em diferentes escalas têm se intensificado. As nanofibras de celulose se mostram presentes neste contexto, sendo amplamente investigadas para utilização como carga em matrizes diversas e demonstram capacidade para suprir as necessidades técnicas e ambientais apresentadas pelos novos materiais. Neste sentido, o presente estudo utilizou de fontes celulósicas para obtenção de nanofibras de celulose através de moagem por fricção ultrafina de fibras do mesocarpo do dendê, eucalipto e celulose microcristalina para avaliar as diferenças promovidas na celulose de diferentes fontes a partir dos tempos de moagem (30 minutos, 2,5 horas e 5 horas) e as características inerentes às cargas produzidas. As caracterizações morfológica, térmica e estrutural realizadas revelaram que a moagem nos tempos estudados conduziu a alterações nos materiais, a exemplo da diminuição da dimensão e aumento e/ou diminuição do índice de cristalinidade. Após a obtenção e caracterização das nanoestruturas de celulose, foi realizado o estudo da aplicação das nanofibras em uma matriz polimérica termoexpandida elaborada a partir de amido pelo processo de expansão térmica. Para tal, utilizou-se algumas das nanofibras obtidas para a inserção em espumas de amido de mandioca. As avaliações físicas forneceram dados sobre o comportamento e potencial de utilização dessas nanofibras de celulose como material de reforço para a matriz polimérica em questão. Constatou-se que o maior tempo de moagem, embora conduza a maior desfibrilação da celulose, não necessariamente colaborou para uma melhora significativa em termos de resistência à flexão quando compara-se formulação controle e os nanocompósitos com teor de 0,5% de nanofibras de celulose. Além disso, detectou-se a pequena interferência das nanofibras de celulose na densidade das espumas. A espuma elaborada através da inserção de nanofibras de celulose de dendê após 2,5 horas de moagem (ESP-DND230) foi também avaliada quanto a resistência ao impacto e índice de cristalinidade, permitindo o estudo da influência das nanofibras que compõe essa formulação nestes parâmetros. Desta forma, pode-se inferir o potencial de utilização das nanofibras de celulose na matriz avaliada, visando o setor de embalagens.

Palavras chave: nanofibras de celulose; espuma de amido; nanocompósitos.

ABSTRACT

In the search to enable the use of materials that meet environmental requirements, such as the origin of the raw material and biodegradability, while maintaining satisfactory performance when compared to conventionally used materials, research aimed at using cellulose on different scales has intensified. Cellulose nanofibers are present in this context, being widely investigated for use as filler in different matrices and demonstrating the ability to meet the technical and environmental needs presented by new materials. In this sense, the present study used cellulosic sources to obtain cellulose nanofibers through ultrafine friction grinding of fibers from the mesocarp of palm oil, eucalyptus and microcrystalline cellulose to evaluate the differences promoted in cellulose from different sources based on the grinding times (30 minutes, 2.5 hours and 5 hours) and the characteristics inherent to the loads produced. The morphological, thermal and structural characterizations carried out revealed that grinding during the times studied led to changes in the materials, such as a decrease in size and an increase and/or decrease in the crystallinity index. After obtaining and characterizing the cellulose nanostructures, a study was carried out on the application of nanofibers in a thermoexpanded polymer matrix made from starch using the thermal expansion process. To this end, some of the nanofibers obtained were used for insertion into cassava starch foams. Physical evaluations provided data on the behavior and potential use of these cellulose nanofibers as a reinforcement material for the polymer matrix in question. It was found that the longer grinding time, although it leads to greater defibrillation of the cellulose, did not necessarily contribute to a significant improvement in terms of flexural resistance when comparing the control formulation and the nanocomposites with a content of 0.5% of fiber nanofibers cellulose. Furthermore, the small interference of cellulose nanofibers in the density of the foams was detected. The foam made through the insertion of palm cellulose nanofibers after 2.5 hours of grinding (ESP-DND230) was also evaluated for impact resistance and crystallinity index, allowing the study of the influence of the nanofibers that make up this formulation on these parameters. In this way, the potential for using cellulose nanofibers in the evaluated matrix can be inferred, targeting the packaging sector.

Keywords: cellulose nanofibers; starch foams; nanocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da fibra lignocelulósica.....	8
Figura 2. Estrutura química da celulose.....	9
Figura 3. Estrutura química da hemicelulose.....	10
Figura 4. Proposta da estrutura química da lignina de eucalipto.....	10
Figura 5. (a) área ocupada pelas principais oleaginosas em 2018 (total de 288,7 milhões de hectares) e (b) Produção global de óleos e gorduras em 2018 (total de 203,3 milhões de toneladas).....	12
Figura 6. Consumo mundial de óleo vegetal.....	13
Figura 7. Produção global e principais países produtores de óleo de palma em milhões de toneladas (2000-2018).....	14
Figura 8. Outros países e regiões produtoras de óleo de palma em milhões de toneladas (2000-2018).....	14
Figura 9. Fluxograma do processamento do dendê.....	15
Figura 10. Produção brasileira de celulose.....	17
Figura 11. (a) Distribuição da área plantada por região e (b) Distribuição, por estado, da área plantada de eucalipto em 2022.....	18
Figura 12. Representação das regiões cristalina e amorfa da celulose.....	19
Figura 13. Micrografias de nanofibras de celulose obtidas (a) por fibrilação mecânica e (b) hidrólise enzimática e nanocristais de celulose obtidos por hidrólise (c) com ácido sulfúrico e (d) com líquido iônico.....	20
Figura 14. Processos mecânicos para obtenção de nanofibras de celulose.....	21
Figura 15. Esquema representativo da moagem a partir de moinho Super Masscolloider.....	23
Figura 16. Representação do grânulo de amido.....	27
Figura 17. Representação da estrutura da (a) amilose e (b) e amilopectina.....	28
Figura 18. Processamento de espuma de amido através do processo de termoprensagem.....	32
Figura 19. Número de patentes por código de classificação internacional (IPC).....	43
Figura 20. Evolução anual de depósito de patentes.....	44
Figura 21. Evolução anual da publicação de artigos.....	44
Figura 22. Países depositantes de patentes.....	45
Figura 23. Número de patentes por inventores.....	46

Figura 24. Tipo de depositante por setor da sociedade.....	47
Figura 25. Empresas depositantes de patentes.....	48
Figura 26. Fibras de dendê (a) <i>in natura</i> , (b) lavadas, (c) após polpação e branqueada.....	54
Figura 27. Moinho utilizado para obtenção das nanofibras de celulose.....	55
Figura 28. Precursores e respectivos materiais obtidos após diferentes tempos de moagem.....	56
Figura 29. Identificação dos picos referentes aos materiais de celulose e das intensidades medidas para o índice de cristalinidade.....	58
Figura 30. Micrografia das fibras do mesocarpo do dendê (a), (b) e (g) <i>in natura</i> , (c), (d) e (h) após polpação e (e), (f) e (i) branqueamento com ampliação de 750x e 200x.....	61
Figura 31. Micrografia (a) fibras do mesocarpo do dendê <i>in natura</i> 30x e (b) branqueadas 30x.....	63
Figura 32. Micrografia das fibras de (a) dendê branqueada 150x, dendê branqueado 750 x, (c) eucalipto 200x, (d) eucalipto 750x, (e) celulose microcristalina 200x e (f) celulose microcristalina 750x.....	64
Figura 33. Micrografia das fibras após moagem e secagem das amostras (a) DND-BRAN30, (b) DND-BRAN230 (c) DND-BRAN5, (d) EUC30, (e) EUC230, (f) EUC5, (g) CMC-30, (h) CMC-230, (i) CMC-5.....	65
Figura 34. Fibras de eucalipto (a) antes da moagem 10000x, (b) após 30 minutos 80000x, (c) após 2 h e 30 minutos 800000x e (d) 5 horas 80000x.....	66
Figura 35. Microscopia eletrônica de transmissão das fibras após moagem e secagem das amostras (a) DNDBRAN30, (b) DNDBRAN230 (c) DNDBRAN5, (d) EUC30, (e) EUC230, (f) EUC5, (g) CMC30, (h) CMC230, (i) CMC5.....	68
Figura 36. Análise termogravimétrica (a) das fibras do mesocarpo do dendê <i>in natura</i> e após tratamentos.....	70
Figura 37. Análise termogravimétrica após tratamento mecânico das fibras branqueadas.....	71
Figura 38. Análise termogravimétrica (a) fibras de eucalipto e (b) celulose microcristalina após tratamento mecânico.....	72
Figura 39. Difratoograma de raios x das fibras <i>in natura</i> do mesocarpo do dendê e após tratamentos.....	74
Figura 40. Difratoogramas das biomassas após tratamento mecânico (a) dendê, (b) celulose microcristalina e (c) eucalipto.....	75
Figura 41. Espectros de FTIR do dendê <i>in natura</i> e após polpação e branqueamento.....	79

Figura 42. Molde metálico utilizado para o processo de formação das espumas.....	86
Figura 43. Esquema de obtenção da espuma de amido controle.....	87
Figura 44. (a) Procedimento de sonicação de nanofibras de celulose de dendê, (b) Procedimento de sonicação de nanofibras de eucalipto, (c) e (d) imagem de parte da superfície dos nanocompósitos	88
Figura 45. Microscopia eletrônica de varredura dos materiais precursores (a) goma guar 100x, (b) goma guar 600x, (c) estearato de magnésio amido 100x, (d) estearato de magnésio 300x, (e) amido de mandioca 100x e (f) amido de mandioca 600x.....	91
Figura 46. Microscopia eletrônica de varredura das espumas controle (a) com ampliação de 22x e (b) ampliação de 25x.....	93
Figura 47. Análise termogravimétrica dos materiais precursores.....	94
Figura 48. Difractometria de raios-x dos materiais precursores.....	95
Figura 49. Curvas Tensão x deformação.....	100
Figura 50. Resistência a flexão das espumas elaboradas.....	101
Figura 51. Difractometria de raios-x da (a) espuma controle e (b) espuma DND-230.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de produção total colhida e resíduos gerados pelas principais culturas produzidas no Brasil no ano de 2009.....	11
Tabela 2. Composição centesimal da fibra da prensagem do mesocarpo do dendê.....	16
Tabela 3. Autores, fontes e aspecto das nanofibras de celulose reportadas.....	24
Tabela 4. Quadro de escopo.....	42
Tabela 5. Códigos das amostras de nanofibras de celulose.....	55
Tabela 6. Teor de celulose das matérias-primas estudadas.....	59
Tabela 7. Diâmetro médio da série eucalipto.....	67
Tabela 8. Tamanho dos cristais calculados pela equação de Scherrer.....	77
Tabela 9. Códigos das espumas elaboradas.....	88
Tabela 10. Densidade das espumas.....	96
Tabela 11. Valores de tensão (Θ) obtidos a partir do ensaio de flexão em três pontos para as espumas.....	101
Tabela 12. Resistência ao impacto.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS

CMC	Celulose microcristalina
CPC	Classificação de cooperação de patentes
DRX	Difratometria de raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
I_c	Índice de cristalinidade
IPC	Classificação internacional de patentes
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NCC	Nanocristais de celulose
NFC	Nanofibras de celulose
TGA	Análise termogravimétrica
u.a	Unidade arbitrária

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
REFERÊNCIAS	5
OBJETIVOS.....	7
Objetivo geral	7
Objetivos específicos	7
CAPÍTULO I. REFERENCIAL TEÓRICO.....	8
1.1 Fibras vegetais	8
1.2 O Brasil e a produção de materiais lignocelulósicos	11
1.2.1 Produção de dendê.....	12
1.2.2 Produção de eucalipto.....	16
1.3 Celulose e sua aplicação para obtenção de nanoestruturas.....	19
1.4 Nanofibras de celulose: Métodos mecânicos de obtenção.....	21
1.5 Amido	26
1.6 Utilização de amido para a obtenção de matriz polimérica biodegradável: embalagens de espumas de amido	30
REFERÊNCIAS	35
CAPÍTULO II. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE.....	40
2. Introdução.....	40
2.1 Mapeamento patentário da produção de embalagens biodegradáveis constituídas por nanopartículas de celulose	41
CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
REFERÊNCIAS.....	51
CAPÍTULO III. MATERIAS E MÉTODOS PARA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E NANOFIBRAS DE CELULOSE.....	53
3. Materiais e Métodos	53
3.1 Materiais	53
3.2 Métodos	53
3.2.1 Isolamento da celulose a partir das fibras do mesocarpo do dendê.....	53
3.2.1.1 Lavagem	53
3.2.1.2 Polpação	54
3.2.1.3 Branqueamento	54
3.2.2 Obtenção das nanofibras de celulose	54
3.3 Técnicas de caracterização.....	56
3.3.1 Composição química.....	56
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	56

3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão	57
3.3.3 Análise termogravimétrica.....	57
3.3.4 Difractometria de raios-X.....	57
3.3.5 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	58
CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS FIBRAS E NANOFIBRAS DE CELULOSE.....	59
4.1 Composição química.....	59
4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das fibras e nanofibras de celulose.....	60
4.3 Análise termogravimétrica.....	69
4.3 Difractometria de raios-X.....	73
4.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	79
CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
REFERÊNCIAS	83
CAPÍTULO V. ESTUDO DA APLICAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE EM ESPUMAS DE AMIDO.....	86
5. Materiais e Métodos.....	86
5.1 Materiais	86
5.2 Métodos.....	86
5.2.1 Obtenção da matriz polimérica expandida.....	86
5.3 Técnicas de caracterização	89
5.3.1 Difractometria de raios-x.....	89
5.3.2 Análise termogravimétrica.....	89
5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	89
5.3.4 Medida de espessura das espumas	90
5.3.5 Densidade dos materiais	90
5.3.6 Ensaio de flexão.....	90
5.3.7 Ensaio de impacto	90
CAPÍTULO VI. RESULTADOS E DISCUSSÕES DO ESTUDO DA APLICAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE EM ESPUMAS DE AMIDO	91
6.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	91
6.2 Análise termogravimétrica e Difractometria de raios-x dos materiais precursores da espuma de amido	94
6.3 Avaliação da densidade das espumas	95
6.4 Ensaio de flexão.....	99
6.5 Ensaio de impacto	104
6.6 Difractometria de raios-x.....	106

CONSIDERAÇÕES FINAIS	109
REFERÊNCIAS	110

INTRODUÇÃO

A celulose é o biopolímero mais abundante da crosta terrestre, sendo os materiais oriundos deste componente utilizados pela sociedade há anos. Portanto, no contexto de utilização de celulose para aplicações diversas, o Brasil apresenta posição estratégica em virtude da diversidade de fontes lignocelulósicas que possui, além de ser um dos maiores produtores agrícolas do mundo, contribuindo com expressiva parte do total de biomassa lignocelulósica produzida a partir de diferentes fontes (PEREIRA et al., 2014).

Entre as possibilidades de aplicação da celulose, é possível seu uso em formas nanoestruturadas, as quais, a depender do comprimento e da cristalinidade, são classificadas como: nanocristais e nanofibras de celulose. Os nanocristais compreendem a celulose obtida em tamanho nanométrico geralmente pela ação de ácidos fortes, sendo constituídos apenas por domínios cristalinos de celulose, enquanto as nanofibras referem-se a nanoestruturas que, após processamento, apresentam simultaneamente domínios cristalinos e amorfos e são obtidas a partir de método mecânico, químico-mecânico ou enzimático (ABDUL KHALIL et al., 2014; PEREIRA et al., 2014).

As nanofibras de celulose têm mostrado grande potencial, uma vez que apresentam elevada razão de aspecto e área superficial, alta cristalinidade, elevado módulo de Young e resistência, além de capacidade de formação de redes, podendo conferir melhorias nas propriedades mecânicas dos materiais (BEBES et al., 2011; JANOABI et al., 2012).

Em termos de aplicações, são múltiplas as possibilidades para utilização das nanofibras de celulose, visando explorar o seu potencial tecnológico. Entre estas tem-se a sua utilização como carga em matrizes poliméricas biodegradáveis, a exemplo de hidroxipropil celulose, polivinil ácido láctico e filmes de amido avaliados, respectivamente, por Lee et al. (2009), Wang e Li (2015), Guimarães et al. (2016) e Pelissari et al. (2017).

No que se refere a fontes celulósicas, diversas biomassas foram avaliadas como matéria-prima para obtenção destas nanoestruturas, a exemplo de: eucalipto, *Eichhornia crassipes*, celulose microcristalina, pinus, *Posidonia oceânica*, Kenaf, casca de amendoim, cenoura, pinhão, fibras do mesocarpo do dendê, cascas de banana não-madura, bagaço de cana estudadas, respectivamente, por Besbes et al. (2011), Sundari e Ramesh (2012) Bandera et al. (2014), Macedo et al. (2015), Bettaieb et al. (2015),

Davoudpour et al. (2015), Wang e Li (2015), Guimarães et al. (2016), Rambabu et al. (2016), Souza et al. (2016), Pelissari et al. (2017) e Feng et al. (2018).

Uma aplicação investigada para as nanofibras de celulose é quanto a sua aplicação em embalagens de amido expandidas termicamente. Uma busca inicial de artigos disponíveis na literatura sobre o tema, a partir das palavras chaves de interesse, aponta que este campo ainda não foi extensivamente estudado e que ainda há desafios a serem sanados e, neste sentido, há possibilidades para inovações que visem, por exemplo, melhorar propriedades desse material.

Shogren, Lawton e Tiefenbacher (2002) citam que espumas de amido podem ser obtidas quando este é submetido a metodologia adequada, mas destacam que o amido sozinho apresenta como característica a fragilidade e sensibilidade a água, necessitando, portanto, de tratamentos adicionais para alcançar a força, flexibilidade e resistência a água para aplicações a exemplo de placas de espuma ou *clamshells* destinadas a alimentos úmidos. Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong (2015) também destacam a limitação do amido quando utilizado individualmente, já que este apresenta-se bastante fraco e sensível a água e, portanto, com o intuito de melhorar a microestrutura, propriedades mecânicas e térmicas, moldabilidade, resistência a água, leveza, entre outras propriedades, os autores destacam que muitas abordagens foram tentadas a exemplo de: modificação química do amido, mistura com polímeros biodegradáveis, incorporação de fibras naturais e nanocargas. Bergel et al. (2018) também relatam dificuldades no âmbito das espumas de amido, sendo as apontadas a falta de resistência a umidade, baixas propriedades mecânicas e grande fragilidade.

Desta forma, no sentido de melhorias de propriedades de bandejas de amido, alguns autores investigaram a inserção de nanofibras de celulose, visando a obtenção de novos materiais como a pesquisa desenvolvida por Ghabari et al. (2018) que estudaram o efeito da adição de nanofibras de celulose nos teores de 0,5; 1 e 1,5% nas propriedades térmicas e mecânicas de espumas de amido elaboradas por extrusão e moldagem por compressão. Yildirim et al. (2014) avaliaram a utilização de nanofibras de celulose como reforço em espumas de amido, sendo as espumas em questão elaboradas por um processo de liofilização, sendo o conteúdo de nanofibras de 1 a 7,5% com relação ao conteúdo de sólidos. Além de Svagan, Samir e Berglund (2008) que também avaliaram características de espumas de amido obtidas pelo método de liofilização e reforçadas com nanofibras de celulose.

Outros autores investigaram a utilização de nanoestruturas de celulose em espumas, porém a partir de outras matrizes, a exemplo de Srithep et al. (2013), Mi et al. (2014) e Zhao et al. (2014) citados por Motlounq et al. (2019) em um trabalho que se propõem a realizar uma breve revisão sobre avanços e perspectivas das espumas de nanocompósitos biodegradáveis à base de nanoestruturas de celulose. Estes autores citados por Motlounq et al. (2019) estudaram, respectivamente, a inserção de nanocristais de celulose em espumas de policaprolactona, nanofibras de celulose em espumas de álcool polivinílico e poli-hidroxibutirato-co-valerato e formação de espumas de álcool polivinílico com celulose microfibrilada.

Em termos de inovação proposta no presente trabalho tem-se, por exemplo, que até o presente momento não foram encontrados, nas bases de dados consultadas, artigos que se propuseram a estudar o efeito da adição de nanofibras de dendê obtidas por fricção ultrafina em matriz de amido de mandioca termoexpandida. Desta forma, embora o estudo de nanofibras de celulose obtidas por via mecânica e a partir do moinho Super Masscolloider já ocorra (inclusive para as fibras de dendê), ainda não foram encontrados estudos de aplicação na matriz investigada, ocorrendo apenas alguns estudos com a inserção de nanofibras de outras fontes celulósicas. Portanto, o campo de estudo referente a nanocompósitos de espumas de amido e nanofibras de celulose apresenta-se com amplo potencial de investigação e inovação, tendo em vista a pequena quantidade de artigos que se propuseram a avaliar o efeito da adição deste tipo de carga na matriz supracitada.

Deste modo, o presente trabalho tem por objetivo investigar questões referentes a nanoestruturas de celulose. Inicialmente, houve a realização de revisão bibliográfica e a elaboração de um mapeamento patentário da produção de embalagens biodegradáveis constituídas por nanopartículas de celulose, visando compreender o setor de interesse e assim identificar as possibilidades de inovação e desenvolvimento nesta área.

Em seguida, ocorreu a etapa experimental referente a obtenção da celulose, sendo esta correspondente ao isolamento da celulose oriunda de fibras do mesocarpo do dendê e caracterização destas antes e após fracionamento, assim como aquisição e caracterização da celulose microcristalina e celulose de eucalipto, sendo ambos produtos comerciais. Após esta etapa, houve o estudo da obtenção das nanoestruturas de celulose através de processo mecânico, buscando avaliar o efeito do tempo de processamento em três fontes distintas de celulose.

Em sequência, ocorreu o estudo da aplicação de algumas das nanofibras de celulose elaboradas em matriz polimérica biodegradável. Desta forma, foi realizado o

processamento de espumas de amido de mandioca a partir da técnica de expansão térmica. Os materiais precursores foram avaliados morfológicamente, estruturalmente e termicamente, permitindo estabelecer as condições experimentais para obtenção das espumas. Em seguida, ocorreu a produção da espuma controle e nanocompósitos poliméricos a partir da inserção das nanofibras de celulose.

Após obtenção dos materiais com a inserção das nanoestruturas, as espumas foram avaliadas a partir do ensaio de flexão em três pontos e densidade. Além disso, ainda no âmbito do estudo de potencialidade das nanofibras de celulose, estudou-se o efeito da adição da nanoestrutura nas propriedades de resistência ao impacto e cristalinidade das espumas a partir da avaliação de uma formulação que demonstrou potencial de aplicação nas avaliações anteriores.

REFERÊNCIAS

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

BANDERA, D; SAPKOTA, J; JOSSET, S; WEDER, C; TINGAUT, P; GAO, X; FOSTER, E.J; ZIMMERMANN, T. **Influence of mechanical treatments on the properties of cellulose nanofibers isolated from microcrystalline cellulose.** Reactive & Functional Polymers, vol. 85, p.134-141, 2014.

BERGEL, B.F; OSORIO, S.D; LUZ, L.M; SANTANA, R.M.C. **Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch.** Carbohydrate Polymers, vol 200, p. 106-114, 2018.

BESBES, I; VILAR, M.R; BOUFI, S. **Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential.** Carbohydrate Polymers, vol. 86, p.1198-1206, 2011.

BETTAIEB, F; KHIARI, R; DUFRESNE, A; MHENNI, M.F; PUTAUX, J.L; BOUFI, S. **Nanofibrillar cellulose from Posidonia oceanica: Properties and morphological features.** Industrial Crops and Products, vol. 72, p. 97–106, 2015

DAVOUDPOUR, Y; HOSSAIN, S; ABDUL KHALIL, H.P.S; MOHAMAD HAAFIZ, M.K; MOHD ISHAK, Z.A; HASSAN, A; SARKER, Z.I. **Optimization of high pressure homogenization parameters for the isolation of cellulosic nanofibers using response surface methodology.** Industrial Crops and Products, vol. 74, p. 381–387, 2015.

FENG, Y.H; CHENG, T.Y; YANG, W.G; MA, P.T; HE, H.Z; YIN, X.C; YU, X.X. **Characteristics and environmentally friendly extraction of cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse.** Industrial Crops & Products, vol. 111, p. 285–291, 2018.

GHANBARI, A; TABARSA, T; ASHORI, A; SHAKERI, A; MASHKOUR, M. **Thermoplastic starch foamed composites reinforced with cellulose nanofibers: Thermal and mechanical properties.** Carbohydrate Polymers, 197, p. 305-311, 2018.

GUIMARÃES, C.I; REIS, K.C; MENEZES, E.G.T; RODRIGUES, A.C; SILVA, T.F; OLIVEIRA, I.R.N; VILAS BOAS, E.V.B. **Cellulose microfibrillated suspension of carrots obtained by mechanical defibrillation and their application in edible starch films.** Industrial Crops and Products, vol. 89, p. 285–294, 2016.

JANOABI, M; MATHEW, A.P; OKSMAN, K. **Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw Materials.** Industrial Crops and Products, vol. 40, p.232-238, 2012.

LEE, S.Y; CHUN, S.J; KANG, I.A; PARK, J.Y. **Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol.15, p. 50-55, 2009.

MACEDO, V; LAVORATTI, A; ZIMMERMANN, M.V.G; SCIENZA, L.C; ZATTERA, A.J. **Estudo da degradação de nanofibra de celulose por fibrilação mecânica.** In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015.

MOTLOUNG, M.P; OJIJO, V; BANDYOPADHYAY, J; RAY, S.S. **Cellulose Nanostructure-Based Biodegradable Nanocomposite Foams: A Brief Overview on the Recent Advancements and Perspectives.** Polymers, vol. 11, p.1270, 2019.

PELISSARI, F.M; ANDRADE-MAHECHA, M.M; SOBRAL, P.J.A; MENEGALLI, F.C. **Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels.** Journal of Colloid and Interface Science, vol. 505, p. 154–167, 2017.

PEREIRA, A.L.S; CORDEIRO, E.M.D; NASCIMENTO, D.M; MORAIS, J.P.S; SOUSA, M.S.M; ROSA, M.F. **Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação.** Quím. nova, vol. 37, nº7, p. 1209-1219, 2014.

RAMBABU, N; PANTHAPULAKKAL,S; SAIN, M; DALAI, A.K. **Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films.** Industrial Crops and Products, vol. 83, p. 746-754, 2016.

SOUZA, N.F; PINHEIRO, J.A; B/RÍGIDA, A.I.S; MORAIS, J.P.S; SOUZA FILHO, M.S.M; ROSA, M.F; **Fibrous residues of palm oil as a source of green chemical building blocks.** Industrial Crops and Products, vol. 94, p. 480-489, 2016.

SHOGREN, R.L; LAWTON, J.W; TIEFENBACHER, K.F. **Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties.** Industrial Crops and Products, 16, p. 69–79, 2002.

SOYKEABKAEW, N; THANOMSILP, C; SUWANTONG, O. **A review: Starch-based composite foams. A review: Starch-based composite foams.** Composites: Part A, 78, p. 246-263, 2015.

SVAGAN, A.J; SAMIR, M.A.S.A; BERGLUND, L.A. **Biomimetric foams of high mechanical performance based on nanostructured cell wall reinforced by native cellulose nanofibrils.** Wiley online library, 20(7), p. 1263-1269, 2008.

SUNDARI, M.T; RAMESH, A. **Isolation and characterization of cellulose nanofibers from the aquatic weed water hyacinth - Eichhornia crassipes.** Carbohydrate Polymers, vol. 87, p. 1701-1705, 2012.

YILDIRIM, N; SHALER, S.M; GARDNER, D.J; RICE,R; BOUSFIELD, D.W. **Cellulose nanofibril (CNF) reinforced starch insulating foams.** Cellulose, 21, p. 4337-4347, 2014.

WANG, B; LI, D. **Strong and optically transparent biocomposites reinforced with cellulose nanofibers isolated from peanut shell.** Composites: Part A, vol. 79, p. 1–7, 2015.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Produzir nanofibras de celulose a partir da moagem por fricção ultrafina da celulose microcristalina, celulose de eucalipto e da celulose obtida a partir de fibras do mesocarpo do dendê e estudo da aplicação de nanofibras de celulose em espumas de amido de mandioca.

Objetivos específicos

- Realizar mapeamento patentário da produção de embalagens biodegradáveis contendo nanopartículas de celulose;
- Obter e caracterizar morfológicamente, estruturalmente e termicamente celulose microcristalina, celulose de eucalipto e fibras do mesocarpo do dendê *in natura* e após tratamento químico;
- Extrair e caracterizar morfológicamente, estruturalmente e termicamente nanofibras de celulose obtidas a partir das respectivas fontes celulósicas submetidas a diferentes tempos de moagem por fricção ultrafina;
- Estudar o efeito da inserção do teor de 0,5% de nanofibras de celulose de dendê e eucalipto em espumas de amido de mandioca.

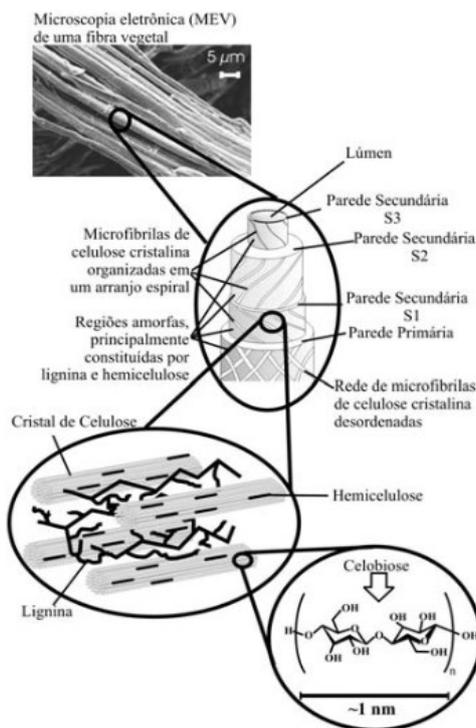
CAPÍTULO I. REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Fibras vegetais

A partir dos seus principais componentes, as fibras vegetais, também designadas de fibras lignocelulósicas, podem ser definidas como um compósito de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz formada por lignina e hemicelulose. Com relação aos constituintes, além dos componentes supracitados, tem-se também compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos a exemplo de: pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (SILVA et al., 2009).

As fibras lignocelulósicas são compostas majoritariamente por celulose, lignina e hemicelulose, sendo a celulose, principal constituinte da fibra, um polímero semicristalino que contém ligações D-glicosídicas. A hemicelulose caracteriza-se por ser um polímero ramificado e amorfo, enquanto a lignina é um polímero também amorfo com estrutura complexa (SILVA; FRÉTY; VIDAL, 2023). A organização das fibras lignocelulósicas está representada na Figura 1.

Figura 1. Organização da fibra vegetal



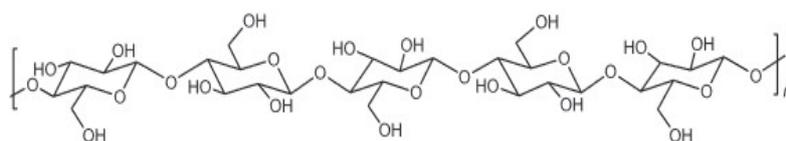
Fonte: Silva et al. (2009)

Em termos de funcionalidade dos principais componentes, as funções da lignina e da hemicelulose, que formam uma matriz amorfa responsável pela rigidez e baixa reatividade das fibras, é atuar como barreira natural ao ataque microbiano e proteger mecanicamente, enquanto as características estruturais estão associadas a natureza e cristalinidade da celulose (SILVA et al., 2009; SANTOS et al., 2012).

A celulose, Figura 2, é o biopolímero de origem natural mais abundante no mundo, sendo amplamente encontrada na natureza (plantas, animais e algumas bactérias), apresentando alta taxa de produção anual (ABDUL KHALIL et al., 2014). A sua organização morfológica compreende: fibrilas de celulose que se organizam em unidades maiores denominadas de microfibrilas, sendo estes agregados microfibrilares compostos por domínios cristalinos e amorfos, regiões ordenadas e desordenadas, respectivamente (MOHAMAD HAAFIZ et al., 2013). De acordo com Silva et al. (2009), os domínios amorfos surgem como imperfeições nas microfibrilas de celulose, sendo a razão e dimensões dos domínios cristalinos e amorfos dependente da origem biológica do material lignocelulósico.

Este biopolímero é constituído pela unidade repetitiva celobiose, composta por duas moléculas de glicose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas. A celobiose contém seis grupos hidroxila que formam ligações de hidrogênio intra e intermolecular, sendo estas responsáveis pela forte tendência da formação de cristais que tornam a celulose insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (SILVA et al., 2009; ABDUL KHALIL et al., 2014).

Figura 2. Estrutura química da celulose

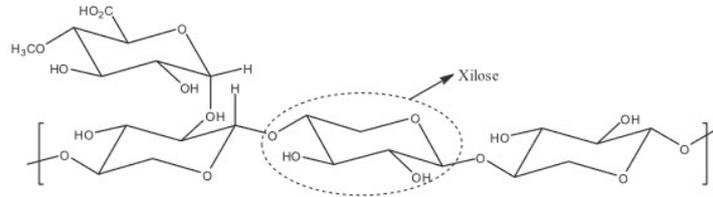


Fonte: Santos et al. (2012)

O termo hemicelulose, com estrutura química representada na Figura 3, engloba heteropolissacarídeos complexos, consistindo de diversos monossacarídeos polimerizados, a exemplo de xilose, arabinose, galactose, glucose, manose, entre outros. Este componente contém em sua estrutura hidroxila e grupos acetil e estruturalmente

apresenta maior semelhança com a celulose, apresentando ramificações que interagem com a celulose conferindo estabilidade e flexibilidade ao agregado (SILVA et al., 2009; SANTOS et al., 2012; SILVA; FRÉTY; VIDAL, 2023).

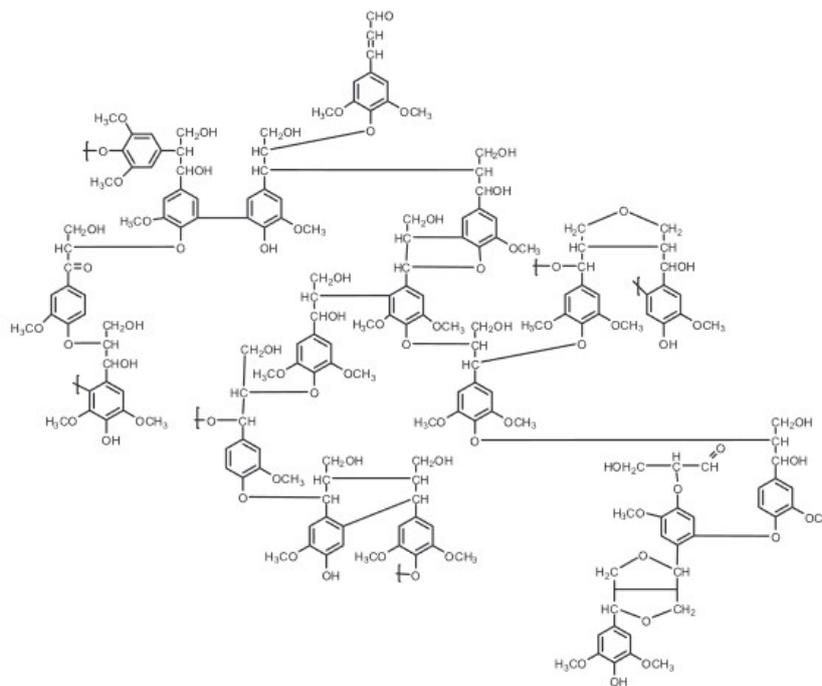
Figura 3. Estrutura química da hemicelulose



Fonte: Santos et al. (2012)

Com relação a estrutura da lignina, Figura 4, embora existam dificuldades associadas a elucidação química deste componente, é possível classifica-lo como um polifenol que apresenta estrutura altamente ramificada, regiões amorfas e estruturas globulares, sendo a composição e organização dos seus constituintes dependentes da espécie de origem e, conseqüentemente, da matriz de celulose-hemicelulose que a compõe (SILVA et al., 2009; SANTOS et al., 2012).

Figura 4. Proposta da estrutura química da lignina de eucalipto



Fonte: Santos et al. (2012)

1.2 O Brasil e a produção de materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos compreendem aproximadamente 60% da biomassa vegetal sendo, portanto, a matéria orgânica mais abundante da biosfera (RESENDE, 2016). Neste sentido, o Brasil ocupa posição estratégica, já que devido à grande diversidade de ecossistemas apresenta vastas opções de fontes lignocelulósicas para serem estudadas, visando as mais diversas aplicações.

No que se refere a produção de resíduos lignocelulósicos no mundo estima-se, por exemplo, que sejam produzidas $2,9 \times 10^3$ milhões de toneladas de culturas de cereais, 3×10^3 da produção de sementes, $5,4 \times 10^2$ de outros tipos de culturas, além de 40 milhões de toneladas correspondente a materiais vegetais não comestíveis (RESENDE, 2016).

No Brasil, as principais culturas desenvolvidas no país têm associada a elas altos volumes de resíduos. A Tabela 1 compila algumas destas culturas, a partir de dados do boletim do IPEA de 2012, trazendo os valores de volume produtivo e resíduos gerados.

