



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA - UFRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS
MESTRADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS**

DAYSE GONZAGA BRAGA

**TRATAMENTOS QUÍMICOS DAS FIBRAS DO MESOCARPO DE AÇAÍ PARA A
PRODUÇÃO DE FILMES DE NANOCELULOSE E NANOCOMPÓSITOS DE
QUITOSANA.**

**BELÉM
2019**

DAYSE GONZAGA BRAGA

**TRATAMENTOS QUÍMICOS DAS FIBRAS DO MESOCARPO DE AÇAÍ PARA A
PRODUÇÃO DE FILMES DE NANOCELULOSE E NANOCOMPÓSITOS DE
QUITOSANA.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Ciências Florestais para obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Ciências Florestais.
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lina Bufalino

**BELÉM
2019**

Bibliotecas da Universidade Federal Rural da Amazônia
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- B813t Braga, Dayse Gonzaga
Tratamentos químicos das fibras do mesocarpo de açaí para a produção de filmes de nanocelulose e nanocompósitos de quitosana / Dayse Gonzaga Braga. - 2019.
60 f.
- Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais (PPGCF), Campus Universitário de Belém, Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 2019.
Orientação: Prof. Lina Bufalino
1. Açaí. 2. Pré-tratamento alcalino. 3. Fibras vegetais. 4. Biopolímero. 5. Nanofibras. I. Bufalino, Lina, *orient.* II. Título

CDD: 634.6098115

DAYSE GONZAGA BRAGA

**TRATAMENTOS QUÍMICOS DAS FIBRAS DO MESOCARPO DE AÇAÍ PARA A
PRODUÇÃO DE FILMES DE NANOCELULOSE E NANOCOMPÓSITOS DE
QUITOSANA.**

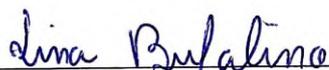
Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Ciências Florestais para obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Ciências Florestais.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Lina Bufalino

Aprovada em 22 de Fevereiro de 2019.

BANCA EXAMINADORA



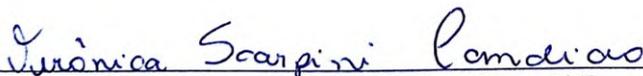
Dra. Lina Bufalino – Presidente

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA - UFRA



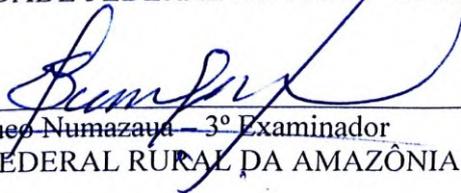
Dra. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias – 1º Examinadora

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ - UFPA



Dra. Verônica Scarpini Candido – 2º Examinadora

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ - UFPA



Dr. Sueli Numazani – 3º Examinador

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA - UFRA

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as oportunidades e por ter me dado força para que chegasse até aqui. Agradeço a minha família, meus pais e minha madrinha, Luisa Gonzaga, Durcival Braga e Lúcia Gonzaga, que mesmo longe sempre estiveram comigo, acreditaram em mim e sempre me apoiaram em toda e qualquer circunstância. Minha irmã, Layse Galvão, e meu cunhado, Douglas Galvão, obrigada pelos conselhos e apoios durante essa caminhada.

Agradeço a minha orientadora, Lina Bufalino, por toda paciência, dedicação e orientação durante esses anos. Descobri uma grande inspiração durante essa jornada acadêmica.

Gostaria de agradecer também a todos envolvidos nas pesquisas e análises realizadas. Aos laboratórios de Bioquímica, Química, Solos, Zootecnia, Fisiologia Vegetal, Fotopatologia, Proteção de Plantas, Ecologia Aquática, Tecnologia de Produtos Florestais e Centro de Tecnologia Agropecuária, obrigada pelo apoio e disponibilidade. Aos Professores, Hugo, Herdjânia, Gracialda, Marcela, Cândido, e aos técnicos e auxiliares de laboratório, Bia e Seu Abiel, que não mediram esforços em ajudar. Ao Laboratório de Nanotecnologia Florestal de Lavras, em especial ao Matheus Cordazzo e aos Professores Gustavo e Lourival, e à Universidade Estadual do Amapá, pela disponibilidade.

Agradeço o financiamento do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), sob a concessão 2016-431553 / 2016-5, e a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.

Minha gratidão ao meu amigo da vida e da graduação, Fábio Monteiro, que independente das situações sempre compartilhamos momentos. Aos grandes amigos do LTPF adquiridos durante a pós-graduação, Juliana Abreu, Lyssa Martins, Wiully Queiroz, Thayane Costa, Fernanda Yukari, Paulo Renato e Camila Lobato, obrigada pela amizade, convivência, amparo e risadas, que muitas vezes foram alívio nessa jornada árdua. Já sinto saudades.

E a todos aqueles que sempre acreditaram e torceram por mim, meu **MUITO OBRIGADA!**

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT	8
1 CONTEXTUALIZAÇÃO	8
1.1 Revisão de literatura	9
1.1.1 Fibras naturais	9
1.1.2 Composição química e parede celular	10
1.1.3 Morfologia das fibras	12
1.1.4 Pré-tratamentos químicos de fibras para remoção de componentes não celulósicos... 13	
1.1.4.1 Tratamento com hidróxido de sódio.....	13
1.1.4.2 Tratamento com peróxido de hidrogênio	13
1.1.5 Nanofibras de celulose.....	14
1.1.6 Polímeros	14
1.1.7 Biopolímero	15
1.1.8 Quitosana	16
1.1.9 Compósitos e nanocompósitos.....	18
1.1.10 Compósitos produzidos com fibras de açai	20
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Introdução.....	29
2.2 Material e métodos	31
2.2.1 Coleta e preparo dos materiais.....	31
2.2.2 Pré-tratamentos químicos das fibras do açai.....	31
2.2.3 Análise da morfologia das fibras	32
2.2.4 Difração de raios-X.....	33
2.2.5 Produção das nanofibrilas de celulose	34
2.2.6 Produção de filmes de nanocelulose	35
2.2.7 Produção dos filmes de quitosana.....	35
2.2.8 Preparação dos compósitos	35
2.2.9 Propriedades físicas dos filmes.....	36
2.2.9.1 Absorção de água	36
2.2.9.2 Solubilidade em água	37
2.2.9.3 Permeabilidade ao vapor de água.....	37

2.2.9.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
2.2.9.5 Densidade dos filmes	39
2.3 Resultados e discussão.....	39
2.3.1 Seleção do melhor pré-tratamento alcalino.....	39
2.3.2 Efeito do branqueamento nas fibras do mesocarpo do açaí alcalinizadas	44
2.3.3 Caracterização dos filmes de nanofibrilas do mesocarpo do açaí.....	47
2.3.4 Propriedades físicas dos filmes de nanofibrilas do mesocarpo do açaí	50
3.3.1 Seleção do melhor nanocompósito a base de quitosana e reforçados com nanofibrilas de celulose de açaí.	51
2.4 Conclusões.....	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

RESUMO

O despolpamento do fruto do açaí gera grandes quantidades de resíduos compostos por sementes revertidas por fibras do mesocarpo que podem ser modificadas para produção biomateriais sustentáveis. O objetivo desse trabalho foi modificar quimicamente as fibras do mesocarpo do açaí para a produção de nanofibrilas de celulose e nanocompósitos a base de quitosana. As fibras foram submetidas à pré-tratamentos com variação no tempo de reação (1, 2 e 3 h) e números de vezes da reação (1 e 2 x). Os pré-tratamentos alcalinos foram realizados com hidróxido de sódio (NaOH) a 5% a 80°C na proporção de 1 g fibras/100 mL de solução. Para o branqueamento, subsequente aos pré-tratamentos alcalinos, foi utilizada solução de 24% de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e 4% NaOH (1v:1v) a 60°C na proporção de 1 g fibras/80 mL de solução. Foram produzidas nanofibrilas a partir das fibras branqueadas com três (NC_3P) e 21 (NC_21P) passagens no grinder e filmes de nanocelulose pelo método casting (FNC_3P e FNC_21P). Nanocompósitos a base de quitosanas foram produzidos com diferentes concentrações de reforço de nanofibrilas de celulose (5%, 10%, 15% e 20%). A caracterização foi realizada por microscopia óptica (fibras); difração de raios-X (fibras e filmes de nanocelulose); microscopia eletrônica de varredura (filmes de nanocelulose); e propriedades físicas (filmes de nanocelulose e nanocompósitos). As fibras branqueadas foram selecionadas para a produção de nanofibrilas com base na morfologia, cristalinidade e remoção mais eficiente de componentes não celulósicos das fibras (diâmetro = 1,79 µm; comprimento = 216,86 µm; razão de aspecto = 121; índice de cristalinidade = 68,78%; e rendimento = 64%). Para os filmes de nanocelulose foram determinadas densidade de 1,21 g/cm³ e 1,26 g/cm³, absorção de água de 60,42% e 21,42%, solubilidade em água de 30,85% e 6,63% e permeabilidade ao vapor de água de 74,49% e 44,38% para FNC_3P e FNC_21P, respectivamente. Nanocompósitos a base de quitosana produzidos com nanofibrilas NC_21P apresentaram resistência física superior aos produzidos com nanofibrilas NC_3P. Maiores teores de nanofibrilas nos nanocompósitos melhoraram substancialmente a absorção de água, mas não outras propriedades físicas. Concluiu-se que o pré-tratamento alcalino das fibras do mesocarpo do açaí deve ser realizado 1x por 2h, seguido de branqueamentos 2x por 2 e 3 h. Nanofibrilas de melhor qualidade foram obtidas com 21 passagens no grinder. O melhor teor de nanofibrilas como reforço de nanocompósitos a base de quitosana foi de 20%.

Palavras-chave: Açaí. Pré-tratamento alcalino. Fibras vegetais. Biopolímero. Nanofibras.

ABSTRACT

The açai depulping generates great amounts of wastes composed of seeds involved by mesocarp fibers that can be modified for the production of sustainable biomaterials. This work aimed to chemically modify the açai mesocarp fibers for the production of cellulose nanofibrils chitosan based nanocomposites. The fibers were submitted to pre-treatments with reaction time variation (1, 2 and 3 h) and number of reaction times (1 and 2 x). The alkaline pre-treatments were carried out with sodium hydroxide (NaOH) at 5% at 80°C in the proportion of 1 g fibers/100 mL of solution. For bleaching, subsequent to alkaline pretreatments, it was used a 24% hydrogen peroxide (H₂O₂) and 4% NaOH (1v:1v) solution at 60°C in the proportion of 1 g fibers/80 mL of solution. Nanofibrils from bleached fibers with three (NC_3P) and twenty-one (NC_21P) passages in the grinder and nanocellulose films were produced by the casting method (FNC_3P and FNC_21P). Chitosan based nanocomposites were produced with different concentrations of cellulose nanofibrils reinforcement (5%, 10%, 15% and 20%). The characterization was performed by optical microscopy (fibers); X-ray diffraction (fibers and nanocellulose films) filmes de nanocellulose); scanning electron microscopy (nanocellulose films); and physical properties (nanocellulose and nanocomposites). The bleached fibers were selected for the production of nanofibrils based on morphology, cristallinity, and more efficient removal of non-cellulosic components from the fibers (diameter = 1.79 µm; length = 216.86 µm; aspect ratio = 121; crystalline index = 68.78%; and yield = 64%). For the nanocellulose films it was determined density of 1.21 g/cm³ and 1.26 g/cm³, water absorption of 60.42% and 21.42%, water solubility of 30.85% and 6.63%, and permeability to water vapor of 74.49% and 44.38% for FNC_3P and FNC_21P, respectively. Chitosan based nanocomposites produced with nanofibrils NC_21P showed better physical resistance than those produced with nanofibrils. Higher nanofibril levels in the nanocomposites substantially improved the water absorption, but not the other physical properties. It was concluded that the alkaline pretreatment of açai mesocarp fibers must be carried out 1 X for 2 h, followed by bleaching 2x by 2 and 3 h. Nanofibrils with better quality were obtained with 21 passages in grinder. The best nanofibril level as chitosan based nanocomposites reinforcement was 20%.

Key-words: Açai. Alkaline pre-treatment. Plant fibers. Biopolymer. Nanofibers.

1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A espécie *Euterpe oleracea* Mart. apresenta diversos potenciais econômicos, principalmente alimentícios com o consumo do seu fruto, conhecido como açaí, e do palmito da estipe. A palmeira, além de bastante cultivada em áreas naturais, encontra-se em diferentes tipos de solos como várzea, terra firme ou igapó (MARANHO; PAIVA, 2012).