Tabela 1. Dados de produção total colhida e resíduos gerados pelas principais culturas produzidas no Brasil no ano de 2009

Produto	Produção total colhida (t)	Resíduos gerados (t)
Soja	57.345.382	41.862.129
Milho	50.745.996	29.432.678
Cana de açúcar	671.394.957	201.418.487*
Feijão	3.486.763	1.847.984
Arroz	12.651.774	2.530.355
Trigo	5.055.525	3.033.315
Café	2.440.057	1.220.029
Banana	6.642.739	99.640
Castanha de caju	220.505	80.484

*Valor referente ao bagaço e torta de filtro

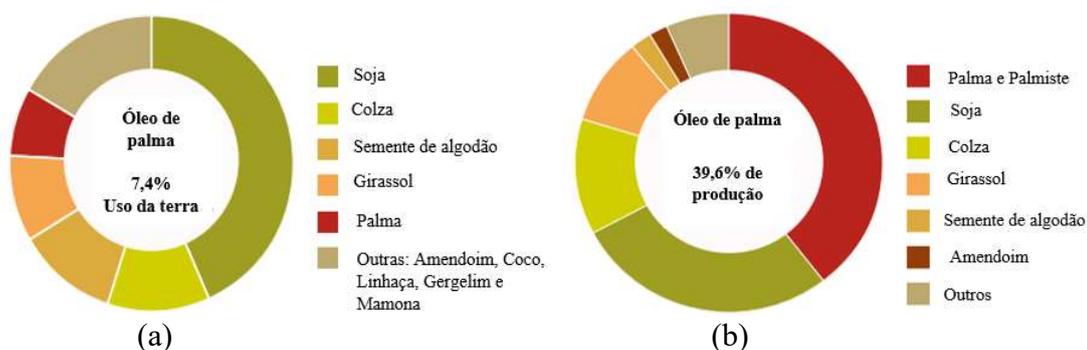
Em termos de composição, estas biomassas apresentam-se como uma rede complexa e resistente composta principalmente por celulose (35 a 50%), hemicelulose (20 a 35%), lignina (10 a 25%), sendo a proporção entre estes constituintes variável e dependente do tipo de biomassa avaliada (SANTOS et al., 2012).

1.2.1 Produção de dendê

A palma (*Elaeis guineenses*), popularmente chamada de dendê, é uma palmeira com origem na África, tendo como centro de origem a região do Golfo da Guiné, que foi introduzida no Brasil a partir do século XVI e que se adaptou na região litoral do Sul da Bahia. Apresenta-se como uma cultura permanente e de produção contínua ao longo do ano, sendo, entre as oleaginosas, a que apresenta maior produtividade no mundo. A partir dos seus frutos são extraídos os óleos de palma, obtido do mesocarpo, e o de palmiste, extraído do endosperma (Instituto Superior de Administração e Economia; SUFRAMA, 2003, FEROLDI; CREMONEZ; ESTEVAM, 2014). Em termos de quantidade de óleo, o mesocarpo apresenta teor de 20-22% e o endosperma pode alcançar teor de até 55% (FEROLDI; CREMONEZ; ESTEVAM, 2014).

As Figuras 5 (a) e (b) demonstram a alta produtividade do dendê, apresentando a relação entre a área ocupada pelas principais oleagionas e os seus respectivos volumes produtivos, indicando que, embora corresponda a menor área plantada (7,4% do total), o óleo de dendê conta com o maior percentual de produção.

Figura 5. (a) área ocupada pelas principais oleaginosas em 2018 (total de 288,7 milhões de hectares) e (b) Produção global de óleos e gorduras em 2018 (total de 203,3 milhões de toneladas)



Fonte: Adaptado de European Palm Oil Alliance (2019)

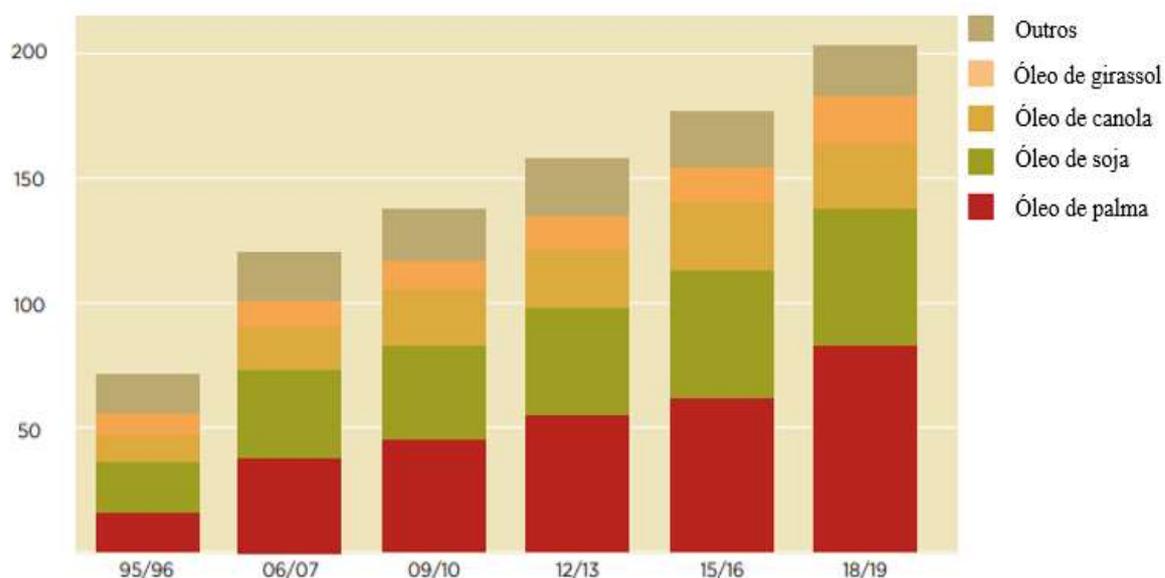
Com relação a utilização, o óleo de palma pode ser utilizado tanto na forma bruta quanto na refinada, sendo a maior aplicação mundial voltada para o produto refinado. No Sudeste Asiático, África e em partes do Brasil, o óleo bruto é largamente utilizado na culinária doméstica. Na Europa e nos Estados Unidos, o óleo de palma refinado é amplamente utilizado, sendo um ingrediente que proporciona textura e sabor a uma

variedade de produtos. O óleo refinado é utilizado como ingrediente em uma diversidade de produtos alimentícios a exemplo de margarina, sorvetes e produtos de panificação, sendo também empregado na elaboração de produtos não alimentícios como velas, sabonetes e cosméticos (OPEA, 2019).

Ainda sobre a aplicação deste óleo, Morais et al. (2013) também destacam a grande versatilidade, sendo este utilizado tanto para alimentação humana (preparo de manteiga, gordura para panificação, biscoito, massas e tortas, óleo de cozinha, etc), quanto para fins não comestíveis (cosméticos, fabricação de velas, tintas, lubrificantes, plastificantes, resinas, etc).

A Figura 6 apresenta o gráfico referente ao consumo dos principais óleos produzidos, revelando o aumento do consumo do óleo de dendê entre os anos avaliados. Este crescimento pode estar relacionado ao aumento da demanda por este produto e associado à ampla possibilidade de utilização, uma vez que este mostra-se muito versátil e assim é utilizado em uma ampla gama de produtos.

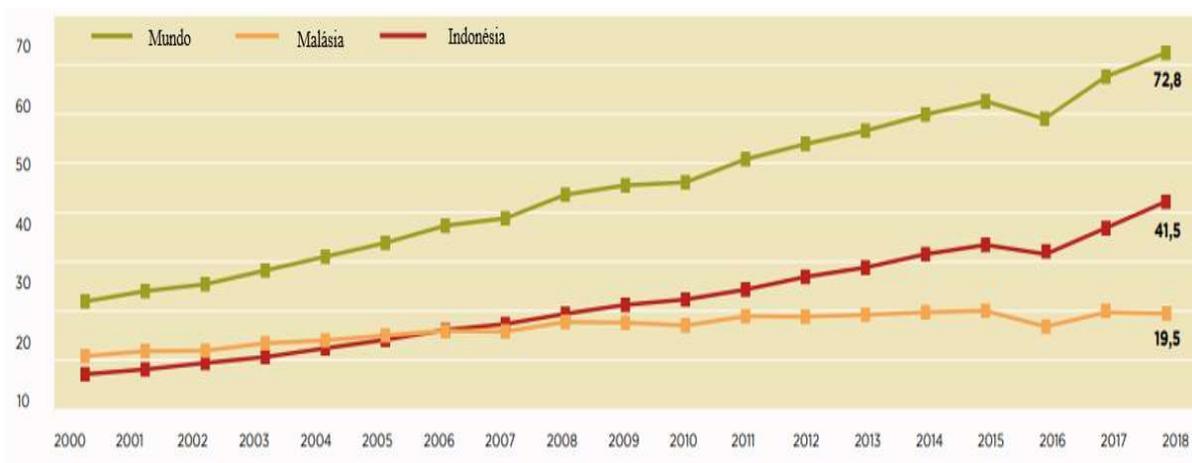
Figura 6. Consumo mundial de óleo vegetal



Fonte: Adaptado de European Palm Oil Alliance (2019)

A Figura 7 apresenta a produção global deste óleo e dos principais países produtores (Malásia e Indonésia), entre os anos 2000 e 2018, apontando o crescimento geral no volume produtivo com o passar dos anos (EPOA, 2019).

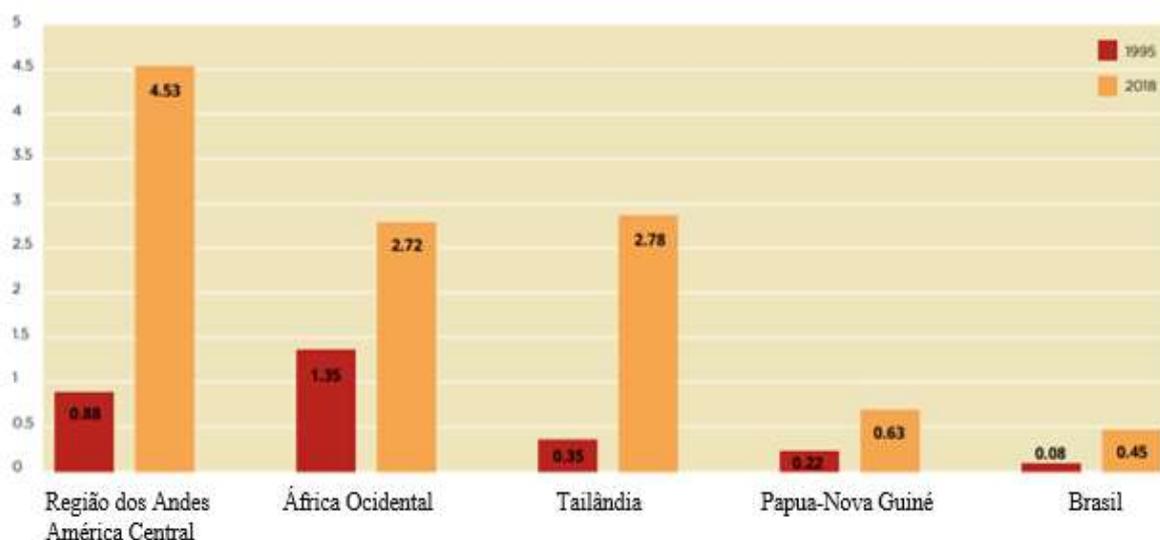
Figura 7. Produção global e principais países produtores de óleo de palma em milhões de toneladas (2000-2018)



Fonte: Adaptado de European Palm Oil Alliance (2019)

Do mesmo modo que houve aumento quando avaliada a produtividade dos principais países produtores, foi constatado também aumento no volume produtivo em outras partes do mundo, Figura 8, sendo o maior crescimento, em milhões de toneladas, presente na América Central e do Sul, África Ocidental e Tailândia (EPOA, 2019).

Figura 8. Outros países e regiões produtoras de óleo de palma em milhões de toneladas (2000-2018)

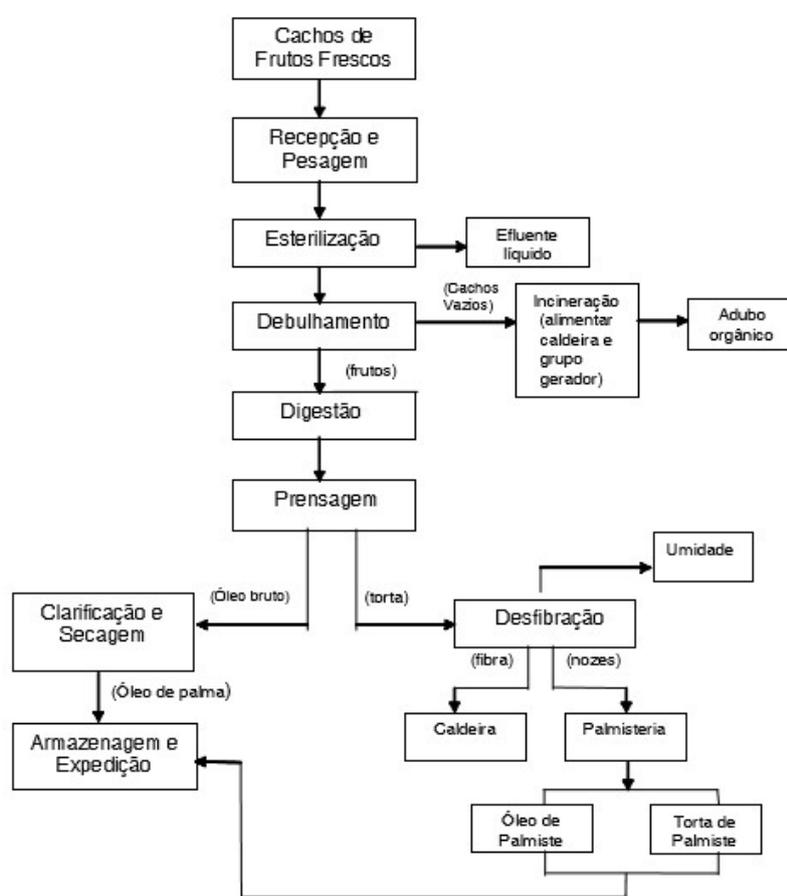


Fonte: Adaptado de European Palm Oil Alliance (2019)

Com relação a obtenção do óleo de dendê, o processo envolve etapas iniciais de pré-tratamento dos frutos, porém é na prensagem que o óleo é de fato extraído. As etapas do processamento estão descritas no fluxograma abaixo (Figura 9), em que se observa que, no processo de beneficiamento do dendê, além do óleo gerado como produto principal ocorre a formação de subprodutos, a exemplo da “torta”.

A torta de prensagem, fração de frutos prensados sem o óleo bruto corresponde a 24% de cada tonelada de cachos beneficiados sendo que, do volume total da torta, 54% corresponde a fibras (MORAIS et al., 2013).

Figura 9. Fluxograma do processamento do dendê



Fonte: Morais et al. (2013)

Nazareno, Serra e Sousa (2018) destacam que, entre os diversos resíduos fibrosos gerados recentemente, as fibras provenientes da prensagem do mesocarpo do dendê têm recebido atenção, uma vez que apresentam baixo custo e elevada disponibilidade, sendo essas características essenciais para viabilizar a sua utilização em larga escala. Os autores relatam que essas fibras são compostas por lignocelulose e discorrem sobre a utilização

dessas em novos materiais como possibilidade de agregação de valor a cadeia produtiva, além da contribuição para redução de impactos ambientais.

A composição centesimal deste resíduo lignocelulósico está descrita na Tabela 2, indicando a presença de uma grande quantidade de celulose, lignina e extrativos quando comparado aos demais componentes avaliados.

Tabela 2. Composição centesimal da fibra da prensagem do mesocarpo do dendê

Macrocomponente	Teor percentual \pm erro padrão (%)
Umidade	6,55 \pm 0,30
Cinzas	4,50 \pm 0,13
Extrativos	17,80 \pm 2,63
Lignina	30,53 \pm 6,96
Alfacelulose	37,59 \pm 9,85
Hemicelulose	4,68 \pm 1,23
Total	101,65 ⁽¹⁾

(1) Na determinação lignocelulósica apresentada, é comum o somatório de massa oscilar entre 80% e 120%, dependendo da fibra analisada.

Fonte: Morais et al. (2013)

1.2.2 Produção de eucalipto

Eucalipto é o nome popular referente a espécies do gênero *Eucalyptus*, pertencente à família *Myrtaceae*, que tem como origem a Austrália, Tasmânia e outras ilhas da Oceania, porém por apresentarem grande capacidade de adaptação a diferentes condições edafoclimáticas, espécies desse gênero foram difundidas para diversos locais do mundo (DRUMOND; OLIVEIRA; RIBASKI, 2016).

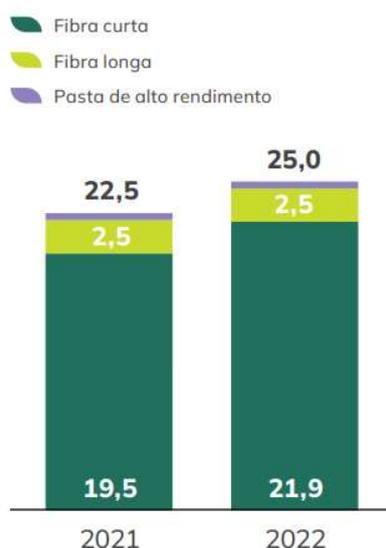
Estas espécies são cultivadas em aproximadamente 100 países de climas tropical e subtropical, mas apenas pequena parte destas (cerca de 20 tipos do gênero *Eucalyptus* e *Corymbia* e algumas resultantes de hibridização) são utilizadas em escala comercial. Entre as espécies florestais, no Brasil, os eucaliptos são as mais plantadas, sendo esta preferência ocasionada pelas suas características: rápido crescimento, fácil manejo, capacidade de adaptação as diferentes condições climáticas e potencial econômico, com

plantio correspondente a 76,5% da área total de plantios florestais (DRUMOND; OLIVEIRA; RIBASKI, 2016; PINTO JÚNIOR; SANTAROSA; GOULART, 2014).

O eucalipto se destaca frente a outras espécies florestais cultivadas no Brasil (pinus e teca), sendo a madeira de espécies comerciais de *Eucalyptus* principalmente utilizada nos setores de celulose e papel, energia e para fabricação de produtos sólidos de madeira (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE, 2013).

A Figura 10, referente a produção brasileira de celulose, destaca a predominância do eucalipto (fibra curta) frente ao pinus (fibra longa), informando também o volume produzido entre os anos de 2021 e 2022, sendo neste último o equivalente a 25 milhões de toneladas de celulose e com crescimento de 10,9% em relação ao ano anterior (IBÁ, 2023).

Figura 10. Produção brasileira de celulose

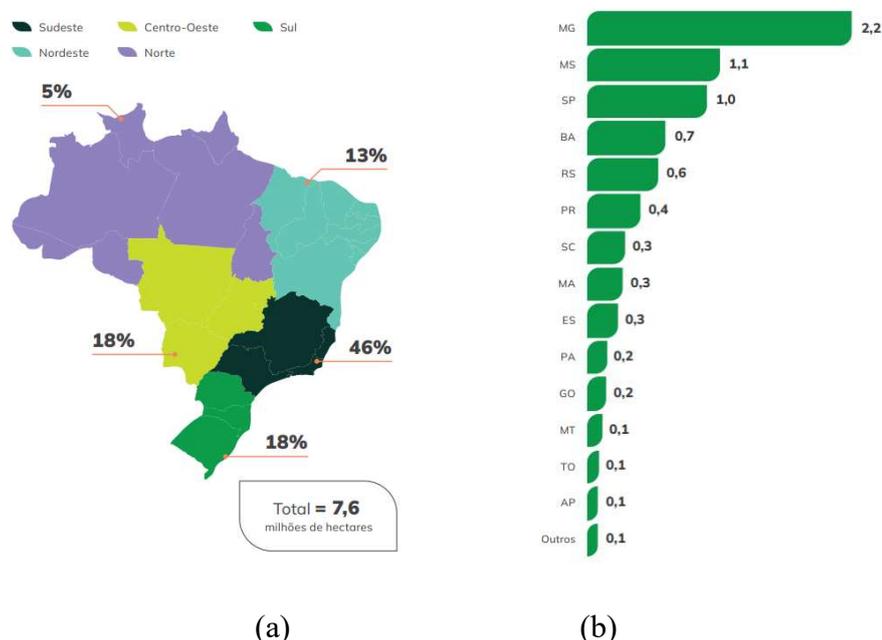


Fonte: IBÁ (2023)

Em termos produtivos, o Brasil ocupa lugar de destaque na produção de biomassa florestal para celulose, papel e energia e o eucalipto recebe destaque, representando a principal fonte de suprimento de cadeias produtivas de segmentos como os de celulose e papel, painéis reconstituídos, móveis, siderurgia a carvão vegetal, energia e produtos de madeira sólida (DRUMOND; OLIVEIRA; RIBASKI, 2016). Em virtude do tamanho das fibras, o pinus, por apresentar fibras maiores, recebe a denominação de madeira de fibra longa, enquanto o eucalipto é chamado de madeira de fibra curta (JESUS et al., 2022).

O Brasil ocupa a segunda posição no *ranking* global, estando somente atrás dos Estados Unidos. No que se refere a regiões geográficas, o plantio de eucalipto no Brasil está localizado principalmente na região Sudeste, representando 46% do total. Minas Gerais, no ano de 2022, representou 2,2 milhões de hectares, enquanto a Bahia apresenta-se como o quarto estado com maior expressão em termos de área plantada, sendo responsável por 0,7 milhões de hectares (IBÁ, 2023).

Figura 11. (a) Distribuição da área plantada por região e (b) Distribuição, por estado, da área plantada de eucalipto em 2022



Fonte: IBÁ (2023)

Em termos de composição química, a madeira é constituída, de uma forma geral, por celulose, lignina, hemicelulose, extrativos e minerais, sendo esses compostos responsáveis por afetar os parâmetros de qualidade para as distintas aplicações das madeiras e seus derivados. As hemiceluloses, por exemplo, facilitam o refino da polpa celulósica, desempenhando um papel fundamental no quesito de desenvolvimento das propriedades de resistência físico-mecânica da polpa (JESUS et al., 2022).

Lima et al. (2019), caracterizaram a biomassa de eucalipto, proveniente do rejeito de colheita florestal para a produção de celulose, através do método TAPPI, sendo obtidos

os teores 43,40 % de celulose, 27,80% de lignina, 13,40% de hemicelulose, 7,90% de extrativos, 5,90% de umidade e 1,10% de cinzas.

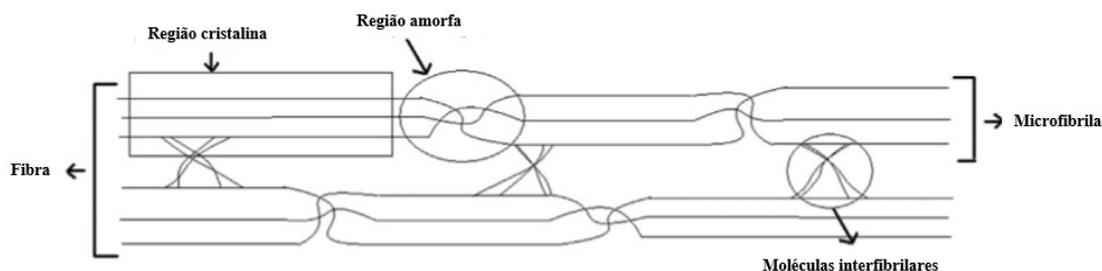
1.3 Celulose e sua aplicação para obtenção de nanoestruturas

Em virtude de suas potencialidades, a exemplo da biodegradabilidade, caráter renovável e atoxicidade, a celulose tem sido apontada como um interessante material para diversas aplicações, sendo o fracionamento das fibras, que se baseia nas diferenças químicas e estruturais entre os componentes, necessário para o seu isolamento (SILVA et al., 2009).

Entre as aplicações vislumbradas para a celulose, a sua utilização como matéria-prima para obtenção de nanoestruturas tem sido amplamente investigada e reportada na literatura. A visibilidade dada a estas cargas está associada ao fato de serem oriundas de uma fonte renovável e biodegradável, assim como a propriedades inerentes a elas, a exemplo de elevadas características mecânicas e baixa densidade. Estas recebem a nomenclatura de nanocelulose já que este termo geralmente está relacionado a materiais celulósicos que apresentam pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (ABDUL KHALIL et al., 2014).

Com base em suas características, a celulose obtida em escala nanométrica pode ser classificada em: nanofibras de celulose ou nanocristais (respectivamente, NFC e NCC). Por definição tem-se que as NFC são partículas longas e flexíveis, com diâmetro e comprimento entre, respectivamente, 10-100 nm e 5-20 μm , apresentando domínios amorfos e cristalinos, enquanto os NCC, compostos por domínios cristalinos de celulose, são menos flexíveis do que as NFC e apresentam dimensões menores ou iguais a 100 nm e geralmente formato agulhado (PEREIRA et al., 2014; ABDUL KHALIL et al., 2014)

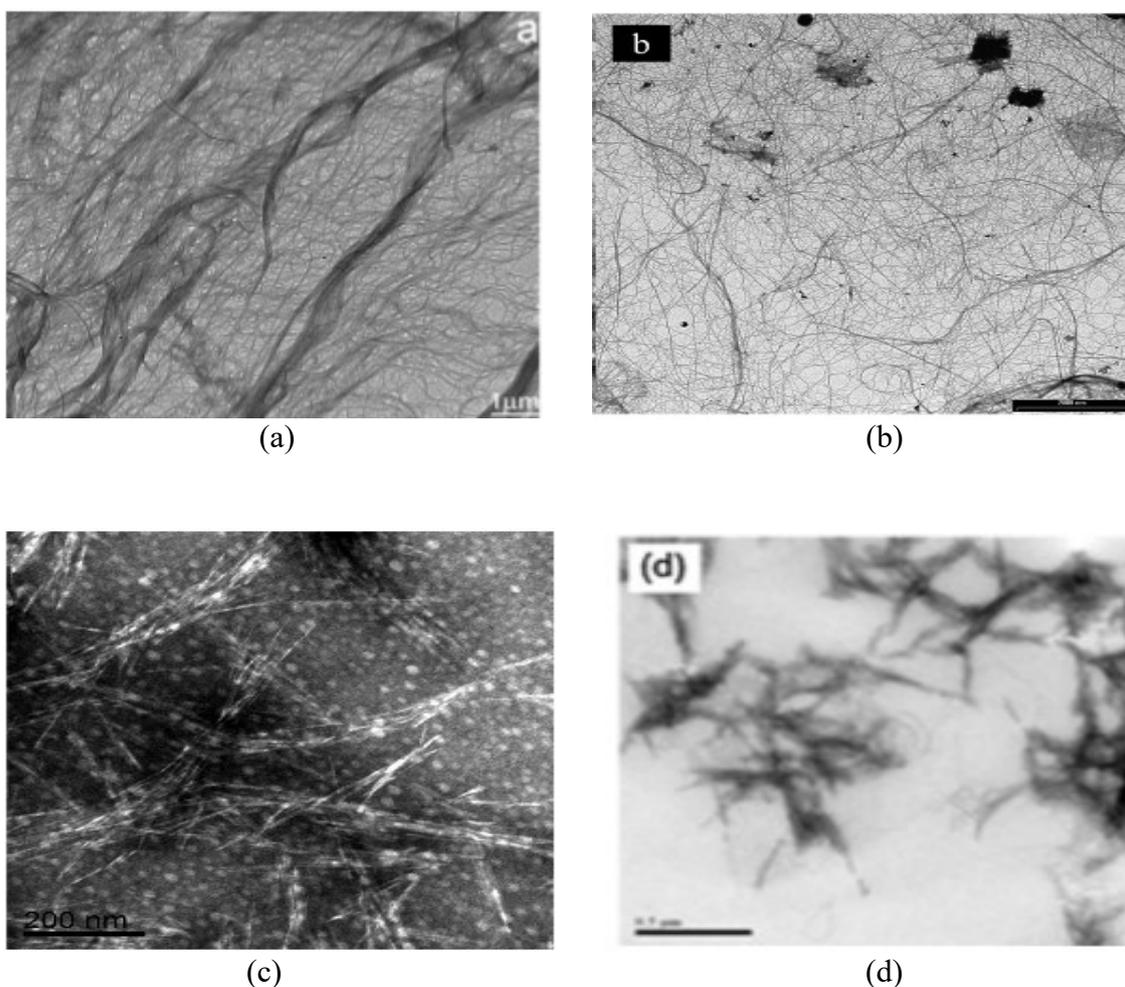
Figura 12. Representação das regiões cristalinas e amorfas da celulose



Fonte: Adaptado de Abdul Khalil et al. (2016)

Os processos de obtenção das nanoceluloses supracitadas, embora tenham celulose como matéria-prima, são distintos. Enquanto a obtenção dos NCC baseia-se na hidrólise das regiões amorfas da celulose a partir da utilização de ácidos fortes como ácido sulfúrico (Sá; Miranda; José, 2015) ou ainda ação de líquidos iônicos (Gonçalves et al., 2017) e, conseqüente, liberação dos domínios cristalinos, insolúveis nos solventes aplicados nas condições trabalhadas, as NFC são obtidas por outras vias, a exemplo de rotas mecânicas (Janoobi et al., 2012; ; Souza et al., 2016; Berglund et al., 2016) ou enzimática (Tibola; Pelissari; Menegalli, 2014), tendo como característica a manutenção de domínios amorfos e cristalinos da celulose.

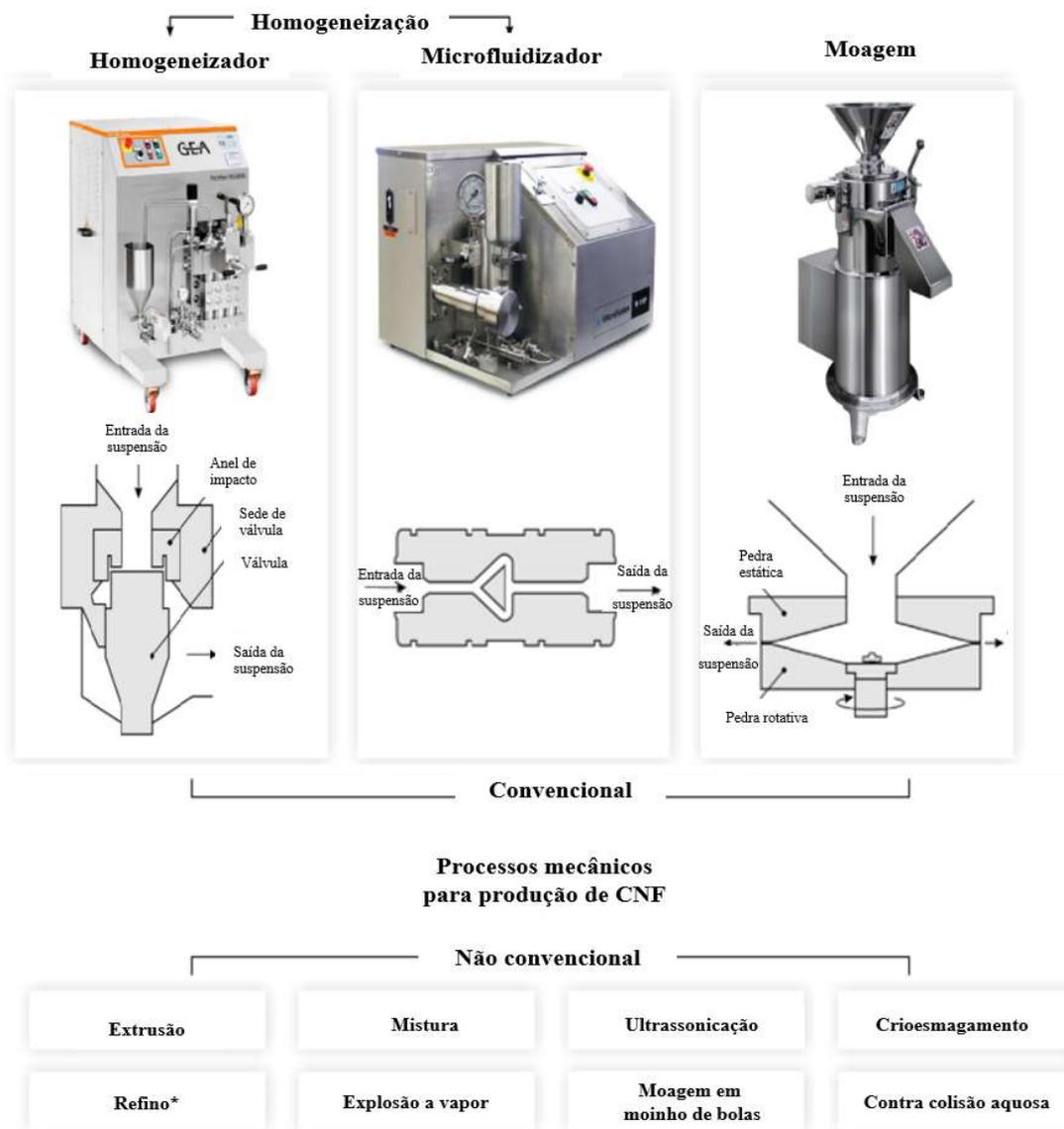
Figura 13. Micrografias de nanofibras de celulose obtidas (a) por fibrilação mecânica (Janoobi et al., 2012) e (b) hidrólise enzimática (Tibola; Pelissari; Menegalli, 2014) e nanocristais de celulose obtidos por hidrólise (c) com ácido sulfúrico (Sá; Miranda; José, 2015) e (d) com líquido iônico (Gonçalves et al., 2017)



1.4 Nanofibras de celulose: Métodos mecânicos de obtenção

As nanofibras de celulose podem ser obtidas por diferentes métodos mecânicos de isolamento que apresentam como característica em comum o objetivo de fracionar a celulose, atingindo assim a escala nanométrica. Entre estes tem-se: homogeneização de alta pressão, microfluidização, moagem e *criocrushing*. A Figura 14 apresenta processos mecânicos convencionais e não convencionais utilizados para o isolamento das nanofibras de celulose.

Figura 14. Processos mecânicos para obtenção de nanofibras de celulose



*como principal processo mecânico

Fonte: Adaptado de Nechyporchuk et al. (2016)

A homogeneização consiste na desintegração mecânica da celulose a partir da aplicação de alta pressão, sendo a obtenção de nanofibras possível a partir de um homogeneizador ou de um microfluidizador. A desintegração a partir da utilização de um homogeneizador é obtida através da passagem da pasta de celulose, sob alta pressão, para o interior de um recipiente através de um pequeno orifício (pequeno espaço entre a válvula de homogeneização e um anel de impacto), estando, portanto, as fibras submetidas a forças de cisalhamento e impacto que desfibrilam a celulose (NECHYPORCHUK et al., 2016).

Abdul Khalil et al. (2014), em artigo de revisão, apontam que a homogeneização de alta pressão pela alta eficácia, simplicidade e a não necessidade de utilização de solventes orgânicos pode ser considerado um eficiente método para refinamento da celulose. Segundo os autores, um inconveniente desta técnica é a possibilidade de entupimento do pequeno orifício, sendo esta dificuldade ultrapassada com a aplicação de pré-tratamentos mecânicos como moagem e *cryocrushing*.

Com relação a microfluidização, esta tem características similares a homogeneização de alta pressão, sendo o microfluidizador composto por uma bomba intensificadora, utilizada para aumentar a pressão, e uma câmara de interação para desfibrilar as fibras através de forças de cisalhamento e impacto (ABDUL KHALIL et al., 2014).

O método denominado *grinding*, moagem, também utilizado para obtenção das nanofibras de celulose, tem como equipamento convencionalmente utilizado o moinho Super Masscolloider sendo este um moinho fibrilador de moagem ultrafina (NECHYPORCHUK et al., 2016; MACEDO et al., 2017).

O processo de obtenção das nanofibras, neste caso, consiste em um processo em única etapa e de alto rendimento em que a suspensão de celulose é passada entre dois discos (um rotativo e outro estático com distância ajustável). A partir das forças de cisalhamento originadas entre os discos (denominados também de pedras de moagem) há a quebra da parede celular e as nanofibras que compõe a parede celular, dispostas em uma estrutura multicamadas na celulose, são individualizadas havendo o isolamento das nanoestruturas de interesse (LAVOINE et al., 2012; NECHYPORCHUK et al., 2016; MACEDO et al., 2017).

Comparando a moagem com outros métodos mecânicos de obtenção de nanofibras, Nair et al. (2014) apontam que este tipo de fibrilação mecânica apresenta as seguintes vantagens frente aos demais métodos: capacidade de microfibrilar grandes

quantidades de materiais apresentando, portanto, potencial de expansão comercial, microfibrilar fibras longas sem a necessidade de pré-tratamento e não apresenta a tendência de entupimento durante a fibrilação.

A Figura 15 contém a representação da moagem por fricção ultrafina realizada por Macedo et al. (2017) em celulose de Pinus a partir de moinho fibrilador.

Figura 15. Esquema representativo da moagem por fricção ultrafina

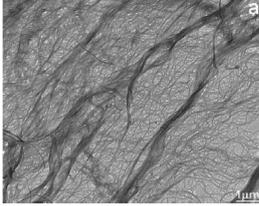
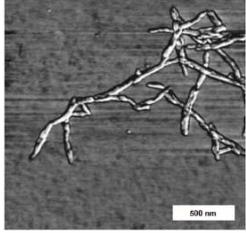
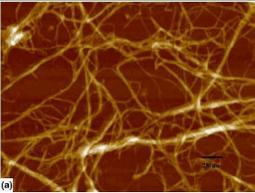
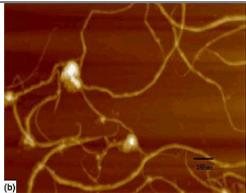
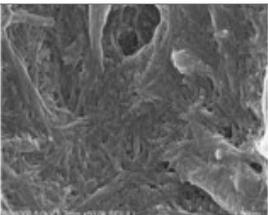
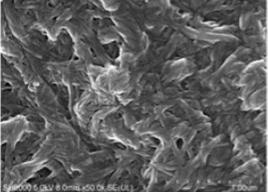


Fonte: Adaptado de Macedo et al. (2017)

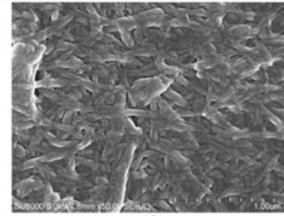
A moagem com o objetivo de isolamento das nanofibras de celulose tem sido aplicada a diversas fontes celulósicas, por exemplo: eucalipto, celulose microcristalina, resíduo de cenoura, bambu, resíduo de malte, fibras do mesocarpo de dendê, celulose de Pinus, etc. Além das distintas fontes celulósicas, número de passagens no equipamento e variação no tempo de moagem também foram avaliados na literatura, resultando em diferentes características nas nanofibras obtidas.