Do fruto do açaí, é obtida a polpa comestível, processo no qual o resíduo gerado, composto por sementes envoltas por fibras lignocelulósicas e traços de polpa, corresponde a 71% a 95% da massa do fruto (MARTINS et al., 2009; BUFALINO et al., 2018). As fibras são subproduto do despulpamento e encontram-se presentes no revestimento do mesocarpo (semente) (LIMA JUNIOR, 2007). Esses materiais lignocelulósicos ainda são tratados como rejeitos na cadeia produtiva do açaí e acabam sendo despejados de maneira incorreta no ambiente. Tornam-se poluentes da terra e da água quando, por exemplo, são descarregados às margens de mananciais causando a redução de oxigênio dissolvido na água e eutrofização (BUFALINO et al., 2018; MARANHO; PAIVA, 2012).

Dessa forma, as fibras lignocelulósicas que envolvem a semente do açaí são resíduos diariamente produzidos e amplamente disponíveis na Amazônia e que precisam de destinações de caráter sustentável. A preocupação com o uso industrial das fibras vegetais é relativamente recente e seu grande impulso ocorreu devido às preocupações ambientais em países da Europa, onde existem legislações que obrigam a indústria automotiva a efetuar uma substituição gradativa das fibras sintéticas pelas fibras vegetais (SANTOS, 2010).

Diante disto, algumas pesquisas foram realizadas com o intuito de reaproveitar esses materiais utilizando-os na fabricação de artesanatos, papéis, adubo, extração de oxidante, substrato enzimático e geração de energia. Neste contexto, a aplicação das fibras de açaí no desenvolvimento de novos compósitos ainda é escassa, mas apresenta perspectivas positivas (MARTINS et al., 2009). Assim como outras fibras vegetais, as fibras do mesocarpo do açaí também apresentam comportamento térmico compatível às aplicações na indústria de materiais e automobilística (MARTINS et al., 2005).

Entretanto, até o momento, não se tem conhecimento na literatura da produção de nanofibras de celulose do açaí. As nanofibras apresentam diversas vantagens em relação às fibras como melhores propriedades mecânicas e físicas, grande área superficial, baixo coeficiente de expansão térmica, alta razão de aspecto e biodegradabilidade (LEE et al., 2011; MANGALAM et al., 2009; EICHHORN et al., 2010; HABIBI et al., 2010).

Além desses materiais, a quitosana também vem se destacando no mercado devido suas aplicabilidades. É um biopolímero originado do exoesqueleto de crustáceos e possui

estrutura molecular quimicamente similar à celulose (MENDES et al., 2011). Desta forma, está sendo bastante utilizado na produção de biomateriais de grande importância para a biotecnologia por apresentarem várias vantagens como fácil obtenção, biocompatibilidade e biodegradabilidade (AZEVEDO et al., 2007).

OBJETIVO GERAL

Desenvolver filmes de nanocelulose e nanocompósitos a base de quitosana com nanofibrilas de celulose obtidas das fibras do mesocarpo do açaí.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as melhores variáveis para pré-tratamento alcalino das fibras do mesocarpo do açaí.
- Analisar o efeito do branqueamento nas fibras do mesocarpo do açaí.
- Determinar o número de passagens ideal no grinder para a produção de suspensões de nanofibras e filmes de nanocelulose.
- Determinar o melhor teor de nanocelulose para a produção de compósitos a base de quitosana.

1.1 Revisão de literatura

1.1.1 Fibras naturais

O Brasil, além de ser privilegiado geograficamente, apresenta condições férteis e climáticas para a produção de diversas espécies vegetais que disponibilizam inúmeros tipos de matéria-prima, entre elas as fibras naturais. O investimento na utilização das fibras naturais contribui no setor social, econômico e ambiental devido à geração de renda, redução de poluições ambientais e substituição e/ou diminuição do uso de recursos de fontes não renováveis e não biodegradáveis (SATYANARAYANA et al., 2007).

As fibras vegetais, conhecidas também como fibras lignocelulósicas, podem ocorrer nos frutos (coco e açaí), caule (linho e juta), folhas (sisal e curuá) e sementes (algodão) (MUELLER; KROBJILOWSK, 2003).

As fibras são definidas como estruturas que apresentam comprimento bem maior que seu diâmetro, ou seja, são finas e alongadas e contínuas ou segmentadas (CAMPBELL, 2010). Uma das principais aplicações das fibras vegetais é como reforço de compósitos por apresentarem vantagens como elevada resistência física e mecânica e possibilidade de

fabricação de produtos mais leves de baixo custo e menor densidade. Adicionalmente, não requerem energia derivada de combustíveis fósseis para sua produção, pois são originadas da fotossíntese que demanda energia da luz solar (FIDELIS, 2013; SATYANARAYANA et al., 2007; SILVA et al., 2009).

No entanto, estas fibras possuem características inferiores quando comparadas às fibras sintéticas, pois suas propriedades, que dependem da origem, região de plantio e a habilidade manual na colheita, são desuniformes (FIDELIS, 2013; FRANCO, 2010). Também degradam com mais facilidade por apresentarem elevada absorção de água, o que causa inchamento, sendo que estas variações estão diretamente relacionadas às propriedades das fibras e tempo de armazenamento (SILVA, 2004).

1.1.2 Composição química e parede celular

A estrutura celular das fibras lignocelulósicas consiste de parede celular e lume, que é o espaço vazio onde antes se encontrava o protoplasma, que é a parte viva da célula. A parede celular é formada por camadas e subcamadas complexas, divididas em: parede primária e parede secundária. A parede primária é formada durante o crescimento celular e envolve a parede secundária. A parede secundária é composta por três subcamadas: parede secundária externa (S1), parede secundária média (S2) e parede secundária interna (S3). A subcamada S2 possui maior espessura e determina as propriedades mecânicas da fibra (CARVALHO et al., 2009; SILVA et al., 2009).

As fibras lignocelulósicas constituem-se quimicamente, em maior quantidade, por um polímero natural, a celulose – $(C_6H_6O_5)_n$, que ocorre na parede celular na forma de microfibrilas embebidas em uma matriz amorfa de hemiceluloses e lignina que garante rigidez estrutural e protege a celulose do ataque de microrganismos e enzimas (SANTOS et al., 2012). Por serem compostas desses diversos componentes químicos, as fibras são consideradas compósitos fibrosos naturais (LIMA JÚNIOR, 2007).

A celulose é um polímero linear, natural, renovável e biodegradável composto por ligações glicosídicas β -1,4 que unem duas moléculas de glicose formando a celobiose. A celobiose é fundamentada por seis grupos hidroxilas responsáveis pelas ligações de hidrogênio inter e intramolecular com finalidade de unir a estrutura celulósica e formar cristais insolúveis a alguns solventes orgânicos e a água. A interação desse agrupamento favorece o vínculo entre as macromoléculas resultando no empacotamento intermolecular e

arranjo cristalino da celulose (JOHN; THOMAS, 2008; AGUIAR; FERRAZ, 2011; ARANTES; SADDLER, 2010; SENA NETO et al., 2013; FORNARI JUNIOR, 2017).

Tal arranjo pode apresentar estrutura orientada onde as moléculas estão organizadas e acomodadas em feixes por interações químicas feitas geralmente por pontes de hidrogênio. No entanto, a microfibrila não é constituída totalmente pela forma cristalina, pois apresenta também um percentual de material amorfo, onde a celulose encontra-se desorganizada, ou seja, disposta de forma aleatória ou completamente ao acaso (FORNARI JUNIOR, 2017). As microfibrilas estão dispersas na matriz de lignina e hemiceluloses alinhadas em relação aos eixos mais longos das fibras na parede celular (LIMA JÚNIOR, 2007).

As hemiceluloses ou polioses são polissacarídeos formados por pentoses, hexoses e ácidos urônicos polimerizados. Esses compostos interagem naturalmente com a celulose garantindo estabilidade e maleabilidade, além de atuar como agente de acoplamento entre celulose e lignina. As hemiceluloses apresentam baixa massa molecular em relação aos demais componentes estruturais da parede celular, com ramificações, elevada hidrofiliabilidade e ausência de cristalinidade, o que contribui para que sua taxa de decomposição química seja superior à da celulose (CARVALHO et al., 2010; SANCHEZ et al., 2010; VELOSO et al., 2013).

A lignina é o segundo componente químico mais abundante das plantas. Apresenta natureza amorfa e hidrofóbica com alta massa molar, auxiliando na redução da permeabilidade da parede celular. É considerada uma biomacromolécula complexa de difícil isolamento em sua forma natural com estrutura tridimensional altamente ramificada composta por várias unidades de fenilpropano (álcool *p*-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico) dispostas de forma irregular. Sua presença garante rigidez na parede celular por atuar como agente fixador entre as células, sendo responsável pela proteção da célula contra microrganismos e pela resistência à compressão suportada pela planta, o que permite seu crescimento e desenvolvimento (MESCHEDE et al., 2011; MONTEIRO et al., 2012; SANTOS et al., 2012; ZANUNCIO; COLODETTE, 2011).

Os materiais não-estruturais da parede celular dividem-se em orgânicos e inorgânicos, conhecidos, respectivamente, como extrativos e cinzas (MARABEZI, 2009). Os extrativos são resultados de modificações de carboidratos no processo fisiológico da árvore que resultam em componentes acidentais, ou seja, que não fazem parte da estrutura da parede celular ou da lamela média (KLOCK; ANDRADE, 2013).

A composição dos extrativos varia amplamente conforme a espécie, idade e região de procedência. São componentes facilmente solúveis em solventes orgânicos neutros ou água. São classificados em três grupos: terpenos e terpenóides, alifáticos (principalmente graxas e ceras) e fenólicos (KLOCK; ANDRADE, 2013).

O material inorgânico, que se torna cinzas após carbonização, apresenta em maior quantidade sais e óxidos de Ca, K e Mg seguidos de Mn e Na (MARABEZI, 2009). Tanto os extrativos como os minerais são responsáveis por determinar algumas características das biomassas como cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas (KLOCK; ANDRADE, 2013).

Os teores de celulose, hemiceluloses e lignina variam conforme a espécie vegetal. A proporção média desses compostos é de 40 a 50% de celulose, 20 a 30 % de hemiceluloses e 20 a 28 % de lignina. Compostos inorgânicos encontrados em menores quantidades são carboidratos simples, pectinas, alcaloides, gorduras e resinas (SILVA et al., 2009)

1.1.3 Morfologia das fibras e sua influência como reforço em compósitos

A morfologia caracteriza a forma e o tamanho da fibra, sendo de grande importância para a produção de novos materiais. O diâmetro e o comprimento das fibras permitem classificá-las para a produção de compósitos por meio da razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro). Quanto maior o valor desse índice, melhor as características do compósito, pois a distribuição da transferência de tensões ocorre com mais eficiência. Dessa forma, maiores razões de aspecto, favorecem para que ocorra aumento da resistência à tração e do módulo de elasticidade do compósito (RABELLO, 2000).

Se o comprimento da fibra reforço for inferior ao comprimento crítico situado entre 35-45mm (comprimento mínimo necessário para que haja um efetivo aumento da resistência do compósito), a fibra irá ser arrancada da matriz (pull-out) quando o compósito for submetido tensões, mesmo que de baixa magnitude. Quando o comprimento das fibras é maior do que o comprimento crítico, a transferência de tensões torna-se eficiente (JOSEPH et al., 1999).

Adicionalmente, fibras mais curtas podem resultar em uma menor razão de aspecto (RABELLO, 2000). Já as fibras longas tem um efeito mais vantajoso como reforço, pois há maior probabilidade de ocorrer a desfibrilação da fibra em microfibrilas e conseqüentemente provocar um aumento significativo da razão de aspecto, melhorando as propriedades mecânicas dos compósitos (TITOW; LANHAM, 1975).

1.1.4 Pré-tratamentos químicos de fibras para remoção de componentes não celulósicos

Previamente à produção de nanofibras de celulose, seja pelo método mecânico ou químico, é necessário remover os componentes amorfos das fibras, como lignina e hemiceluloses, idealmente sem ocasionar alterações indesejáveis, tais como diminuição do índice de cristalinidade, degradação da morfologia e diminuição da viscosidade (SCATOLINO et al., 2017; BUFALINO et al., 2015; BUFALINO et al., 2014).