A Tabela 3 compila alguns trabalhos em que foi utilizada a moagem por fricção ultrafina para obtenção de nanofibras de celulose, apresentando as micrografias obtidas pelos respectivos autores.

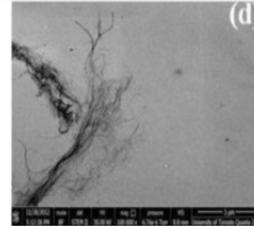
Tabela 3. Autores, fontes e aspecto das nanofibras de celulose reportadas

Fontes lignocelulósicas e Autores	Imagem das nanofibras de celulose
Microscopia eletrônica de transmissão de nanofibras de celulose obtidas por Janoobi et al. (2012) após passagens em moinho até a obtenção de um gel	
Microscopia de força atômica de nanofibras de celulose obtidas a partir de celulose microcristalina Bandera et al. (2014) após 12 passagens no moinho	
Microscopia de força atômica de polpa Kraft branqueada após 15 minutos de moagem obtidas Nair et al. (2014)	
Microscopia de força atômica de polpa Kraft branqueada após 2 horas de moagem obtidas Nair et al. (2014)	
Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo de nanofibras de celulose obtidas a partir de celulose microcristalina elaboradas por Lee et al. (2014) após 10 passagens com pressão de 70 MPa	
Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo de nanofibras de celulose obtidas a partir de celulose microcristalina elaboradas por Lee et al. (2014) após 20 passagens com pressão de 70 e 240 MPa	

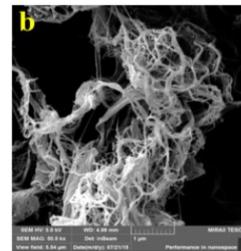
Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo de nanofibras de celulose obtidas a partir de celulose microcristalina elaboradas por Lee et al. (2014) após 30 passagens com pressão de 70, 240 e 310 MPa



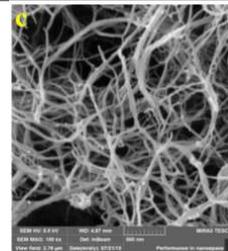
Microscopia eletrônica de varredura de nanofibras obtidas de celulose extraída do pinhão após 9 passagens (Rambabu et al., 2016)



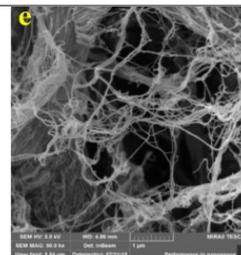
Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo obtidas por Tuzzin et al. (2016) para nanofibras oriundas de caule de tabaco após 2 horas de moagem



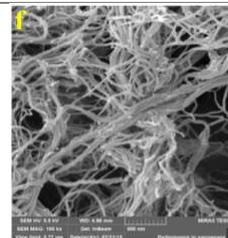
Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo obtidas por Tuzzin et al. (2016) para nanofibras oriundas de caules de tabaco após 4 horas de moagem



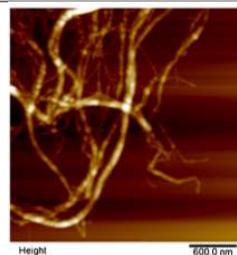
Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo obtidas por Tuzzin et al. (2016) para nanofibras de eucalipto após 2 horas de moagem



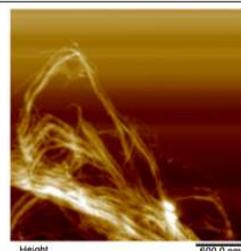
Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo obtidas por Tuzzin et al. (2016) para nanofibras de eucalipto após 4 horas de moagem



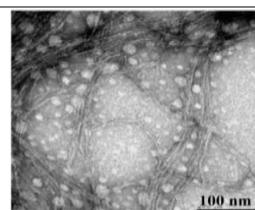
Microscopia de força atômica de nanofibras de celulose obtidos a partir do resíduo de cenouras branqueadas processado por 20 minutos por Berglund et al. (2016)



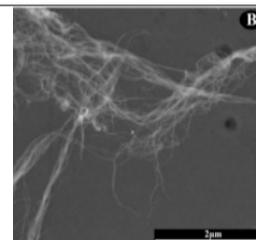
Microscopia de força atômica de nanofibras de celulose obtidos a partir do resíduo de malte branqueado processado por 170 minutos por Berglund et al. (2016)



Microscopia eletrônica de transmissão de nanofibras de celulose de pinus após 5 horas de moagem obtidas por Macedo et al. (2017)



Microscopia eletrônica de transmissão de nanofibras obtidas do bambu (polpa obtida do bambu pelo método de polpação Organosolv) após 10 ciclos de desfibrilação obtida por Correia et al. (2018)



1.5 Amido

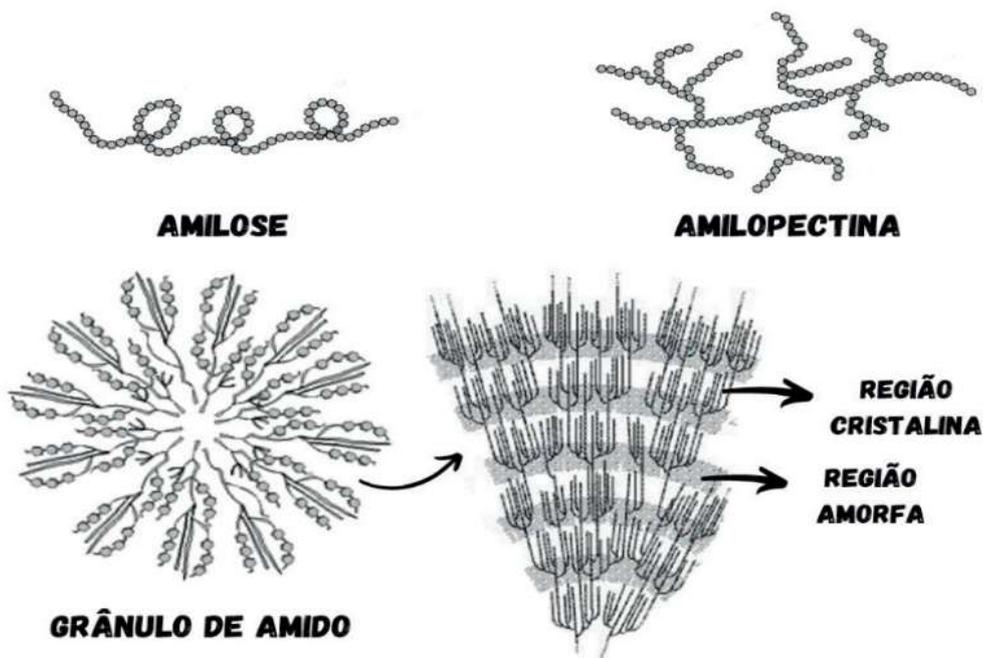
O amido é um biopolímero produzido a partir de uma grande variedade de fontes, sendo a principal forma de acúmulo de carboidratos nas plantas superiores e existindo na forma de grânulos que se apresentam insolúveis em água fria. Em termos de síntese, este é sintetizado nas folhas, servindo como carboidrato de reserva temporário, acumulando-se nos cloroplastos durante o dia e a noite atuando como fonte principal para a síntese de sacarose citosólica que é transportada para os órgãos de armazenamento das plantas, a exemplo de sementes, tubérculos e raízes (DENARDIN; SILVA, 2009; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

O depósito permanente de amido nas plantas acontece nos órgãos de reserva como grãos de cereais a exemplo de milho e arroz e em tubérculos e raízes como batata e

mandioca (LEONEL; CEREDA, 2002). O amido é armazenado em formas de grânulos, compostos principalmente por amilose e amilopectina, sendo as características de tamanho, forma, associações e composição dependentes da origem botânica (CORRADINI et al., 2007).

A amilose e amilopectina são os principais polímeros presentes no amido, sendo o primeiro essencialmente linear e composto por unidades de D-glicose ligadas em α 1-4, enquanto o segundo é caracterizado como uma molécula altamente ramificada formada por D-glicose ligadas em α 1-4 e sendo ainda composta por 5 a 6% de ligações α 1-6 nos pontos de ramificação (CEREDA et al., 2001). A Figura 16 apresenta a representação do grânulo de amido e sua organização.

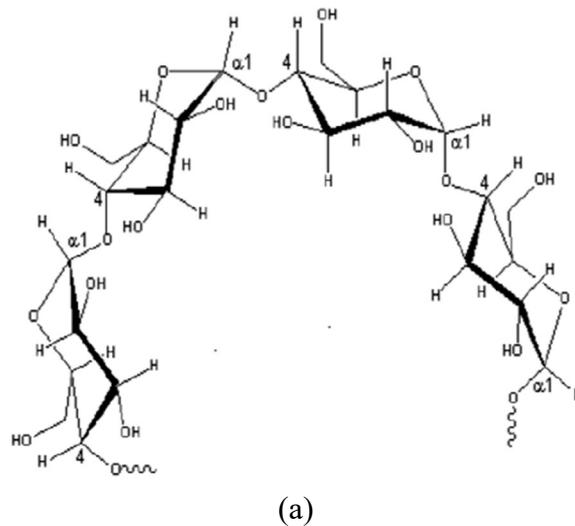
Figura 16. Representação do grânulo de amido



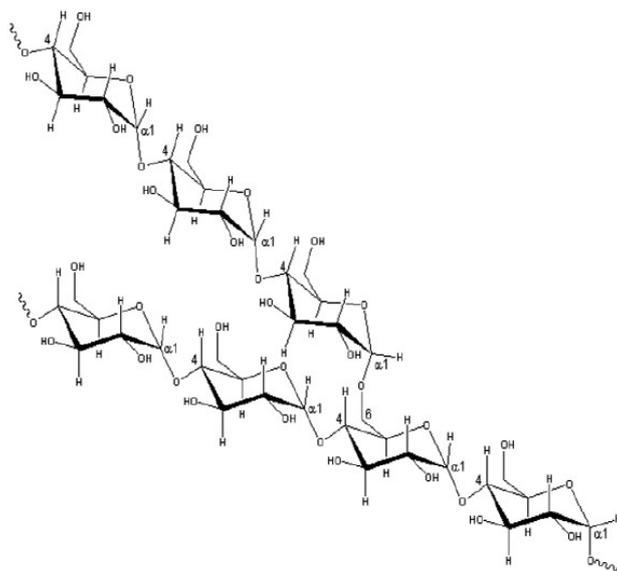
Fonte: Borba et al. (2021)

De acordo com Corradini et al. (2007), a proporção de amilose e amilopectina é variável a depender da origem do vegetal com a maioria dos grãos nativos apresentando em torno de 20-30% de amilose, havendo também amidos com o conteúdo de amilose alterado como o amido wazy, extraído de cereais modificados, que apresenta teor maior que 99%. A Figura 17 apresenta as estruturas químicas da amilose e amilopectina.

Figura 17. Representação da estrutura da (a) amilose e (b) e amilopectina



(a)



(b)

Fonte: Denardin; Silva (2009)

Os grânulos de amido apresentam regiões amorfas e cristalinas, sendo as cadeias de amilopectina responsáveis pela cristalinidade, formando uma estrutura cristalina de dupla hélice, enquanto a amilose está presente na estrutura amorfa, estando localizada adjacente ou entrelaçada com a amilopectina para manter a integridade do grânulo (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

O amido tem como característica o caráter semicristalino, apresentando grau de cristalinidade entre 20 e 45%, sendo a parte linear da amilopectina responsável por dar origem as regiões cristalinas nos grânulos, uma vez que esta região forma estruturas helicoidais duplas que são estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, enquanto a região amorfa é formada por cadeias de amilose e ramificações de amilopectina. A depender dos espaços interplanares e intensidade relativa nas linhas de difração, as regiões cristalinas do amido possibilitam modelos distintos de difração de raios-X (DRX), podendo corresponder aos padrões A, B ou a uma forma intermediária entre as duas anteriores (tipo C). O padrão A é típico de amidos de cereais, o padrão B característico de amido de tubérculos e C de amidos de leguminosas (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Em termos de estrutura, uma característica que tem sido apontada são os anéis de crescimento, e assim o material do grânulo está presente nessa forma de anéis concêntricos, sugerindo que o amido é depositado em um ritmo diário e que o material recém-sintetizado esteja depositado na superfície, fazendo com que os grânulos aumentem seu tamanho, havendo um modelo para esse desenvolvimento que sugere que a primeira camada de crescimento se localize no centro, hilum. Estes anéis de crescimento são organizados em regiões amorfas e cristalinas, sendo a fusão desses cristais e o rompimento dessa estrutura organizada a base para o processo de gelatinização do amido (DERNADIN; SILVA, 2009).

Sobre transformações que podem ocorrer com o amido, a fusão corresponde ao desaparecimento da cristalinidade do amido nativo sob baixa hidratação, enquanto a gelatinização se dá em maior teor ou excesso de água correspondendo a ruptura irreversível da organização molecular no interior do grânulo, sendo consequência dos processos de clivagem das ligações existentes, formação de novas ligações, desenrolamento da transição hélice-bobina das hélices de amilopectina, e formação de complexos amilose-lipídio (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

Acerca das transformações supracitadas, Dernardin e Silva (2009) também abordam que os grânulos de amido incham ligeiramente na presença de água fria, sendo este um processo reversível pela secagem e resultado da difusão e absorção de água nas regiões amorfas, porém quando estes são aquecidos em água, eles apresentam inchaço irreversível, perdendo a organização estrutural, com fusão dos cristais, sendo este o fenômeno de gelatinização. De acordo com os autores, este processo ocorre inicialmente

nas regiões amorfas, sendo ampla a faixa de temperatura característica para cada fonte de amido.

Sobre a gelatinização, Cereda et al. (2001) discorre que essa transição irreversível se dá a partir do aquecimento de suspensões de amido em excesso de água, maior do que 60%, sendo caracterizada por alguns aspectos como perda da birrefringência, endoterma obtida através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e pelo desaparecimento da cristalinidade visualizada através da difratometria de raios-X.

Após o resfriamento e armazenamento do amido que passou por gelatinização poderá ocorrer a reorganização da estrutura, sendo este fenômeno denominado de retrogradação do amido. Isso ocorre por que as moléculas do amido perdem energia, desta forma, as cadeias começam a se reassociar em um estado mais ordenado que conduz a formação de simples e duplas hélices e formação de zonas de junção entre as moléculas, formando regiões cristalinas. É importante pontuar que as características de retrogradação da amilose e amilopectina são distintas, com a amilose apresentando uma retrogradação mais rápida, apresentando forte tendência a se reassociar através da formação de ligações de hidrogênio com outras moléculas de amilose adjacentes, formando assim estruturas cristalinas de dupla hélices após o resfriamento. A amilopectina retrograda em uma taxa menor durante um longo período de tempo uma vez que as suas ramificações desfavorecem a aproximação das cadeias (DENARDIN; SILVA, 2009; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

Mali, Grossmann e Yamashita (2010) discorrem sobre o processo de produção de um material termoplástico que tem como base o amido, ressaltando que a estrutura semicristalina precisa ser destruída para assim conduzir a formação de uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa, destacando que os fenômenos de gelatinização e fusão são os que possibilitam a destruição da organização dos grânulos de amido. De acordo com os autores, a gelatinização dependente do excesso de água, enquanto a fusão irá ocorrer em temperaturas maiores para que o rompimento dos grânulos ocorra.

1.6 Utilização de amido para a obtenção de matriz polimérica biodegradável: embalagens de espumas de amido

Os polímeros sintéticos substituíram metais, vidros, cerâmicas e madeiras em aplicações diversas, especialmente na área de embalagens, sendo utilizados

principalmente polietileno - PE, polipropileno – PP, poliestireno – PS, poli (cloreto de vinila) – PVC e poli (tereftalato de etileno) – PET revolucionaram o setor de embalagens em uma diversidade de formas como filmes, sacos flexíveis, recipientes rígidos e espumas, sendo a não biodegradabilidade desses polímeros a causa de preocupação ambiental em consequência do descarte inadequado. Acerca das questões ambientais e necessidade de substituição, os materiais de embalagens descartáveis foram apontados como os itens mais adequados para serem substituídos por materiais biodegradáveis oriundos de recursos renováveis (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

Plásticos obtidos a partir de derivados do petróleo como o poliestireno expandido (espuma de poliestireno) podem exigir centenas de anos para se degradar, em contrapartida materiais como amido e celulose apresentam a vantagem de ser biodegradáveis, portanto, na busca por alternativas para materiais plásticos advindos do petróleo em uma diversidade de aplicações como embalagens, plásticos para agricultura, fibras têxteis e plásticos para a medicina, os materiais derivados da agricultura estão emergindo como materiais promissores (SHOGREN; LAWTON; TIEFENBACHER, 2002).

Hofmann et al. (1998) enfatizam a versatilidade do amido, afirmando que devido as propriedades químicas e físicas, métodos distintos são utilizados para processar esse biopolímero em materiais de embalagens, a exemplo da extrusão, moldagem por injeção e sopro e solidificação por termoprensagem.

Focando a abordagem na questão das embalagens expandidas, as grandes quantidades de materiais de espuma a base de petróleo que são utilizados causaram preocupações devido aos efeitos negativos ao meio ambiente, principalmente em artigos de utilização única em aplicações de embalagens. As embalagens descartáveis de alimentos feitas de poliestireno expandido (EPS) são, geralmente, descartadas após a utilização e assim a grande quantidade de poliestireno utilizado em embalagens de espuma para aplicações na área de alimentos gera uma grande quantidade de resíduos que associado também a dificuldade de coleta e reciclagem do poliestireno impulsionou o desenvolvimento de tecnologias para produção de espumas de amido termoplástico (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015; BERGEL et al. 2018).

O amido é renovável, de baixo custo e biodegradável, podendo ser convertido por microrganismos em dióxido de carbono, água, minerais e biomassa sem apresentar impactos negativos ou ecotoxicidade. Muitas técnicas podem ser utilizadas para produzir

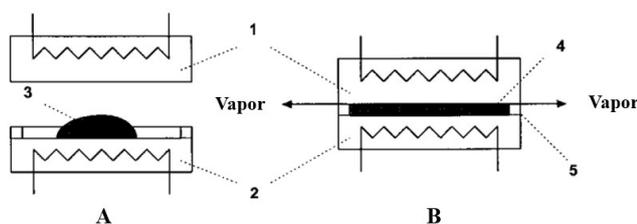
espumas de amido a exemplo da extrusão, cozimento/compressão em molde quente, aquecimento por micro-ondas, liofilização/troca de solvente e extrusão de fluido supercrítico, obtendo-se assim distintas estruturas e propriedades celulares (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

Kaewtatip, Chiarathanakrit e Riyajan (2018) também destacam a importância de produtos biodegradáveis a base de amido por se basearem em um recurso renovável e menos dispendioso do que produtos à base de petróleo, destacando que as espumas de amido podem ser produzidas através de processos termoplásticos comuns como extrusão e moldagem por compressão.

Shogren et al. (2002) destacam que trabalhos anteriores de Tiefenbacher (1993), coautor do referido artigo, demonstraram que massas de amido/água podem ser elaboradas em um molde fechado e aquecido, conduzindo a gelatinização e formação da espuma de amido na forma do molde. Machado (2020) destaca que há diferentes condições de processamento para obtenção das espumas pelo processo de compressão ou termoprensagem, variando tempo, temperatura e pressão.

De acordo com Hofmann et al. (1998) as etapas de formação de uma espuma a partir do processo de solidificação por termoprensagem, em resumo, compreende três etapas, iniciando pela inserção da massa no molde aquecido, em seguida os grânulos de amido incham e gelatinizam. Em sequência, por causa do aquecimento, inicia-se a evaporação da água contida na mistura, sendo o vapor formado responsável pela expansão da massa. Após algum tempo, o espaço entre os moldes aquecidos é completamente preenchido. Por fim, a última fase é caracterizada pela solidificação térmica do material, enquanto o vapor formado escapa através da estrutura porosa e aberturas para exaustão do vapor. A Figura 18 ilustra o processo de termoprensagem visando a elaboração de espumas de amido.

Figura 18. Processamento de espuma de amido através do processo de termoprensagem



A: Molde aberto, B: Molde fechado, 1. Molde superior aquecido, 2. Molde inferior aquecido, 3. Suspensão, 4. Material poroso formado, 5. Exaustão do vapor.

Fonte: Adaptado de Hofmann et al. (1998)

Machado (2020) também sintetiza os aspectos inerentes a obtenção de espumas de amido pelo método de compressão ou termoprensagem, o qual consiste em colocar porções da mistura em molde fechado que é posteriormente inserido em uma prensa hidráulica para que assim ocorra o processo de compressão e a formação das espumas em diferentes formas. De acordo com a autora, em termos gerais, na termoexpansão ocorre a expansão térmica da massa de amido no molde de acordo com as seguintes etapas: aumento da temperatura da massa até temperatura igual ou superior a temperatura de gelatinização do amido, aumento da viscosidade do amido após a gelatinização, evaporação da água aprisionada devido à alta temperatura da massa (conduzindo assim a expansão da massa que conseqüentemente preenche o molde) e secagem gradual para obtenção do material, sendo esta a última e mais longa etapa do processo de cozimento (*baking*).

Autores diversos se propuseram a estudar a matriz de amido na forma expandida, deixando nítida as diferentes formas de processamento como as condições de pressão, temperatura e tempo que foram utilizados. Bergel et al. (2018) estudaram o efeito de diferentes proporções de amidos modificados (amidos hidrofóbicos produzidos a partir de acetilação com ácido acético anidro e esterificação com anidrido maleico) na produção de espumas de amido de batata elaboradas a partir da técnica de cozimento/compressão.

Kaewtatip, Chiarathanakrit e Riyajan (2018) também investigaram espumas de amido e o efeito que a adição de diferentes cargas desempenham neste material, com as modificações promovidas pela presença de cascas de ovos e de camarão e carbonato de cálcio comercial, e as espumas sendo produzidas pelo processo de cozimento (*baking process*).

No âmbito das espumas de amido, diversos trabalhos se propuseram a estudar a inserção de celulose em diferentes escalas nessa matriz expandida termicamente. Souza, Dutra e Gutiérrez (2021) estudaram o desenvolvimento de bandejas de amido de milho com fibras da *Moringa oleífera*, Cruz et al. (2020) investigaram bandejas expandidas de amido de batata reforçadas com bagaço de malte, avaliando os efeitos que as concentrações do plastificante glicerol e de bagaço de malte tem sobre parâmetros como atividade de água, densidade e resistência a tração.

Assim como Soykeabkaew, Supaphol e Rujiravanit (2004) que prepararam e caracterizaram compósitos de espumas baseados em amido e fibras de juta e linho, Salgado et al. (2008) que produziram espumas de amido com inserção de proteínas de girassol e polpa de celulose de eucalipto e Machado, Benelli e Tessaro (2017) que

produziram espumas de amido de mandioca que receberam a adição de torta de gergelim (resíduo da extração do óleo). Marengo, Vercelheze e Mali (2013) estudaram bandejas de amido de mandioca com adição de resíduos agroindustriais (bagaço de cana, fibras de coco, farelo de soja) e Nugroho et al., (2023) produziram espumas de amido com inserção de pó de folhas de abacaxi.

Com relação a adição de nanoestruturas de celulose em matriz termoexpandida a base de amido, Ghanbari et al. (2018) avaliaram as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de espuma de amido reforçados com nanofibras de celulose concluindo que a adição das nanoestruturas de celulose promoveu melhorias nas propriedades térmicas e dinâmicas em comparação a espuma que não recebeu a inserção de carga nanoestruturada, apontando assim para o potencial do novo material.

Svagan, Samir e Berglund (2008) também trabalharam com a adição de nanofibras de celulose em matriz de amido termoplástico expandida obtida a partir de processo de liofilização, sendo as nanofibras de celulose utilizadas com o intuito de reforçar as paredes das células da espuma de amido. Os autores destacam que a rede nanocelulósica colabora com o melhor desempenho do material quando se estabelece um comparativo entre nanocompósito com a espuma de amido puro a partir das avaliações do módulo e resistência ao escoamento.

REFERÊNCIAS

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

ABDUL KHALIL, H.P.S; DAVOUDPOU, Y; SAURABH, C.K; HOSSAIN, Md.S; ADNAN, A.S; DUNGANI, R; PARIDAH, M.T; SARKER, Md. Z.I; FAZITA, M.R.N; SYAKIR, M.I; HAAFIZ, M.K.M. **A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 64, p. 823–836, 2016.

BANDERA, D; SAPKOTA, J; JOSSET, S; WEDER, C; TINGAUT, P; GAO, X; FOSTER, E.J; ZIMMERMANN, T. **Influence of mechanical treatments on the properties of cellulose nanofibers isolated from microcrystalline cellulose.** Reactive & Functional Polymers, vol. 85, p.134-141, 2014.

BERGEL, B.F; OSORIO, S.D; LUZ, L.M; SANTANA, R.M.C. **Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch.** Carbohydrate Polymers, 200, p. 106-114, 2018.

BERGLUND, L; NOEL, M; AITOMAKI, Y; OMAN, T; OKSMAN, K. **Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: Efficiency and nanofibers characteristics.** Industrial crops and Products, vol. 92, p. 84-92, 2016.

BORBA, V. S; SILVEIRA, C.O; ALVES, J.B; GROPELLI, V.M; BADIALE-FURLONG, E. **Modificações do amido e suas implicações tecnológicas e nutricionais in Ciência e Tecnologia de alimentos: Pesquisa e práticas contemporânea.** p. 428-457, 2021.

CEREDA, M.P; FRANCO, C.M.L; DAIUTO, E.R; DEMIATE, I.M; CARVALHO, L.J.C.B; LEONEL, M; VILPOUX, O.F; SARMENTO, S.B.S. **Propriedades gerais do amido (Série: Culturas de tuberosas amiláceas Latino-americanas).** São Paulo, Fundação Cargill, v. 1, p.221, 2001.

CORRADINI, E; TEIXEIRA, E.M; AGNELLI, J.A.M; MATTOSO, L.H.C. **Amido termoplástico.** São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007.

CORREIA, V.C; SANTOS, S.F; TEXEIRA, R.S; SAVASTANO JUNIOR, H. **Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of extruded cement based materials.** Construction and Building Material, vol. 160, p. 376-384, 2018.

CRUZ, J.C; KOESTER, D.L; DEON, V.G; BIDUSKI, B; AMORIN, S.G; QUAST, L.B; PINTO, V.Z. **Bandejas expandidas de amido de batata reforçadas com bagaço de malte.** Research, Society and Development, v.9(9), 2020.

DENARDIN, C.C; SILVA, L.P. **Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas.** Ciência rural, vol 39(3), 2009.

DRUMOND, M. A; OLIVEIRA, V.R; RIBASKI, J. **Eucalipto no Semiárido brasileiro**. Petrolina: Embrapa Semiárido; Colombo: Embrapa Florestas, p. 42, 2016.

European Palm Oil Alliance-EPOA. **The palm oil story: Facts and Figures**, 2019.

FEROLDI, M; CREMONEZ, P.A; ESTEVAM, A. **Dendê: do cultivo da palma à produção de biodiesel**. Revista Monografias Ambientais – REMOA, 13(5), p. 3800-3808, 2014.

GHANBARI, A; TABARSA, T; ASHORI, A; SHAKERI, A; MASHKOUR, M. **Thermoplastic starch foamed composites reinforced with cellulose nanofibers: Thermal and mechanical properties**. Carbohydrate Polymers, 197, p. 305-311, 2018.

GONÇALVES, A.P; OLIVEIRA, E; MATTEDI, S; JOSÉ, N.M. **Separation of cellulose nanowhiskers from microcrystalline cellulose with na aqueous protic ionic liquid based on ammonium and hydrogensulphate**. Separation and Purification Technology, 2017.

HOFMANN, T; LINKE, L; TSIAPOURIS, A; ZIEMS, A. **Porous materials made from starch**. Chemical Engineering & Technology, 21, 1998.

KAEWTATIP, K; CHIARATHANAKRIT, C; RIYAJAN, S. **The effects of egg shell and shrimp shell on the properties of baked starch foam**. Powder Technology. v. 335, p. 354-359, 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório anual 2023**. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf>, Acesso em: 01 Mar. de 2024.

Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), **Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas**, Relatório de Pesquisa, 2012, p. 134.

Instituto Superior de Administração e Economia ISAE/Fundação Getúlio Vargas (FGV); Superintendência da Zona Franca de Manaus – SUFRAMA. **Projeto Potencialidades regionais estudo de viabilidade econômica dendê**, 2013.

JANOBI, M; MATHEW, A.P; OKSMAN, K. **Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw Materials**. Industrial Crops and Products, vol. 40, p.232-238, 2012.

JESUS, A.F.S; MENDOZA, Z.M.S.H; ELIAS, M.P.S; SANTOS, D.M; BORGES, P.H.M; MORAIS, P.H.M. **Aspectos gerais sobre a indústria brasileira de polpa celulósica e papel**. Brazilian Journal of Development. p. 45984-45999, 2022.

LAVOINE, N; DESLOGES, I; DUFRESNE, A; BRAS, J. **Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review**. Carbohydrate Polymers, vol. 90, p. 735-764, 2012.

LEE, J.A; YOON, M.J; LEE, E.S; LIM, D.Y; KIM, K.Y. **Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers (CNFs) from Microcrystalline Cellulose**

(MCC) and CNF/Polyamide 6 Composites. Macromolecular Research, 22(7), p. 738-745, 2014.

LEONEL, M; CEREDA, M.P. **Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas.** Ciência e Tecnologia de alimentos, 22(1), p. 65-69, 2002.

LIMA, I.S; BARCELOS, V.B; REZENDE, M.C.A.F; ROSSA, V; SOARES, R.R. **Obtenção de lignina a partir de pré-tratamento organossolve da biomassa de eucalipto usando glicerina bruta.** Brazilian Journal of development. v. 5, n. 11, p. 22702-22708, 2019.

LONGUE JUNIOR, D; COLODETTE, J.L. **Importância e versatilidade da madeira de eucalipto para a indústria de base florestal.** Pesquisa florestal brasileira, Colombo, v. 33, n. 76, p. 429-438, 2013.

MACEDO, V; ZIMMERMANN, M.V.G; KOESTER, L.S; SCIENZA, L.C; ZATTERA, A.J. **Obtenção de espumas flexíveis de poliuretano com celulose de *Pinus elliottii*.** Polímeros, vol. 27, p. 27-34, 2017.

MACHADO, C.M; BENELLI, P; TESSARO, I.C. **Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use.** Industrial Crops and Products, vol 102, p. 115-121, 2017.

MACHADO, C.M. **Alternativas para redução da hidrofobicidade de espumas à base de amido: adição de película de amendoim, modificação química e aplicação de revestimento.** 2020, p.211, Tese (Doutorado em Engenharia química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

MARENGO, V.A. VERCELHEZE, A.E.S; MALI, S. **Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria.** Química nova. Vol 36(5), p. 680-685, 2013.

MALI, S; GROSSMANN, M.V.E; YAMASHITA, F. **Filmes de amido: produção propriedades e potencial de utilização.** Semina: Ciências agrárias, vol 31(1), p. 137-156, 2010.

MOHAMAD HAAFIZ, M.K; HASSAN, A; ZAKARIA, Z; INUWA, I.M. **Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose.** Carbohydrate Polymers, vol. 103, p. 119-125, 2014.

MORAIS, J.P.S; MEDEIROS, E.P; SILVA, J.A; ROSA, M. F; SOUZA FILHO, M.S.M; ALEXANDRE, L.C; CASSALES, A. R; SANTOS, M.A. **Valorização de coprodutos da cadeia do dendê.** Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, 2013.

NAIR, S.S; ZHU, J.Y; DENG, Y; RAGAUSKAS, A.J. **Characterization of cellulose nanofibrillation by microgring.** Journal of Nanoparticle Research, vol.16, p. 2349, 2014.

NAZARENO, J.C; SERRA, J.C.V; SOUSA, D.N. **Obtenção e caracterização de materiais compósitos constituídos de fibra de dendê (*Elaeis guineensis*)**. Revista Liberato, 19(32), p.157-167, 2018.

NECHYPORCHUK, O; BELGACEM, M.N; BRAS, J. **Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances**. Industrial Crops and Products, vol. 93, p. 2–25, 2016.

NUGROHO, A; LEGOWO, A.C; MAHARANI, D.M; GHOFUR, K.A. **Physical and Mechanical Properties of Starch Foam Reinforced with Pineapple (*Ananas comosus*) Leaves Powder**. Conf. Series: Earth and Environmental Science, 1187, 2023.

PEREIRA, A.L.S; CORDEIRO, E.M.D; NASCIMENTO, D.M; MORAIS, J.P.S; SOUSA, M.S.M; ROSA, M.F. **Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação**. Química nova, vol. 37, nº7, p. 1209-1219, 2014.

PINTO JÚNIOR; SANTAROSA; GOULART, 2014. **Transferência de tecnologia florestal: cultivo de eucalipto em propriedades rurais: diversificação da produção e renda**. Brasília, DF: Embrapa, p. 138, 2014.

RAMBABU, N; PANTHAPULAKKAL, S; SAIN, M; DALAI, A.K. **Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films**. Industrial Crops and Products, vol. 83, p. 746–754, 2016.

RESENDE, R.R. **Biotecnologia aplicada à agroindústria: Fundamentos e aplicações - volume 4** [livro eletrônico] /organizado por Rodrigo Ribeiro Resende; colaboração de Carlos Ricardo Soccol e Luiz Renato de França, São Paulo: Blucher, 2016. 1069 p.

SÁ, R.M; MIRANDA, C.S; JOSÉ, N.M. **Preparation and Characterization of Nanowhiskers Cellulose from Fiber Arrowroot (*Maranta arundinacea*)**. Materials research, vol. 18(Suppl 2), p. 225-229, 2015.

SALGADO, P.R; SCHMIDT,V.C; ORTIZ, S.E.M; MAURI, A.N; LAURINDO, J.B. **Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process**. Journal of Food Engineering, 85, p.435–443, 2008.

SANTAROSA, E; PENTEADO JÚNIOR, J.F; GOULART, I.C.G.R (ed). **Transferência de tecnologia florestal - cultivo de eucalipto em propriedades rurais: diversificação da produção e renda**. Brasília, DF: Embrapa, 2014.

SANTOS, F.A; QUEIRÓZ, J.H; COLODETTE, J.L; FERNANDES, S.A; GUIMARÃES, V.M; REZENDE, S.T. **Potencial da palha de cana de açúcar para produção de etanol**. Química nova, vol.35, nº5, p. 1004-1010, 2012.

SHOGREN, R.L; LAWTON, J.W; TIEFENBACHER, K.F. **Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties**. Industrial Crops and Products, 16, p. 69–79, 2002.

SILVA, R; HARAGUCHI, S.K; MUNIZ, E.C; RUBIRA, A.F. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Química nova, vol.32, nº3, p.661-671, 2009.

SILVA, M.S; FRÉTY, R; VIDAL, R.R.L. **Cotton linter as biosorbent: removal study of highly diluted crude oil-in-saline water emulsion**. International Journal of Environmental Science and Technology, 20, p.2111–2126, 2023.

SOUZA, N.F; PINHEIRO, J.A; BRÍGIDA, A.I.S; MORAIS, J.P.S; SOUZA FILHO, M.S.M; ROSA, M.F. **Fibrous residues of palm oil as a source of green chemical building blocks**. Industrial Crops and Products, vol. 94, p. 480-489, 2016.

SOUZA, S.M.P; DUTRA, M.B.L; GUTIÉRREZ, A.L.L. **Desenvolvimento de bandeja biodegradável a partir de amido de milho e fibra da Moringa Oleífera**. Brazilian Journal of Development, v.7(6), p. 61213-61218, 2021.

SOYKEABKAEW, N; SUPAPHOL, P; RUJIRAVANIT, R. **Preparation and characterization of jute- and flax-reinforced starch-based composite foams**. Carbohydrate Polymers, 58, p. 53–63, 2004.

SOYKEABKAEW, N; THANOMSILP, C; SUWANTONG, O. **A review: starch-based composite foam**. Composites: Part A, 78, p. 264-263, 2015.

SVAGAN, A.J; SAMIR, M.A.S.A; BERGLUND, L.A. **Biomimetic foams of high mechanical performance based on nanostructured cell walls reinforced by native cellulose nanofibrils**. Advanced materials, v.20 (7), 2008.

TIBOLLA, H; PELISSARI, F.M; MENEGALLI, F.C. **Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment**. Food Science and Technology, vol. 59, p. 1311-1318, 2014.

TUZZIN, G; GODINHO, M; DETTMER, A; ZATTERA, A.J. **Nanofibrillated cellulose from tobacco industry wastes**. Carbohydrate Polymers, vol. 148, p.69-77, 2016.

CAPÍTULO II. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE

2. Introdução

Coutinho (2019), em editorial intitulado Prospecção Tecnológica, Propriedade intelectual e Inovação da revista cadernos de prospecção, define a prospecção tecnológica como:

“Primeiro passo na longa jornada da estratégia de agregação de valor a novos conhecimentos e a novas tecnologias, por meio da proteção jurídica da propriedade intelectual, visando a sua conversão em inovação. Isso porque é por meio da prospecção em bases de dados de propriedade intelectual que se consegue verificar se o objeto inovador atende ao requisito novidade, fundamental para a proteção, sobretudo por meio de patente de invenção” (COUTINHO, 2019, p. 474)

De acordo com a SECTES/CEDEPLAR (2009, *apud* Teixeira, 2013, p. 16), a prospecção é o processo de examinar sistematicamente o futuro de longo prazo da ciência, tecnologia, economia e sociedade com o intuito de identificar áreas de pesquisas estratégicas, bem como tecnologias ascendentes com potencial de geração de maiores benefícios econômicos e sociais.

Desta forma, a prospecção faz-se necessária para identificar a originalidade de conhecimentos e tecnologias que estão em desenvolvimento sendo crucial para o processo de proteção da propriedade intelectual nas diversas áreas. Coutinho (2019) destaca ainda que a prospecção tecnológica é fundamental para a identificação dos campos em que o objeto de pesquisa está sendo encontrado, possibilitando verificar o estado da técnica.

Prospecções tecnológicas nas áreas de embalagens biodegradáveis e nanocelulose foram realizadas por diferentes autores a exemplo de Viana, Miranda e Druzian (2014) que trabalharam com o perfil patentário do tema celulose e nanopartículas de celulose, visando identificar a presença de patentes na área de papel e celulose e a ocorrência de documentos que contenham nanopartículas de celulose. Os autores relatam, com base no período avaliado, que houve um crescimento irregular na quantidade de depósito de patentes com o termo celulose, havendo um desenvolvimento mais acentuado a partir da década de 80, estabilizando durante os anos de 2010 até o ano final avaliado (2014). Os

mesmos destacam ainda que o número de patentes com nanopartículas de celulose crescia no momento avaliado e academia e empresas representavam os principais depositantes.

Oliveira et al. (2014) estudaram as tendências tecnológicas dos compósitos contendo nanocelulose, dando enfoque na utilização das nanopartículas em matrizes poliméricas. A partir da avaliação de patentes depositadas na Espacenet, os autores concluem que o tema em questão é bastante amplo e que o Brasil ainda não domina a tecnologia, enfatizando que há muitas possibilidades de desenvolvimento. Enquanto Machado et al. (2012), realizaram o levantamento a partir da base de dados Espacenet, visando analisar o panorama mundial acerca da produção e utilização de polímeros biodegradáveis através dos documentos de patentes.

Sousa et al. (2021) realizaram o mapeamento tecnológico com enfoque em filmes biodegradáveis a base de amido, utilizando as bases Espacenet e INPI, concluindo que a quantidade de patentes nesta área aumentou consideravelmente nos últimos anos, sendo a China o principal depositante. Os principais métodos utilizados identificados pelos autores foram *casting* e extrusão, havendo também uma tendência de utilização de amido de milho para a produção de filmes.

Percebe-se, portanto, que a prospecção tecnológica é uma interessante ferramenta para evidenciar tendências de um setor, além de permitir avaliar oportunidades na área que se pretende estudar. Desta forma, a prospecção tecnológica foi realizada com o intuito de realizar um mapeamento patentário para verificar a tendência tecnológica no que se refere a embalagens biodegradáveis contendo nanopartículas de celulose, utilizando para tal as patentes depositadas no banco de dados Espacenet.

2.1 Mapeamento patentário da produção de embalagens biodegradáveis contendo nanopartículas de celulose

O mapeamento patentário sobre a produção de embalagens biodegradáveis contendo nanopartículas de celulose foi elaborado a partir da plataforma Espacenet que conta com patentes depositadas em todo mundo. A pesquisa foi realizada entre os meses de agosto e setembro de 2016, sendo utilizados os códigos C08L1/02, B82Y40/00, Y02W90/13 e B82Y30/00 que se referem a celulose e celulose modificada, produção ou tratamento de nanoestruturas, embalagens biodegradáveis e nanocompósitos, respectivamente, para a elaboração da prospecção.

Os códigos individuais forneceram uma grande quantidade de patentes, da mesma forma que a combinação entre os códigos B82Y40/00 (produção ou tratamento de nanoestruturas) e B82Y30/00 (nanocompósitos), no entanto, optou-se por restringir a quantidade de patentes, trabalhando com as combinações destacadas em amarelo na Tabela de escopo, Tabela 4, uma vez que as outras possibilidades se mostraram muito gerais. Desta forma, as combinações escolhidas forneceram 101 patentes que depois de removidas as duplicatas e famílias totalizaram 68 documentos, possibilitando a análise da tendência do setor quanto a evolução anual de depósito e origem das patentes, número de patentes por código de classificação internacional e países, tipo e empresas depositantes.

Tabela 4. Tabela de escopo

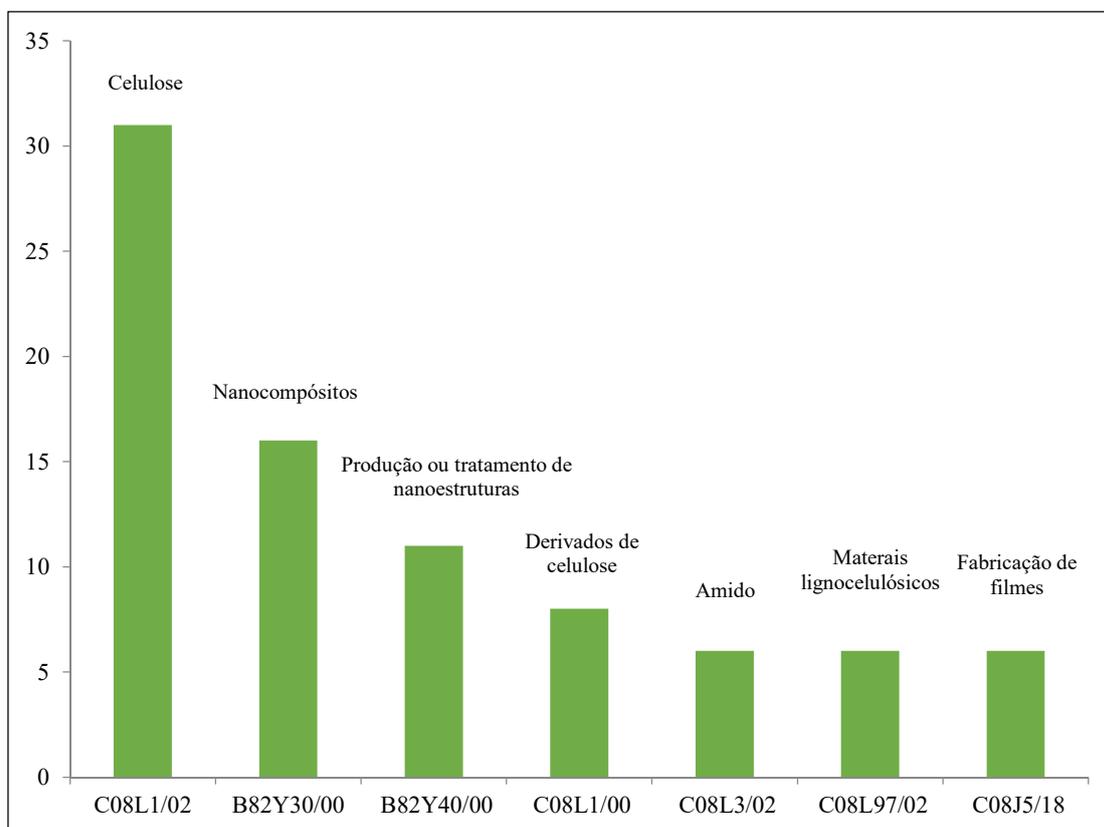
CÓDIGOS				TOTAL	
C08L1/02	B82Y40/00	Y02W90/13	B82Y30/00	CPC	IPC
				323	628
X				5079	8279
	X			>10000	>10000
		X		3649	0
			X	>10000	>10000
X				19	96
	X			3	8
		X		0	0
			X	4	7
X	X			10	11
X		X		11	0
X			X	45	24
		X	X	0	0
	X		X	>10000	7796

Fonte: Autoria própria (2016)

A Figura 19 se refere ao número de patentes por código de classificação internacional (IPC). A partir deste resultado, pode-se observar que os códigos mais frequentes foram C08L1/02 que se refere a celulose e celulose modificada e B82Y30/00 referente a nanocompósitos, sendo estes, portanto, os códigos principais para a elaboração da prospecção. O código B82Y40/00 está presente em 11 patentes, sendo este relativo a

produção e tratamento de nanoestruturas e o C08J5/18, referente a fabricação de filmes, é menos frequente, estando em 6 documentos.

Figura 19. Número de patentes por código de classificação internacional (IPC)

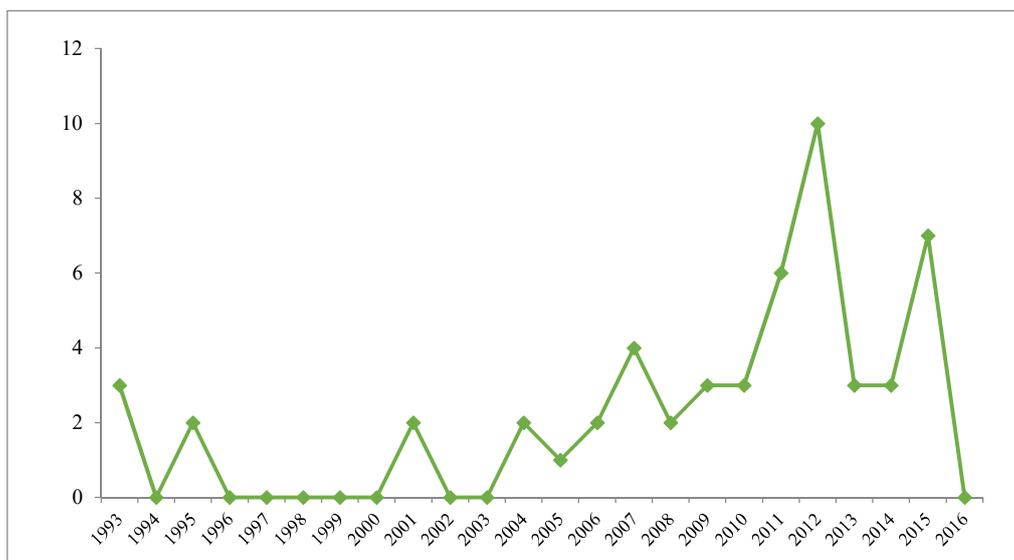


Fonte: Autoria própria (2016)

A Figura 20 apresenta a evolução anual do depósito de patentes, indicando um aumento desde o ano de 1993. O crescimento observado está conforme esperado, uma vez que tanto universidades quanto a indústria têm se mobilizado no sentido de produzir materiais, dentre estes embalagens, oriundos de fontes renováveis e que atendam as necessidades ambientais.

O aumento no número de documentos reflete também a situação em torno da produção mundial de petróleo, para além da necessidade de elaboração de produtos amigáveis ao meio ambiente. O petróleo, matéria-prima para a elaboração de diversos produtos, apresenta bastante oscilação de mercado, sendo esta instabilidade, entre outros fatores, responsável por impulsionar a busca por fontes alternativas e, conseqüentemente, diminuição da dependência por petróleo.

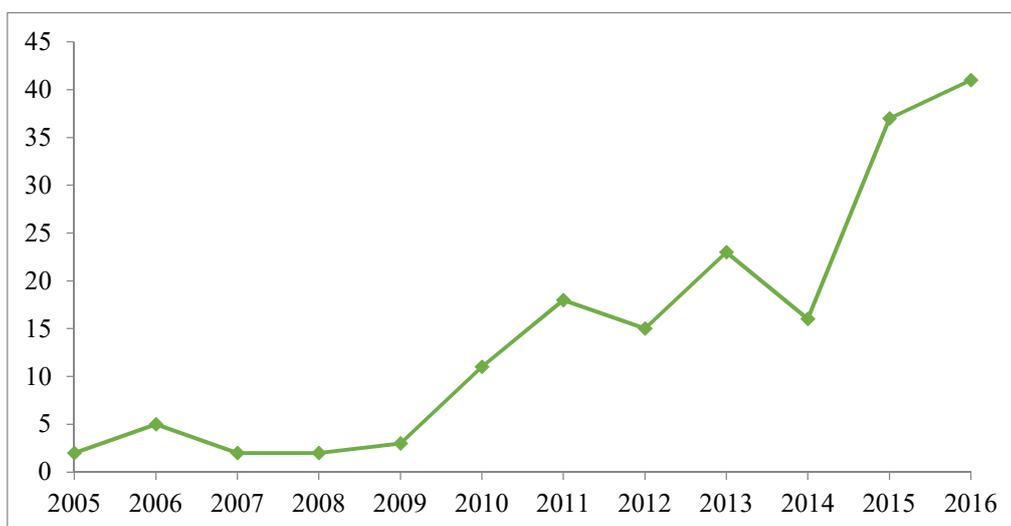
Figura 20. Evolução anual de depósito de patentes



Fonte: Autoria própria (2016)

Estabelecendo um comparativo entre as quantidades de patentes depositadas (Figura 20) e artigos publicados, entre os anos de 2005 e 2016, acerca do tema embalagens biodegradáveis associadas a nanopartículas de celululose (Figura 21), observa-se que o número de artigos publicados sobre o tema foi sempre superior ao de patentes. Em 2016, por exemplo, há 41 artigos publicados, enquanto neste mesmo ano ainda não havia patentes depositadas.

Figura 21. Evolução anual da publicação de artigos



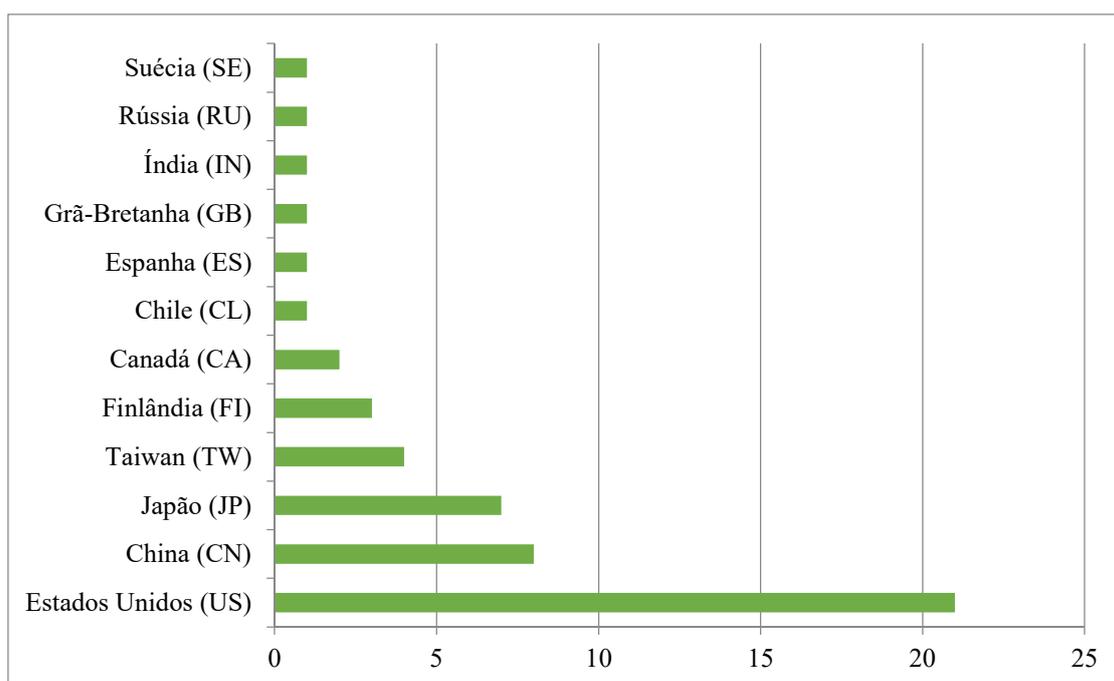
Fonte: Autoria própria (2016)

O maior número de artigos publicados pode estar associado a maturidade tecnológica da área pesquisada. Esta maturidade pode ser estimada a partir de uma escala denominada de *Technology Readiness Levels* (TRL), desenvolvida pela *National Aeronautics and Space Administration* (NASA), que avalia o nível em que a tecnologia se encontra, ou seja, a maturidade desta. Há 9 níveis de TRL, sendo o TRL 1 referente a pesquisa científica que está começando e o TRL 9, maior nível, atribuído a tecnologia bem-sucedida (NASA, 2012).

Com base nos níveis de TRL, espera-se que quanto mais desenvolvida a tecnologia maior também será a quantidade de patentes depositadas, indicando a maturidade da área. Deste modo, pode-se afirmar que a área pesquisada ainda se encontra em desenvolvimento e por isso o número superior de artigos publicados todos os anos quando comparado ao de patentes.

No que tange a classificação quanto à origem destas patentes, Figura 22, observa-se que os Estados Unidos (21), seguido da China (8) e Japão (7) foram os países que mais depositaram patentes referentes ao tema estudado. O maior número de documentos pertencentes a estes países pode estar associado ao comprometimento de várias nações com as questões ambientais, visando iniciativas que diminuam a utilização e dependência por materiais não-biodegradáveis.

Figura 22. Países depositantes de patentes

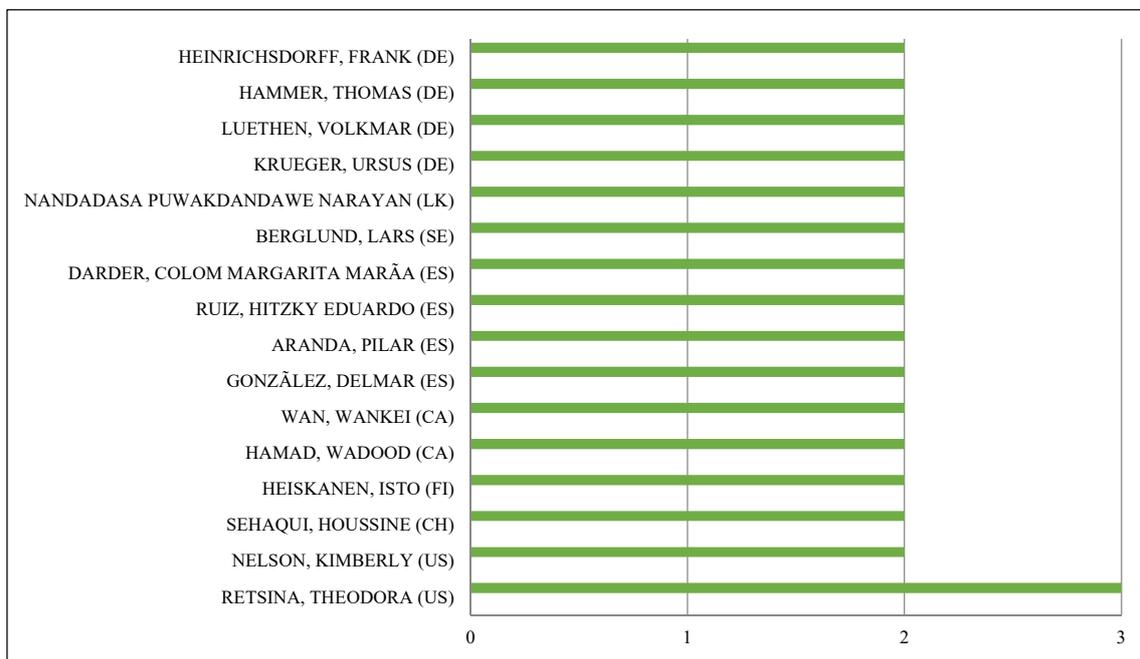


Fonte: Autoria própria (2016)

Nos Estados Unidos, por exemplo, a cidade de São Francisco proibiu em 2007 a utilização de sacolas plásticas em grandes mercados e farmácias e em Nova York há uma lei assinada em 2008 que exige que grandes lojas tenham programas de reciclagem e disponibilizem sacolas recicláveis. A China, em 2008, proibiu a distribuição gratuita de sacolas plásticas em lojas e supermercados, proibindo também a fabricação, venda e utilização de sacolas plásticas muito finas, uma vez que estas não podem ser recicladas (OLIVEIRA et al., 2012). No Japão, as sacolas de polietileno são vendidas sendo, em algumas cidades, proibida a utilização destas como sacos de lixo, tornando-se obrigatório a reutilização ou descarte para reciclagem (SANTOS et al., 2013).

Com relação aos inventores (Figura 23), observa-se que o máximo de patentes depositadas por uma mesma pessoa foram três. A inventora que ocupa o topo do *ranking* é Norte-Americana, estando de acordo com a discussão acerca dos países que mais depositaram documentos de patentes. Com duas patentes, há inventores de países como China, Finlândia, Canadá, Espanha e Suécia, que também estão presentes entre os países depositantes.

Figura 23. Número de patentes por inventores

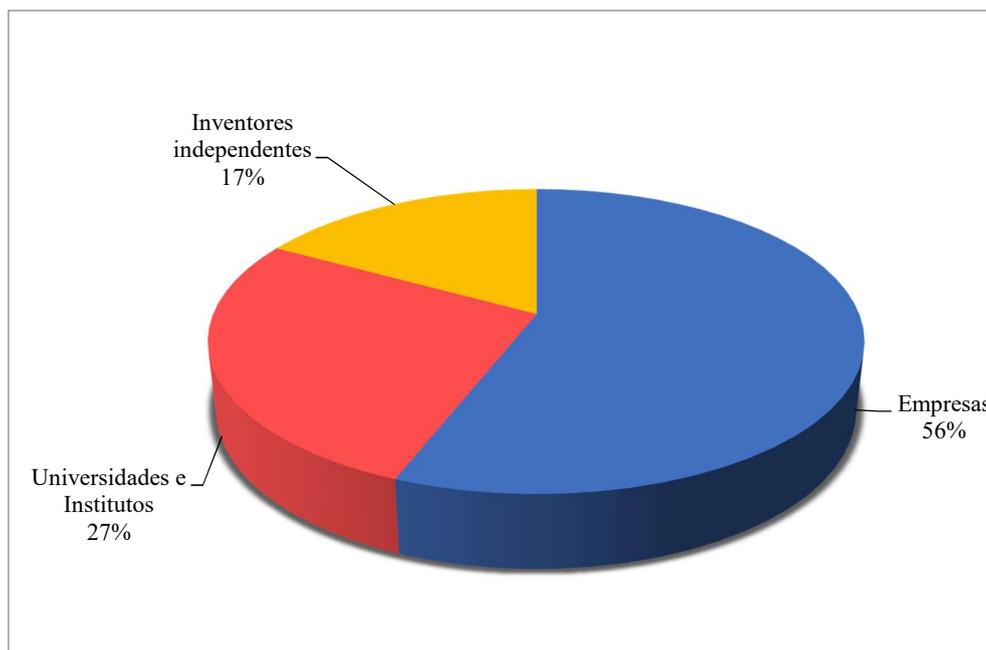


Fonte: Autoria própria (2016)

A Figura 24 refere-se ao tipo de depositante por setor da sociedade, revelando a contribuição das empresas, universidades e institutos e inventores individuais no depósito de patentes. As empresas correspondem a 56%, enquanto universidades e institutos

totalizam 27% e inventores individuais representam 17% do total de depositantes. A predominância de empresas, no que se refere ao depósito de patentes, está provavelmente relacionada ao alto investimento da indústria do setor em pesquisas e inovação que associados ao maior capital disponível contribuem para maior expressão em termos de quantidade de patentes.

Figura 24. Tipo de depositante por setor da sociedade



Fonte: Autoria própria (2016)

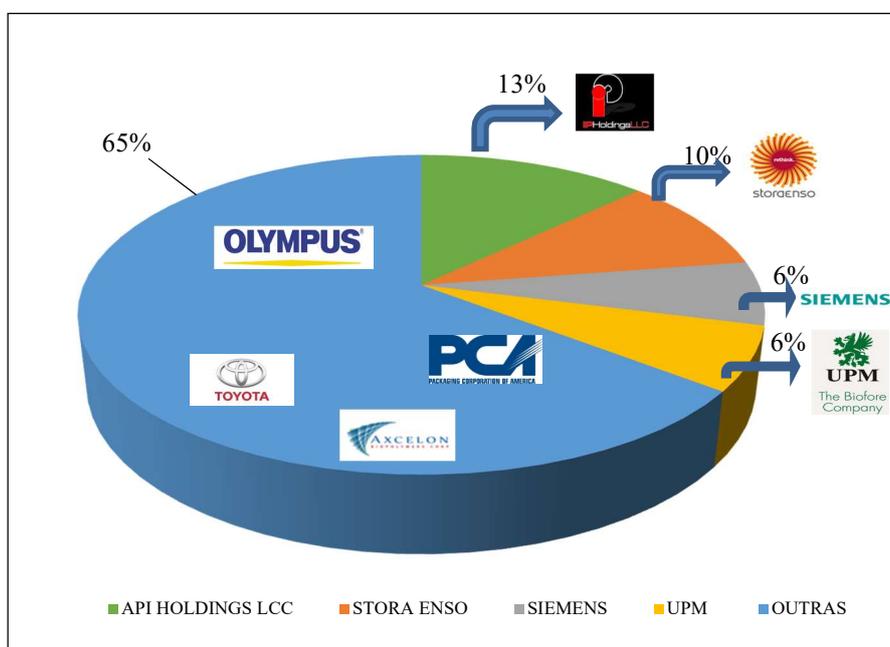
A conscientização mundial com relação aos problemas ambientais tem mudado o perfil dos consumidores e, conseqüentemente, das organizações, uma vez que os consumidores que prezam pela consciência ambiental buscam adquirir produtos e serviços que não sejam danosos para o meio ambiente ou que gerem menor impacto ambiental do que os demais. Deste modo, a maior exigência do mercado consumidor com relação ao que consome torna-se uma fonte de diferenciação competitiva que deve ser considerada pelas organizações e tem contribuído para o crescente investimento de diferentes empresas em programas ambientais e produtos ecologicamente corretos (SANTOS et al., 2013).

É possível observar também que as universidades, embora em menor proporção, têm se consolidado como depositantes de patentes, aumentando as atividades voltadas para inovação. Pereira e Melo (2015) relatam que as estruturas internas criadas nas

universidades auxiliam a transferência de tecnologias das universidades para o meio empresarial. Segundo os autores, o marco regulatório do patenteamento nas universidades Norte Americanas foi o Bayh-Dole Act (1980) e no Brasil a Lei da Inovação (2004), que dispõe sobre incentivos à inovação e à pesquisa científica e tecnológica, estabeleceu que toda Instituição Científica e Tecnológica deve possuir um Núcleo de Inovação Tecnológica (NIT) que irá lidar com questões referentes ao patenteamento e licenciamento dos resultados de pesquisas acadêmicas.

Com relação às empresas que mais depositaram patentes, Figura 25, observou-se que a API Holdings LCC foi a maior depositante de patentes. Esta empresa é o *Merchant bank* da *General Patent Corporation (GPC)*, empresa de propriedade intelectual, com sede nos Estados Unidos, especializada no licenciamento e aplicação de patentes tanto para inventores individuais quanto para empresas. Em seguida tem-se a Stora Enso, empresa de origem Finlandesa que possui 10% do total de patentes, especializada na produção de soluções renováveis em embalagens, biomateriais e construções renováveis e embalagens a base de fibras, tendo como objetivo desenvolver materiais a base de madeira e outros materiais renováveis em detrimento aos materiais fósseis.

Figura 25. Empresas depositantes de patentes



Fonte: Autoria própria (2016)

Empresas como Siemens e UPM possuem duas patentes neste seguimento. A Siemens, empresa Alemã, passou a investir em estratégias verdes a partir de 2006, direcionando recursos para sustentabilidade e produtos verdes. A UPM, empresa Finlandesa, foca suas atividades na sustentabilidade, contemplando seis áreas, dentre estas biocombustíveis e biocompósitos, oferecendo alternativas para diminuição da dependência por fontes não renováveis, embora seja uma empresa consolidada no ramo de produção de celulose e papel, esta divisão em áreas foi criada em 2013, ampliando o leque de atuação da empresa.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base no mapeamento patentário realizado a partir da base de dados Espacenet foi verificado um aumento no número de patentes depositadas a partir de 1993, sendo este aumento possivelmente resultado da maior conscientização com as causas ambientais e necessidade de produção de materiais mais adequados neste sentido e que busquem atender não apenas ao quesito de desempenho, mas também aos anseios ambientais dos consumidores e necessidade de redução da utilização de petróleo.

Entre os países que mais registraram patentes, os Estados Unidos se destacam, sendo uma empresa Norte Americana a maior detentora de patentes, seguida da empresa Filandesa Storaenso. O Brasil não apresentou patentes nesta área nos anos investigados e com as combinações de termos utilizadas, algumas possibilidades para isso podem ser: patentes ainda em processo de depósito e o fato da tecnologia estudada ainda necessitar atingir maturidade tecnológica sendo, portanto, imprescindível para este desenvolvimento o investimento financeiro em pesquisas neste campo.

A prospecção tecnológica revela ainda que comparado com o número de patentes, a quantidade de artigos científicos é mais expressiva entre os anos de 2005 e 2016, demonstrando que a tecnologia pesquisada ainda não atingiu o nível máximo de maturidade tecnológica, sendo então uma área em desenvolvimento e com possibilidades a serem investigadas.

Deste modo, pesquisas que intencionam a obtenção de nanoestruturas de celulose e sua aplicação em embalagens biodegradáveis, visando o uso das potencialidades destes materiais, compreendem uma área com reais possibilidades de desenvolvimento e inovações.

REFERÊNCIAS

COUTINHO, S. **Prospecção Tecnológica, Propriedade Intelectual e Inovação.** Cadernos de Prospecção, v. 12, n. 3, 2019.

Disponível em: <

http://www.nasa.gov/directorates/heo/scan/engineering/technology/txt_accordion1.html
>. Acesso em 02 de Outubro de 2016.

Disponível em: <http://www.storaenso.com/>. Acesso em 04 de Outubro de 2016

Disponível em: <https://www.siemens.com/br/pt/home.html>. Acesso em 04 de Outubro de 2016

Disponível em: <http://www.upm.com/Pages/default.aspx>. Acesso em 05 de Outubro de 2016.

MACHADO, B.A.S; REIS, J.H.O; SOUZA, C.O; SANTANA, M.C.C.B; DRUZIAN, J.I. **Tendências Tecnológicas de embalagens biodegradáveis através da prospecção em documentos de patentes.** Cadernos de Prospecção, v.5, n.3, p.132-140, 2012.

OLIVEIRA, L.L; LACERDA, C.S; ALVES, I.J.B.R; SANTOS, E.D; OLIVEIRA, S.A; BATISTA, T.S.A. **Impactos ambientais causados pelas sacolas plásticas: O caso Campina Grande-PB.** Revista de biologia e farmácia (BIOFAR), 2012, vol.10, n.1;

OLIVEIRA, J.C; MIRANDA, C.S; DRUZIAN, J.I; JOSÉ, N.M. **Tendências tecnológicas dos compósitos contendo nanocelulose.** Cadernos de Prospecção Tecnológica, v.7, n. 3. p. 439-446, 2014.

PEREIRA, F.C; MELLO, J. M.C. **Depósito de patentes de Universidades brasileiras na base do INPI.** In: XXXV Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Fortaleza, Ceará, p.1-8, 2015.

SANTOS, S.C; SOUSA, C.V; SAMPAIO, D.O; FAGUNDES, A.F.A. **A influência da utilização das sacolas compostáveis no comportamento do consumidor de Belo Horizonte.** Ambiente & Sociedade, São Paulo, vol.16, n.4, p.1-20, 2013.

SOUSA, J.V.L.C; ALVES, J.C; PIMENTEL, M.M.N.S.C; ANDRADE, R.C; FIGUEIREDO, C.S; VIANA, S.N.A; PEREIRA, T.R.S; ROSELINO, M.N. **Filmes biodegradáveis a base de amido – Mapeamento Tecnológico.** Brazilian Journal of Development, Curitiba, v.7, n.9, p.87635-87646, 2021.

TEIXEIRA, L.P. **Metodologia de Prospecção Tecnológica - Projeto Oportunidades ao Desenvolvimento sócio- Econômico e desafios da Ciência, Tecnologia e da Inovação em Minas Gerais.** Embrapa Cerrados, 2013.

VIANA, A.C; MIRANDA, A.L; DRUZIAN, J.I. **Perfil patentário do setor de celulose e papel com produção de nanopartículas.** Cadernos de Prospecção Tecnológica, v.7. n. 4. p. 569-577, 2014.

CAPÍTULO III. MATERIAS E MÉTODOS PARA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E NANOFIBRAS DE CELULOSE

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais

As fibras do mesocarpo do dendê obtidas com produtores do município de Taperoá-BA, a celulose de fibra curta na forma de folhas obtida a partir do eucalipto produzida pela empresa Kablin e a celulose microcristalina comercial da marca Synth foram utilizadas como matéria-prima para obtenção das nanofibras de celulose. Antecedendo a obtenção das nanoestruturas, ocorreu a etapa de isolamento da celulose oriunda das fibras de dendê, sendo utilizados os seguintes reagentes: hidróxido de sódio da marca Vetec, hipoclorito de sódio da Dinâmica, ácido acético da Synth. Em termos de equipamentos, utilizou-se nessa etapa agitador mecânico, chapa aquecedora, estufa de secagem. As nanofibras de celulose foram obtidas a partir do moinho Super Masscolloider, modelo MKCA6-2, da marca Masuko e para promover a recirculação das suspensões foi utilizada uma bomba da marca Famac, modelo XKm 75-1.

3.2 Métodos

3.2.1 Isolamento da celulose a partir das fibras do mesocarpo do dendê

Visando o isolamento da celulose a partir das fibras de dendê foram realizadas as etapas de lavagem, polpação e branqueamento descritas a seguir, conforme metodologia aplicada por Oliveira (2015) com adaptações. A Figura 26 apresenta as fibras de dendê após cada uma das etapas descritas.

3.2.1.1 Lavagem

O procedimento de lavagem com água a 50°C das fibras do mesocarpo do dendê foi realizado por duas vezes, durante 40 minutos cada, com o objetivo de remoção de impurezas. Em seguida, as fibras foram secas em estufa a 70 °C.

3.2.1.2 Polpação

De acordo com Silva et al. (2009), a lignina e hemicelulose são removidas de modo seletivo na polpação a partir de diferentes métodos como químicos e físicos ou ainda combinação destes com intuito de atingir o isolamento das fibras de celulose. Deste modo, a polpação foi realizada com solução de NaOH 5% (m/v), utilizando 300 mL da solução para cada 20 g de fibras. Durante 2 horas, o material foi submetido a agitação mecânica (1200 rpm) e temperatura de 70 °C. Sendo em seguida filtrado a vácuo, lavado consecutivas vezes com água destilada até atingir pH 7 e seco em estufa a 70 °C.

3.2.1.3 Branqueamento

As polpas celulósicas oriundas do processo de polpação, geralmente, apresentam coloração escura sendo, portanto, utilizados métodos de branqueamento para que estas atinjam maiores níveis de alvura (SILVA et al., 2009). A coloração do material após a polpação e branqueamento pode ser observadas na Figura 26 (c) e (d), sendo possível constatar visualmente o efeito do processo de branqueamento.

Deste modo, o material que passou pelo procedimento de polpação foi submetido ao branqueamento com solução de NaClO 2% (v/v) e solução tampão composta por NaOH 5% (m/v) e CH₃COOH 5% (v/v), sendo utilizada 200 mL da solução para cada 5 g do material. Após 3 horas de agitação mecânica (1200 rpm) e temperatura de 70 °C, o material foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até atingir pH 7, sendo em seguida seco em estufa a 70 °C.

Figura 26. Fibras de dendê (a) *in natura*, (b) lavadas, (c) após polpação e (d) branqueadas



3.2.2 Obtenção das nanofibras de celulose

Para obtenção das nanofibras de celulose, as fontes celulósicas (celulose de eucalipto, celulose microcristalina e fibras do mesocarpo do dendê após branqueamento) foram

submetidas a moagem por fricção ultrafina, utilizando o moinho Super Masscolloider (Figura 27), conforme metodologia utilizada por Macedo et al. (2017) com adaptações. Antecedendo a moagem, foram preparadas suspensões com água destilada para cada uma das fontes, utilizando a concentração de 1; 1,5 e 3% para a celulose de dendê, celulose de eucalipto e celulose microcristalina, respectivamente. As pedras de moagem foram mantidas no modo contato e rotação de 2300 rpm, sendo estipulado três tempos de moagem para cada uma das fontes (30 minutos, 2 horas e 30 minutos e 5 horas), sendo utilizada uma bomba de recirculação. A Tabela 5 apresenta os códigos das nanofibras obtidas e a Figura 28, o aspecto visual de cada uma das suspensões.