1.1.4.1 Tratamento com hidróxido de sódio

O tratamento alcalino com hidróxido de sódio enfraquece as ligações de hidrogênio e, conseqüentemente, modifica a estrutura molecular da celulose aumentando a quantidade de celulose amorfa e alterando sua cristalinidade. Além de remover grande quantidade de lignina e hemiceluloses que recobrem a fibra devido à alta solubilidade das hemiceluloses em álcalis e da hidrólise alcalina da lignina (ALBINANTE et al., 2013; KABIR et al., 2012; MAHJOURB et al., 2014; SANCHEZ et al., 2010).

O tratamento com NaOH pode ser utilizado em diferentes concentrações e temperaturas, porém um estudo realizado com uma solução com concentração de 5% de NaOH para pré-tratamento de fibras de sisal resultou em melhores propriedades da fibra em comparação à maior concentração de álcali da solução em um compósito híbrido com fibra de vidro (MAHJOURB et al., 2014). Assim como o pré-tratamento pode também eventualmente enfraquecê-las e danificá-las prejudicando suas propriedades térmicas e mecânicas (KABIR et al., 2012).

1.1.4.2 Tratamento com peróxido de hidrogênio

Outro tipo de tratamento bastante utilizado, principalmente pelas indústrias de papel e celulose, é o branqueamento. Uma vez que, o peróxido de hidrogênio elimina os componentes não celulósicos, altera a cor natural das fibras e agrega o valor delas de acordo com o uso. Além disso, o branqueamento tem por função remover resíduos de hemiceluloses e lignina das superfícies das fibras pós-tratamento alcalino. Para tanto, é necessário o uso de outra solução com o peróxido, além de alterar a concentração, o tempo de exposição e a temperatura de reação (ZULUAGA et al., 2009; GHALI et al., 2008; BECKERMANN; PICKERING, 2008).

1.1.5 Nanofibras de celulose

As nanofibras de celulose podem ser obtidas pelo método químico utilizando um ácido que desintegra as regiões amorfas das microfibrilas de celulose. Nesse caso, são denominadas nanocristais de celulose. Quando obtidas pelo método mecânico que corresponde à desintegração mecânica da polpa celulósica em água, são denominadas de celulose microfibrilada ou nanofibrilas de celulose. Quando obtidas pela interação de dois métodos, a oxidação química seguida da desintegração mecânica em água são denominadas celulose nanofibrilada (NECHYPORCHUK et al., 2016, LENGOWSKI, 2016).

As nanofibrilas de celulose são, portanto, unidades fibrilares resultantes da combinação linear de macromoléculas de celulose contendo regiões tanto amorfas quanto cristalinas de celulose, com a capacidade de formar redes emaranhadas (EICHHORN et al., 2010).

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

A adição de nanofibras de celulose para reforço em biocompósitos tem a finalidade de melhorar o seu desempenho e aumentar suas possibilidades de aplicações, tais como embalagens, fármacos e placas ósseas (LOPES, 2016).

Existe uma particularidade nestas estruturas nanométricas que se reflete diretamente nas propriedades mecânicas. As macromoléculas de celulose que constituem as nanofibras estão dispostas longitudinalmente e sua disposição em hélice permite à estrutura certa flexibilidade (FORNARI JUNIOR, 2017).

1.1.6 Polímeros

Os plásticos são os materiais mais consumidos atualmente (OKSMAN et al., 2003). Além de serem utilizados em grande escala na produção de embalagens e utensílios domésticos, sua diversidade e versatilidade tem propiciado sua aplicação em quase todas as atividades industriais, da automobilística à medicina. Esta popularização se deve principalmente pelo baixo custo de produção, peso reduzido, durabilidade, resistência à corrosão, isolamento térmico e elétrico, elevada resistência e facilidade na confecção de

produtos das mais variadas formas, cores e tamanhos (ANDRADY; NEAL, 2009; REDDY et al., 2007).

Entretanto, ao contrário de outros materiais, os plásticos levam muito tempo para degradar, o que provoca sérios problemas ambientais (CBIP, 1996). Apesar de todos os produtos de plástico aparentar serem iguais e produzidos do mesmo material, existem vários tipos de plásticos com propriedades e estruturas químicas diferentes. O plástico é uma molécula sintética produzida pelo homem, chamada de polímero, que são moléculas muito grandes constituídas pela união de moléculas de baixa massa molar, denominadas de monômeros, por meio de reações químicas. Dessa forma, o polímero de diferentes massas molares apresentam diferenças relevantes nas propriedades químicas e físicas. Quanto maior o grau de polimerização, mais elevado será a massa molar (GUIMARÃES JÚNIOR, 2015).

1.1.7 Biopolímero

Os biopolímeros são polímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como, por exemplo, milho, cana-de-açúcar, celulose e quitina (ABNT, 2008) e que possuem ciclo de vida curto quando comparado com as fontes fósseis, como petróleo (BRITO et al., 2011). O interesse pela produção de biopolímeros envolvem fatores ambientais, sociais e econômicos relacionados aos impactos causados pela extração, refino, escassez e preço do petróleo. Além disso, poucos polímeros produzidos a partir do petróleo são biodegradáveis e contribuem para o acúmulo de lixo plástico inadequado que precisa de dezenas a centenas de anos para serem degradados (BRITO et al., 2011).

Os biopolímeros de caráter hidrofóbico são formados normalmente por lipídios ou proteínas que agem como barreiras controladoras de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, óleos e demais compostos voláteis, tornando-os eficientes contra a deterioração natural (BRITTO et al., 2005), além de apresentarem propriedades mecânicas superiores quando comparadas aos filmes produzidos a partir de polissacarídeos (SOBRAL, 2000).

Vários estudos sobre a constituição de novos biopolímeros estão sendo desenvolvidos para viabilizar seu processamento e uso para diversas aplicações, pois eles apresentam algumas limitações técnicas que implicam os procedimentos industriais (FECHINE, 2010). Na intenção de melhorar sua qualidade, eles podem ser destinado à produção de blendas (BALAKRISHNAN et al., 2010; HUNEAUL; LI, 2007), compósitos (CHEN; WANG, 2002; WONG et al., 2004) e nanocompósitos (CHIVRAC et al., 2010; RHIM et al., 2009) para melhorar sua resistência térmica, permeabilidade a gases, taxa de

degradação, propriedades mecânicas e reológicas em relação aos filmes compostos unicamente de biopolímeros (BRITO et al., 2011).

Alguns são usados como revestimentos e coberturas de produtos naturais, comestíveis ou não, particularmente sobre frutas e hortaliças com o objetivo de aumentar o seu período de conservação (ASSIS et al., 2009). Esses materiais poliméricos preservam os produtos por serem impermeáveis e permitem a manutenção deles em ambientes refrigerados evitando perdas significativas (OSTLER; BRACKMANN, 1999; BENDER; LUNARDI, 2001).

O uso de revestimentos comestíveis não tem como objetivo substituir o uso das demais embalagens convencionais, mas tem funções mais abrangentes como preservar a textura e o valor nutricional dos alimentos e reduzir os fenômenos de transporte superficial, limitando a perda ou o ganho exagerado de água (BALDWIN, 1999).

1.1.8 Quitosana

A quitosana é a segunda substância orgânica mais abundante na natureza depois da celulose. Apresenta características semelhantes à celulose e sua presença nos organismos garantem proteção, suporte e defesa (AZEVEDO et al., 2007). É considerada um biopolímero natural derivada por desacetilação alcalina da quitina, encontrada em crustáceos como o caranguejo, camarão e lagosta (SANFORD; HUTCHINGS, 1987), sendo ela um importante componente orgânico dos artrópodes (KHOR, 2002). A casca e cabeça do camarão, por exemplo, são constituídas por 15 a 40 % de quitina, 20 a 40 % de proteínas e 20 a 50 % de carbonato de cálcio (MATHUR; NARANGE, 1990).

A quitosana apresenta várias vantagens por ser uma substância biodegradável, ter boa compatibilidade, baixo custo, ser atóxico, ter propriedade antimicrobiana, emulsificante e ser considerada “verde” devido ao fato de não acumular e nem prejudicar o ambiente. Este biopolímero pode ser aplicado na terapia gênica, liberação controlada de fármacos, recuperação de tecidos, suplementos dietéticos, controle de pragas, preservação alimentar, cicatrização, entre outros (ANTONINO et al., 2016).

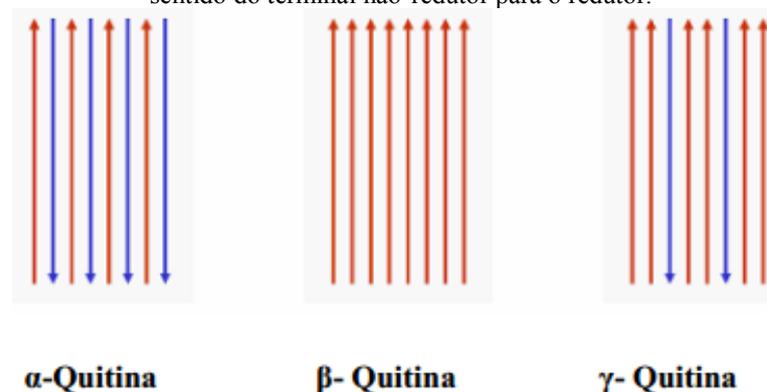
Para a extração da quitina são realizados alguns processos químicos, como desmineralização, desproteíntização e despigmentação (DELEZUK, 2009). Porém, estudos com processos biológicos também têm se demonstrado eficaz para tal finalidade, pois a utilização de bactérias e enzimas produz ácidos orgânicos que favorecem a desmineralização e desproteíntização (JUNG et al., 2007; TENG et al., 2007).

Desses processos de conversão de quitina em quitosana, o mais comum é a desacetilação alcalina pela qual ocorre o rompimento de ligações N-acetil do biopolímero e a formação de unidade D-glicosamina com um grupo amínico livre. No entanto, a estrutura química da quitosana não é uniforme e o grupo de biopolímeros que apresentam grau de desacetilação superior a 50% são considerados quitosana (GORTARI; HOURS, 2013). O grau de desacetilação das quitosanas disponíveis comercialmente está na faixa de 60 a 95% (REGE; BLOCK, 1999; MUN et al., 2006).

O que distingue a quitosana da quitina é a substituição do grupo acetamino na posição 2 pelo grupo amina. A purificação da quitosana é feita utilizando-se sua capacidade policatiônica; quando purificada, encontra-se na forma de gel, que é seco até atingir a umidade comercial (MOURA et al., 2004).

A quitosana pode apresentar forma cristalina ou amorfa sendo biodegradável, atóxico, insolúvel em água e em solventes orgânicos, ácidos diluídos e álcalis. Ocorre em diferentes formas cristalinas (α - alfa, β - beta e γ - gama) diferindo-se pelo arranjo existente nas cadeias das regiões cristalinas e pela sua função (Figura 1). A α -quitina é responsável pela resistência, como nas cutículas de artrópodes, sendo a forma mais estável. A β e γ garantem flexibilidade e dureza (ANTONINO, 2007).

Figura 1 – Representação dos três tipos de quitina, sendo que as setas representam as cadeias poliméricas no sentido do terminal não-redutor para o redutor.



Fonte: Aranaz et al., 2009.

Este biopolímero também é utilizado na indústria de alimentos como filme antimicrobiano, transparentes e finos cobrindo e protegendo frutas e vegetais. Os filmes atuam como agente clarificante, inibidor de escurecimento enzimático em batatas e sucos de maçã e pera, e como antioxidantes em salsichas (DEVLIEGHERE et al., 2004).

Os parâmetros de qualidade dos produtos da quitosana, como a pureza, viscosidade, grau de desacetilação, distribuição dos grupos acetil e massa molecular podem variar amplamente por causa de muitos fatores no seu processo de produção (TSAIH; CHEN, 1997; ZIANI et al., 2008).

1.1.9 Compósitos e nanocompósitos

Compósito é um material resultante da mistura de dois ou mais constituintes, diferentes em forma e composição química, insolúveis um no outro, cuja finalidade é a de se obter qualidades superiores às de seus componentes individuais (FONSECA, 2005; LIU et al., 2006; ORTEGA et al., 2010).