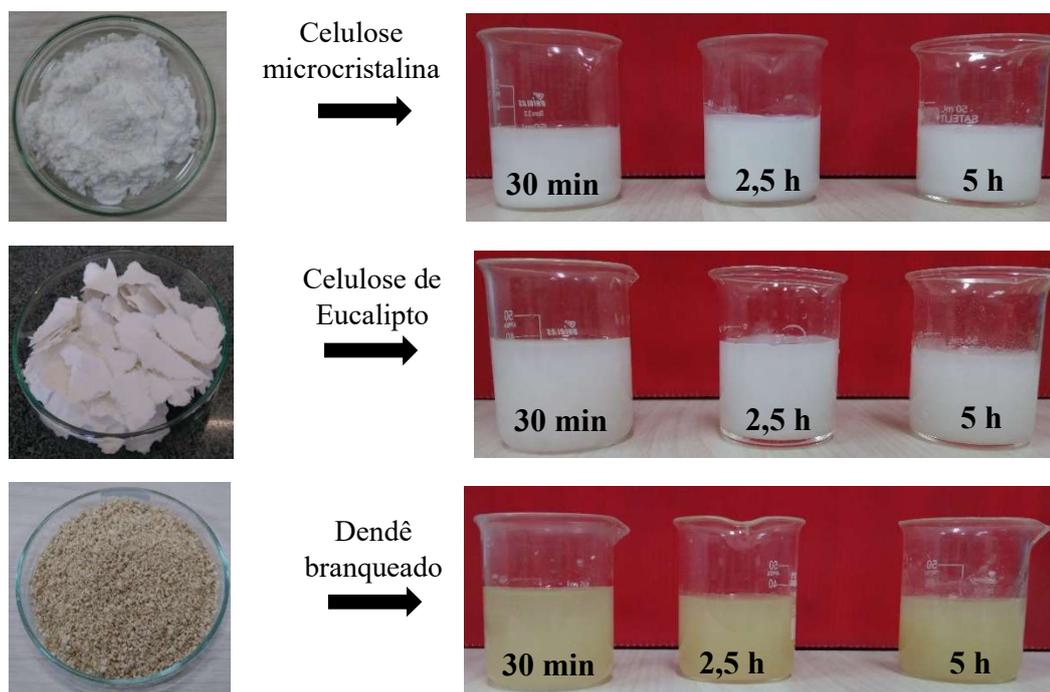
Tabela 5. Códigos das amostras de nanofibras de celulose

Amostras	Códigos
Nanofibras de dendê após 30 minutos de moagem	DNDBRAN30
Nanofibras de dendê após 2 h e 30 minutos de moagem	DNDBRAN230
Nanofibras de dendê após 5 horas de moagem	DNDBRAN5
Nanofibras de eucalipto após 30 minutos de moagem	EUC30
Nanofibras de eucalipto após 2 h e 30 minutos de moagem	EUC230
Nanofibras de eucalipto após 5 horas de moagem	EUC5
Nanofibras de celulose microcristalina após 30 minutos de moagem	CMC30
Nanofibras de celulose microcristalina após 2 h e 30 minutos de moagem	CMC230
Nanofibras de celulose microcristalina após 5 horas de moagem	CMC5

Figura 27. Moinho utilizado para obtenção das nanofibras de celulose



Figura 28. Precursores e respectivos materiais obtidos após diferentes tempos de moagem



3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Composição química

Para quantificação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina na celulose de eucalipto, fibras do mesocarpo de dendê *in natura* e após branqueamento optou-se por utilizar o método van Soest, conforme metodologia descrita por Oliveira (2015), que se baseia na separação dos componentes das fibras nos detergentes neutro e ácido.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das biomassas precursoras, fibras de dendê após pré-tratamentos e amostras após a moagem foram obtidas a partir de Microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (magnificação de 1000000 de vezes), marca Tescan, modelo Mira3. Antecedendo a visualização, uma fração da amostra foi devidamente depositada em um porta-amostras e metalizada com ouro sob vácuo, sendo este processo de metalização necessário para visualização já que as amostras avaliadas não são condutoras de elétrons,

precisando, portanto, da presença de um metal que seja um bom condutor, possibilitando assim a varredura.

3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias das amostras obtidas por moagem em moinho de fricção ultrafina foram obtidas através de microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL, modelo JEM 1230. Antecedendo a visualização, uma alíquota da amostra foi depositada em grade de cobre coberta com filme formvar e contrastada com acetato de uranila 2%. A amostra foi submetida à análise 24 horas após o procedimento de preparação.

3.3.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança da Marca Shimadzu, modelo TGA-50, na faixa de 25 a 800 °C. Para todas as amostras, utilizou-se cadinho de platina, atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

3.3.4 Difractometria de raios-X

Para obtenção dos difratogramas das amostras avaliadas foi utilizado um difratômetro de raios-X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,548 \text{ \AA}$), tensão de 40 Kv, corrente de 30 mA e ângulo 2θ de 5 a 80°. A partir do método de Segel (1959), e aplicando a Equação 1, foi calculado o índice de cristalinidade das amostras antes e após a moagem.

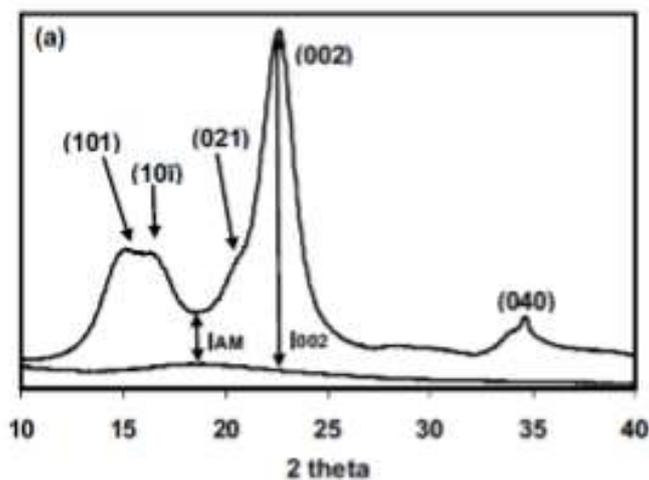
$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

$I_{(002)}$ refere-se a intensidade do pico do material cristalino ($2\theta = 22^\circ$)

$I_{(am)}$ refere-se a intensidade dos eventos dos materiais amorfos ($2\theta = 16^\circ$)

Figura 29. Identificação dos picos referentes aos materiais de celulose e das intensidades medidas para o índice de cristalinidade



Fonte: Oliveira (2015)

Através dos difratogramas foi possível calcular também o tamanho dos cristais de celulose para cada uma das amostras a partir da Equação de Scherrer (Equação 2):

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Em que:

t: tamanho dos cristais (nm)

K: fator de correção

λ : comprimento de onda da radiação

β : largura angular na metade do pico de intensidade máxima

θ : ângulo de difração

3.3.5 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O comportamento vibracional das moléculas que compõem as amostras provenientes do dendê (*in natura*, após polpação e branqueamento) foi avaliado a partir de espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IR-Prestige-21 operando no comprimento de onda de 4000 a 800 cm^{-1} e modo transmitância, sendo utilizado ATR como acessório.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS FIBRAS E NANOFIBRAS DE CELULOSE

4.1 Composição química

A composição química da celulose de eucalipto, das fibras do mesocarpo do dendê *in natura* e após branqueamento consta na Tabela 6. A aplicação do método van Soest mostrou limitação para celulose microcristalina, em virtude da granulometria do material, porém estudos apontam o alto teor de celulose apresentado por este material que, no presente estudo, foi obtido comercialmente.

Tabela 6. Teor de celulose, lignina e hemicelulose das matérias-primas estudadas*

Amostras	Celulose (%)	Lignina (%)	Hemicelulose (%)
Celulose de Eucalipto	87,61	2,22	10,17
Fibras de dendê <i>in natura</i>	34,94	26,90	27,78
Fibras de dendê branqueadas	55,70	4,36	20,52

*Não foi possível quantificar o teor dos constituintes em questão para a celulose microcristalina através do método aplicado

Conforme esperado, a celulose de eucalipto utilizada apresenta alto teor de celulose, uma vez que esta é oriunda de um processo industrial que garantiu a obtenção de uma polpa celulósica altamente deslignificada em virtude da remoção eficiente dos componentes não celulósicos. Em termos de teores dos componentes lignocelulósicos para o eucalipto *in natura*, Silva et al. (2005) avaliaram a influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis Hill ex Maiden*, obtendo os valores médios de 27,22% para lignina total e 68,69% de holocelulose (complexo formado entre celulose e hemicelulose).

Marchesan, Mattos e Shimizu (2005) obtiveram teor de holocelulose de 62,85% e 24,38% de lignina na caracterização química da madeira de *Eucalyptus microcorys F. Muell*, enquanto Lima et al. (2019) ao caracterizarem a biomassa de eucalipto oriunda do rejeito de colheita florestal obtiveram teor 43,40 % de celulose, 27,80% de lignina, 13,40% de hemicelulose. De acordo com Hillis e Brown (1978 apud Silva et al. 2005, p.

2), as diversas variedades de eucalipto apresentam a composição química de 40-62% de celulose, 12-22% de hemicelulose e 15-25% de lignina em suas madeiras. Portanto, a madeira de eucalipto *in natura*, de uma forma geral, caracteriza-se por ser uma biomassa com teor interessante de celulose o que explica também o alto teor de celulose para o eucalipto em forma de folhas oriundo do processo de polpação e branqueamento industrial utilizado no presente trabalho.

Avaliando os resultados fica evidente que as fibras de dendê, independente da realização de tratamentos químicos (polpação e branqueamento), apresentam maiores teores dos componentes hemicelulose e lignina do que a celulose de eucalipto. Em termos de quantidade de celulose, quando comparada a outras fibras naturais avaliadas pelo método van Soest, o dendê apresentou menor teor deste constituinte do que fibras de licuri e bananeira estudados por Oliveira (2015) e Miranda et al. (2012), respectivamente.

Comparando os valores encontrados a partir do método aplicado com outros trabalhos que também caracterizaram quimicamente fibras oriundas do mesocarpo de dendê, independente da técnica, foram observados os seguintes valores: 32,22; 31,62 e 23,89% para celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente, reportados por Then et al., (2014) e teores de 39,5; 9,8; 32,8%, respectivamente, para celulose, hemicelulose e lignina Klason analisados por Saka et al. (2008) e 32,22% para celulose, 31,62% para hemicelulose e 23,89% para lignina reportado por Chieng et al. (2017) estando, portanto, o teor de celulose quantificado próximo ao verificado no presente estudo.

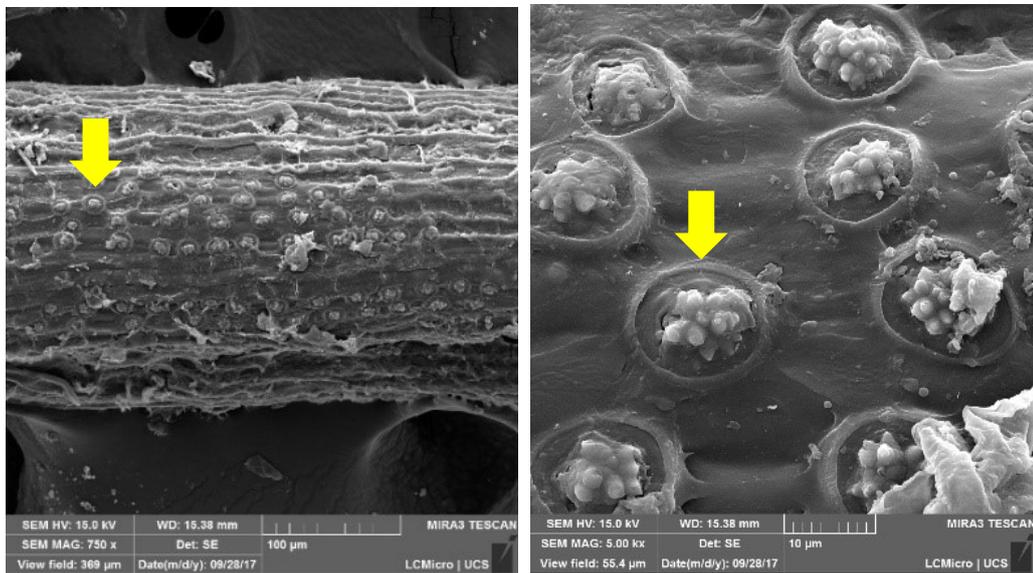
Ainda sobre o dendê, é interessante apontar a diferença de composição química entre fibras *in natura* e após branqueamento evidenciando que os tratamentos, neste caso, foram eficazes para remoção de constituintes como hemicelulose e, principalmente, lignina, disponibilizando um maior teor de celulose.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das fibras e nanofibras de celulose

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) referentes as fibras do mesocarpo do dendê *in natura* e após tratamentos químicos (polpação e branqueamento) estão apresentadas na Figura 30. A partir das micrografias observa-se a eficácia dos tratamentos realizados, uma vez que a superfície da fibra *in natura*, Figura 30 (a), que se apresentava consideravelmente mais irregular do que as demais, sofreu acentuadas mudanças quando comparada as fibras após tratamentos (Figuras 30 (c) e (e)).

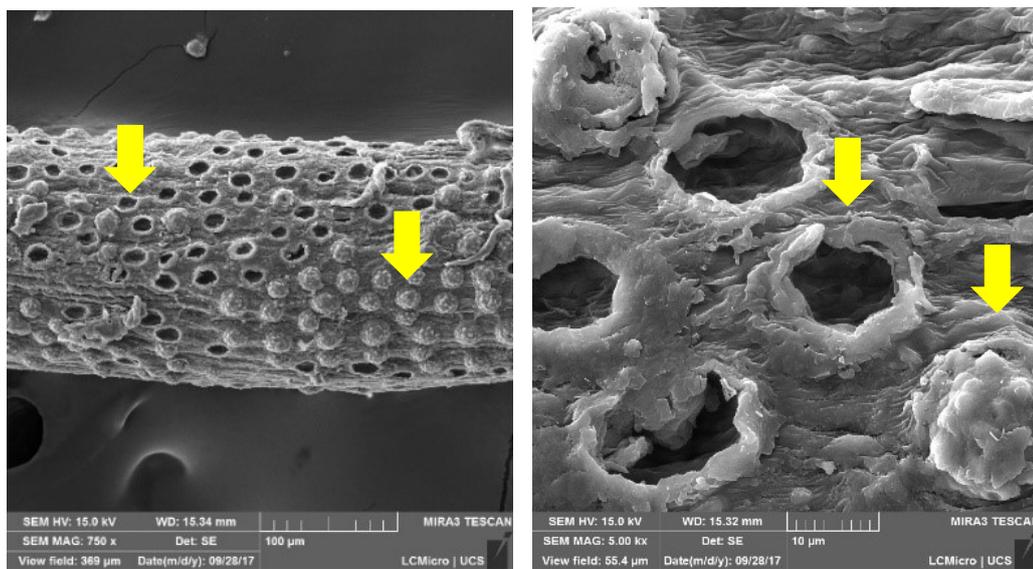
Conforme discutido por Oliveira (2015), ao avaliar o fracionamento de fibra de licuri, o tratamento com hidróxido de sódio promoveu a remoção de parte das impurezas presentes. Sendo a característica de superfície da fibra de licuri *in natura*, de acordo com o autor, ocasionada pela presença de ceras, impurezas e sílica (grânulos de formato esférico).

Figura 30. Microscopia eletrônica de varredura das fibras do mesocarpo do dendê (a), (b) e (g) *in natura* com ampliações de 200, 750 e 5000x, (c), (d) e (h) após polpação com ampliações de 200, 750 e 5000x e (e), (f) e (i) após branqueamento com ampliação de 200, 750 e 5000x



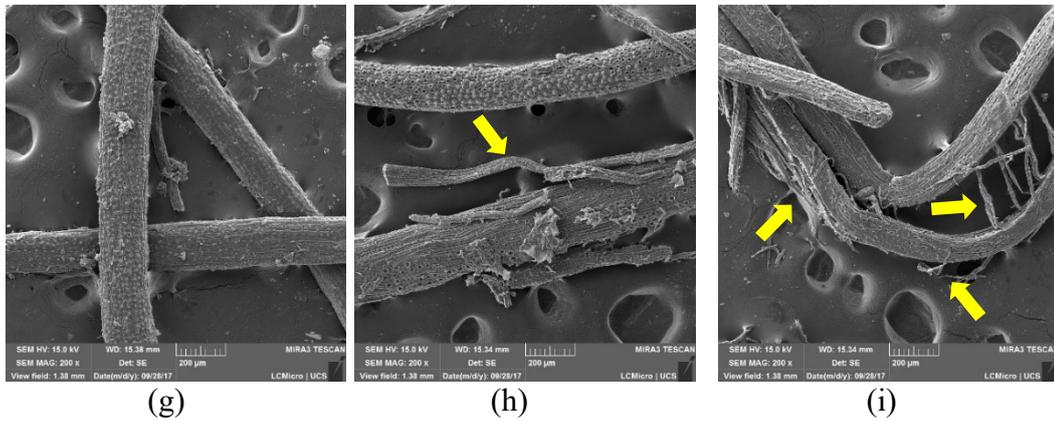
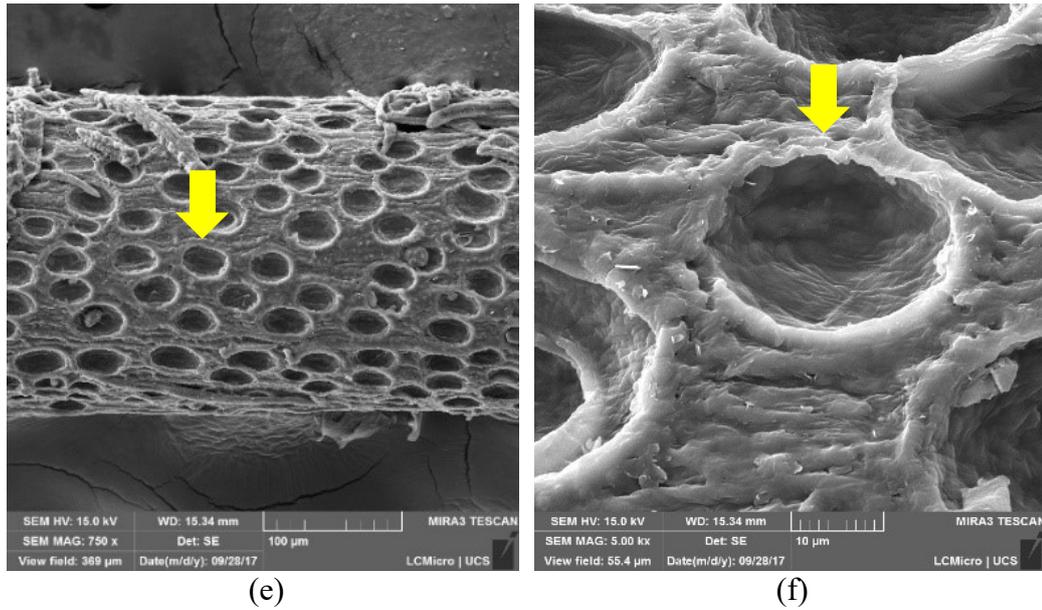
(a)

(b)



(c)

(d)



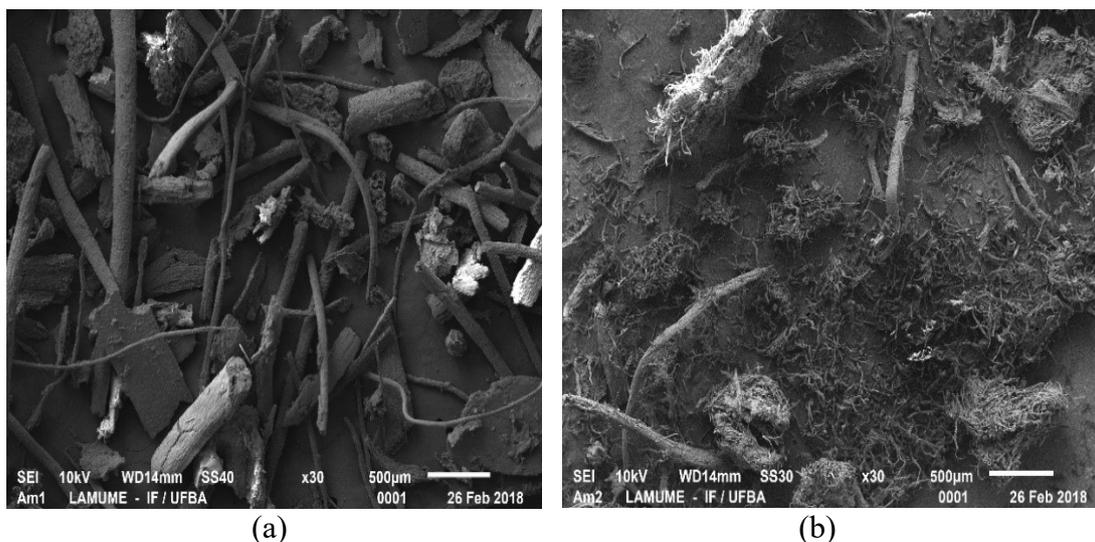
Gonçalves et al. (2015) também avaliaram o efeito de tratamento químico em fibra lignocelulósica, relatando que a polpação (tratamento com hidróxido de sódio) é responsável pela remoção de componentes como: ceras, impurezas, hemicelulose e lignina, ocasionando exposição de microfibrilas de celulose, e consequentemente diminuição da irregularidade observada nas fibras *in natura* avaliadas.

Avaliando as Figuras 30 (g), (h) e (i), é verificado que a polpação inicia a remoção dos constituintes não celulósicos e desfibrilação, conforme os autores supracitados reportaram. Além disso é evidenciado que o branqueamento intensifica o processo, tornando a superfície mais limpa, com mais espaços vazios referente a remoção da sílica e consideravelmente desfibrilada (indicada por setas amarelas).

Ainda sobre os pré-tratamentos, Fatah et al. (2014) ao realizarem isolamento da celulose das fibras presentes no cacho do dendê verificaram, a partir da microscopia, que a superfície das fibras *in natura* mostrou-se irregular e composta por feixes com células

individuais contínuas que são ligadas por componentes de hemicelulose e lignina, assim como as fibras naturais do mesocarpo do dendê avaliadas no presente estudo, apresentando após a polpação e branqueamento separação dos feixes de fibras e consequente obtenção de fibras individuais e expressiva diminuição do diâmetro das mesmas. Na Figura 31 é verificada a redução das dimensões das fibras, estando as micrografias de acordo com o descrito pelos autores.

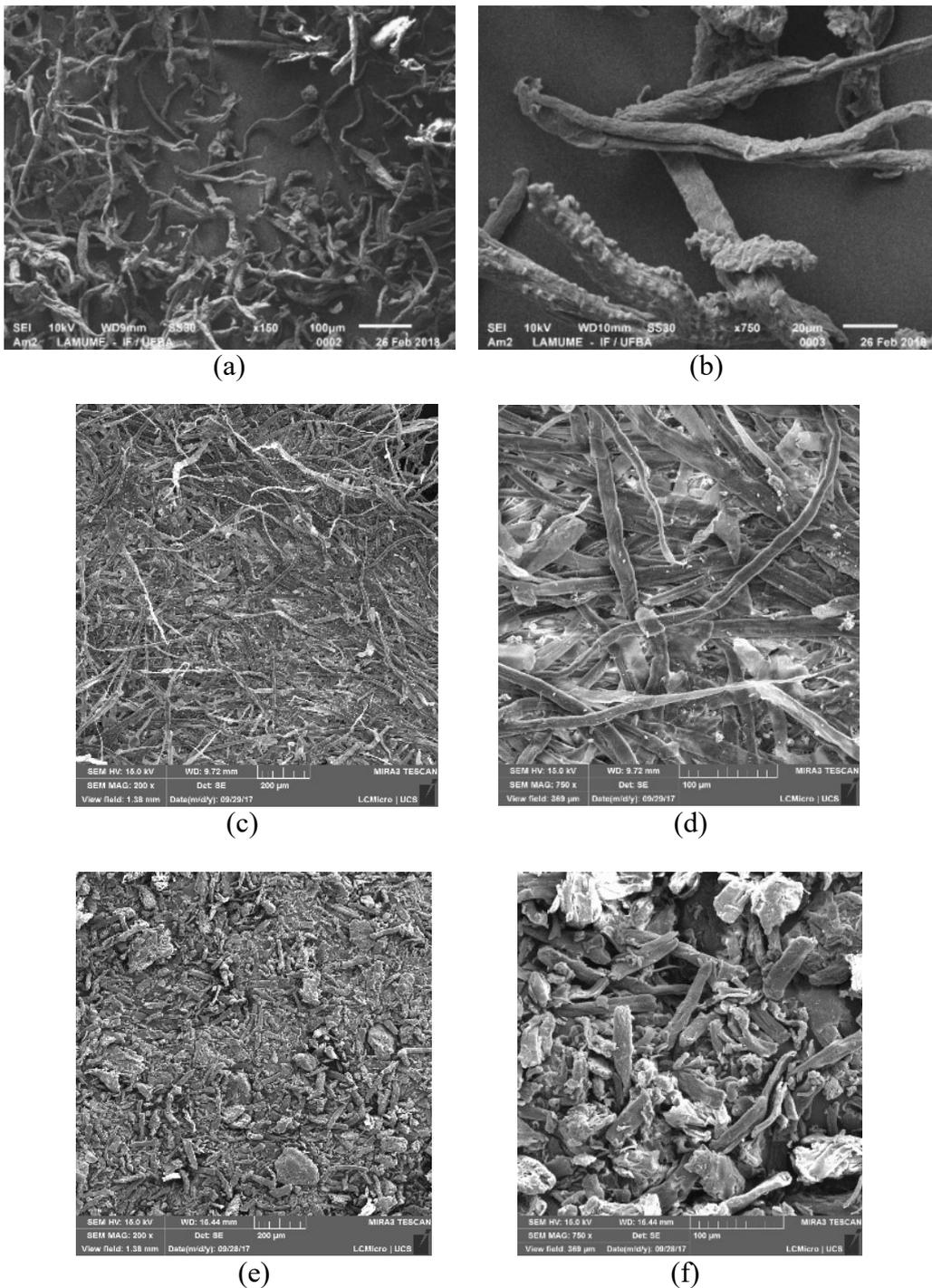
Figura 31. Microscopia eletrônica de varredura (a) fibras do mesocarpo do dendê *in natura* 30x e (b) branqueadas 30x



O resultado da microscopia eletrônica de varredura pode ser diretamente correlacionado com a composição química das fibras de dendê antes e após tratamento químico, uma vez que foi verificada que a realização da polpação e branqueamento diminuem consideravelmente a presença de lignina e de hemicelulose contribuindo, portanto, para o maior teor de celulose atingido e constatado pela análise de composição.

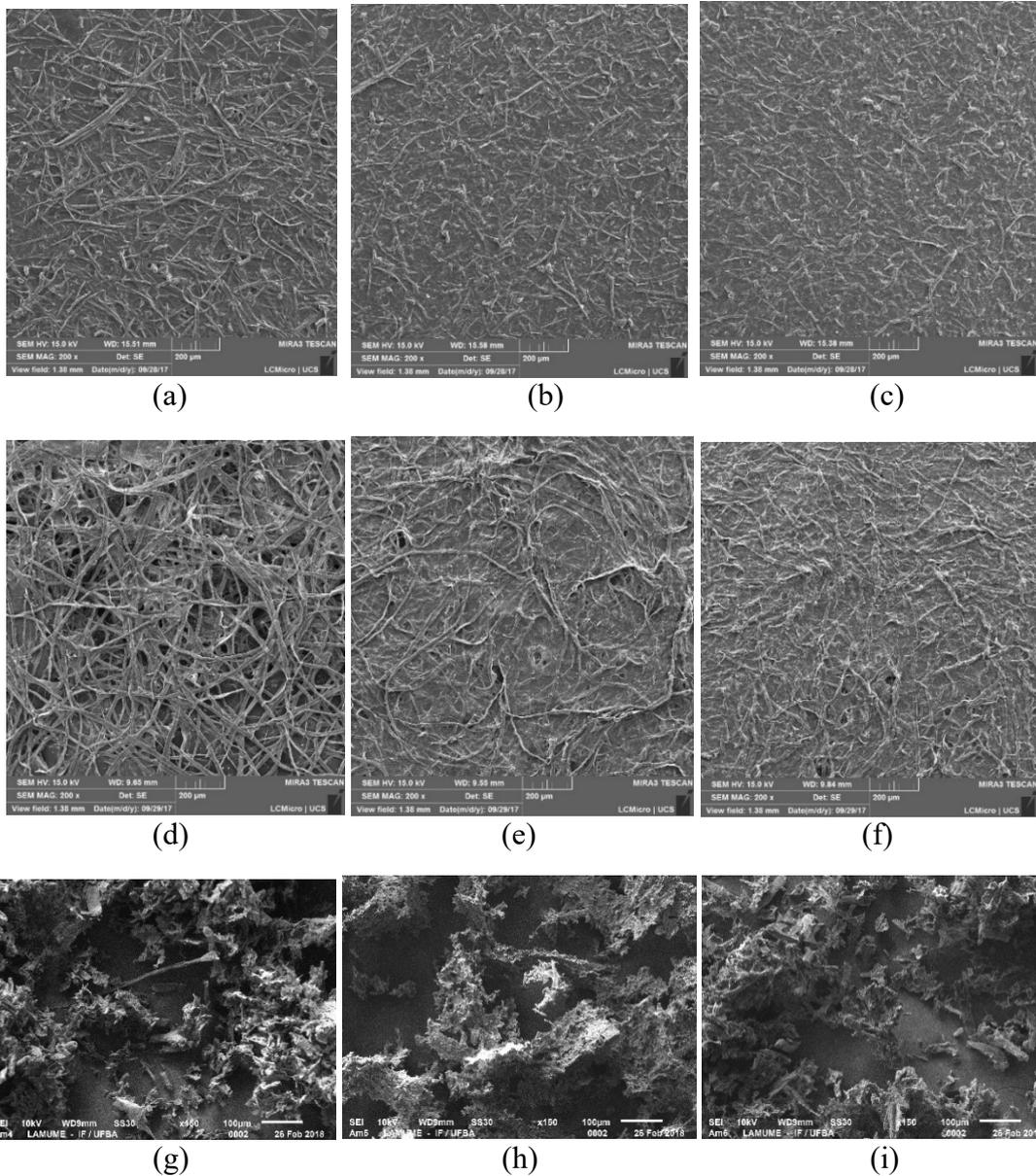
As microscopias eletrônicas de varredura presentes na Figura 32 se referem as fibras branqueadas de dendê, eucalipto e a celulose microcristalina (CMC), respectivamente, antes de serem submetidas a moagem. Avaliando estes materiais em ampliações próximas observa-se a diversidade morfológica entre os materiais trabalhados, pois enquanto as fibras de eucalipto são aparentemente mais longas e com menor diâmetro do que a celulose microcristalina, a microscopia do dendê branqueado indica maior comprimento do que a CMC e superfície consideravelmente rugosa em virtude do tratamento realizado.

Figura 32. Microscopia eletrônica de varredura das fibras de (a) dendê branqueado 150x, (b) dendê branqueado 750x, (c) eucalipto 200x, (d) eucalipto 750x, (e) celulose microcristalina 200x e (f) celulose microcristalina 750x



A Figura 33, referente as amostras após diferentes tempos de moagem, indica que o processo mecânico aplicado, que visou a fragmentação da celulose e consequente obtenção de nanofibras de celulose, conduziu a modificações com relação ao tamanho das partículas ocorrendo, conforme esperado, redução de dimensões.

Figura 33. Microscopia eletrônica de varredura das fibras após moagem e secagem das amostras (a) DNDBRAN30 200x, (b) DNDBRAN230 200x (c) DNDBRAN5 200x, (d) EUC30 200x, (e) EUC230 200x, (f) EUC5 200x, (g) CMC30 150x, (h) CMC230 150x, (i) CMC5 150x



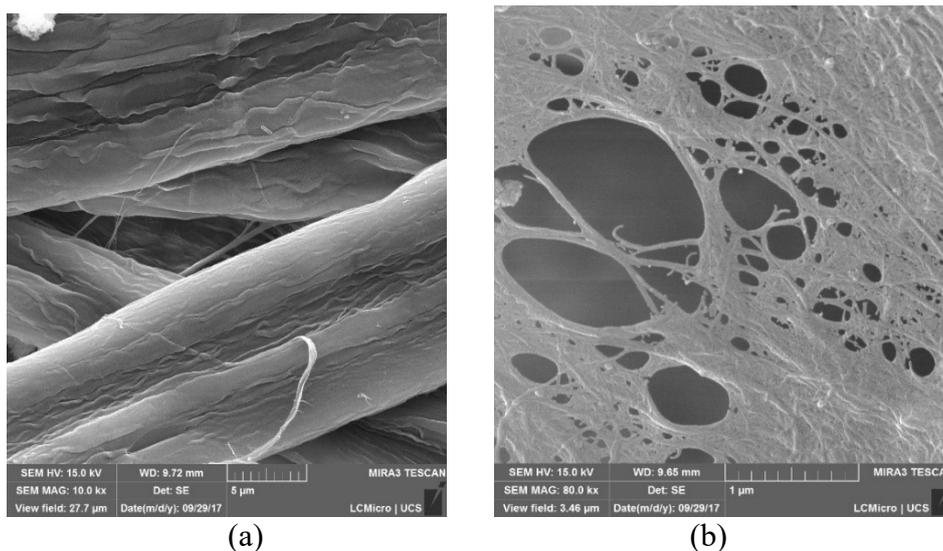
No entanto, a partir das micrografias feitas, não foi possível identificar em todas amostras analisadas se o diâmetro das partículas de fato se encontra em escala nanométrica. A característica apresentada por cada uma delas após a secagem foi limitante para tal identificação, inviabilizando que fossem atingidas ampliações de elevada magnitude para as sequências DND e CMC, porém o resultado obtido fornece informação relevante quanto a redução das dimensões, como já citado, permitindo inferir eficácia do processo mecânico.

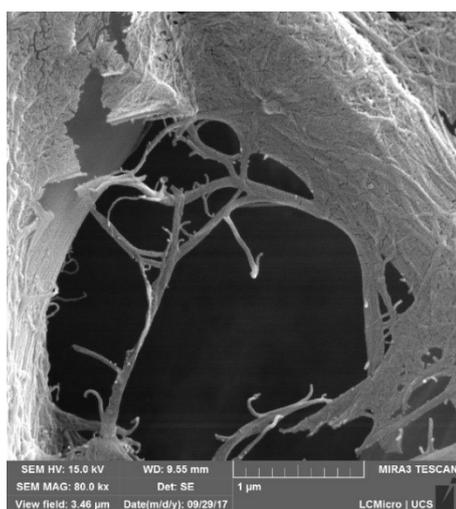
Em estudo para obtenção de *nanowhiskers* de celulose a partir de celulose microcristalina obtida de fibras de dendê, Mohamad Haafiz et al. (2014) ao realizar MEV das amostras, antes e após o tratamento (inchaço químico e sonicação), verificam que a agregação presente na celulose microcristalina foi quebrada após as etapas de tratamento havendo, portanto, tendência de separação das fibras e redução do diâmetro intrafibrilar. Os autores constataam que a amostra sem tratamento exibe fibrilas irregulares agregadas, superfície áspera e presumem razão de aspecto baixa.

O raciocínio apresentado pelos autores supracitados, embora tenha sido aplicado para *nanowhiskers*, pode ser correlacionado com as nanofibras de celulose, uma vez que ambas as nanoestruturas são obtidas por processos que envolvem a diminuição de uma ou mais dimensões da celulose de origem.

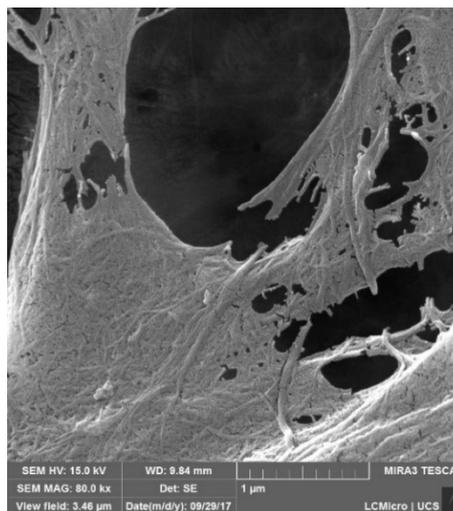
As imagens apresentadas na Figura 34, referentes a celulose de eucalipto antes e após as moagens em diferentes tempos, permitiram a determinação do diâmetro destas amostras (Tabela 7) através do software ImageJ. Conforme o esperado, a moagem conduziu a acentuada fibrilação da amostra e conseqüente diminuição do diâmetro ao longo do tempo quando se compara à amostra que não foi submetida a moagem, atingindo o objetivo de obtenção de nanofibras de celulose.

Figura 34. Microscopia eletrônica de varredura de celulose de eucalipto (a) antes da moagem 10000x, (b) após 30 minutos 80000x, (c) após 2 h e 30 minutos 80000x e (d) após 5 horas 80000x.





(c)



(d)

Tabela 7. Diâmetro médio da série eucalipto

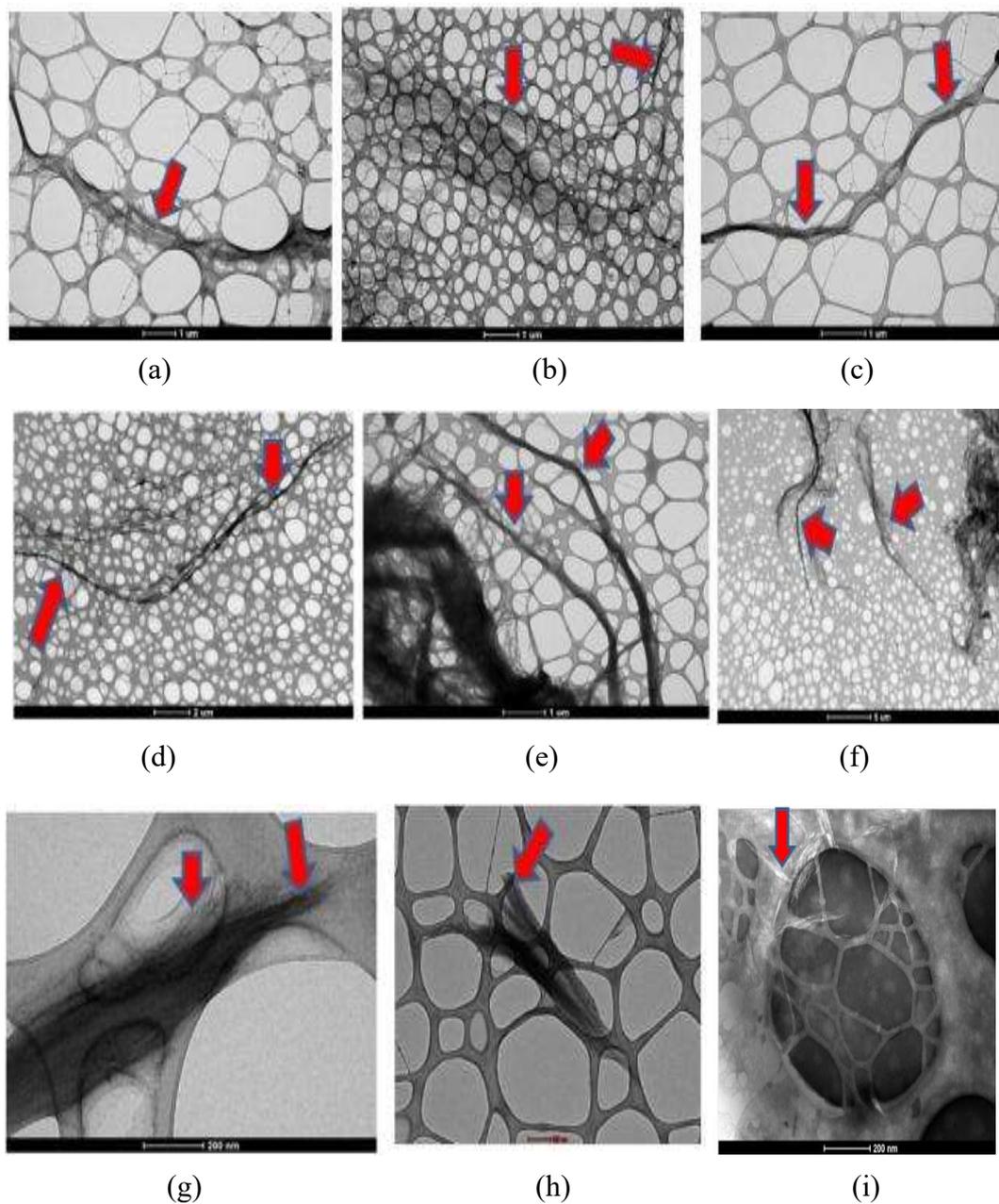
Amostra	Diâmetro
Eucalipto	13,8 μm
EUC30	28 nm
EUC230	22,1 nm
EUC5	18 nm

Macedo et al. (2017) ao obterem nanofibras de celulose de Pinus verificaram também que a moagem por fricção ultrafina após 5 horas de processamento promoveu a fibrilação das fibras de celulose, identificada pela redução do diâmetro das fibras, constatando tal característica inicialmente por microscopia eletrônica de varredura em elevada ampliação e confirmando por microscopia eletrônica de transmissão (sendo o diâmetro das fibras em torno de 50 μm e 10-60 nm antes e após a moagem, respectivamente).

Nair et al. (2014) também reportaram redução das dimensões das fibras (da escala micrométrica para nanométrica) após aumento no tempo de moagem de polpa Kraft. Segundo os autores, com 15 e 30 minutos de moagem havia ainda uma grande quantidade de fibras com as mesmas dimensões que a original, porém, o aumento do número de passagens após 1 hora garantiu que mais fibras fossem fibriladas, havendo redução da dimensão de grande quantidade de fibras que mantinham as dimensões iniciais. A avaliação após 2 horas mostrou que houve pouca variação quando comparada a 1 hora, indicando que uma fibrilação homogênea foi quase completamente obtida.

A Figura 35, referente as microscopias eletrônicas de transmissão das amostras após diferentes tempos de moagem submetidas ao ensaio de microscopia eletrônica de transmissão, possibilitou em momento posterior a verificação da morfologia das amostras com maior precisão, corroborando com o identificado a partir do MEV, ou seja, que o processo mecânico aplicado, que visou a fragmentação da celulose e consequente obtenção de nanofibras de celulose, produziu modificações com relação ao tamanho das partículas ocorrendo, conforme esperado, redução de dimensões das fibras precursoras à escala nanométrica.

Figura 35. Microscopia eletrônica de transmissão das fibras após moagem e secagem das amostras (a) DNDBRAN30, (b) DNDBRAN230 (c) DNDBRAN5, (d) EUC30, (e) EUC230, (f) EUC5, (g) CMC30, (h) CMC230, (i) CMC5



A partir das micrografias realizadas, tornou-se possível verificar que as amostras apresentaram características visuais típicas de nanofibras de celulose (longos filamentos individualizados). No entanto, a característica apresentada por cada uma delas após o preparo da amostra para realização da microscopia eletrônica de transmissão foi limitante em alguns casos para a medida a partir do software ImageJ, sendo esta dificuldade possivelmente causada pela natureza do suporte utilizado, uma vez que o formvar é um material hidrofílico assim como as nanofibras de celulose, colaborando, portanto, para a sua aglomeração ou ainda causada pela diluição realizada para as amostras submetidas ao ensaio que pode ter sido insuficiente, contribuindo para a limitação apontada.

Deste modo, houve inviabilidade para identificar os comprimentos e diâmetros de quantidade suficiente das amostras, porém o resultado obtido fornece informação relevante quanto a redução das dimensões, como já citado, permitindo confirmar a eficácia do processo mecânico nos tempos avaliados.

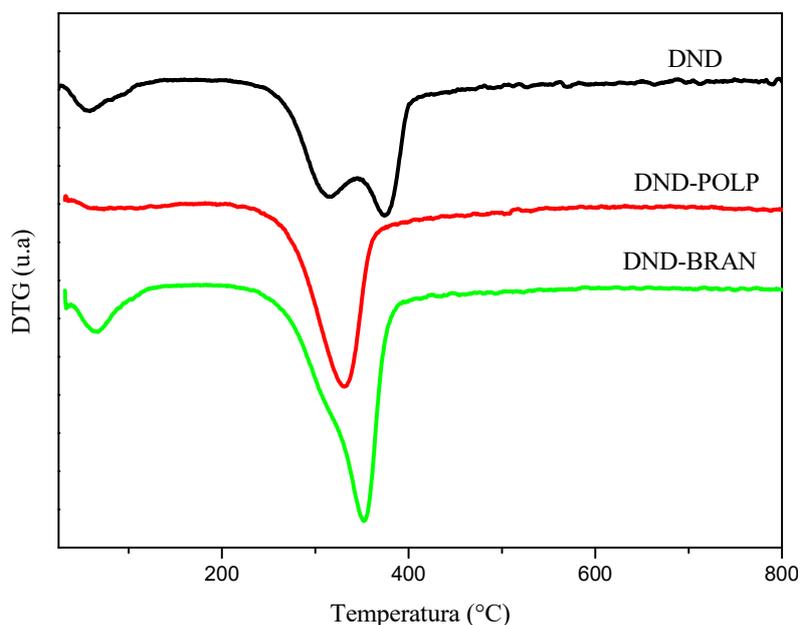
4.3 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (curvas DTG) dos materiais estudados estão apresentadas nas Figuras 36, 37 e 38. A partir destas tornou-se possível a avaliação do comportamento térmico e estabilidade dos mesmos frente a uma programação controlada de temperatura.

Analisando inicialmente o perfil de decomposição térmica das fibras do mesocarpo de dendê *in natura* (DND) e após tratamento químico, polpação (DND-POL) e branqueamento (DND-BRAN), Figura 36, são verificadas alterações na medida em que as fibras foram submetidas a metodologia que intencionou o isolamento da celulose. Observa-se que o dendê *in natura* apresenta dois eventos distintos de decomposição, associados a presença de componentes de menor estabilidade térmica do que as amostras DND-POLP e DND-BRAN, por exemplo.

As curvas DTG para as fibras de dendê *in natura* evidenciam três etapas de perda de massa. A primeira ocorre entre 25 e 110 °C, sendo atribuída à eliminação de água ou umidade superficial. Os dois picos seguintes correspondem à degradação térmica da matéria orgânica, sendo atribuídos, respectivamente a hemicelulose, celulose e lignina (SOUZA et al., 2010).

Figura 36. Análise termogravimétrica das fibras do mesocarpo do dendê *in natura* e após tratamento de isolamento da celulose



Deste modo, os tratamentos químicos que visaram a remoção de hemicelulose e lignina promoveram modificações expressivas nos termogramas quando se compara fibras *in natura* com as demais. Na amostra DND há a presença de dois picos consecutivos após 300 °C, resultado da decomposição dos principais constituintes, já em DND-POLP e DND-BRAN a degradação térmica, conforme esperado, ocorre em única etapa e com característica similar ao esperado para celulose isolada.

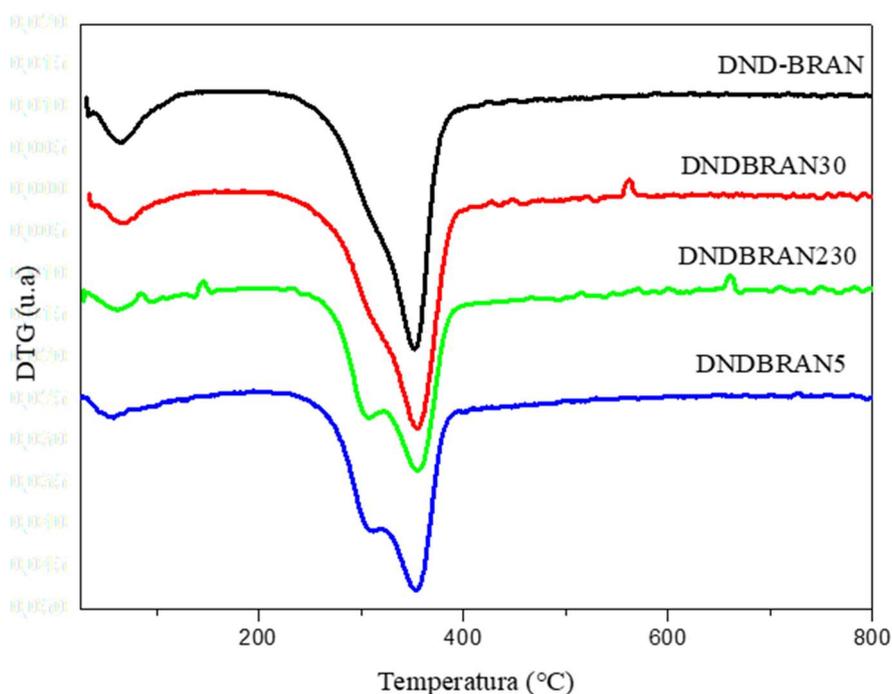
Chieng et al. (2017) avaliaram termicamente fibras obtidas do mesocarpo do dendê *in natura*, identificando também dois picos de decomposição atribuídos a hemicelulose e celulose. Assim como no presente trabalho, o tratamento alcalino conduziu ao desaparecimento do pico que ocorre em menor temperatura, indicando a remoção de hemicelulose instável e apresentando um perfil de perda de massa similar ao evidenciado nas amostras trabalhadas.

Deve-se ainda ressaltar que os principais constituintes da biomassa lignocelulósica (hemicelulose, celulose e lignina) apresentam distintas faixas de temperatura de decomposição, sendo tal característica consequência da estrutura química destes. O estudo realizado por Yang et al. (2007) elucida que enquanto hemicelulose e celulose sofrem pirólise entre 220-315 e 315-400 °C, respectivamente, a degradação da lignina, constituinte de maior estabilidade térmica, ocorre entre 100-900 °C.

As Figuras 37 e 38 apresentam os termogramas referentes aos materiais após os diferentes tempos de moagem revelando o perfil de degradação de cada um dos materiais obtidos.

Para as amostras provenientes das fibras do mesocarpo do dendê branqueadas (DND-BRAN), Figura 37, tempos de moagem superiores a 30 minutos (DNDBRAN30) conduziram a formação de um evento em aproximadamente 300 °C, embora a temperatura inicial de degradação esteja próxima para todas as amostras. Este evento pode estar associado a decomposição da hemicelulose residual que ocorria antes sobreposto ao evento principal e que após o processamento e consequente exposição da hemicelulose passa a ocorrer isoladamente conduzindo ao novo comportamento térmico.

Figura 37. Análise termogravimétrica após tratamento mecânico das fibras branqueadas de dendê



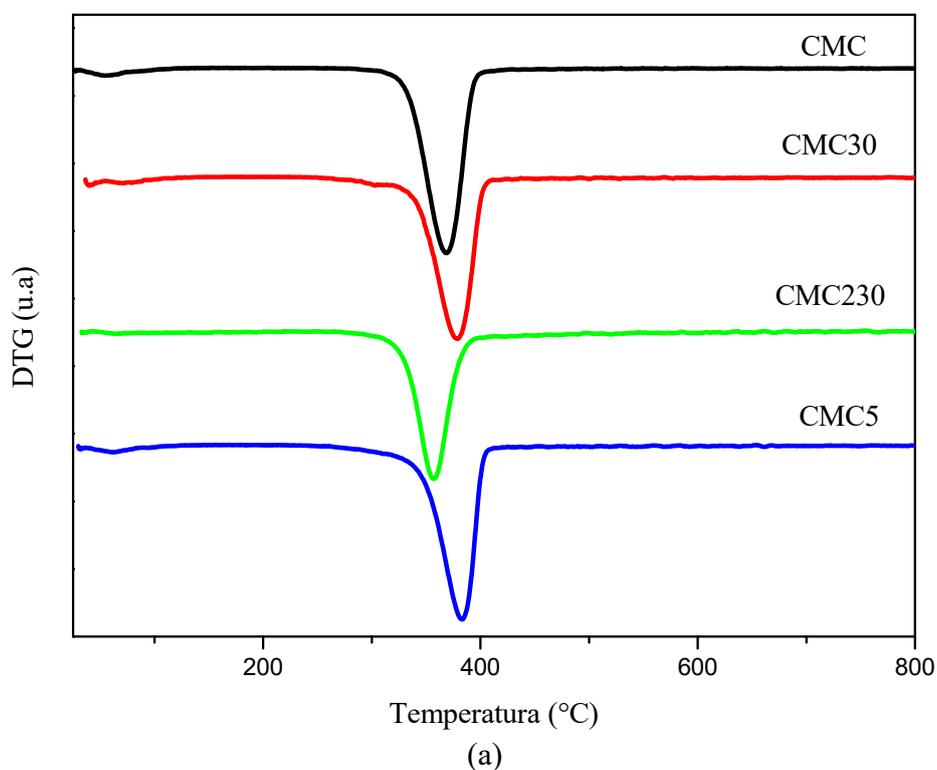
Portanto, o cisalhamento a que as fibras DND-BRAN foram submetidas durante a moagem pode ter propiciado a fragmentação do complexo formado entre celulose e hemicelulose (holocelulose) e assim as hemiceluloses desassociadas que ainda estavam presentes nas amostras geraram o evento observado em todas as curvas que tiveram dendê como precursor.

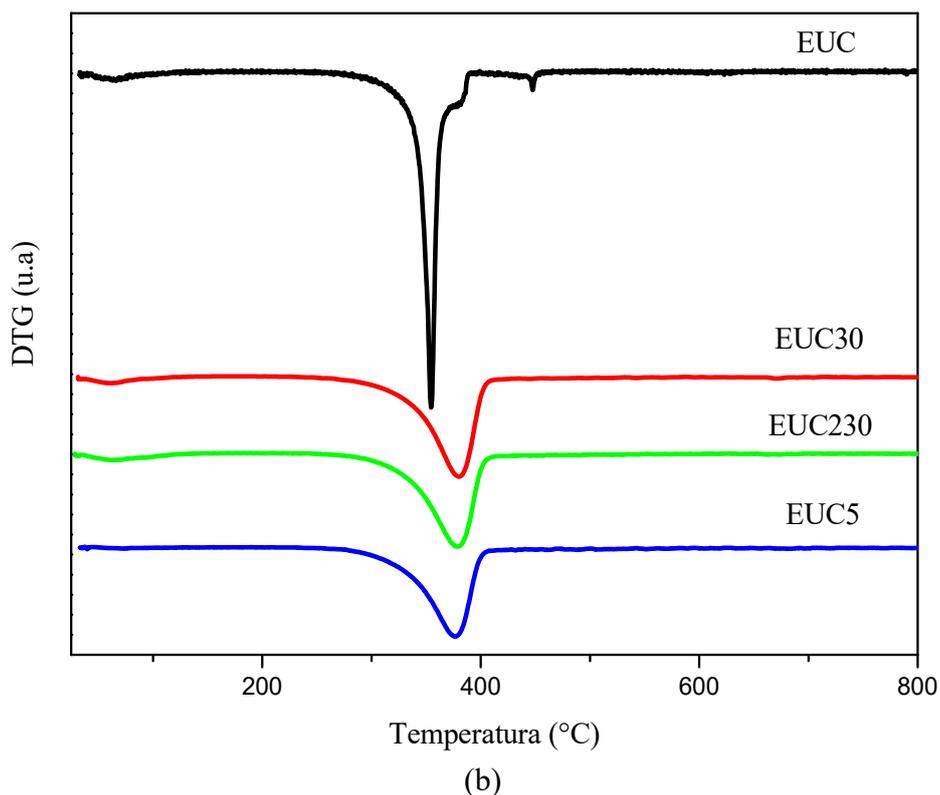
Conforme detectado na análise de composição química, tópico 4.1, a amostra DND-BRAN embora tenha sido obtida após pré-tratamentos químicos (polpação e branqueamento) continua com um percentual acentuado de hemicelulose (teor de 20,52%), justificando o surgimento do evento apontado e conseqüente alteração no comportamento térmico das amostras que foram submetidas ao tratamento mecânico.

Os demais materiais resultantes da moagem, apresentados na Figura 38, não apresentaram mudanças expressivas no perfil termogravimétrico, quando comparados com as celuloses de partida. Em termos de estabilidade térmica, eucalipto e celulose microcristalina apresentaram maior estabilidade térmica do que as amostras do dendê.

Os valores máximos e faixa de temperatura em que ocorre a degradação térmica para celulose microcristalina e eucalipto relatados na literatura estão próximos aos apresentados no presente estudo, a exemplo de 360 °C para eucalipto e suas respectivas nanofibras estudadas por Tuzzin et al. (2016) e na faixa de 300 a 370 °C para celulose microcristalina avaliada por Shankar et al. (2016).

Figura 38. Análise termogravimétrica (a) celulose microcristalina e (b) eucalipto após tratamento mecânico





4.3 Difractometria de raios-X

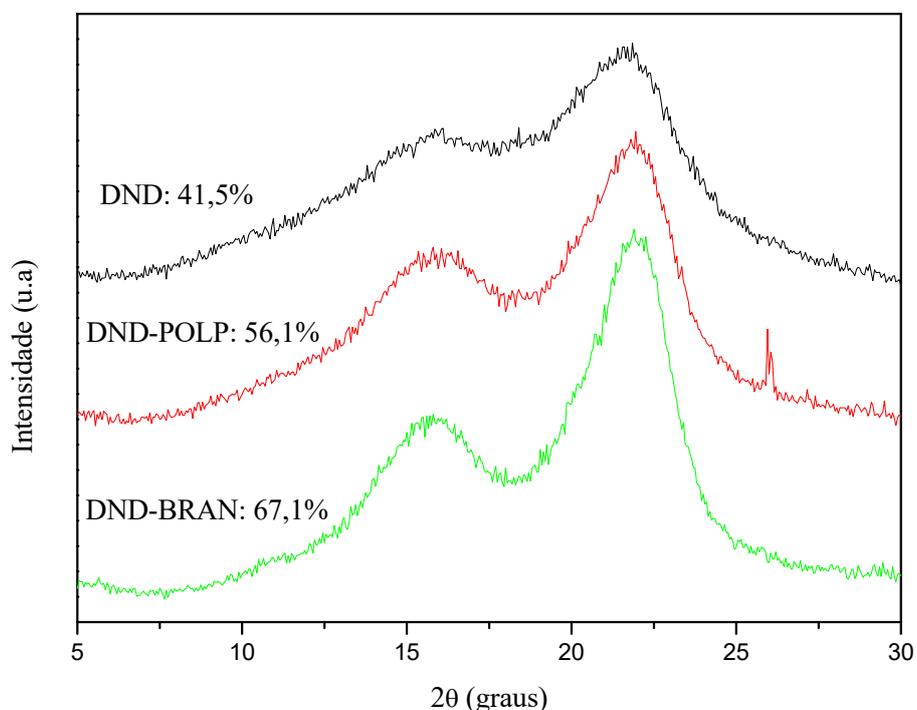
As Figuras 39 e 40 apresentam os difratogramas de raios-X das biomassas utilizadas como matéria-prima para o processo de moagem ultrafina e das amostras após os diferentes tempos de tratamento mecânico, possibilitando a partir destes quantificar a cristalinidade dos materiais, além de calcular o tamanho médio dos seus cristais.

A Figura 39, correspondente as fibras do mesocarpo do dendê, indica que os pré-tratamentos utilizados para o fracionamento dos constituintes destas foram efetivos uma vez que houve o aumento do índice de cristalinidade quando se compara fibras *in natura* com o material após polpação e branqueamento. Este aumento era previsto, pois espera-se que as etapas de isolamento conduzam a obtenção de polpa celulósica purificada a partir da remoção de constituintes amorfos (lignina e hemicelulose). Chieng et al. (2017) também identificaram o incremento na cristalinidade, atribuindo este a remoção da lignina e hemicelulose que estavam ligados às fibras celulósicas.

Fatah et al. (2014) ao avaliarem a cristalinidade de fibras obtidas dos cachos de dendê *in natura*, após polpação e branqueamento reportaram os seguintes valores de índice de cristalinidade: 58,09; 60,7; e 67,12%, sendo o valor obtido após o

branqueamento igual ao identificado no presente estudo, havendo concordância também com relação ao aumento da cristalinidade conforme a celulose foi isolada.

Figura 39. Difratograma de raios-X das fibras *in natura* do mesocarpo do dendê e após tratamentos



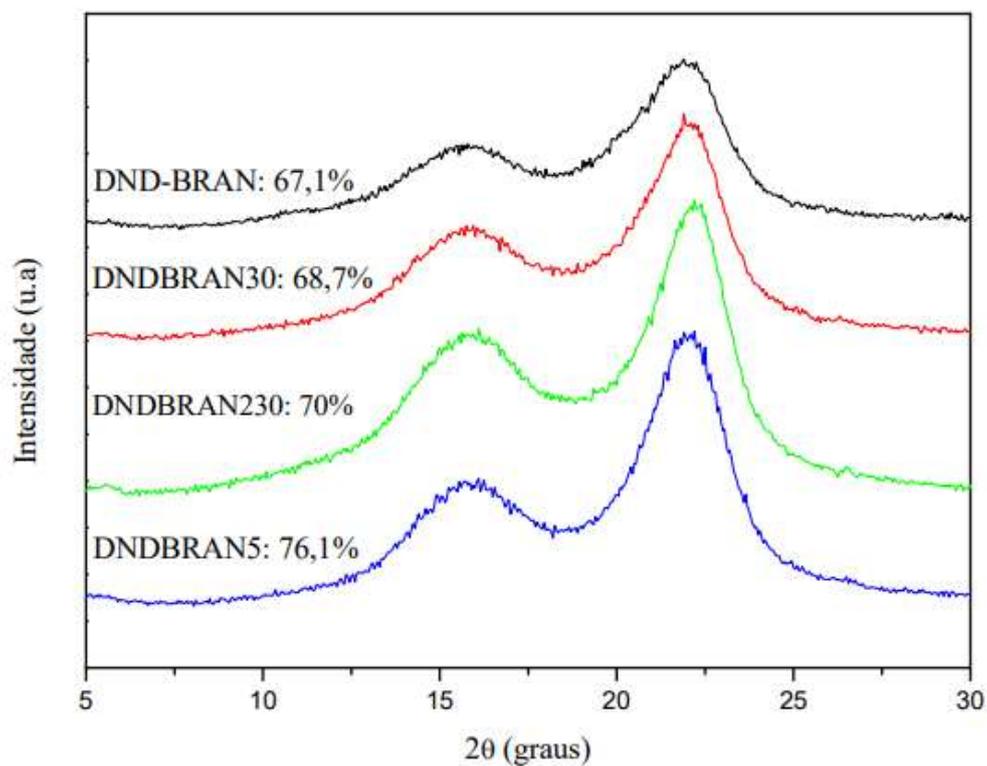
Houve também concordância com o apontado por Li et al. (2014) e Souza et al. (2016) após pré-tratamentos de biomassas *in natura*, ocorrendo aumento da intensidade do pico no material quimicamente tratado (amostra DND-BRAN), em virtude do maior conteúdo celulósico disponível após branqueamento. Este resultado está em conformidade com o observado na análise de composição química, tópico 4.1, e nas micrografias, tópico 4.2, em que se constatou o aumento do teor de celulose e remoção de constituintes não celulósicos, respectivamente, a partir dos tratamentos que visam o isolamento da celulose.

A Figura 40, referente aos difratogramas dos materiais após o tratamento mecânico e que contém também as curvas das biomassas antes do processamento para efeito comparativo revela a manutenção do padrão de cristalinidade de celulose I com pico de difração em aproximadamente $2\theta=15$ e 22° , indicando que os tratamentos químicos no caso das fibras de dendê e o processo de extração das nanofibras para as três fontes mantém a estrutura de interesse (LI et al., 2014; FATAH et al., 2104).

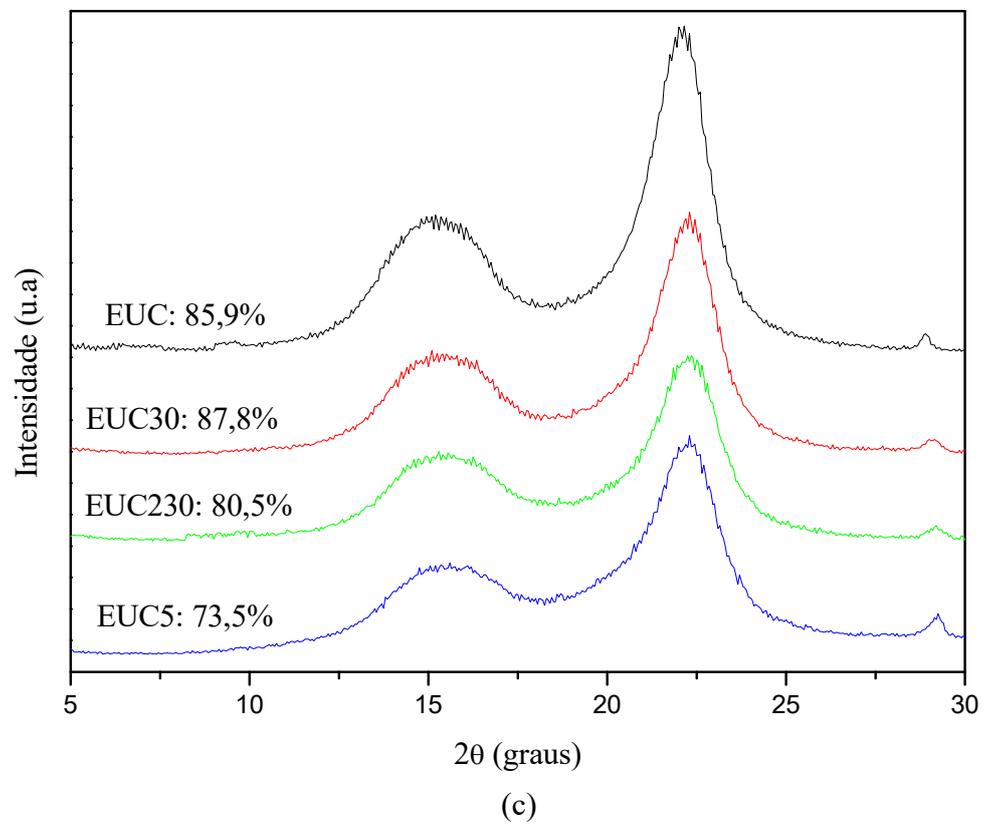
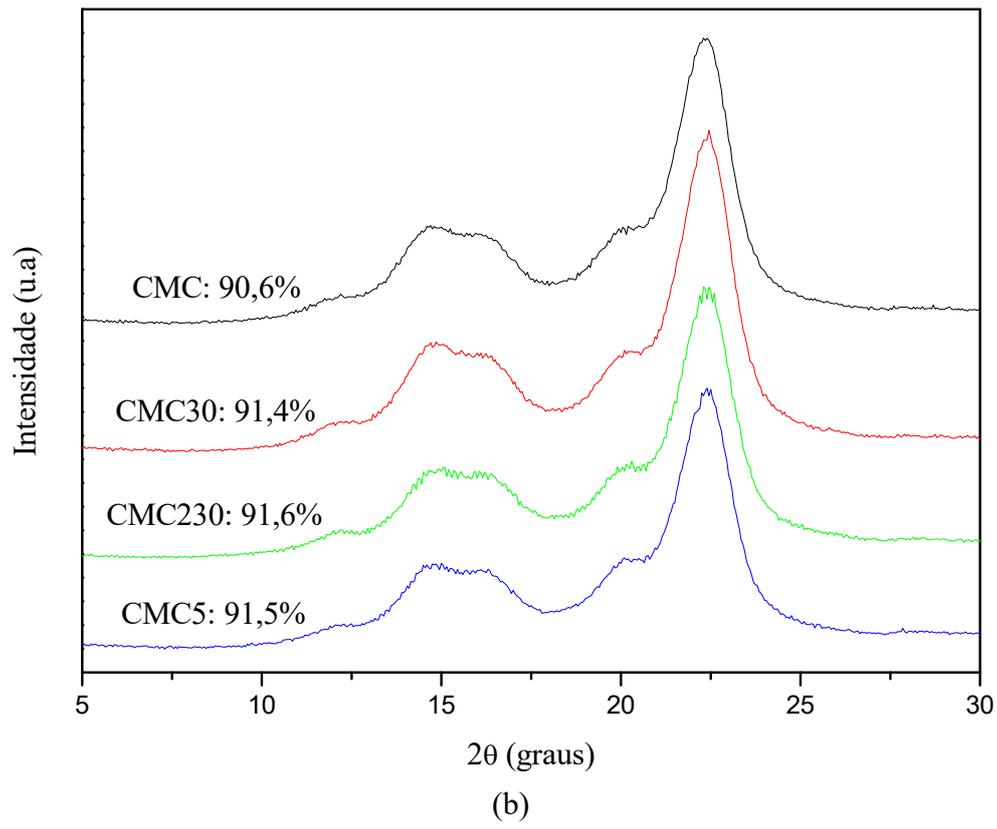
Deste modo, o forte tratamento mecânico a que as distintas celuloses são submetidas não afetou a estrutura cristalina do material (BANDERA et al., 2014), indicando que estas foram adequadas para o objetivo experimental estabelecido e posterior aplicação.

Comparando o efeito do tempo de moagem para as três fontes trabalhadas, constatou-se que enquanto para o dendê e celulose microcristalina houve tendência de aumento de cristalinidade a partir da moagem (sendo este mais expressivo para o dendê), nas amostras provenientes do eucalipto houve inicialmente aumento deste parâmetro (tempo de 30 minutos), porém, diminuição em tempos superiores.

Figura 40. Difratomogramas das biomassas após tratamento mecânico (a) dendê, (b) celulose microcristalina e (c) eucalipto



(a)



Fatah et al. (2014) e Tuzzin et al. (2016) também relataram diminuição no índice de cristalinidade de nanofibras de celulose associando este decréscimo, respectivamente, a quebra de ligações de hidrogênio da celulose pelo impacto durante a nanofibrilação e pela fratura de domínios cristalinos devido ao alto cisalhamento a que o material é submetido durante a moagem, favorecendo a formação de estruturas amorfas. Enquanto Rambabu et al. (2016) associam a diminuição do índice de cristalinidade a redução do tamanho dos cristais que compõe o material, portanto, segundo os autores, a diminuição do tamanho dos cristais conduz a um menor volume do cristal, causando a redução da cristalinidade.

Deste modo, visando estimar o tamanho dos cristais dos materiais trabalhados, foi aplicada a Equação de Scherrer, estando os resultados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Tamanho dos cristais calculados pela Equação de Scherrer

Amostras	Tamanho dos cristais (nm)
DND-BRAN	2,32
DNDBRAN30	2,69
DNDBRAN230	2,79
DNDBRAN5	2,69
CMC	4,13
CMC30	4,29
CMC230	4,28
CMC5	4,15
EUC	4,15
EUC30	4,03
EUC230	3,45
EUC5	3,12

Avaliando o tamanho dos cristais de celulose antes e após processamento e estabelecendo um comparativo entre as diferentes fontes estudadas, conclui-se que enquanto a sequência referente ao dendê e a celulose microcristalina apresentam pouca variação no tamanho dos cristais, quando é estabelecido um comparativo entre os diferentes tempos de moagem com a polpa celulósica precursora, as amostras de eucalipto

após a moagem apresentaram a redução mais notória sendo esta tendência de diminuição mais acentuada em EUC5 (amostra que apresenta menor tamanho de cristais e índice de cristalinidade do que as demais amostras da mesma sequência).

Estabelecendo uma correlação entre tamanho de cristais e os materiais utilizados para obtenção das nanofibras é interessante pontuar que as fibras branqueadas de dendê, quando comparada a celulose de eucalipto, apresentaram o maior teor de componentes não celulósicos residuais, dispondo de 4,36 e 20,56% de hemicelulose e lignina, respectivamente (seção 4.1 – composição química), sendo estes componentes não celulósicos possivelmente responsáveis por exercer efeito protetivo sobre a celulose submetida ao processo mecânico, contribuindo assim para a preservação do tamanho dos cristais. Conforme Silva et al. (2009), hemicelulose e lignina formam uma matriz que, entre outras funções, serve como proteção mecânica. Desta forma, deduz-se que como a celulose de eucalipto apresentou teor de 10,17% de hemicelulose e 2,22% de lignina, com o processo industrial mostrando-se, portanto, mais eficaz para deslignificação do que o realizado em escala de laboratório, o menor quantitativo de componentes não celulósicos na série eucalipto provavelmente implicou na diminuição da capacidade de exercer o efeito protetivo das fibrilas de celulose, proporcionando a redução do tamanho dos cristais de celulose em virtude do aumento do tempo de moagem.

No entanto, a redução do índice de cristalinidade em EUC5 não necessariamente torna inviável a sua aplicação em uma matriz polimérica, já que a escolha de uma carga se baseia em um conjunto de caracterizações, a exemplo de razão de aspecto e estabilidade térmica, que permitirão avaliar as fontes de origem e nanoestruturas mais promissoras.

Comparando o tamanho dos cristais apresentados na Tabela 8 com valores descritos na literatura é evidenciada a semelhança entre estes. Shankar et al. (2016) relatou para celulose microcristalina um valor de 5,73 nm, C.S, George e Narayanankutty (2016) reportaram para fibras *in natura* de *Areca catechu*, fibras branqueada e homogeneizada, respectivamente, 2,8; 3,4 e 4,3 nm Buffiere et al. (2017) relataram o valor de 7 ± 1 nm para celulose microcristalina e Rambabu et al. (2016) reportaram para nanofibras de celulose oriundas de pinhão os valores de 4,2; 4,1; 4,1; 4,0; 3,8 nm após, respectivamente, zero, três, seis, nove e doze passagens no moinho.

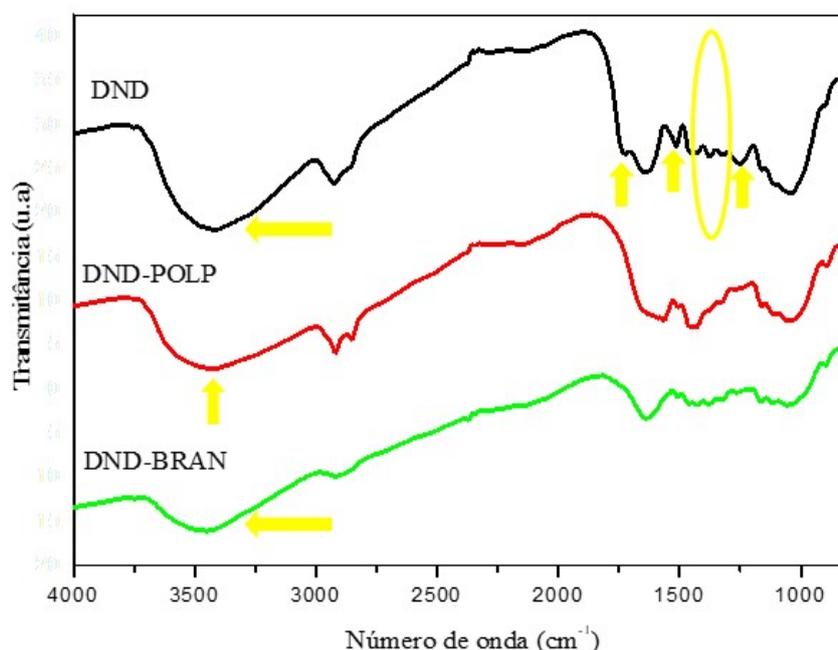
Avaliando o panorama geral do valor de cristalinidade das amostras e comparando os valores obtidos com outras nanofibras de celulose reportadas na literatura com diferentes tempos de moagem, a exemplo de: 61; 77; 74; 77,89; 82; 72,8 e 81% para nanofibras oriundas do mesocarpo de dendê, resíduos de cenoura e malte, polpa de

beterraba, celulose microcristalina e eucalipto e celulose microcristalina, respectivamente, por Souza et al. (2016), Berglund et al. (2016), Li et al. (2014), Bandera et al. (2014), Tuzzin et al. (2016) e Shankar et al. (2016) é possível afirmar que as nanoestruturas do presente estudo estão na faixa esperada, apresentando potencial para futura aplicação.

4.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Visando complementar as caracterizações referentes as fibras do mesocarpo do dendê *in natura* e após os pré-tratamentos realizados para o isolamento da celulose foi realizado o FTIR para estas amostras. A partir desta técnica e análise das bandas que compõem os espectros torna-se possível avaliar a eficácia de remoção dos constituintes intencionados e, portanto, verificar o isolamento da celulose. A Figura 41 corresponde ao espectro de FTIR das amostras mencionadas.