Os compósitos devem apresentar características melhoradas em relação às de seus constituintes originais e são compostos por duas ou mais fases denominadas matriz (fase contínua) e reforço (fase dispersa). A matriz garante estrutura e dá forma ao compósito e pode ser constituída por metal, polímero ou cerâmica (PAULA, 2011). Além de unir as fibras conservando a sua disposição geométrica e protegendo-as do ambiente exterior, a matriz também transfere as tensões impostas para a fase reforço por “proteger” o mesmo, além de ser quase sempre dominante na escolha da temperatura de processamento dos compósitos (LEVY NETO; PARDINI, 2006). Já a fase dispersa favorecerá as propriedades mecânicas, eletromagnéticas, térmicas, químicas, dentre outras, e pode ser composta por materiais particulados, fibras descontínuas e contínuas (GUIMARÃES JUNIOR, 2015) que ficam distribuídos na matriz, geralmente sendo a parte mais rígida e resistente (LEVY NETO; PARDINI, 2006). A interação das diferentes fases confere ao produto características particulares e propriedades específicas (PAULA, 2011).

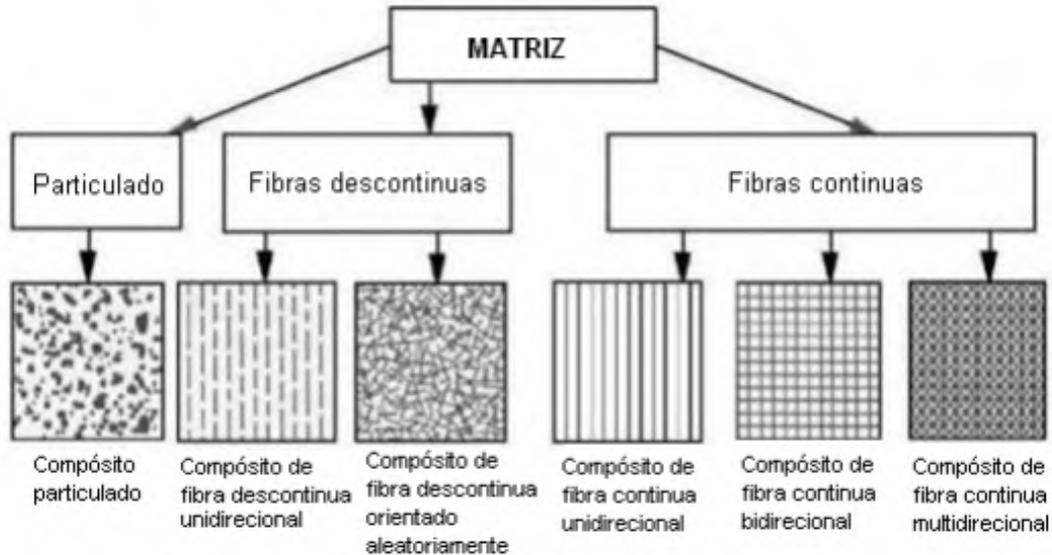
Apesar dos tratamentos serem uma forma de melhorar as condições das fibras antes de serem incorporadas como reforço, alguns fatores devem ser levados em consideração para a obtenção de características específicas finais de compósitos poliméricos, como: interação entre as fases, a geometria, tamanho, distribuição, orientação e a quantidade do reforço (LEVY NETO; PARDINI, 2006).

Dependendo do tipo de reforço, os compósitos eles apresentam três tipos de classificação (Figura 2):

- Compósitos carregados com partículas, também chamados de compósitos particulados.
- Compósitos carregados com fibras descontínuas, ou seja, suas fibras estão dispostas de forma aleatória ou unidirecional;

- Compósitos compostos por fibras contínuas unidirecionais, bidirecionais ou multidirecionais (PANZERA; RUBIO, 2003). Os principais tipos de compósitos estão ilustrados abaixo.

Figura 2 – Principais tipos de compósitos.



Fonte: PANZERA; RUBIO, 2003.

Considerando os tipos de compósitos, vários materiais podem ser utilizados como reforço, como as fibras curtas, longas, contínuas, descontinuas, pó, esfera, etc. que quando envolvidas pela matriz são capazes de fornecer resistência que pode ser comparada à de barras de ferro em vigas de concreto (LEÃO, 1997).

A interação entre matriz e reforço de um compósito pode até promover efeito sinérgico por melhorar as propriedades de seus componentes individuais além do calculado. Ou seja, uma matriz reforçada com fibras tende a ter melhor condição mecânica devido à tensão em que foi submetida e transferida para as fibras naturais, uma vez que estas apresentam maiores módulos de resistência. A madeira é um exemplo natural de compósito, onde se tem a celulose como reforço e a lignina como matriz (LEÃO, 1997).

O nanocompósito é um material formado com pelo menos um componente nanométrico disperso na matriz. O que diferencia as propriedades do compósito e do nanocompósito é que, apesar de ambos poderem ser produzidos do mesmo material, o composto nano apresenta maior área superficial garantindo maior interação entre reforço e matriz (ASSIS, 2012) resultando em melhor dispersão na matriz polimérica e melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Os reforços nanométricos ao interagir com a matriz podem aumentar a resistência e módulo do material, sem prejudicar o seu índice de alongamento. Isto ocorre devido à superfície dos reforços nanométricos serem maiores do que a dos micros reforços convencionais (SEYDIBEYOGLU; OKSMAN, 2008).

Devido às diversas empregabilidades de fibras vegetais e bases poliméricas em escalas menores, os nanocompósitos estão sendo utilizados em múltiplas aplicações (GUIMARÃES JUNIOR, 2015) por causa de suas melhores propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, se comparados aos compósitos convencionais (SUH et al., 2000; LEBARON et al., 1999).

1.1.10 Compósitos produzidos com fibras de açaí

Alguns trabalhos sobre biomateriais já foram desenvolvidos com fibras do mesocarpo de açaí. Gehlen (2014) ao analisar o efeito das fibras vegetais de (açaí e curauá) em compósitos afirma que a caracterização física das fibras (densidade e razão de aspecto) permite considerá-las como materiais lignocelulósicos adequados para a confecção de compósitos mais leves quando comparados aos compósitos produzidos com fibra de vidro, além de possuir potencial de reforço, pois os valores de razão de aspecto (L/D) observados são superiores à da maioria das fibras lignocelulósicas curtas utilizadas em outros trabalhos de pesquisa.

Compósitos à base de borracha natural e fibras de açaí apresentam propriedades mecânicas similares a de compósitos produzidos com outras fibras naturais. Esse produto (compósito de borracha com fibra) é considerado vantajoso no desenvolvimento de materiais poliméricos, principalmente por se tratar de uma matéria prima descartada em grande quantidade, além de ser promissor por apresentar impacto positivo sobre o meio ambiente (PESSOA; TEIXEIRA, 2012).

A utilização de fibras de açaí como reforço em compósitos permite melhorar as propriedades do material como porosidade, massa aparente específica, resistência à tração e à absorção de água (LIMA JUNIOR, 2007). As análises térmicas confirmaram que as fibras do açaí apresentam boa estabilidade térmica até 230°C, com processo de degradação em três etapas, o que é semelhante ao observado para as principais fibras naturais já utilizadas industrialmente como juta, sisal e fibra de coco, abrindo perspectivas promissoras para sua utilização na produção de compósitos (MARTINS et al., 2009).

Dessa forma, fibras de açai apresentam potencial de aplicação em áreas como a automobilística e de materiais, da mesma forma como fibras de sisal e coco para reforço em materiais compósitos (REIS et al., 2002).

Outro estudo indicou que compósitos poliméricos desenvolvidos com fibras de açai apresentam resultados físicos e mecânicos próximos ou até mesmo superiores aos recomendados pela norma NBR 148102 para painéis produzidos com madeira (QUIRINO, 2010).

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1729–1738, 2011.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114–122, 2013.

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

ANDRADY, A. L.; NEAL, M. A. Applications and societal benefits of plastics. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 1977-1948, 2009.

ANTONINO, N. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana do exoesqueleto de camarões oriundos da indústria pesqueira Paraibana**. 2007. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

ANTONINO, R. S. C.; FREITAS, P. A.; VASCONCELOS, A. L.; LIMA, R. J. S.; LIA FOOK, M. V. Fio monofilamentar à base de quitosana: uma alternativa para fios de sutura absorvíveis. In: WORKSHOP DE BIOMATERIAIS, 4., 2016. Campina Grande. **Anais eletrônicos...** Campina Grande: UFCG, 2016.

ARANAZ, I.; MENGÍBAR, M.; HARRIS R.; PAÑOS, I.; MIRALLES, B.; ACOSTA, N.; GALED, G.; HERAS, Á. Functional characterization of chitin and chitosan. **Current Chemical Biology**, v. 3, n. 2, p. 203-230, 2009.

ARANTES, V.; SADDLER, J. N. Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n. 1, p. 1-11, 2010.

ASSIS, L. M. Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 2, p. 99-109, 2012.

ASSIS, O. B. G.; BRITO, D. DE; FORATO, L. A. O uso de biopolímeros como revestimentos comestíveis protetores para conservação de frutas in natura e minimamente

processadas. **Embrapa Instrumentação - Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)**, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15448-1**: embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. Rio de Janeiro, 2008.

AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; COSTA, A. C. M. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais, **Revista Eletrônica: Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 27-34, 2007.

BALAKRISHNAN, H.; HASSAN, A.; WAHIT, M. U.; YUSSUF, A. A.; RAZAK, S. B. A. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: mechanical, thermal and morphological properties. **Materials & Design**. v. 31, n. 7, p. 3289-3298, 2010.

BALDWIN, E. A. Surface treatment and edible coatings in food preservation. **Handbook of Food Preservation**. 2. ed., London: Rahman, 1999. 1088 p. BECKERMANN, G. W.; PICKERING, K. L. Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: fibre treatment and matrix modification **Composites: Part A**, n. 39, v. 6, p. 979–988, 2008.

BENDER, R. J.; LUNARDI, R. Perdas qualitativas de maçãs cv Gala em armazenamento refrigerado. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 23, n. 3, p. 563-567, 2001.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRITTO, D.; CAMPANA FILHO, S. P.; ASSIS, O. B. G. Mechanical properties of N,N,N-trimethyl chitosan chloride films. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 2, p. 129-132, 2005.

BUFALINO, L.; CAIXETA, L. A.; DE PAULA PROTÁSIO, T.; SCATOLINO, M. V.; MESQUITA, R. G. A.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H.; MARCONCINI, J. M. Options for chemical modification of wastes from a Brazilian hardwood species and potential applications. **Key Engineering Materials**, v. 634, p. 321-328, 2014.

BUFALINO, L.; DE SENA NETO, A. R.; TONOLI, G. H. D.; FONSECA, A. de S.; COSTA, T. G.; MARCONCINI, J. M.; COLODETTE, J. L.; LABORY, C. R. G.; MENDES, L. M. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3657-3672, 2015.

BUFALINO, L.; GUIMARÃES, A. A.; SILVA, B. M. D. S. E.; SOUZA, R. L. F.; DE MELO, I. C. N. A.; DE OLIVEIRA, D. N. P. S.; TRUGILHO, P. F. Local variability of yield and physical properties of açaí waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 5, p. 0531021-05310210, 2018.

CAMPBELL, F. C. Structural composite materials. **ASM International**, v. 1, p. 15-29, 2010.

CARVALHO, A. M.; DANTAS, R. A.; COELHO, M. C.; LIMA, W. M.; SOUZA, J. P. S. P.; FONSECA, O. P.; GUIMARÃES JUNIOR, R. Teores de hemicelulose, celulose e lignina em

plantas de cobertura com potencial para sistema plantio direto no Cerrado. **EMBRAPA - Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 290**, Embrapa Cerrados, 2010. 15 p.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191–2195, 2009.

CHEN, L. J.; WANG, M. Production and evaluation of biodegradable composites based on PHB-PHV copolymer. **Biomaterials**, v. 23, n. 13, p. 2631–2639, 2002.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; DOLE, P.; AVÉROUS, L. Starch based nano-biocomposites: Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 941-947, 2010.

CURSO BÁSICO INTENSIVO DE PLÁSTICOS - CBIP. **Jornal de Plásticos Online**. Disponível em <<http://www.jorplast.com.br/secoes/aulas-5.htm>>. Acesso em: 12 de maio de 2017.

DELEZUK, J. A. de M. **Desacetilação de beta-quitina assistida por ultra-som de alta intensidade: estudo dos efeitos da amplitude e do tempo de irradiação e da temperatura de reação**. 2009. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Carlos, São Paulo, 2009.

DEVLEIGHERE, F.; VERMEULEN, A.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. **Food Microbiology**, v. 21, n. 6, p. 703-714, 2004.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; GINDL, W. Review: current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.

FECHINE, G. J. M. A Era dos Polímeros Biodegradáveis. **Plástico Moderno**, v. 423, p. 28-38, 2010.

FIDELIS, M. E. A.; PEREIRA, T. V. C.; GOMES, O. F. M.; SILVA, F. A.; TOLEDO FILHO, R. D. The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 2, p. 149–157, 2013.

FONSECA, F. M. C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos à base de polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado e fibras vegetais**. 2005. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

FORNARI JUNIOR, C. C. M. **Fibras vegetais para compósitos poliméricos**. 1 ed. Ilhéus: Editus, 2017. 198 p.

FRANCO, F. J. P. **Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco babaçu em compósito com matriz de epóxi: estudo do efeito do tratamento da fibra**. 2010. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

GEHLEN, L. R. Efeito da utilização de fibras lignocelulósicas (açai e curauá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado. 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GHALI, L.; MSAHLI, S., ZIDI, M., SAKLI, F. Effect of pre-treatment of Luffa fibers on the structural properties. **Material Letters**, v. 63, n. 1, p. 61-63, 2008.

GOETZ, L.; MATHEW, A.; OKSMAN, K.; GATENHOLM, P.; RAGAUSKAS, A. J. A novel nanocomposite film prepared from crosslinked cellulosic whiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 1, p. 85-89, 2009.

GORTARI, M. C.; HOURS, R. A. Biotechnology process for chitin recovery out of crustacean wast: a mini review. **Eletronic Journal of Biotechnology**, v. 16, n. 3, p. 14-14, 2013.

GUIMARÃES JUNIOR, M. **Desenvolvimento de bionanocompósitos utilizando nanofibras celulósicas de bambu como agente de reforço em matriz de amido e álcool polivinílico**. 2015. 234 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

HABIBI, Y., LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, selfassembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HUNEAUL, M. A.; LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. **Polimer**, v. 48, n. 1, p. 270-280, 2007.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.

JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 4, p. 136-141, 1999.

JUNG, W.; JO, G. H.; KUK, J. H.; KIM, Y. J.; OH, K. T.; PARK, R. D. Production of chitin from red crab shell waste by successive fermentation with *Lactobacillus paracasei* KCTC-3074 and *Serratiamarcescens* FS-3. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 4, p. 746-750, 2007.

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: an overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 7, p. 2883-2892, 2012.

KHOR, E. Chitin: a biomaterial in waiting. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 4, p. 313-317, 2002.

KLOCK. U.; ANDRADE, A. S. de. **Química da Madeira**: manual didático. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2013. 85 p.

LEÃO, A. L. **Produção de compósitos não estruturais a base de lignocelulósicos**. 1997. 147 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filhos”, Rio de Janeiro, 1997.

LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v. 15, n. 1-2, p. 11-29, 1999.

LEE, S. H.; TERAMOTO, Y.; ENDO, T. Cellulose nanofiber-reinforced polycaprolactone/polypropylene hybrid nanocomposite. **Composites Part A. Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 2, p.151-156, 2011.

LENGOWSKI, E. C. 2016. 232 f. **Formação e caracterização de filmes com nanocelulose**. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

LEVY NETO F.; PARDINI L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 336 p.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. **Journal of Polymers**, v. 15, n. 1, p. 25-33, 2007.

LIMA JUNIOR, U. M. **Fibras da semente do açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.): avaliação quanto ao uso como reforço de compósitos fibrocimentícios**. 2007. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Tecnológica de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

LIU, Z.; ERHAN, S. Z.; AKIN, D. E.; BARTON, F. E. “Green” composites from renewable resources: preparation of epoxidized soybean oil and flax fiber composites. **Journal of Agricultural And Food Chemistry**, v. 54, n. 6, p. 2134-2137, 2006.

LOPES, T. A. **Propriedades físicas de compósitos biodegradáveis de amido e carragena reforçados com nanofibras de celulose**. 2016. 50 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

MAHJOUR, R.; YATIM, J. M.; SAM, A. R. M.; HASHEMI, S. H. Tensile properties of kenaf fiber due to various conditions of chemical fiber surface modifications. **Construction and Building Materials**, v. 55, n. 31, p. 103–113, 2014.

MANGALAM, A. P.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S. Cellulose/DNA hybrid nanomaterials. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 3, p. 497-504, 2009.

MARABEZI, K. 2009. 158 f. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MARANHO, Á. S.; PAIVA, A. V. de. Produção de mudas de *Physocalymma scaberrium* em substratos compostos por diferentes porcentagens de resíduo orgânico de açaí. **Revista Floresta**, v. 42, n. 2, p. 399-408, 2012.

MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; PESSOA, J. D. C. Comportamento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 4, p. 1150-1157, 2009.

MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H.; PESSOA, J. D. C. Comportamento térmico da fibra de açaí. São Carlos: **EMBRAPA** – Comunicado Técnico, 68, 2005. 3 p.

MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. **Journal of Chemical Education**, v. 67, n. 11, p. 1-938, 1990.

MENDES, A. A.; OLIVEIRA, P. C.; CASTRO, H. F.; GIORDANO, R. L. C. Aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 831-840, 2011.

MESCHEDE, D. K.; VELINI, E. D.; CARBONARI, C. A.; TRINDADE, M. L. B.; GOMES, G. L. G. C. Efeitos do glyphosate nos teores de lignina, celulose e fibra em *Brachiaria decumbens*. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 10, n. 1, p. 57-63, 2011.

MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; ABREU, H. S. Compositional analysis of the lignin of eucalyptus urophylla treated with 2,4 – d. **BBR – Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 1, n. 2, p. 1-48, 2012.

MOURA, J. M.; FERREIRA, A. F. C.; SILVA, F. M. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Obtenção de quitina a partir de carapaças de siri: uso de um planejamento experimental na etapa de desmineralização. In: ENCONTRO DE QUALIDADE DOS ALIMENTOS E MEIO AMBIENTE, 2., 2004. **Anais...** Rio Grande: UFRG, 2004. p. 7-17.

MUELLER, D. H.; KROBJILOWSKI, A. New discovery in the properties of composites reinforced with natural fibers. **Journal of Industrial Textiles**, v. 33, n. 2, p. 111-130, 2003.

MUN, S.; DECKER, E. A.; MCCLEMENTS, D. J. Effect of molecular weight and degree of deacetylation of chitosan on the formation of oil-in-water emulsions stabilized by surfactant–chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, n. 2, p. 581–590, 2006.

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

OKSMAN, K.; SKRIFVARS, J.; SELIN, J. F. Natural fibers as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 9, p.1317-24, 2003.

ORTEGA, Z.; BENÍTEZ, A. N.; MONZÓN, M. D.; HERNÁNDEZ, P. M.; ANGULO, I.; MARRERO, M. D. Study of banana fiber as reinforcement of polyethylene samples made by compression and injection molding. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 4, n. 2, p. 114-120, 2010.

OSTLER, A. H.; BRACKMANN, A. Condições de armazenamento refrigerado e atmosfera controlada para maçã (*Malus domestica*, Borkh) “Golden Delicious”. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 21, n. 1, p. 40-44, 1999.

PANZERA, T. H.; RUBIO, J. C. C. **Estudo do comportamento mecânico de um compósito particulado de matriz polimérica**. 2003. 220 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2003.

PAULA, P. G. de. **Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica**. 2011. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais.) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2011.

PESSOA, J. D. C.; TEIXEIRA, G. H. de A. Tecnologias para inovação nas cadeias euterpe. **Embrapa Instrumentação - Livros científicos**. 1. ed., Brasília: EMBRAPA, 2012. 343 p.

QUIRINO, M. G. **Estudo de matriz polimérica produzida com resina natural e fibra da semente de açaí (*Euterpe precatória*)**. 2010. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2010.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. 18. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2000. 185 p.

REDDY, C. S. K.; GHAI, R.; KALIA, V. C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**. v. 87, n. 2, p. 137-186, 2007.

REGE, P. R.; BLOCK, L. H. Chitosan processing: influence of process parameters during acidic and alkaline hydrolysis and effect of the processing sequence on the resultant chitosan's properties. **Carbohydrate Research**, v. 321, n. 3-4, p. 235–245, 1999.

REIS, B. O.; SILVA, I. T.; SILVA, I. M. O.; ROCHA, B. R. P. Produção de briquetes energéticos a partir de caroços de açaí. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 4., 2002, Campinas. **Anais eletrônicos...**, Campinas: UNICAMP, 2002. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022002000200044&script=sci_arttext>. Acesso em: 9 set. 2018

RHIM, J. W.; HONG, S. I.; HA, C. S. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 612-617, 2009.

SANCHEZ, E. M. S.; CAVANI, C. S.; LEAL, C. V.; SANCHEZ, C. G. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana de açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 194-200, 2010.

SANFORD, P.; HUTCHINGS, G. Chitosan-a natural, cationic biopolymer: commercial applications. **Progress in biotechnology**, v. 3, p. 363-376, 1987.

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**, v. 35, n. 5, p. 1004 - 1010, 2012.

SANTOS, N. S. S. 2010. 123 f. **Análise experimental e teórica do comportamento mecânico sob carregamentos quase-estáticos de compósitos reforçados com fibras vegetais**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: source, production, morphology, properties and applications. **Composites: Part A**, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, 2007.

SCATOLINO, M. V.; SILVA, D. W.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; MENDES, L. M. Influence of cellulose viscosity and residual lignin on water absorption of nanofibril films. **Procedia Engineering**, v. 200, p. 155-161, 2017.

SENA NETO, A. R.; ARAUJO, M. A. M.; SOUZA, F. V. D.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 529-537, 2013.

SEYDIBEYOGLU, M. O.; OKSMAN, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 3-4, p. 908-914, 2008.

SILVA, C. D. da; FREIRE JÚNIOR, R. C. S; AQUINO, E. M. F. de. Influência da presença de fibras naturais em compósitos híbridos tipo sanduíche. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA. 3., 2004. **Anais eletrônicos...** Belém: UFPA, 2004. Disponível em: <http://www.dem.ufbr.br/~freirej/publicacoes_pdf/CONEM_2004_2.pdf> Acesso em: 1 out. 2018.

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

SOBRAL, P. J. do A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 6, p. 1251-1259, 2000.

SUH, D. J.; LIM, Y. T.; PARK, O. O. K. The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods. **Polymer**, v. 41, n. 24, p. 8557-8563, 2000.

TABUCHI, M. Nanobiotech versus synthetic nanotech. **Nature Biotechnology**, v. 25, n. 4, p. 389-390, 2007.

TENG, W. L.; KHOR, E.; TAN, T. K.; LIM, L. Y.; TAN, S. C. Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi. **Carbohydrate research**, v. 332, n. 3, p. 305-316, 2007.

TITOW, W. V.; LANHAM, B. J. **Reinforced Thermoplastics**. Londres: Applied Science Publishers, 1975. 295 p.

TSAIH, M. L.; CHEN, R. H. Effect of molecular weight and urea on the conformation of chitosan molecules in dilute solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 20, n. 3, p. 233-240, 1997.

VELOSO, Y. M. S.; SOUZA, I. E. S.; SANTOS, J. V.; LEITE, M. S. Reutilização da fibra da casca do coco verde para produção de matéria prima industrial. **Cadernos de Graduação – Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 1, n. 17, p. 91-98, 2013.

WONG, S.; SHANKS, R.; HODZIC, A. Interfacial improvements in poly (3-hydroxybutyrate) flax fibre composites with hydrogen bonding additives. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 9, p. 1321-1330, 2004.

ZANUNCIO, A. J. V.; COLODETTE, J. L. Teores de lignina e ácidos urônicos na madeira e polpa celulósica de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 35, n. 2, p. 341-347, 2011.

ZIANI, K.; OSES, J; COMA, V.; MATÉ, J. I. Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 10, p. 2159-2165, 2008.

ZULUAGA, R.; PUTAUX, J. L.; CRUZ, J.; VÉLEZ, J.; MONDRAGON, I.; GAÑÁN, P. Cellulose microfibrils from banana rachis: effect of alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 51-59, 2009.

2 TRATAMENTOS QUÍMICOS DE FIBRAS DO MESOCARPO DO AÇAÍ VISANDO A PRODUÇÃO DE FILMES DE NANOCELULOSE E NANOCOMPÓSITOS DE QUITOSANA.

2.1 Introdução

As palmeiras são de grande importância econômica, pois fornecem matéria-prima para produção de licor, suco, farinha, óleo, ceras, enfeites e fibras industriais (RIBEIRO, 2010). Dentre as espécies mais típicas da região Amazônica, a palmeira *Euterpe oleracea* Mart., conhecida popularmente como açazeiro, destaca-se devido as inúmeras formas de consumo do fruto. Seus plantios têm sido expandidos (MARGALHO, 2009) para as matas de várzea, igapó e terra firme, principalmente nos estados do Amapá, Maranhão, Pará e Tocantins (LORENZI et al., 2006).