Figura 41. Espectros de FTIR do dendê *in natura* e após polpação e branqueamento



Avaliando os materiais é observada inicialmente uma banda de elevada intensidade comum aos três espectros em aproximadamente 3500 cm^{-1} referente a presença do grupo OH nos constituintes das fibras. A vibração do estiramento assimétrico de CH_2 também está presente em todos os espectros, assim como as bandas entre 1160 e

1028 cm^{-1} (estiramentos vibracionais da ligação C-O da celulose) referentes a celulose que também não sofreu alteração à medida que os tratamentos foram realizados, conforme esperado (FATAH, 2014; SÁ et al., 2015).

As bandas entre aproximadamente 1500 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} que estão presentes principalmente na amostra DND são um indicativo da presença de lignina, sendo o desaparecimento delas e conseqüente mudança do espectro nessa região um indicativo da remoção deste constituinte após polpação, sendo esta acentuada com o branqueamento. A banda em 1430 cm^{-1} é um exemplo da remoção de constituintes não celulósicos, sendo esta um indicativo de estruturas amorfas na amostra DND (SÁ et al., 2015; SOUZA et al., 2016).

Em comparação com as fibras *in natura*, é observada a diminuição das bandas em 1500 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} após tratamentos, sendo estas relacionadas ao C=C presente nos anéis aromáticos da lignina e presença da ligação C-O também relativa a lignina, respectivamente. Nas fibras naturais, outra banda associada a presença de extrativos, hemicelulose e lignina é visualizada em 1740 cm^{-1} , sendo esta relacionada a grupo C=O de ésteres e ácidos fenólicos, portanto, a ausência desta nos demais espectros indica a eficácia dos tratamentos químicos realizados nas fibras do mesocarpo do dendê (SOUZA et al., 2016).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo contou no presente capítulo com as seguintes etapas: fracionamento das fibras do mesocarpo do dendê visando o isolamento da celulose contida neste material lignocelulósico e caracterização da mesma e no tratamento mecânico através de moagem da celulose obtida a partir biomassa supracitada, da celulose microcristalina comercial e das fibras eucalipto com o objetivo de obter nanofibras de celulose.

Foi verificado, inicialmente, que os tratamentos químicos realizados nas fibras de dendê foram eficazes para o seu fracionamento, sendo esta eficácia constatada a partir da avaliação quanto a composição química, a partir do aumento do conteúdo celulósico disponível, alterações na morfologia da superfície, aumento da cristalinidade e mudança no perfil de degradação.

Com relação aos materiais obtidos após o processo de moagem das fibras branqueadas oriundas do mesocarpo do dendê, celulose microcristalina e eucalipto, as caracterizações revelaram o comportamento distinto de cada uma destas a partir da realização do tratamento mecânico sendo, portanto, a origem da matéria-prima um aspecto relevante para as características finais encontradas.

Os tempos de moagem estabelecidos para cada um dos materiais ocasionaram diferenças no comportamento das biomassas estudadas tanto na avaliação morfológica quanto estrutural. No que tange o comportamento térmico, o aumento do tempo de moagem não conduziu a modificações no perfil de degradação para os materiais provenientes da celulose microcristalina e eucalipto, porém para as fibras do dendê branqueadas o maior tempo contribuiu para alteração.

Com relação a cristalinidade, ocorreu a variação deste parâmetro com a alteração do tempo de processamento, havendo aumento para a sequência proveniente do dendê e da celulose microcristalina e redução deste índice para o material proveniente do eucalipto (em tempo superior a 30 minutos). A morfologia das fontes precursoras quando comparada com os materiais após moagem também sofreu modificações, sendo a moagem responsável pela redução nas dimensões destas e produção de nanofibras de celulose, sendo a presença das partículas em escala nanométrica confirmada pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

Portanto, as caracterizações realizadas forneceram informações quanto as dimensões das amostras oriundas das diferentes fontes, sendo possível inferir que as biomassas estudadas apresentam potencial para a aplicação intencionada, uma vez que as

amostras demonstraram característica visual típica de nanoestrutura de celulose, manutenção da estrutura cristalina de interesse e elevado índice de cristalinidade.

REFERÊNCIAS

BANDERA, D; SAPKOTA, J; JOSSET, S; WEDER, C; TINGAUT, P; GAO, X; FOSTER, E.J; ZIMMERMANN, T. **Influence of mechanical treatments on the properties of cellulose nanofibers isolated from microcrystalline cellulose.** Reactive & Functional Polymers, vol. 85, p.134-141, 2014.

BERGLUND, L; NOEL, M; AITOMAKI, Y; OMAN, T; OKSMAN, K. **Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: Efficiency and nanofibers characteristics.** Industrial crops and Products, vol. 92, p. 84-92, 2016.

BUFFIERE, J; BALOGH-MICHELS, Z; BORREGA, M; GEIGER, T; ZIMMERMANN. **The chemical-free production of nanocelluloses from microcrystalline cellulose and their use as Pickering emulsion stabilizer.** Carbohydrate Polymers. vol. 178, p. 48-56, 2017.

CHIENG, B.W; LEE, S.H; IBRAHIM, N.A; THEN, Y.Y; LOO, Y.Y. **Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Oil Palm Mesocarp Fiber.** Polymers, vol.9, p. 355, 2017.

CORREIA, V.C; SANTOS, S.F; TEXEIRA, R.S; SAVASTANO JUNIOR, H. **Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of extruded cement based materials.** Construction and Building Material, vol. 160, p. 376-384, 2018.

C.S., J. C., George, N., and Narayanankutty, S. K. **Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibrils From Arecanut Husk Fibre.** Carbohydrate Polymers, vol. 142, p. 158–166, 2016.

FATAH; I.Y.A; ABDUL KHALIL, H.P.S; HOSSAIN, S; AZIZ, A.S; DAVOUDPOUR, Y; DUNGANI, R; BHAT, A. **Exploration of a Chemo-Mechanical Technique for the Isolation of Nanofibrillated Cellulosic Fiber from Oil Palm Empty Fruit Bunch as a Reinforcing Agent in Composites Materials.** Polymers, vol. 6, p. 2611-2624, 2014.

GONÇALVES, A.P.B; MIRANDA, C.S; GUIMARÃES, D.H; OLIVEIRA, J.C; CRUZ, A.M.F; SILVA, F.L.B.M; LUPORINI, S; JOSÉ, N.M. **Physicochemical, Mechanical and Morphologic Characterization of Purple Banana Fibers.** Materials Research, v.18, p.205-209, 2015.

LI, M; WANG, L.J; DONG, L; CHENG, Y.L; ADHIKARI, B. **Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp.** Carbohydrate Polymers, vol.102, p. 136-143, 2014.

LIMA, I.S; BARCELOS, V.B; REZENDE, M.C.A.F; ROSSA, V; SOARES, R.R. **Obtenção de lignina a partir de pré-tratamento organossolve da biomassa de eucalipto usando glicerina bruta.** Brazilian Journal of development. v. 5, n. 11, p. 22702-22708, 2019.

MACEDO, V; ZIMMERMANN, M.V.G; KOESTER, L.S; SCIENZA, L.C; ZATTERA, A.J. **Obtenção de espumas flexíveis de poliuretano com celulose de *Pinus elliottii***. *Polímeros*, vol. 27, p. 27-34, 2017.

MARCHESAN, R; MATTOS, P.V; SHIMIZU, J.Y. **Caracterização física, química e anatômica da madeira de *Eucalyptus microcorys* F. Muell.** *Comunicado Técnico*, 133, 2005.

MOHAMAD HAAFIZ, M.K; HASSAN, A; ZAKARIA, Z; INUWA, I.M. **Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose.** *Carbohydrate Polymers*, vol. 103, p. 119-125, 2014.

MIRANDA, C.S; SOUZA, A.S; FERREIRA, L.C.S; JOSÉ, N.M. **Whiskers de fibra de bananeiras obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida.** In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Joinville-Santa Catarina, p.1-8, 2012.

NAIR, S.S; ZHU, J.Y; DENG, Y; RAGAUSKAS, A.J. **Characterization of cellulose nanofibrillation by microgring.** *Journal of Nanoparticle Research*, vol.16, p. 2349, 2014.

OLIVEIRA, J.C. **Síntese e caracterização de nanocompósitos poliméricos reforçados com whiskers de celulose da fibra de licuri.** Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia química). Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2015.

RAMBABU, N; PANTHAPULAKKAL, S; SAIN, M; DALAI, A.K; **Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films.** *Industrial Crops and Products*, vol. 83, p. 746–754, 2016.

SAKA, S; MUNUSAMY, M.V; SHIBATA, M; TONO, Y; MIYAFUJI, H. **Chemical constituents of the different anatomical parts of the oil Palm (*Elaeis guineenses*) for their sustainable utilization.** In: JSPS-VCC Group Seminar 2008, Natural Resources and Energy Environment, 2008.

SHANKAR, S; RHIM, JW. **Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: The effect on the performance and properties of agar-based composite films.** *Carbohydrate Polymers*, vol. 135, p. 18–26, 2016.

SILVA, J.C; MATOS, J.L.M; OLIVEIRA, J.T.S; EVANGELISTA, W.V. **Influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden.** *Revista Árvore*, v.29, n.3, p.455-460, 2005.

SILVA, R; HARAGUCHI, S.K; MUNIZ, E.C; RUBIRA, A.F. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos.** *Química nova*, vol.32, n 3, p.661-671, 2009.

SOUZA, N.F; PINHEIRO, J.A; BRÍGIDA, A.I.S; MORAIS, J.P.S; SOUZA FILHO, M.S.M; ROSA, M.F. **Fibrous residues of palm oil as a source of green chemical building blocks.** *Industrial Crops and Products*, vol. 94, p. 480-489, 2016.

SOUZA, N.F; SOUSA, M.S.M; ROSA, M.F; MORAIS, J.P.S; NASCIMENTO, D.M; NORÕES, A.K.M. **Caracterização das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê para posterior utilização em nanomateriais.** In: V Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação, 2010.

THEN, Y.Y; IBRAHIM, N.A; ZAINUDDIN, N; ARIFFIN, H; YUNUS, W.M.Z; CHIENG, B.W. **The Influence of Green Surface Modification of Oil Palm Mesocarp Fiber by Superheated Steam on the Mechanical Properties and Dimensional Stability of Oil Palm Mesocarp Fiber/Poly(butylene succinate) Biocomposite.** *Internacional Journal of Molecular Sciences*, vol.15(9), p. 15244-15357, 2014.

TUZZIN, G; GODINHO, M; DETTMER, A; ZATTERA, A.J. **Nanofibrillated cellulose from tobacco industry wastes.** *Carbohydrate Polymers*, vol. 148, p.69-77, 2016.

YANG, H; YAN, R; CHEN, H; LEE, D.H; ZHENG, C. **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignina pyrolysis.** *Fuel*, vol. 86, p. 1781-1788, 2007.

CAPÍTULO V. ESTUDO DA APLICAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE EM ESPUMAS DE AMIDO

5. Materiais e Métodos

5.1 Materiais

A elaboração da matriz polimérica ocorreu a partir do processo de termoexpansão do amido em molde metálico, obtendo-se assim espumas de amido. Para a elaboração da matriz controle, ou seja, sem a presença das nanofibras de celulose foram utilizados os seguintes materiais precursores: amido de mandioca, água, glicerol, goma guar e estearato de magnésio. Enquanto que nas formulações de nanocompósitos adicionou-se as suspensões de nanofibras de celulose na porcentagem delineada para o estudo em questão.

5.2 Métodos

5.2.1 Obtenção da matriz polimérica expandida

Conforme citado no referencial teórico (tópico 1.6) a obtenção de espumas de amido baseia-se na capacidade que uma pasta de amido tem de expandir quando submetido a determinadas condições, resultando em uma estrutura porosa. Inicialmente, foi realizado o estudo para definir o projeto do molde, levando em consideração dimensão, modelo e sistema de exaustão necessário para obtenção das espumas. Após definição do molde, o projeto foi executado por empresa especializada. A Figura 42 apresenta o molde após a confecção e o molde durante o processamento das amostras.

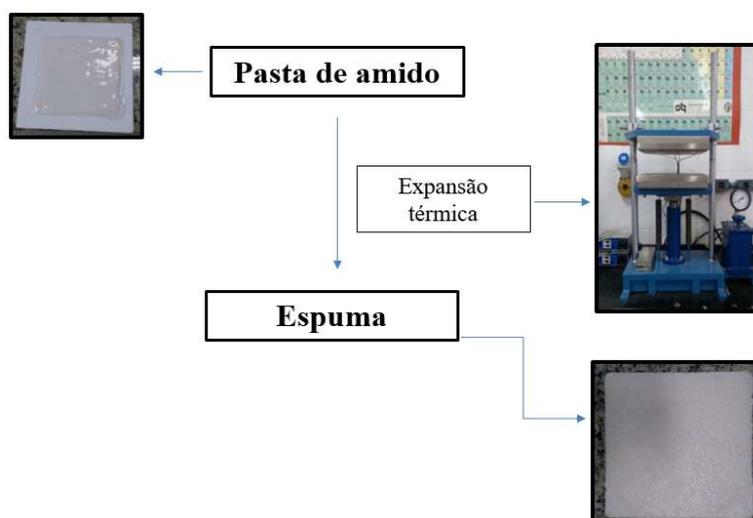
Figura 42. Molde metálico utilizado para o processo de formação das espumas



Em seguida, iniciou-se os testes experimentais para definir as melhores condições para o processamento das espumas. Após diversos testes em que foram realizadas modificações tanto nas proporções dos materiais utilizados para obtenção da espuma quanto nas condições da termoprensagem (tempo, temperatura e pressão) optou-se por produzir a pasta de amido nas seguintes quantidades: 100 g de amido de mandioca, 100 g de água destilada, 1 g de goma guar (como agente de estabilização), 2 g de estearato de magnésio (agente desmoldante) e 5 g de glicerol (plastificante). Após pesagem em balança analítica, os materiais precursores foram misturados com auxílio de um agitador mecânico por 10 minutos com rotação de 1500 rpm. As proporções e condições para obtenção da pasta de amido foram estabelecidas a partir dos estudos de Kaewtatip, Chiarathanakrit e Riyajan (2018) e Marengo, Vercelheze e Mali (2013). A pasta obtida para cada uma das formulações avaliadas foi então colocada sobre uma placa de Teflon inserida cuidadosamente no molde metálico.

Para o processo de expansão térmica a prensa hidráulica da marca Tecnal, modelo TE-098-E6 foi previamente aquecida, sendo a temperatura do equipamento fixada em 200 °C tanto para a placa superior quanto na inferior. Após aquecimento da prensa, o molde foi inserido entre as placas e 2,5 toneladas foram aplicadas por 7 minutos, sendo as condições experimentais de processamento adaptadas a partir do trabalho de Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunjit (2014) e Bergel et al. (2018). As espumas obtidas foram acondicionadas em ambiente com umidade relativa de 58% (solução saturada de brometo de sódio) e temperatura ambiente. A Figura 43 sintetiza o processo de obtenção de espumas de amido controle.

Figura 43. Esquema de obtenção da espuma de amido controle



A obtenção das espumas com inserção de nanofibras de celulose se deu de forma similar a espuma controle, diferenciando apenas a inclusão de 0,5% de nanofibras de celulose em suspensão aquosa. Antecedendo a inserção das nanofibras, estas foram sonicadas utilizando sonicador Qsonica, modelo Q55 por 5 minutos com amplitude de 50%, visando a dispersão de nanopartículas que poderiam encontrar-se aglomeradas. A Figura 44 apresenta imagens da sonicação e de nanocompósitos na forma termoexpandida, sendo a obtenção das espumas realizadas com as seguintes nanofibras de celulose: DNDBRAN30, DNDBRAN230, DNDBRAN5, EUC30 e EUC5, originando os nanocompósitos apresentados na Tabela 9.

Figura 44. (a) Procedimento de sonicação de nanofibras de celulose de dendê, (b) Procedimento de sonicação de nanofibras de eucalipto, (c) e (d) imagem de parte da superfície dos nanocompósitos

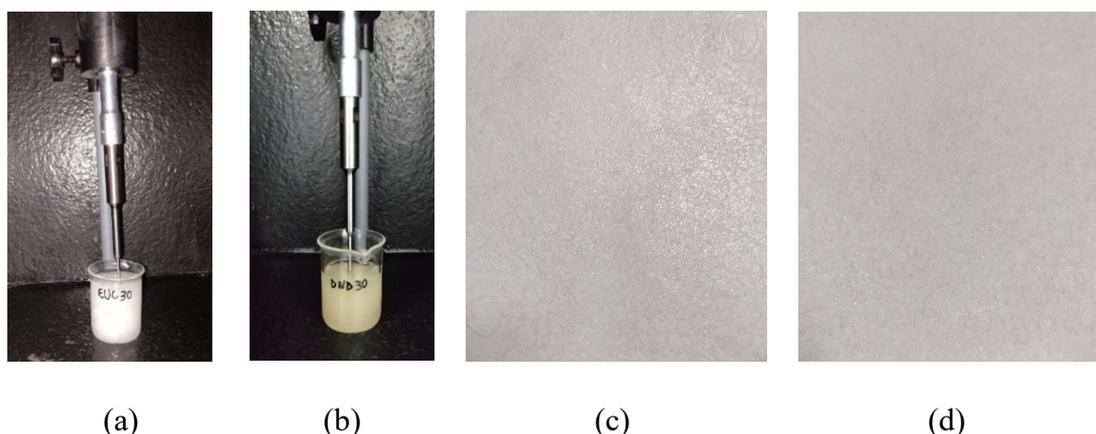


Tabela 9. Códigos das espumas elaboradas

Amostras	Códigos
Espuma de amido controle	ESP - CONTROLE
Espuma de amido que contém na formulação 0,5% de nanofibras de dendê após 30 minutos de moagem	ESP-DND30
Espuma de amido que contém na formulação 0,5% de nanofibras de dendê após 2 h e 30 minutos de moagem	ESP-DND230
Espuma de amido que contém na formulação 0,5% de nanofibras de dendê após 5 horas de moagem	ESP-DND5
Espuma de amido que contém na formulação 0,5% de nanofibras de eucalipto após 30 minutos de moagem	ESP-EUC30
Espuma de amido que contém na formulação 0,5% de nanofibras de eucalipto após 5 horas de moagem	ESP-EUC5

5.3 Técnicas de caracterização

Antecedendo a elaboração da matriz expandida, os materiais precursores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-x (DRX) e análise termogravimétrica, visando conhecer as especificidades de cada um dos materiais utilizados para elaboração da matriz e assim verificar as condições adequadas para o processamento. As espumas controle foram caracterizadas a partir de ensaios mecânicos, densidade, MEV e DRX, enquanto os nanocompósitos foram avaliados através da densidade, mecanicamente e DRX.

5.3.1 Difratometria de raios-x

As análises de difratometria de raios-x das amostras precursoras da espuma de amido e espumas avaliadas foram realizadas em difratômetro de raios-X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, operando com tensão de 40 Kv, corrente de 30 mA e ângulo 2θ entre 5 e 50° . Os índices de cristalinidade (I_c) foram calculados a partir do método de Segel (1959).

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

Em que:

$I_{(002)}$ refere-se a intensidade do pico do material cristalino ($2\theta = 22^\circ$)

$I_{(am)}$ refere-se a intensidade dos eventos dos materiais amorfos ($2\theta = 16^\circ$)

5.3.2 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram conduzidas em termobalança da marca Shimadzu, modelo TGA-50, utilizando como porta amostras um cadinho de platina. A análise ocorreu em uma faixa de aquecimento de 25 a 1000°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de $50\text{ mL}/\text{min}$.

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias dos materiais foram obtidas a partir de Microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo JSM-6610. Antecedendo a visualização, os materiais foram

depositados em um porta-amostras e metalizados com ouro sob vácuo. Para as espumas de amido, antecedendo a metalização das amostras, foi necessário realizar a fratura criogênica das mesmas.

5.3.4 Medida de espessura das espumas

A espessura dos corpos de prova foi quantificada através de micrômetro da marca Mitutoyo com resolução de 0,001 mm, sendo realizadas medidas da espessura das espumas elaboradas.

5.3.5 Densidade dos materiais

O valor da densidade das espumas (g.cm^{-3}) foi estabelecido a partir da relação entre o massa e volume (calculado a partir das dimensões das amostras). O método em questão foi utilizado por diferentes autores como Bergel et al. (2018), Cruz-Tirado, Tapiá-Blácido e Siche (2017) e Machado, Benelli e Tessaro (2017) para avaliação da densidade de espumas.

5.3.6 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão em três pontos ocorreu de acordo com a ASTM 790. A análise foi realizada em máquina universal de ensaio EMIC, modelo DL 30000, com célula de carga de 500 N. Os corpos de prova utilizados no ensaio de flexão apresentaram dimensão de 25x100 mm e o vão do equipamento foi de 50 mm.

5.3.7 Ensaio de impacto

O ensaio de impacto Izod foi realizado com amostras de dimensão 60x12mm a temperatura ambiente, conforme estudado por Bergel et al. (2018). O equipamento utilizado para o ensaio foi uma máquina EMIC, modelo AIC1, com martelo de energia absorvida de 2,7 J.

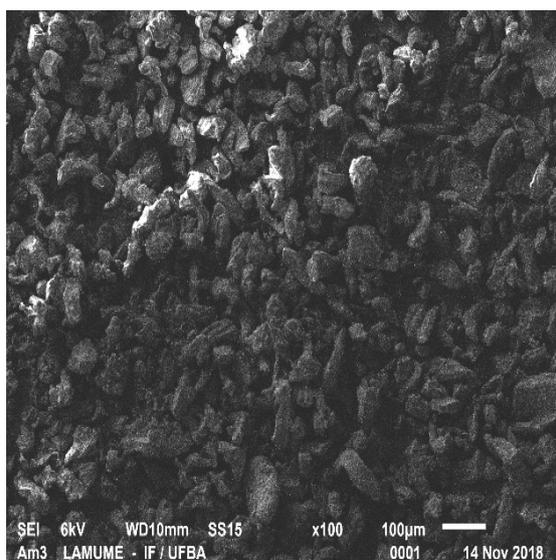
CAPÍTULO VI. RESULTADOS E DISCUSSÕES DO ESTUDO DA APLICAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE EM ESPUMAS DE AMIDO

6.1 Microscopia eletrônica de varredura

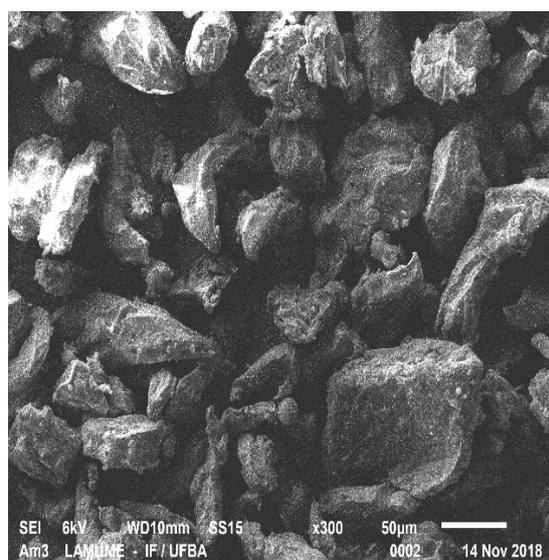
A Figura 45 apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da goma guar (a) e (b), estearato de magnésio (c) e (d) e amido de mandioca (e) e (f), revelando a morfologia dos materiais base utilizados para elaboração das espumas (exceto água e plastificante). Conhecer e avaliar as características morfológicas destes materiais é de grande importância para o estudo das espumas de amido, uma vez que possibilita compreender melhor as micrografias destas, auxiliando, portanto, em inferir se as condições de processamento estavam adequadas para o objetivo. Espera-se, por exemplo, que ocorra a desestruturação do amido a partir do processamento e assim que o formato típico destes grânulos não persista após as condições experimentais aplicadas.

Dando enfoque ao amido de mandioca, observa-se que este tem o aspecto visual típico de amido desta fonte e, portanto, forma circular, conforme estudo realizado por Leonel (2007) que analisou a forma e tamanho de grânulos de amido de diferentes formas botânicas com o objetivo de colaborar com a aplicabilidade dos amidos avaliados.

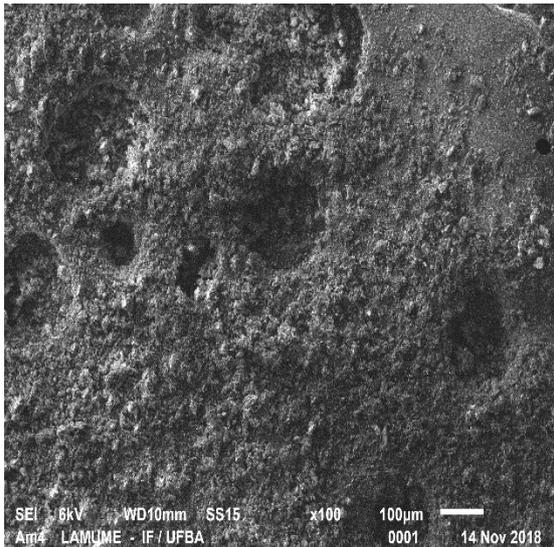
Figura 45. Microscopia eletrônica de varredura dos materiais precursores (a) goma guar 100x, (b) goma guar 600x, (c) estearato de magnésio 100x, (d) estearato de magnésio 300x, (e) amido de mandioca 100x e (f) amido de mandioca 600x



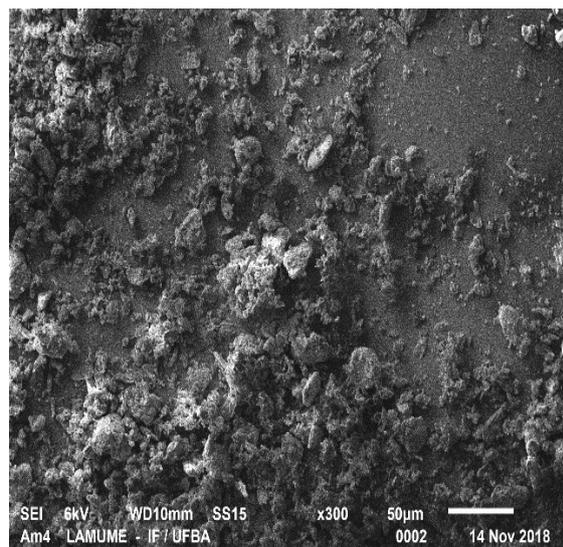
(a)



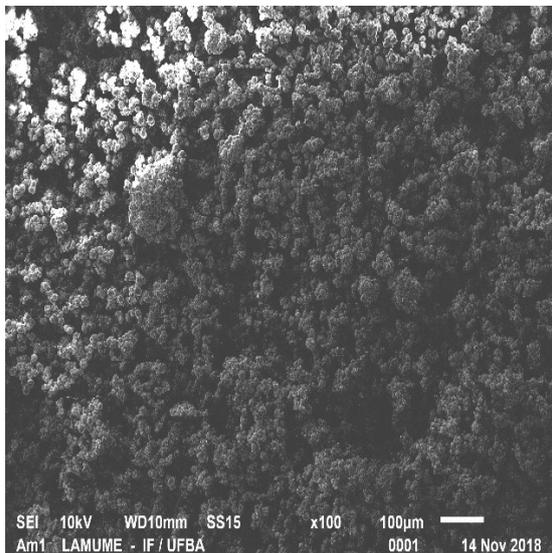
(b)



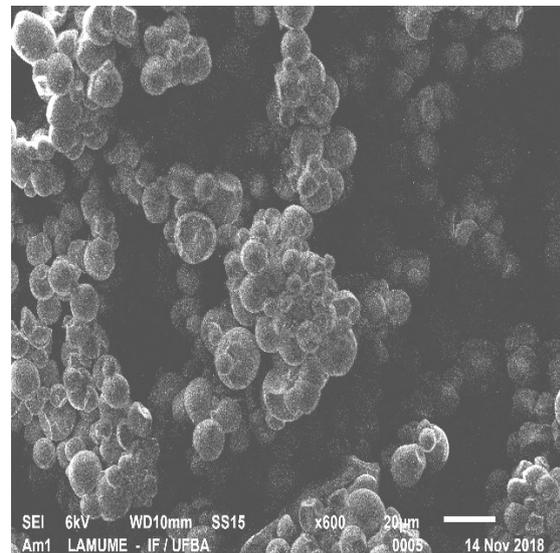
(c)



(d)



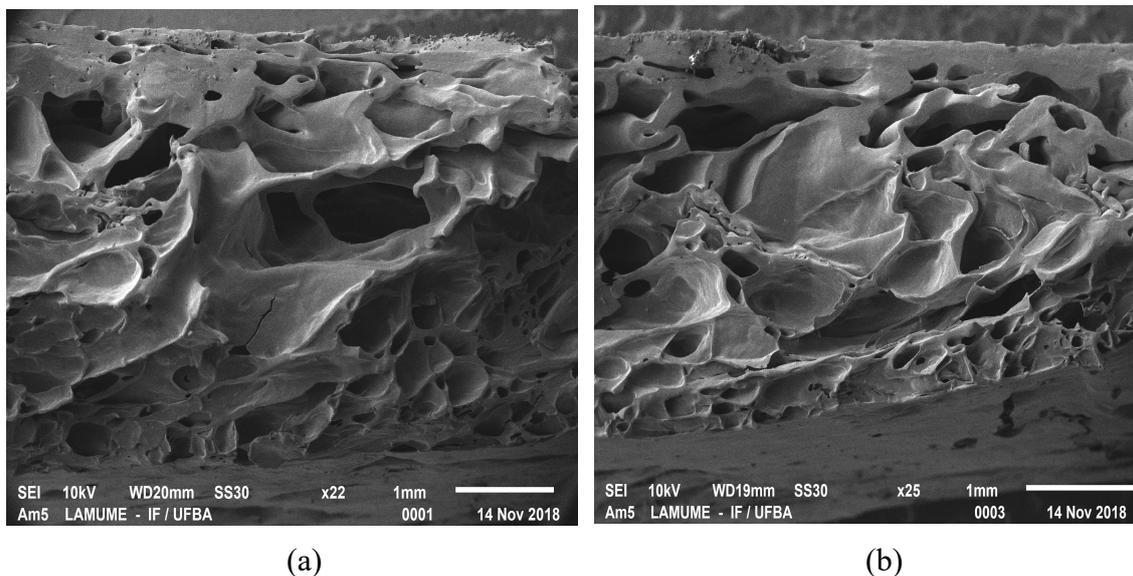
(e)



(f)

O resultado da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada na sessão transversal da espuma de amido encontra-se na Figura 46. O MEV indicou, conforme esperado, a característica porosa do material, com distribuição heterogênea do tamanho dos poros típico da técnica de processamento utilizada. Machado, Benelli e Tessaro (2017) relatam para bandejas produzidas a partir de fécula mandioca e torta de gergelim obtidas pelo método de expansão térmica uma estrutura sanduíche com película externa mais densa que envolve células pequenas e uma estrutura interna menos densa com células grandes

Figura 46. Microscopia eletrônica de varredura das espumas controle (a) com ampliação de 22x e (b) ampliação de 25x



Da mesma forma descreveram Marengo, Vercelheze e Mali (2013), que ao desenvolverem espumas a partir de amido de mandioca e três diferentes resíduos, sendo estes bagaço de cana, fibras de coco e farelo de soja, observaram nas micrografias de fratura que há na superfície uma camada mais densa contendo pequenas células de ar e a parte interna formada por paredes finas compostas por células grandes de ar.

Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunkit (2014) relataram o mesmo tipo de estrutura para espumas de fécula de mandioca, apresentando a estrutura sanduíche com a película externa densa com pequenas células constituindo a superfície da espuma.

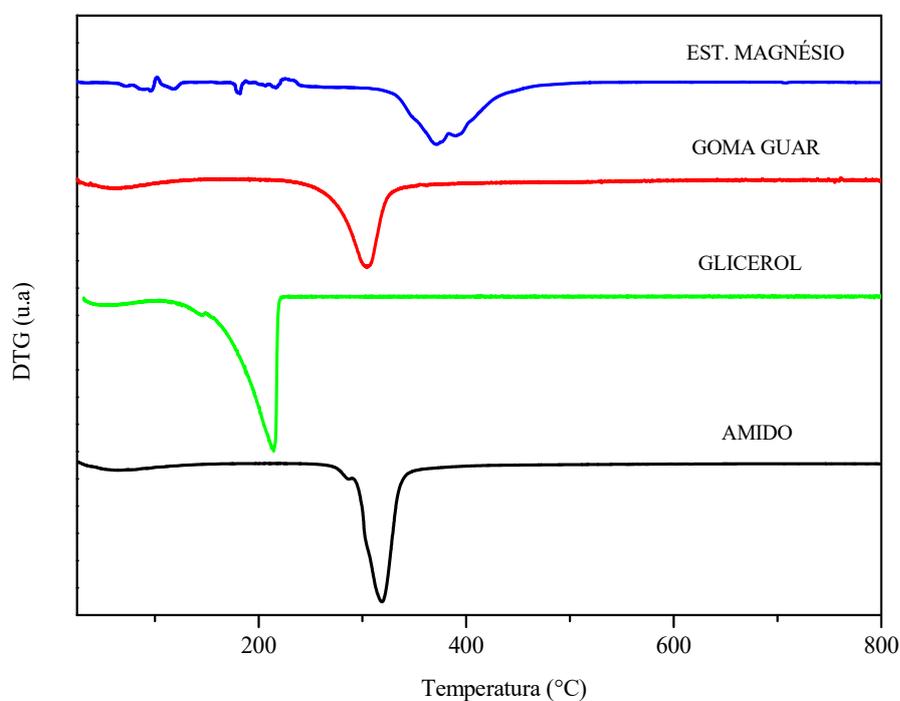
Bergel et al. (2018) também descrevem a estrutura obtida em diferentes espumas de amido (amido *in natura*, acetilado e esterificado), observando através do MEV da sessão transversal que todas espumas avaliadas apresentam uma estrutura do tipo sanduíche e duas camadas, sendo a externa mais densa, células menores e menos vazios e o interior com células maiores e estrutura expandida, sendo, de acordo com os autores, este tipo de estrutura típica de espumas termoplásticas elaboradas pelo processo de compressão no molde ou processo de cozimento (*baking process*).

Marengo, Vercelheze e Mali (2013) discutiram ainda sobre os vazios formados pela evaporação da água durante o processo de termoformagem, comprovando, segundo os autores, que ocorreu a expansão do material. O resultado obtido no presente trabalho está, portanto, de acordo com o observado pelos autores supracitados, uma vez que foi obtida estrutura semelhante para a espuma controle.

6.2 Análise termogravimétrica e Difractometria de raios-x dos materiais precursores da espuma de amido

A análise termogravimétrica, Figura 47, revelou o comportamento térmico dos materiais de partida frente a uma programação controlada de temperatura. Desta forma, foi possível definir as condições de processamento conhecendo a temperatura máxima de degradação térmica dos materiais e executar o procedimento de obtenção da matriz polimérica a partir da técnica de expansão, levando em consideração a especificidade de cada um dos materiais necessários para compor a formulação.

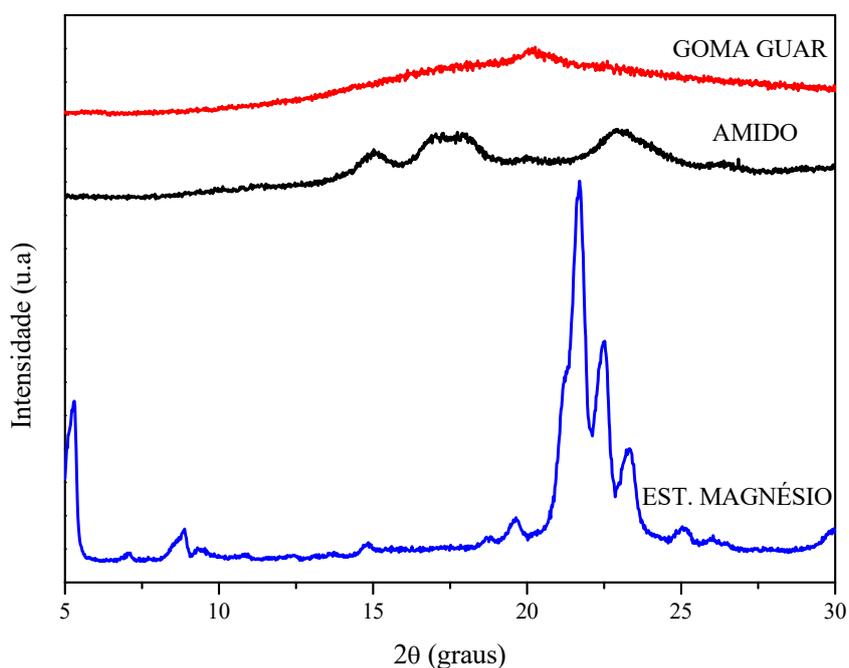
Figura 47. Análise termogravimétrica dos materiais precursores



A análise de DRX foi também realizada para os materiais precursores da matriz polimérica (Figura 48), pois assim torna-se possível analisar se de fato o processo de termoexpansão foi realizado de forma eficaz, uma vez que se espera, entre outros fatores, que a partir do processamento a estrutura semicristalina do amido seja destruída a partir do aquecimento que conduz a gelatinização deste biopolímero dando origem a um novo material com padrão cristalográfico distinto do material *in natura*. Desta forma, ambas caracterizações são de grande relevância para definir as condições experimentais e verificação da eficácia das condições experimentais trabalhadas.

Avaliando o difratograma de raios-x dos materiais precursores e fazendo o enfoque para o amido de mandioca, observou-se picos típicos para este polímero em 2θ , sendo estes próximos a 15; 17; 18 e 23°. De acordo com Machado, Benelli e Tessaro (2017), o amido de mandioca apresenta cristalinidade tipo C, combinação entre as cristalinidades A e B, com a cristalinidade A com pico em 2θ igual a 18,1 e 23,1° e a cristalinidade tipo B em 2θ igual a 15,1°.

Figura 48. Difratometria de raios-x dos materiais precursores



Com base nos resultados dos precursores, revisão da literatura e testes empíricos foi realizado o processamento da espuma controle, ou seja, da espuma de amido que não contou com a presença de nanofibras de celulose. Conforme descrito na sessão materiais e métodos (5.2.1 Obtenção da matriz polimérica expandida), a pasta de amido obtida foi introduzida em molde metálico e este foi submetido a termoprensagem, resultando na espuma controle.

6.3 Avaliação da densidade das espumas

A densidade das espumas foi estabelecida a partir da relação massa/volume dos corpos de prova, conforme descrito no tópico 5.3.5. A Tabela 10 compila os valores obtidos para as espumas elaboradas.

Tabela 10. Densidade das espumas

Amostra	Densidade (g/cm³)
ESP – CONTROLE	0,244 ± 0,018 ^c
ESP-DND30	0,293 ± 0,013 ^{abc}
ESP-DND230	0,316 ± 0,019 ^{ab}
ESP-DND5	0,251 ± 0,020 ^c
ESP-EUC30	0,264 ± 0,022 ^{bc}
ESP-EUC5	0,339 ± 0,012 ^a

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey a 95% de confiança

Aplicando o teste de Tukey a 95% de confiança, torna-se possível concluir que, em termos de densidade, os nanocompósitos ESP-DND30, ESP-DND5 e ESP-EUC30 não diferiram estatisticamente da espuma controle e, portanto, não há diferença significativa entre os resultados dessas amostras. As espumas ESP-DND230 e ESP-EUC 5, por outro lado, diferiram significativamente da formulação controle e assim é possível afirmar que essas duas formulações apresentam maior densidade do que a formulação controle.

Estabelecendo, inicialmente, um comparativo entre a espuma controle e outras espumas de amido presentes na literatura sobre o tema é possível observar que o valor dessa grandeza está compatível com o esperado. Machado, Benelli e Tessaro (2017) obtiveram o valor de $0,30 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ para a espuma de amido de mandioca obtida pelo método de expansão térmica, enquanto Marengo, Vercelheze e Mali (2013) relataram o valor de $0,28 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ para a bandeja de amido de mandioca (formulação sem adição de resíduos agroindustriais) obtida também por processo de termoformagem.

Kaisangri, Kerdchoechuen e Laohakunkit (2014) ressaltam que a densidade é uma importante propriedade física para estes materiais, sendo a baixa densidade ideal para esses produtos. Machado, Benelli e Tessaro (2017) também abordam a importância da densidade de espumas, focando nas obtidas por extrusão, afirmando que a baixa densidade é um atributo desejável devido à redução no custo do material.

Avaliando as espumas com a incorporação de nanofibras de celulose é perceptível o incremento da densidade a partir da adição das nanoestruturas para algumas das

formulações quando é estabelecido um comparativo com a controle (nas ESP-DND230 e ESP-EUC 5). No comparativo entre os nanocompósitos, na sequência em que houve adição de nanofibras de dendê, a ESP-DND30 não diferiu estatisticamente das espumas ESP-DND230 e ESP-DND5 para este parâmetro. No entanto, ESP-DND230 e ESP-DND5 mostram diferença significativa entre si, sendo assim em termos do requisito leveza e observando essas duas espumas, a formulação ESP-DND5 é a que melhor atende a esse requisito assemelhando-se inclusive a controle, uma vez que não diferiu da espuma sem adição de carga, assim como ESP-DND30. Para a sequência de eucalipto, foi observado que estas diferiram estatisticamente entre si, com a amostra ESP-EUC5 apresentando maior densidade do que a ESP-EUC30, sendo o nanocompósito produzido com a nanofibra de eucalipto que passou por mais tempo diferente inclusive da formulação controle.

Desta forma, uma conclusão preliminar e focando apenas no quesito da densidade é de que a inserção de nanofibras de celulose da série dendê que passaram por maior tempo de fibrilação e, portanto, tiveram maior extensão desse processo não implicou de forma direta na densidade da espuma no teor em que foi utilizado no estudo. Já para a sequência de eucalipto a carga que passou por maior tempo de processamento mecânico implicou em aumento da densidade, sendo assim provavelmente as características das nanofibras de eucalipto após cinco horas de fibrilação influenciaram na propriedade de expansão dessa espuma, contribuindo para o aumento da densidade. As nanofibras de celulose EUC5, de acordo com a análise de DRX, foram a que apresentaram menor cristalinidade dentro da série eucalipto.

Kaisangri, Kerdchoechuen e Laohakunkit (2014), no estudo de bandejas de amido de mandioca com proteínas vegetais, fibras kraft e óleo de palma, concluem que um aumento no teor de proteína poderia diminuir as propriedades de expansão, atribuindo esta característica ao aumento da viscosidade dos altos teores de proteínas e a resistência a expansão que ocasionou a dificuldade de inchaço durante a formação da espuma e assim as espumas com proteínas apresentaram maior densidade do que a formulação controle.

Neste mesmo estudo, os autores supracitados concluem que a adição de fibra kraft nas concentrações de 5, 10 e 15% a espuma de amido de mandioca conduziu ao incremento na densidade da espuma com valores de variaram de 0,22 a 0,36 g/cm³ conforme a quantidade de fibra aumentou. Segundo os autores, o maior teor de fibras conduziu a maior densidade devido à ligação da fibra à matriz de amido, criando uma rede fibrosa que promoveu a expansão. De acordo com os autores, ao avaliar o aumento

da densidade pela adição de polpa de celulose de eucalipto comparando os resultados obtidos com a literatura, estes resultados foram observados devido ao fato de que a espuma com alto teor de kraft pode aumentar a viscosidade da massa da espuma, resultando em um material menos expansível com um tamanho menor da célula de ar e uma parede celular mais espessa, conduzindo ao aumento da densidade.

Comparando a conclusão dos autores acima com a etapa de obtenção das pastas de amido do presente estudo entende-se que este pode ser o motivo para a maior densidade observada nas espumas que tiveram adição de nanofibras de celulose quando comparada com a formulação controle, uma vez que as formulações que continham a suspensão de nanopartículas apresentaram notavelmente maior viscosidade do que a pasta de amido que originou a formulação controle.

Ghanbari et al. (2018) ao produzirem compósitos de espumas de amido de milho, utilizando nanofibras de celulose obtidas da Nano Novin Polymer Co relataram que a densidade dos materiais reduziu a partir do aumento da quantidade de nanofibras de celulose, sendo avaliado os teores de 0; 0,5; 1; 1,5%. Este resultado é diferente do observado no presente estudo, no entanto, é importante frisar que há diferença entre os métodos de obtenção das espumas, uma vez que o material dos autores supracitados foi obtido por extrusão. Com relação as nanofibras utilizadas pelos autores, não há a informação de qual fonte de celulose foi utilizada pela empresa citada como fornecedora.

Machado, Benelli e Tessaro (2017), ao avaliar o parâmetro densidade, concluem que esta grandeza é afetada de diferentes maneiras a depender do tipo e da concentração de fibra adicionada. Partindo desta compreensão pode-se concluir que as diferentes nanofibras de celulose interagem de formas distintas com a matriz polimérica, além disso tem-se o efeito atribuído aos diferentes tempos de moagem. No entanto, a partir da densidade não foi possível estabelecer uma relação entre aumento do tempo de moagem com aumento ou diminuição da densidade, sendo neste estudo inicial possível concluir no momento que a adição das nanofibras de celulose, independente da fonte e do tempo, contribuíram para o incremento do valor da densidade.

Cruz-Tirado, Tapia-Blácido e Siche (2017) avaliaram a influência da proporção e tamanho de fibras de cana de açúcar nas propriedades de espumas elaboradas a partir de amido de batata doce. Os autores relataram que a densidade das bandejas foi maior quando foram utilizadas fibras de 300-180 μm em comparação com as de 75-45 μm , apontando, deste modo, que um tamanho menor de fibra é melhor distribuído na matriz polimérica e assim as fibras menores teriam possivelmente atuado como cargas de reforço

que melhoram a capacidade de formação da espuma obtida a partir da pasta de amido, conduzindo a materiais mais expansíveis de menor densidade.

6.4 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão das espumas foi realizado com o intuito de conhecer as propriedades mecânicas dos nanocompósitos quando submetidos a um esforço mecânico. A Figura 49 apresenta as curvas tensão x deformação para as espumas elaboradas (controle e nanocompósitos).

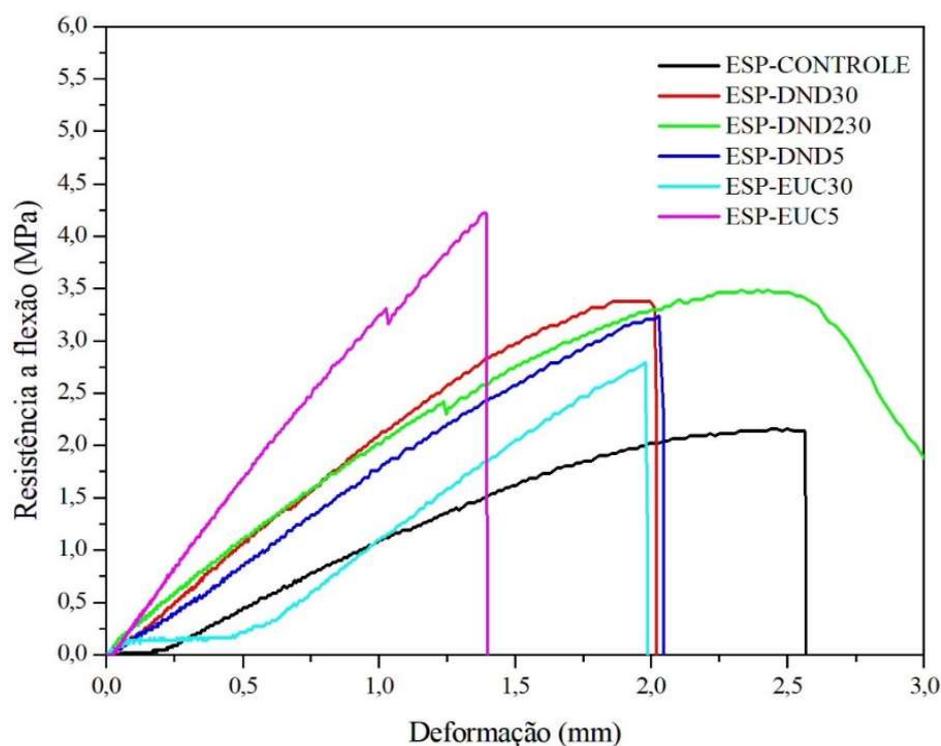
A observação das curvas revela que a adição das cargas alterou em alguns casos o perfil destas. A curva referente a formulação controle (ESP-CONTROLE) apresentou um comportamento de material dúctil sem patamar de escoamento definido e, portanto, apresentando a capacidade de ser deformado antes de romper. Tal perfil foi mantido também no nanocompósito ESP-DND230 principalmente e de forma menos acentuada em ESP-DND30. Uma hipótese possível para elucidar o perfil obtido é que a hemicelulose que permaneceu nas fibras branqueadas de dendê tenha contribuído para plastificação do material uma vez que conforme discutido nos tópicos 4.1 e 4.3, referentes a composição química e curvas termogravimétricas, respectivamente, a hemicelulose continuo presente nas fibras de dendê que passaram pelos processos de polpação e branqueamento (intituladas no presente trabalho como fibras branqueadas).

Sobre a funcionalidade da hemicelulose, Souza et al. (2015) ressaltam a importância deste constituinte na indústria de papel para o aumento da coesão das fibras, funcionando como um elemento de ligação, atuando ainda como plastificante e assim tornando as fibras mais flexíveis e o papel mais processável. Os autores citam ainda que em membranas, as hemiceluloses podem ocasionar efeitos vantajosos como plastificante, flexibilizando e melhorando a trabalhabilidade das membranas.

Shaikh et al. (2009) propõem o uso de hemicelulose residual como plastificante em acetato de celulose obtido através do aproveitamento da celulose do bagaço de cana. A celulose utilizada para obtenção do acetato de celulose (através da acetilação da celulose sob condições heterogêneas) apresentava teor de 94% de celulose, 5% de hemicelulose, cinzas de 1% e traços de lignina (0,2%) e os autores concluem, a partir do estudo cinético, que a hemicelulose residual não precisa ser considerada como uma impureza, podendo ser utilizado na forma acetilada como plastificante.

Já para a amostra ESP-DND5 percebe-se o aumento da rigidez do material e assim este apresenta uma diminuição da sua capacidade de deformar elasticamente. Uma justificativa possível para essa alteração dentro dessa sequência de nanocompósitos é que a nanofibra de dendê após 5 horas de moagem foi a que apresentou o maior índice de cristalinidade e, portanto, essa característica pode ter sido determinante para o perfil rígido dessa curva.

Figura 49. Curvas tensão x deformação



Os nanocompósitos da série eucalipto (ESP-EUC30 e ESP-EUC5) apresentam característica de um material frágil não linear, não sendo observada deformação plástica antes da ruptura do material. Realizando uma associação entre a resistência à flexão e as nanofibras de eucalipto que participam da composição, percebe-se que estas apresentaram cristalinidade elevada que pode ter colaborado para a característica rígida presente nessas curvas. É também relevante pontuar que o tamanho de cristal para as nanofibras de eucalipto também foi maior do que o observado para as nanofibras de dendê.

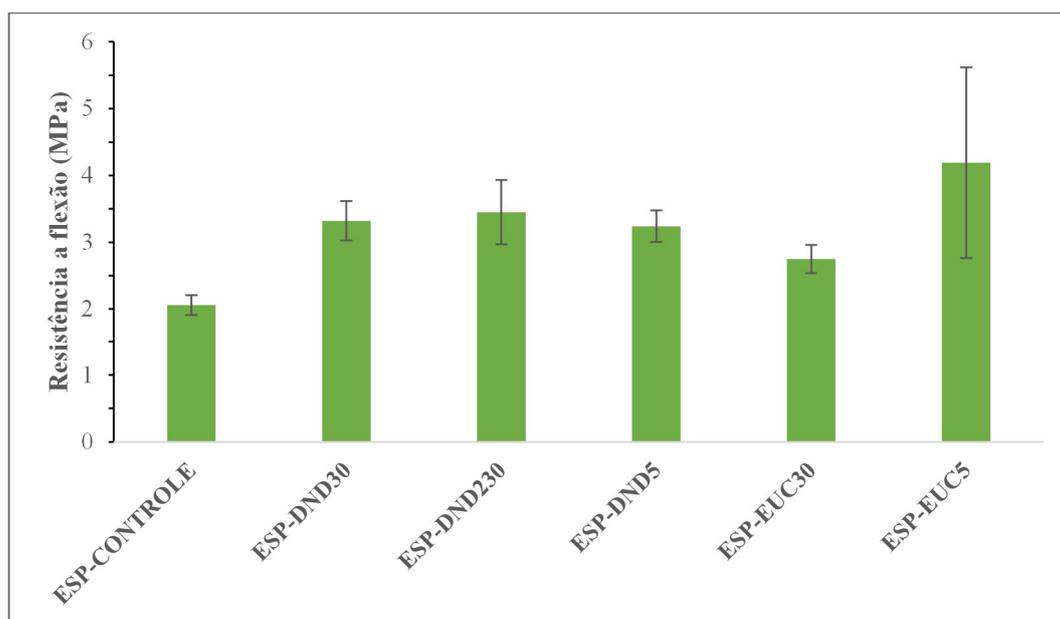
A Tabela 11 compila os resultados de tensão na força máxima obtidos no ensaio de flexão em três pontos e a Figura 50 apresenta o resultado de forma gráfica.

Tabela 11. Valores de tensão (Θ) obtidos a partir do ensaio de flexão em três pontos para as espumas

Amostra	Θ (MPa)
ESP-CONTROLE	$2,06 \pm 0,15^c$
ESP-DND30	$3,32 \pm 0,29^{ab}$
ESP-DND230	$3,45 \pm 0,48^{ab}$
ESP-DND5	$3,24 \pm 0,24^{abc}$
ESP-EUC30	$2,75 \pm 0,21^{ab}$
ESP-EUC5	$4,19 \pm 1,43^a$

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey a 95% de confiança

Figura 50. Resistência a flexão das espumas elaboradas



Comparando inicialmente a espuma controle do presente estudo com a literatura observa-se que a resistência a flexão está próxima ao valor de $2,61 \pm 0,32$ MPa encontrado por Stevens, Klamczynski e Glenn (2010) para a formulação controle, enquanto Machado, Benelli e Tessaro (2017), encontraram valor distinto para a formulação controle $7,4 \pm 1,9$ MPa. É importante frisar que, embora trate-se de espuma de amido em ambos os casos, condições diferentes são desenvolvidas em cada um destes a exemplo da proporção entre água e amido, temperatura e tempo de processamento e os próprios

materiais utilizados para a elaboração das espumas como tipo de amido e de plastificante e as suas características.

Comparando a resistência à flexão da espuma controle com o da espuma EPS avaliada por Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunkit (2014) observa-se que o valor encontrado pelos autores para o EPS, utilizado como controle, é consideravelmente menor (0,85 MPa) do que a do presente estudo. Enquanto Machado, Benelli e Tessaro (2017) relatam o valor de resistência a flexão de $2,6 \pm 0,2$ MPa para o EPS comercial avaliado. Estando, portanto, próximo a formulação da espuma de amido controle. Estes autores ao comparar o resultado obtido com outros trabalhos verificam, em alguns casos, tanto menor valor para tensão de flexão quanto com relação ao módulo de elasticidade, atribuindo essas diferenças possivelmente a especificações de cada fabricante.

Focando a avaliação na adição de cargas, Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunkit (2014), ao estudarem diferentes formulações de espumas de amido incluindo uma que recebeu a adição de fibras kraft nas concentrações 5,10 e 15%, observaram que a resistência a flexão da espuma em que houve adição de fibra kraft, principalmente na formulação que recebeu o maior teor de fibra (5,3 MPa), aumentou. Segundo os autores, a melhoria dessa propriedade ocorreu devido ao efeito reforçador proveniente da interação interfacial entre fibra e matriz de amido.

Soykeabkaew et al. (2004), em estudo sobre espumas de amido reforçadas com fibras de juta e linho, observaram a melhoria da resistência a flexão e módulo de elasticidade em consequência da adição das fibras, atribuindo este efeito a dois fatores, sendo o primeiro por causa do efeito reforçador resultante, uma vez que a microscopia eletrônica de varredura da superfície da fratura revelou a boa interação interfacial entre a matriz de amido e fibras provavelmente causada por ambos apresentarem grupos químicos funcionais semelhantes e assim a boa interação interfacial sugere que a tensão poderia ser transferida da matriz de amido para as fibras de forma eficaz durante a deformação, conduzindo assim a uma maior resistência. E a segundo fator, de acordo com os autores, seria o aumento da viscosidade da massa decorrente da adição das fibras, gerando uma massa menos expansível o que conseqüentemente resultará em tamanho médio de célula menor, parede celular mais espessa e densidade mais elevada.

Extrapolando essa conclusão para as nanofibras de celulose é possível sugerir que ocorreu uma boa interação entre as nanofibras utilizadas e a matriz de amido, sendo esta interação refletida na resistência a flexão que aumentou significativamente, de acordo com teste de Tukey a 95% de confiança. Desta forma, independente da nanocarga

utilizada, há melhoria na propriedade em questão, sendo esta uma importante medida já que permite avaliar o desempenho dos materiais obtidos quando submetidos a flexão.

Machado, Benelli e Tessaro (2017) apontam uma relação entre as propriedades mecânicas e densidade, uma vez que observaram no estudo de espumas de amido uma redução na resistência a flexão e módulo de elasticidade com adição da torta de gergelim, correlacionando a redução dessas propriedades com a densidade mais baixa e, conseqüentemente, com células maiores na estrutura interna quando comparada a espuma controle. Salgado et al. (2008) também concluem no estudo de espuma elaborada com amido, proteína isolada de girassol e fibras de celulose que há uma estreita relação entre a propriedade mecânica de resistência a tração com a densidade dos materiais, e assim a bandeja de maior resistência apresentou-se mais densa.

Ghanbari et al. (2018) ao avaliar propriedades térmicas e mecânicas de espumas de amido reforçadas com nanofibras de celulose concluem a partir do ensaio de DMTA (análise térmica dinâmico-mecânica) que houve aumento do módulo de perda (o módulo de perda, de acordo com os autores supracitados, pode ser considerado como a resposta viscosa dos materiais, podendo ser mensurado como perda de energia sob tensão ou deformação como calor/ciclo) resposta dos compósitos com o aumento do teor de carga em toda a faixa de temperatura estudada quando comparado com a formulação sem adição de nanofibras de celulose. Os autores atribuem esse efeito de aumento para a formulação que contava com 1,5% de nanofibras assemelha-se a uma distribuição homogênea perfeita, dispersão e boa interação física entre as nanofibras e a matriz, sendo este resultado atribuído a formação de uma rede de nanofibras de celulose após evaporação da água e a suficiente reticulação da fase matriz no compósito.

Cruz-Tirado, Tapia-Blácido e Siche (2017), a partir da quantificação das propriedades mecânicas discutem a resistência a flexão das espumas elaboradas, concluindo que a resistência da flexão experimenta um aumento quando comparada com a formulação controle (de 0,52 MPa para 0,84 MPa) quando há redução no tamanho da fibra de 300-180 μm para 75-45 μm . Entre as formulações, o maior valor de resistência a flexão foi atribuído a melhor distribuição da fibra na matriz sem significativa interferência entre as ligações das moléculas de amido.

Ao avaliar o tamanho das fibras e diferentes teores, os autores inferem que um aumento na proporção de fibras de 2,5 para 10% aumenta a resistência a flexão das bandejas quando o tamanho da fibra é 300-180 μm , 180-150 μm e 150-75 μm , enquanto que para o menor tamanho avaliado (75-45 μm), a resistência a flexão diminui com o

aumento do teor de fibras quase equiparando com o valor registrado para os demais tamanhos de fibra. Os autores atribuem essa característica ao fato de que em suas formulações ao aumentar o teor de fibra há a diminuição do teor de amido e consequentemente de amilose. Deste modo, sob forças de tensão, o estresse é transferido para a fibra, concluindo assim que a resistência dependeria mais da proporção do que da distribuição. Outra conclusão interessante do estudo citado é que no teor de 10%, a densidade das bandejas com diferentes tamanhos de fibras apresentam valores próximos, influenciando diretamente nos valores de resistência a flexão que também são próximos, uma vez que há uma relação direta entre densidade e resistência a flexão.

Avaliando a densidade das espumas obtidas e o resultado da resistência a flexão na busca da relação entre os dois parâmetros observa-se, comparando a série dendê, que de fato uma menor densidade conduziu a uma menor resistência a flexão e, portanto, a formulação ESP – DND5 apresentou a menor densidade da série e consequentemente a menor propriedade mecânica avaliada. Comparando a série eucalipto observa-se que a mesma tendência com a formulação ESP-EUC30 apresentando menor densidade e resistência a flexão do que ESP-EUC5.

Comparando a formulação controle com os nanocompósitos torna-se possível inferir o potencial das cargas utilizadas, já que houve diferença significativa na resistência a flexão dos nanocompósitos quando comparada a espuma sem carga. Este resultado sugere que há uma eficiente distribuição destas nanopartículas nas espumas e que a força aplicada a espuma é transferida de forma importante para as nanofibras de celulose. Portanto, as nanofibras de celulose apresentam-se como estruturas interessantes para adição a matriz polimérica expandida.

Motloun et al. (2019), em artigo acerca de espumas de nanocompósitos biodegradáveis a base de nanoestruturas de celulose, abordam, entre outras questões, o papel de nanoestruturas de celulose no processamento de uma espuma e o fato dessas atuarem como agentes nucleantes durante a formação da espuma, sendo a nucleação no processamento de espumas referente a formação de uma nova fase (bolhas/células) dentro de uma fase polimérica contínua, sendo a etapa seguinte o crescimento e estabilização das bolhas nucleadas. De acordo com os autores, a nucleação heterogênea é a que ocorre na presença de agentes nucleantes e, portanto, atuam como centros de nucleação e assim as nanopartículas de celulose produzem um número aumentado de locais de nucleação devido à sua grande relação superfície-volume e a forte interação com um polímero. Dessa forma, espera-se que as nanopartículas de celulose produzam maior densidade

celular com um tamanho celular menor, sendo esta diminuição do tamanho das células na presença de agentes nucleantes devido ao aumento da viscosidade e da resistência do fundido que irão reduzir a expansão das bolhas.

6.5 Ensaio de impacto

A partir do resultado do ensaio de flexão e densidade das formulações de nanocompósitos, uma espuma foi selecionada para realização de análise de difratometria de raios-x e ensaio de impacto, visando conhecer mais do comportamento de uma formulação que se mostrou promissora a partir dos parâmetros inicialmente avaliados. A formulação selecionada foi a ESP-DND230, uma vez que esta apresentou resistência a flexão elevada associada a um perfil de material dúctil, apresentando assim condição de suportar cargas mais elevadas do que a amostra controle e ainda assim apresenta um perfil de material com capacidade de deformar antes de romper diferente de outros nanocompósitos avaliados, a exemplo da formulação ESP-EUC5. Com relação a densidade, a formulação selecionada apresentou densidade mais elevada do que a controle, no entanto, não se tratou de um aumento expressivo que fizesse desconsiderar a possibilidade de utilização desta.

O ensaio de impacto foi realizado com o intuito de determinar se a adição de nanofibras de celulose conduziria ao aumento da capacidade de absorção de energia. Os corpos de prova das formulações controle e ESP-DND230 foram avaliados a partir do ensaio que consiste, de um modo geral, em submeter os corpos de prova a ação de um martelo pendular que será liberado e atingirá o material ensaiado. A partir dos dados do ensaio, se torna possível determinar a energia absorvida pelo material. A Tabela 12 compila os dados de resistência ao impacto.

Tabela 12. Resistência ao impacto

Amostra	Resistência ao impacto (KJ/m²)
ESP-CONTROLE	2,29 ± 0,43 ^a
ESP-DND230	4,79 ± 0,78 ^b

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey a 95% de confiança

A análise estatística dos dados a partir do teste de Tukey a 95% de confiança mostrou que a formulação ESP-DND230, ou seja, formulação em que houve a inserção de nanofibras de dendê obtidas após duas horas e meia de processo mecânico apresentou maior resistência ao impacto do que a formulação controle, sendo estes valores estatisticamente diferentes. Isso implica em afirmar que o nanocompósito apresentou maior capacidade de resistir a força aplicada e, portanto, esta espuma formou um sistema mais eficiente para suportar a carga aplicada.

Bergel et al. (2018), ao avaliarem espumas de amido a partir de ensaio de impacto, afirmam que densidade e resistência ao impacto são propriedades que possuem correlação, uma vez que uma espuma de maior densidade tende a ter uma estrutura interna mais estável e compacta, além de uma estrutura externa mais densa. Comparando a densidade da amostra ESP-Controle e ESP-DND230 observa-se que de fato o nanocompósito apresentou maior densidade do que a formulação controle.

Kaewtatip, Chiarathanakrit e Riyajan (2018), ao correlacionar os resultados de resistência ao impacto obtidos para espumas de amido em que houve a inserção de cascas de ovo e de camarão, relatam, a partir de conclusões presentes em outros estudo, que o aumento da resistência ao impacto nos casos consultados estavam associados a forte adesão e boa dispersão do enchimento utilizado que protegeu as células da espuma de amido da ruptura por uma força externa, a boa interação entre a carga e a matriz de amido levou a matriz a transferir de forma eficaz a tensão para a carga.

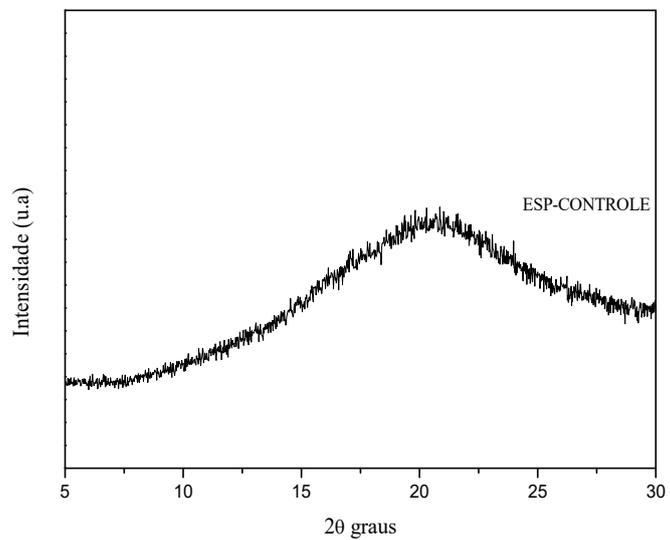
Desta forma, torna-se possível inferir que as nanofibras de celulose foram eficazes em suportar a carga transferida pela matriz, sendo tal fato observado pelo aumento da resistência ao impacto para o nanocompósito ESP-DND230 quando comparado a formulação controle.

6.6 Difratomia de raios-x

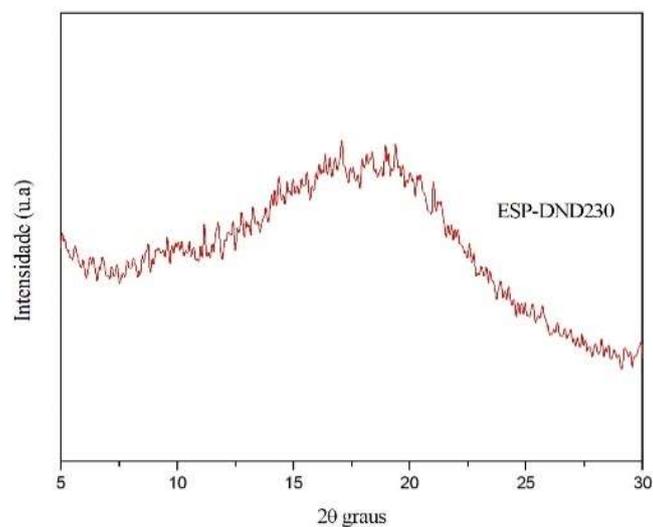
A caracterização da espuma controle através de DRX, Figura 50, indicou que o processo utilizado para a obtenção do material foi adequado, uma vez que, conforme esperado, houve a modificação do padrão cristalográfico, comparando amido *in natura*, Figura 47, com a espuma em questão. Desta forma, a avaliação dos difratogramas indica que há a desestruturação dos grânulos de amido a partir do aquecimento e obtenção de uma nova estrutura na forma expandida essencialmente amorfa, uma vez que esta apresenta uma banda larga na análise de DRX.

Por outro lado, comparando o padrão cristalográfico da espuma controle e a espuma nanocompósito ESP-DND230, embora o nanocompósito em questão não apresente picos característicos da nanocelulose de origem, apresentando-se também essencialmente amorfo há uma mesma tendência de pico máximo em torno de $2\theta=17,5^\circ$, sendo o deslocamento deste provavelmente causado pela presença de nanopartículas de celulose que contribuíram para a alteração supracitada uma vez que estas nanoestruturas são materiais de elevada cristalinidade, conforme discutido no capítulo acerca das nanofibras de celulose, podendo colaborar para maior rearranjo do material processado.

Figura 51. Difratoimetria de raios-x da (a) espuma controle e (b) espuma DND-230



(a)



(b)

Motloun et al. (2019) abordaram em seu estudo a influência que as nanoestruturas de celulose exercem na cristalização e propriedades morfológicas da espuma, sendo a cristalinidade atribuída como um dos fatores de controle na formação de espuma proveniente de material polimérico. Os autores afirmam que a morfologia celular e a taxa de expansão do material são afetadas pela presença de cristalitos em um polímero e apontam que foi demonstrado que a nucleação heterogênea induzida por cristalito aumenta a densidade celular das espumas e diminui o tamanho das células. Porém, não é somente a extensão da cristalinidade que afeta a morfologia, mas também o tamanho do cristalito, sendo assim um cristalito menor e densidade cristalina mais alta podem induzir efetivamente a nucleação heterogênea, conduzindo a formação de células uniformes com tamanho menor e densidade celular mais alta. Desta forma, cristalitos grandes tendem a inibir a formação de células uniformes em toda a espuma. É ainda abordado neste estudo que as nanopartículas de celulose em materiais compósitos provaram eficácia no aumento da cristalização e no comportamento de formação de espumas de diversos polímeros biodegradáveis, sendo aumento de cristalinidade um fator que colabora para a melhoria de propriedades da espuma, a exemplo das propriedades mecânicas.

Enquanto o amido de mandioca *in natura* apresenta cristalinidade do Tipo C (combinação entre os tipos de cristalinidade A e B), a espuma controle apresentou-se com característica majoritariamente amorfa, indicando, conforme Machado, Benelli e Tessaro (2017), a perda de cristalinidade após a gelatinização do amido conduzido pelo processo de expansão térmica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente capítulo se propõe a realizar o estudo da aplicação de nanofibras de celulose em espumas de amido, visando contribuir com a literatura da área a partir do estudo preliminar da inserção de nanofibras de celulose obtidas através de rota mecânica na matriz polimérica em questão.

Intenciona-se também fomentar a avaliação de espumas de amido para aplicação no setor de embalagens, uma vez que é urgente a substituição de polímeros oriundos de fonte de petróleo por polímeros biodegradáveis nas aplicações possíveis, visando materiais mais compatíveis com as demandas ambientais. Neste contexto, espumas biodegradáveis são requeridas já que o poliestireno expandido (EPS) tem características que dificultam a sua reciclagem.

O trabalho em questão estudou a produção das espumas por expansão térmica e os efeitos que as nanofibras de celulose desempenham neste tipo de material. Foi observado maior resistência a flexão para algumas amostras, sendo este um aspecto interessante, pois demonstra a capacidade que as nanofibras em questão tiveram de incrementar a resistência do material, sendo este um possível indicativo de boa adesão e distribuição destas na matriz.

A avaliação mais aprofundada de um dos nanocompósitos que se mostrou mais promissor revelou aspectos importantes como a maior resistência ao impacto, sendo este atributo também interessante já que demonstra a maior condição de suportar cargas que serão aplicadas ao material, portanto, as nanofibras de celulose conduziram a melhores propriedades mecânicas quando se compara com a formulação controle. É importante pontuar que espumas elaboradas a partir de teores maiores de nanofibras de celulose do que as utilizadas no presente estudo são possíveis de ser elaboradas, podendo fornecer resultados superiores quanto as propriedades avaliadas, desde que ocorra dispersão suficiente.

Desta forma, pode-se afirmar o potencial de nanofibras de celulose para a aplicação investigada, sendo, no entanto, necessários mais estudos para reunir outras informações relevantes sobre espumas de amido a exemplo de estudo de resistência a compressão e resistência a umidade.

REFERÊNCIAS

BERGEL, B.F; OSORIO, S.D; LUZ, L.M; SANTANA, R.M.C. **Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch.** Carbohydrate Polymers, 200, p. 106–114, 2018.

CRUZ-TIRADO, J.P; TAPIA-BLÁCIDO, D.R; SICHE, R. **Influence of Proportion and Size of Sugarcane Bagasse Fiber on the Properties of Sweet Potato Starch Foams.** Materials Science and Engineering, 225, 2017.

GHANBARI, A; TABARSA, T; ASHORI, A; SHAKERI, A; MASHKOUR, M. **Thermoplastic starch foamed composites reinforced with cellulose nanofibers: Thermal and mechanical properties.** Carbohydrate Polymers, 197, p. 305-311, 2018.

KAEWATIP, K; CHIARATHANAKRIT, C; RIYAJAN, S. **The effects of egg shell and shrimp shell on the properties of baked starch foam.** Powder Technology, 335, p. 354–359, 2018.

KAISANGSRI, N; KERDCHOECHUEN, O; LAOHAKUNJIT, N. **Characterization of cassava starch based foam blended with plant proteins, kraft fiber, and palm oil.** Carbohydrate Polymers, 10, p.70-77, 2014.

LEONEL, M. **Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas.** Food Science and Technology, 27(3), p. 579-588, 2007.

MACHADO, C.M; BENELLI, P; TESSARO, I.C. **Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use.** Industrial Crops and Products. 102, p. 115-121, 2017.

MARENGO, V.A; VERCELHEZE, A.E.S; MALI, S. **Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria.** Química nova, 36(5), p.680-685, 2013.

MOTLOUNG, M.P; OJJO, V; BANDYOPADHYAY, J; RAY, S.S. **Cellulose Nanostructure-Based Biodegradable Nanocomposite Foams: A Brief Overview on the Recent Advancements and Perspectives.** Polymers, 11, p.1270, 2019.

SALGADO, P.R; SCHMIDT, V.C; ORTIZ, S.E.M; MAURI, A.N; LAURINDO, J.B. **Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process.** Journal of Food Engineering, 85, p.435–443, 2008.

SHAIKH, H.M; PANDARE, K.V; NAIR, G; VARMA, A.J. **Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer.** Carbohydrate Polymers, 76, p.23-29, 2009.

STEVENS, E.S; KLAMCZYNSKI, A; GLENN, G.M. **Starch-lignin foams.** Express Polymer Letters, 4(5), p.311-320, 2010.

SOUZA, E.E; VALE, R.S; VIEIRA, J.G; RIBEIRO, S.D; RODRIGUES FILHO, G; MARQUES, F.A; ASSUNÇÃO, R.M.N; MEIRELES, C.S; BARUD, H.S. **Preparação e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais para aplicação em processos de separação.** Química Nova, vol. 38, n 2, 202-208, 2015.

SOYKEABKAEW, N; SUPAPHOL, P; RUJIRAVANIT, R. **Preparation and characterization of jute- and flax-reinforced starch-based composite foams.** Carbohydrate Polymers, 58, p. 53–63, 2004.

SOYKEABKAEW, N; THANOMSILP, C; SUWANTONG, O. **A review: Starch-based composite foams. A review: Starch-based composite foams.** Composites: Part A, 78, p. 246-263, 2015.