Neste contexto, a maior parte do volume do açazeiro é composto por cachos onde encontram-se os frutos compostos por sementes revestidas por fibras filamentosas recobertas por uma fina camada comestível, mesocarpo (polpa) e epicarpo (casca). Além de ser bastante utilizado na indústria alimentícia, o fruto contém resinas poliéster insaturadas com aplicação nas indústrias automobilísticas e de construção civil, devido a seu fácil processamento, elevada resistência química e preço relativamente baixo (YUAN et al., 2007).

As fibras naturais vegetais, conhecidas como fibras lignocelulósicas, são subprodutos do processo de despolpa do fruto com alto potencial para aplicações em biomateriais. No entanto, essa matéria-prima é tratada majoritariamente como lixo na Amazônia, sendo que raramente ocorre sua destinação na produção de fertilizantes e artesanatos (FRAGA; MORAES, 2016).

Para a produção de compósitos, as fibras lignocelulósicas (compostas de lignina e celulose) se destacam (PUKANSKY, 2005). Podem ser utilizadas como reforço de novos produtos visando rentabilidade e preservação ambiental (HAQ et al., 2008). Para melhorar o efeito de reforço, fibras lignocelulósicas podem ainda ser modificadas para nanofibras de celulose. Para tanto, é necessário primeiramente remover os compostos não celulósicos por meio de tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH). Este procedimento elimina determinada quantidade de lignina e hemiceluloses presentes na superfície da fibra (PAULA, 1996) despolimerizando a celulose amorfa (LI et al., 2007). Em seguida, o branqueamento com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e NaOH remove e modifica alguns componentes não celulósicos das fibras, processo que deve ser realizado com o mínimo de degradação da fibra e perda de rendimento possíveis (AZEVEDO, 2011).

As nanofibras de celulose, quando produzidas pelo método mecânico, são chamadas de nanofibrilas e apresentam propriedades como elevada cristalinidade, rigidez, resistência à tração e transparência (NUNES, 2014), devido uma maior área de contato e melhor ligação entre os filamentos removidos da superfície pela desfibrilação (MAGALHÃES et al., 2017). As nanofibrilas podem ser transformadas em filmes de nanocelulose por casting para aplicações como novas embalagens (SYVERUD et al., 2011; SYVERUD; STENIUS, 2009). Podem também ser adicionadas como reforço a outros materiais, proporcionando melhorias às propriedades físicas dos produtos finais (FLAUZINO NETO et al., 2013) como materiais híbridos, filmes e espumas (KHALIL et al., 2014).

Neste contexto, pesquisas têm sido desenvolvidas com filmes biodegradáveis de quitosana, comercial ou natural, um polissacarídeo derivado da quitina encontrada em cascas de camarão, caranguejo e insetos. Estes podem ser reforçados com fibras naturais formando biocompósitos para melhoria de suas propriedades físicas e mecânicas (SYNOWIECKI; KHATEEB, 2003; TOLAIMATE et al., 2003). A utilização de nanofibrilas de celulose de melhor qualidade em substituição às fibras lignocelulósicas pode ser ainda mais benéfica para essas propriedades.

Dessa forma, no intuito de formar filmes plásticos a base de quitosana reforçados com nanofibrilas de celulose provenientes das fibras residuais do mesocarpo do açaí, primeiramente é necessário analisar se é possível isolar a celulose de forma mais eficiente por modificação dos parâmetros de pré-tratamento químico das fibras. Em seguida, supõe-se que mais passagens no grinder podem resultar em melhor nanofibrilação das fibras branqueadas, o que pode ser verificado em propriedades de filmes derivados de nanocelulose. Por fim, supõe-se que quanto maior o teor de reforço de nanofibrilas de celulose na matriz de quitosana, melhor serão suas propriedades.

Desta forma, os objetivos deste trabalho são:

- Determinar o melhor pré-tratamento alcalino das fibras do mesocarpo do açaí.
- Analisar o efeito do branqueamento das fibras do mesocarpo do açaí.
- Determinar o número de passagens ideal no grinder para a produção de filmes e suspensões de nanofibras de celulose provenientes das fibras branqueadas do açaí.
- Determinar o melhor teor de nanocelulose para a produção de compósitos a base de quitosana.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Coleta e preparo dos materiais

O resíduo do despulpamento do fruto do açaí foi fornecido por um batedor do município de São Miguel do Guamá – Pará.

Após o processo de despolpa, as sementes residuais foram lavadas em água corrente e secas ao ar livre. As fibras que envolvem os caroços de açaí foram retiradas com o auxílio de uma faca (Figura 3).

Figura 3 – Mesocarpo do açaí: a) Mesocarpo com fibras; b) Mesocarpo sem fibras; c) Fibras do mesocarpo.



2.2.2 Pré-tratamentos químicos das fibras do açaí

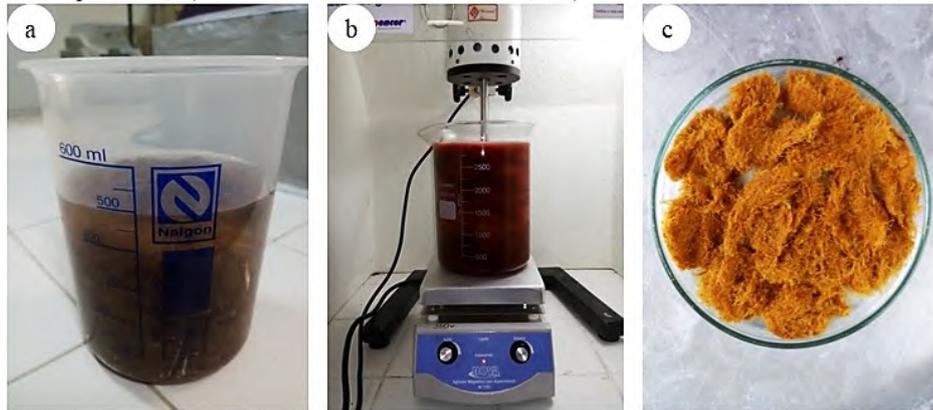
As fibras foram avaliadas em seis condições, uma *in natura* e cinco após pré-tratamentos químicos. Primeiramente, três condições de pré-tratamentos alcalinos foram testadas com variação no tempo de reação e número de vezes que ele foi realizado (Tabela 1).

Tabela 1 – Variações de pré-tratamentos alcalinos das fibras do mesocarpo do açaí.

Condições	Símbolo	Número de pré-tratamentos (vezes)	Tempo de reação (h)
<i>In Natura</i>	<i>In natura</i>	-	-
Alcalinização	Ac_1x1h	1	1
	Ac_2x1h	2	1
	Ac_1x2h	1	2

Previamente aos pré-tratamentos alcalinos, as fibras do mesocarpo do açaí foram imersas em água destilada por 24 h. Todos os pré-tratamentos alcalinos foram realizados com soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH - Dinâmica com 98%) a 5% (m:m), sob agitação mecânica, à temperatura de reação de 80°C e com uma proporção em gramas de fibras/solução alcalina de 1:100. As fibras somente foram adicionadas na solução após o alcance da temperatura de reação desejada. Ao final do procedimento e após atingir temperatura ambiente, as fibras foram lavadas com água destilada até atingirem a neutralidade (medida com papel de pH) e secas em estufa a 60°C por 12 h (Figura 4).

Figura 4 - Matérias primas e procedimentos para pré-tratamentos alcalinos: a) Fibras imersas em água destilada por 24 h; b) Fibras em tratamento alcalino; e c) Fibras alcalizadas e secas em estufa.



Para as fibras Ac_1x2h, a secagem não foi realizada para evitar a hornificação. Após serem lavadas até a neutralização, retirou-se o excesso de água espremendo as fibras manualmente para serem acondicionadas em saco plástico, tendo o ar previamente eliminado com auxílio de uma bomba de vácuo, e armazenadas em geladeira.

Uma pequena amostra das fibras foi retirada para determinar a umidade das mesmas e descontar a massa de água quando se repetiu o tratamento alcalino.

Após a alcalinização, foi realizado o branqueamento na proporção de 1g de fibra pré-tratada em condições alcalinas para 80 ml de solução de 24% de H_2O_2 e 4% NaOH a $60^\circ C$ com variação no tempo de reação e número de pré-tratamento (Tabela 2).

Tabela 2 – Variações de branqueamento das fibras do mesorcapo do açai.

Condições	Símbolo	Número de pré-tratamentos (vezes)	Tempo de reação (h)
Branqueamento	Br_1x2h	1	2
	Br_2x3h	2	3

As fibras somente foram adicionadas à solução quando a temperatura de reação foi alcançada. Ao final da reação, as fibras foram lavadas até pH neutro e o excesso de água foi removido para armazenamento em geladeira.

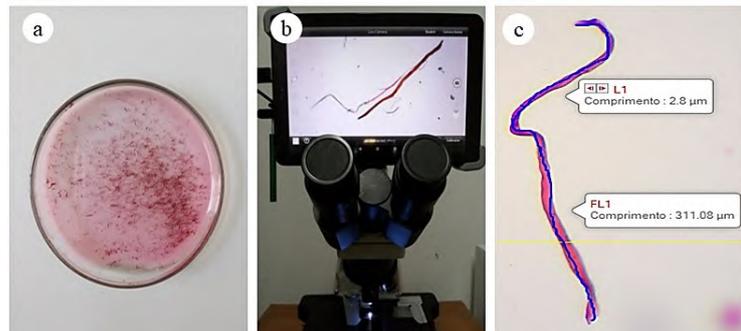
2.2.3 Análise da morfologia das fibras

As fibras foram imersas e coradas em uma solução composta por 5 ml de água destilada, 1 ml de glicerina e 4 gotas de safranina hidroalcoólica. Para cada tratamento, foram

confeccionadas duas lâminas provisórias utilizadas para a visualização e mensuração das fibras.

Os caracteres morfológicos das fibras foram analisados em um microscópio óptico (MOTIC BA310E). A mensuração do comprimento e diâmetro das fibras foi realizada nas lentes de 40x e 100x, respectivamente, com o auxílio do software Motic Images Plus (MIP) 3.0, com uma base amostral de cinquenta medições para cada característica por tratamento. As imagens obtidas durante a mensuração serviram também para caracterizar e qualificar visualmente a integridade das fibras (Figura 5).

Figura 5 – Metodologia da análise morfológica: a) Fibras de açai em solução de safranina, glicerina e água destilada; b) Visualização microscópica das fibras; c) Mensuração de diâmetro (L1) e comprimento (FL1) das fibras.



A razão de aspecto das fibras foi determinada a partir da razão entre o comprimento e o diâmetro das fibras, conforme a equação:

$$L/D = \frac{L}{D}$$

Onde: L/D = razão de aspecto; L = comprimento das fibras (μm); D = diâmetro das fibras (μm).

2.2.4 Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro, modelo XRD 600 (Rigaku®), operando com 30 kV, 30 mA e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1540 \text{ \AA}$). O escaneamento foi realizado a uma taxa de 20/min de 5 a 30,0° (TONOLI et al., 2012).

O índice de cristalinidade (IC) foi obtido com auxílio do software Magic Plot Student. Os dados foram submetidos a um tratamento matemático de filtros, cálculo de áreas e

obtenção das intensidades dos picos cristalino e amorfo. O IC pode ser determinado pela seguinte equação proposta por Segal et al. (1959):

$$I_c = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{200}}\right) \times 100$$

Onde: I_c = índice de cristalinidade (%); I_{200} = intensidade máxima do principal pico de difração que representa o material cristalino e amorfo ($2\theta = 22,7^\circ$ para celulose I e $2\theta = 21,7^\circ$ para celulose II); I_{am} = intensidade de difração que representa somente o material amorfo ($2\theta = 18^\circ$ para celulose I e $2\theta = 16^\circ$ para celulose II).

2.2.5 Produção das nanofibrilas de celulose

Primeiramente, preparou-se uma suspensão de 1,5% das fibras de açaí branqueadas em água destilada. Foram utilizadas 23,3575 g de fibras branqueadas suspensas em 1557 ml de água destilada. Como as fibras estavam com 83,4% de umidade, descontou-se a água presente nas fibras do volume de água total.

As fibras imersas por três dias foram agitadas por 30 minutos em agitador mecânico com rotação de aproximadamente 700 RPM a cada 24 h. Imediatamente antes da desfibrilação, a agitação também foi realizada (Figura 6).

Figura 6 - Suspensão de fibras do mesocarpo do açaí branqueadas com concentração de 1,5% durante agitação.



A obtenção das nanofibrilas de celulose (NC) foi por meio de desfibrilação mecânica utilizando um Super Mass Colloider Grinder (Masuko Sangyo MKCA6-2) com rotação do disco inferior de 1500 RPM com 3 e 21 passagens (3P e 21P, respectivamente) pelo equipamento (Figura 7).

Figura 7 – Suspensão de nanofibrilas de celulose obtidas a partir de fibras de açaí branqueadas.



2.2.6 Produção de filmes de nanocelulose

Para formar cada filme, 20 ml de suspensão foram vertidos em cada placa de petri de 7 cm para serem secas em estufa a 55°C por 24 h (Figura 8).

Figura 8 – Processo de produção de filmes de nanofibrilas de açaí: a) Suspensão de nanofibrilas em placas de petri antes da secagem; b) Suspensão seca após 24 h; c) Filmes de nanofibrilas de açaí.



2.2.7 Produção dos filmes de quitosana

Os filmes de quitosana foram preparados de acordo com Zhong, Song e Li (2011), com adaptações (dissolvendo em ácido acético e utilizando agitação mecânica). A solução filmogênica de quitosana foi preparada dissolvendo 2,0g de quitosana em 100ml de água destilada e ácido acético 0,5% (v/v). Essa mistura ficou em repouso por 2 h para a hidratação do polissacarídeo. Para a completa dissolução, a solução permaneceu sob agitação mecânica durante 2 h, à temperatura ambiente (24°C). Em seguida, 33ml da mistura foi colocado em placas de petri de plástico com 8 cm para secar a temperatura ambiente formando os filmes.

2.2.8 Preparação dos compósitos

Os filmes de matriz de quitosana foram reforçados com nanofibrilas de celulose (NC) do mesocarpo de açaí pelo método de evaporação do solvente (casting). A solução

filmogênica foi preparada de acordo com o item anterior para a produção de todos os compósitos.

Foram adicionadas as suspensões de nanofibrilas de celulose produzidas após 3 e 21 passagens no grinder (NC_3P e NC_21P) em concentrações de 5%, 10%, 15% e 20% em relação à massa seca da quitosana (Tabela 3). As misturas foram agitadas, durante 30 minutos, utilizando um agitador mecânico e 33 ml foram vertidos em cada placa de petri de 8 cm para formação dos filmes compósitos pelo método casting em secagem à temperatura ambiente.

Tabela 3 – Concentração de NC na matriz de quitosana.

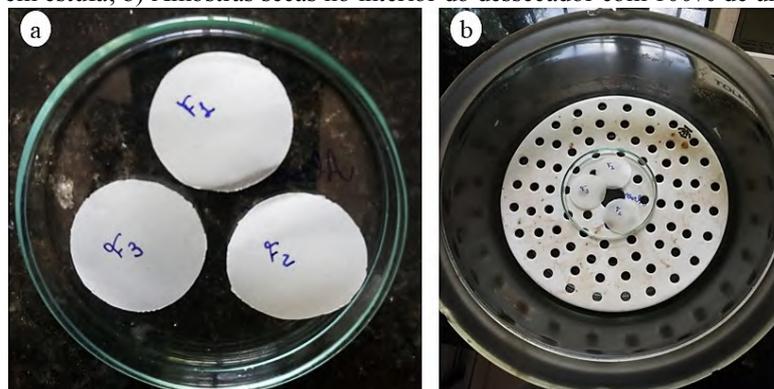
Filme	NC (%)	Identificação
Quitosana	0%	QT_0NC (Controle)
	5%	QT_5NC
	10%	QT_10NC
	15%	QT_15NC
	20%	QT_20NC

2.2.9 Propriedades físicas dos filmes

2.2.9.1 Absorção de água

Para o teste de absorção de água foram utilizadas três amostras de 3 cm de diâmetro (Figura 9a) que permaneceram na estufa a 70 °C por 24 h. Em seguida, as amostras secas foram pesadas a uma precisão de 0,0001 g e acondicionadas em um dessecador com umidade relativa de 100%, conforme a norma ASTM E 104 (Figura 9).

Figura 9 – Análise de absorção de água de filmes de nanocelulose: a) Amostras circulares de 3 cm para serem secas em estufa; b) Amostras secas no interior do dessecador com 100% de umidade.



As amostras foram pesadas após 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 24 h, 48 h, 72 h e 96 h. A quantidade de água absorvida após cada período foi estimada pela equação:

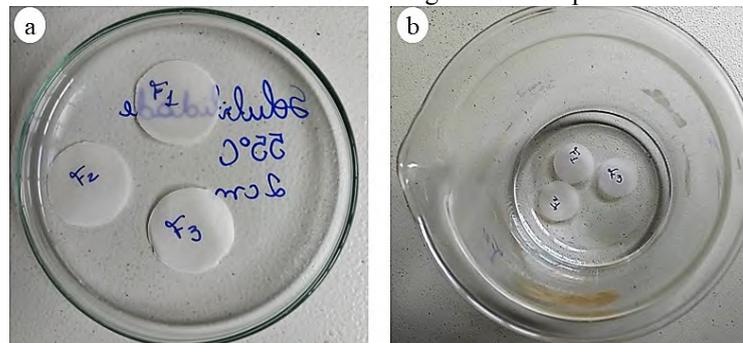
$$AA = \frac{Mt - Mi}{Mi} \times 100$$

Onde: AA = absorção de água (%); Mt = massa atual (g); Mi = massa seca (g).

2.2.9.2 Solubilidade em água

Para o teste de solubilidade em água foram utilizadas amostras circulares de 2 cm de diâmetro dos filmes (Figura 10a), conforme metodologia de Gontard et al. (1994). O material foi seco em estufa a 55°C durante 24 h e pesados. Em seguida, as amostras foram imersas em 40 mL de água destilada por 24 h à temperatura ambiente (Figura 10b). As suspensões resultantes foram filtradas em cadinhos de 20 ml previamente secos, secas a 105°C durante 24 h e posteriormente pesadas a uma precisão de 0,0001 g.

Figura 10 – Análise de solubilidade em água: a) Amostras circulares de 2 cm para serem secas em estufa; b) Amostras secas e imersas em água destilada por 24 h.



A solubilidade dos filmes foi expressa como a porcentagem de massa solubilizada em relação à massa inicial de acordo com a equação:

$$S = \frac{M_d - M_s}{M_d} \times 100$$

Onde: S = solubilidade dos filmes (%); Ms = massa não solubilizada (g); Md = massa seca (g).

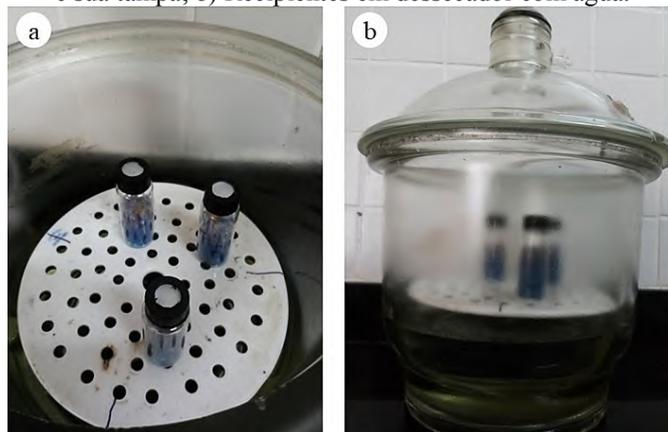
2.2.9.3 Permeabilidade ao vapor de água

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foram determinadas por parâmetros gravimétricos de acordo com a ASTM E 96-00 (ASTM, 2000) e com a literatura (BOURTOON; CHINNAN, 2008; GUIMARÃES JÚNIOR et al., 2015).

Foram utilizados corpos de prova circulares de 1,5 cm de diâmetro armazenados em vidro âmbar com 3/4 do seu volume contendo sílica gel (dessecante) com tamanho de partícula variando de 1 a 4 mm, previamente secas em estufa a 150°C durante 24 h.

O vidro apresenta 1,5 cm de diâmetro superior, 7 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro de base. As tampas com altura e diâmetro de 1 cm e 2cm, respectivamente, foram perfuradas na parte superior com as mesmas dimensões da área de permeação de vidro para que os corpos de provas fossem colocados entre o vidro e sua tampa (Figura 11).

Figura 11 – Análise de permeabilidade ao vapor de água: a) Amostras circulares de 1,5 cm entre vidro de âmbar e sua tampa; b) Recipientes em dessecador com água.



Foi definido para este sistema uma atividade de água igual a 0 (zero) na atmosfera em contato com a face inferior das amostras. Os recipientes foram colocados em dessecadores a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), em que um volume de água de aproximadamente 800 ml estabeleceu a atividade de água de 0,1 na atmosfera em contato com a face superior das amostras. Medições de ganho de massa foram conduzidas por pesagem da amostra a uma precisão de 0,0001 g, a cada 24 h durante 7 dias.

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) dos filmes foi calculada utilizando regressão linear entre o ganho de massa (g) e o tempo (24 h). Esta variável por sua vez foi utilizada para calcular a permeabilidade ao vapor d'água (PVA). A inclinação da parte linear da curva representa a quantidade de difusão de vapor de água através da amostra por unidade de tempo (gramas/tempo - $\text{g} \cdot \text{T}^{-1}$). A TPVA foi expressa pela equação:

$$\text{TPVA} = \frac{\text{g}}{\text{T} \times \text{A}} \times 100$$

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada pela equação:

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{ps \times \frac{Ur}{100} - ps \times \frac{Uri}{100}}$$

$$ps = 0,6108 e \frac{17,27 T}{T + 237,3}$$

Onde: ps = pressão de saturação de vapor de água à temperatura do ensaio (30°C) (KPa); T = temperatura de acondicionamento (20°C) do dessecador contendo os vidros com os filmes e água destilada.

2.2.9.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram espalhadas sobre fitas adesivas de carbono dupla face, previamente coladas sobre porta amostras de alumínio (*stubs*) e recobertas com ouro. As micrografias foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura modelo JMS 6510 (JEOL®) com voltagem de 10 kV nas superfícies e laterais dos filmes de nanocelulose.

2.2.9.5 Densidade dos filmes

A densidade aparente dos filmes foi determinada pela relação entre a massa (precisão de 0,0001 g) e seu volume. Por sua vez, o volume foi obtido utilizando a espessura, medida nas micrografias de MEV com o software Image J. Enquanto os diâmetros dos filmes foram obtidos com uma régua com precisão de 0,1 cm:

$$d = \frac{m}{v}$$

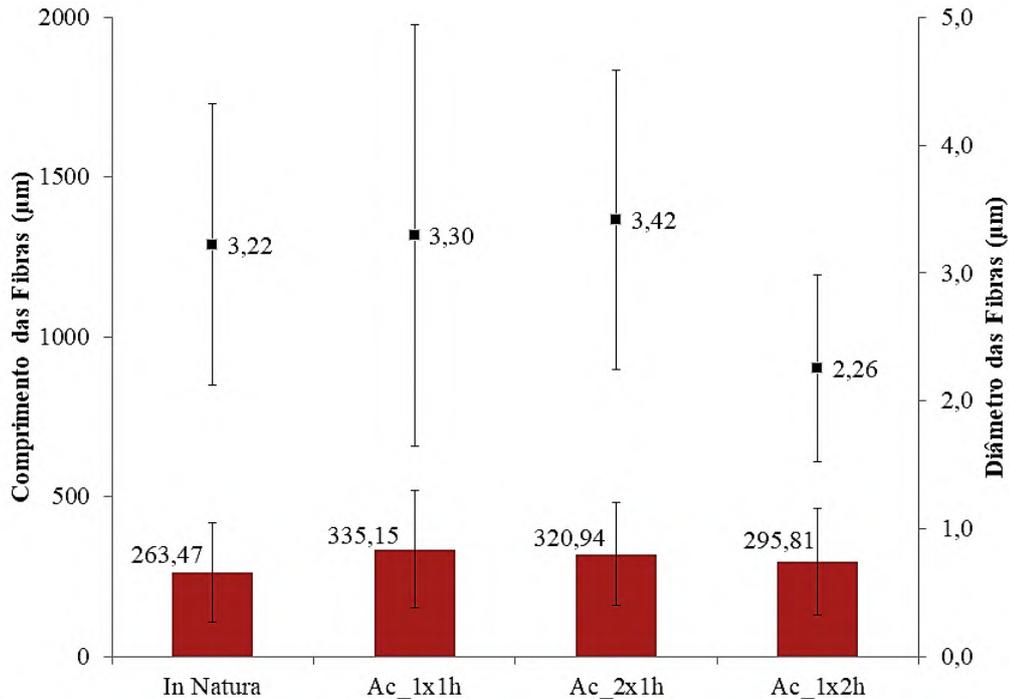
Onde: d = densidade (g/cm³); m = massa (g); v = volume (cm³).

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Seleção do melhor pré-tratamento alcalino

As fibras do mesocarpo do açaí submetidas a tratamentos alcalinos apresentaram comprimentos médios maiores do que as fibras *in natura*. Foram encontrados $335,15 \pm 182,97 \mu\text{m}$, $320,94 \pm 162,56 \mu\text{m}$ e $295,81 \pm 166,25 \mu\text{m}$ para comprimentos das fibras submetidas a Ac_1x1h, Ac_2x1h e Ac_1x2h, respectivamente, e $263,47 \pm 155,55 \mu\text{m}$ para fibras *in natura*. As fibras Ac_1x2h apresentaram menor diâmetro ($2,26 \pm 0,73 \mu\text{m}$) quando comparados com as fibras *in natura*, Ac_1x1h e Ac_2x1h com $3,32 \pm 1,10 \mu\text{m}$, $3,30 \pm 1,65 \mu\text{m}$ e $3,42 \pm 1,17 \mu\text{m}$, respectivamente (Figura 12).

Figura 12 – Comprimento (barras) e diâmetro médio (pontos) das fibras do mesocarpo do açaí *in natura* e alcalizadas.



Os tratamentos alcalinos proporcionaram fibras com maiores comprimentos em relação às fibras *in natura*, pois a concentração de componentes não celulósicos permitem que as fibras fiquem unidas umas a outras dificultando a sua mensuração.

Podemos observar que com a sequência de reações químicas de Ac_1x1h para Ac_2x1h e comparando-se Ac_2x1h com Ac_1x2h, o comprimento das fibras foi reduzido, o que pode ser atribuído à remoção mais efetiva de componentes não celulósicos por dissolução dos reagentes e consequente individualização das fibras (FOELKEL, 2009) o que facilitou sua mensuração.

Para o uso das fibras curtas é necessário analisar o comprimento mínimo delas para que a função mecânica e de reforço na matriz polimérica sejam satisfatórios, ao invés de atuarem como enchimento ou carga (FRANCO; GONZÁLEZ, 2005). Já as fibras longas (razão de aspecto $L/D > 100$) e orientadas na direção do esforço proporcionam melhores transferências de tensões quando comparadas às fibras curtas (MARSH, 2003; GOH, 2004).

As fibras *in natura* apresentaram diâmetro médio de 3,22 µm, pois é o estado em que fibras adjacentes ainda estão interligadas totalmente pelos componentes não celulósicos da parede celular, principalmente a lignina. Nas duas primeiras alcalinizações, Ac_1x1h e Ac_2x1h, houve o aumento no diâmetro (3,30 µm e 3,42 µm, respectivamente), uma vez que a reação e processo de secagem das fibras antes do tratamento Ac_2x1h pode ter influenciado

na unificação das fibras. Porém, no tratamento Ac_2x1h o maior tempo de reação pode ter ocasionado efeito contrário e contribuído na separação das fibras, resultando no menor diâmetro delas de 2,26 μm . Para aplicações como reforço de compósitos, o tratamento alcalino permite que as fibras tenham maior tensão superficial e menor diâmetro, devido remoção parcial de compostos presentes na superfície das fibras garantindo uma maior razão de aspecto e superfície de contato com a matriz, aumentando, assim, a adesão interfacial (PAIVA; FRIOLLINI, 2000).

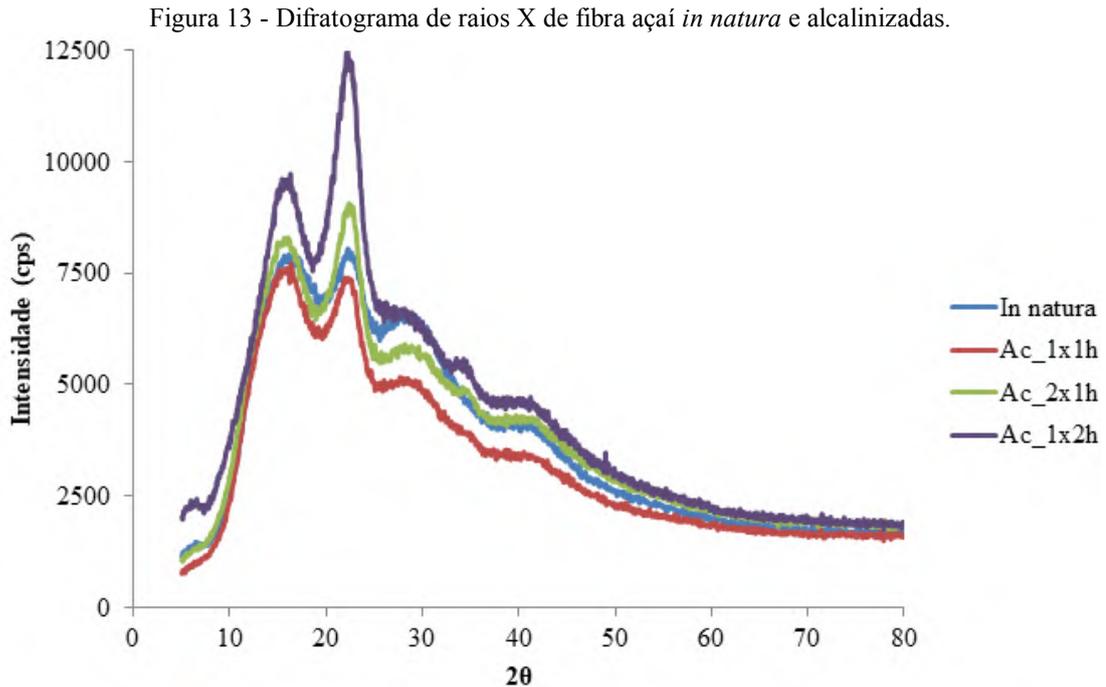
As fibras *in natura* apresentam menor razão de aspecto porque ocorrem na forma de feixes, portanto com maior diâmetro. As fibras resultantes do tratamento Ac_2x_1h também apresentaram baixa razão de aspecto devido ao maior diâmetro, ocasionada provavelmente pelo processo de secagem que causou a união lateral entre fibras previamente isoladas durante a reação química. Já os tratamentos Ac_1x1h e Ac_1x2h resultaram em fibras com razão de aspecto consideravelmente superiores de 101,71 e 131,17 (Tabela 4), respectivamente.

Tabela 4 – Razão de aspecto de fibras do mesocarpo do açaí *in natura* e alcalinizadas.

Condição das Fibras	Razão de Aspecto (L/D)
<i>In Natura</i>	81,72
Ac_1x1h	101,71
Ac_2x1h	93,87
Ac_1x2h	131,17

De acordo com a razão de aspecto, o tratamento Ac_1x2h foi o mais eficaz na remoção dos componentes não celulósicos das fibras, pois quanto mais intenso o tratamento alcalino maior a remoção dos componentes amorfos da superfície da fibra (BELTRAMI et al., 2014).

O difratograma de raios-x da fibra *in natura* apresenta picos relativos à celulose I em torno de $2\theta = 16^\circ$ e 22° , que correspondem aos planos 101 e 002, respectivamente, sendo que este último é considerado o pico principal da celulose nativa. Esses picos se fazem presentes também nos tratamentos Ac_1x1h, Ac_2x1h e Ac_1x2h, porém o pico localizado a 22° da última reação alcalina apresentou alteração na sua intensidade e espessura tornando-se mais bem definido (Figura 13).



Esses mesmos resultados foram encontrados por Machado (2011), ao analisar o raio-x de fibras *in natura* de coco com alto teor de lignina (38%). Quando branqueadas, o autor verificou que os picos referentes à celulose se tornaram mais estreitos e intensos, porém mais definidos devido à remoção de lignina.

As fibras *in natura* apresentaram o menor índice de cristalinidade (18,60%). Após terem sido submetidas a tratamentos alcalinos, esse índice aumentou para 24,14% e 32,50% em Ac_1x1h e Ac_2x1h, respectivamente. Porém, as fibras submetidas ao tratamento Ac_1x2h apresentaram maior índice de cristalinidade de 47,14% (Tabela 5),

Tabela 5 – Índice de cristalinidade das fibras do mesocarpo do açai *in natura* e alcalinizadas.

Condição da Fibra	Índice de Cristalinidade (%)
<i>In natura</i>	18,60
Ac_1x1h	24,14
Ac_2x1h	32,50
Ac_1x2h	47,14

A secagem das fibras entre os dois pré-tratamentos alcalinos consecutivos (Ac_1x1h e Ac_2x1h) pode influenciar na redução do índice de cristalinidade por gerar novas ligações de hidrogênio entre as fibras dificultando a retirada do material amorfo da próxima reação. No entanto, isso não ocorreu para Ac_2x1h, que apesar de ter o mesmo tempo de reação

apresentou melhor índice de cristalinidade quando comparado a Ac_1x1h. Em geral, o tratamento alcalino com maior tempo (Ac_1x2h) e sem secagem foi o mais eficiente.

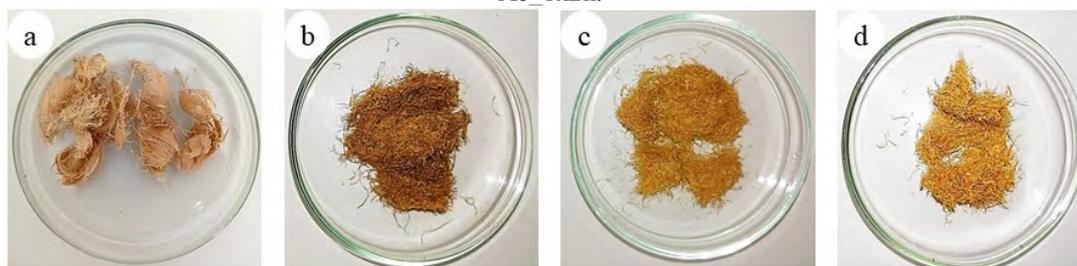
Após o processo de alcalinização, as fibras apresentaram rendimento de 56%, 83% e 43%, respectivamente, para os tratamentos Ac_1x1h, Ac_2x1h e Ac_1x2h, respectivamente (Tabela 6).

Tabela 6 – Rendimento das fibras do mesocarpo do açaí alcalinizadas.

Tratamento Químico	Rendimento (%)
Ac_1x1h	56
Ac_2x1h	83
Ac_1x2h	43

Dessa forma, o tratamento Ac_1x2h proporcionou remoção mais eficiente dos componentes não celulósicos quando comparado com os demais tratamentos alcalinos, sendo perceptível visivelmente pela coloração das fibras (Figura 14).

Figura 14 – Fibras do mesocarpo do açaí *in natura* e alcalinizadas: a) Fibras *in natura*; b) Fibras resultantes do tratamento Ac_1x1h; c) Fibras resultantes do tratamento Ac_2x1h; d) Fibras resultantes do tratamento Ac_1x2h.



Essa mudança de coloração pode estar relacionada à dissolução e remoção da lignina presente nas fibras vegetais que une fibras adjacentes (AGOPYAN et al., 2005).

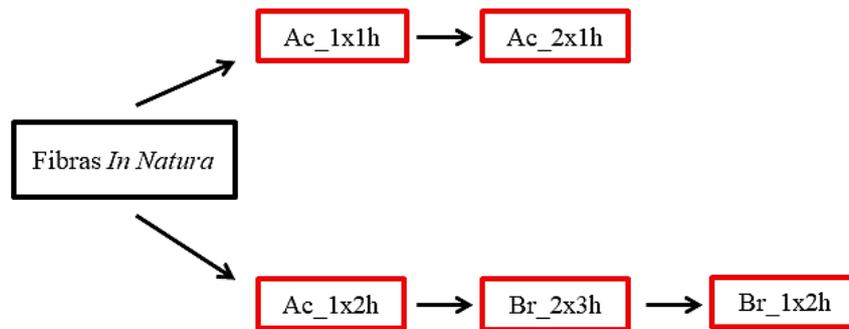
Fibras naturais como as de bananeira tratadas com 5% de NaOH podem perder 41,43% da sua massa inicial e ter um rendimento final de 58,57% de massa, similar ao observado para as fibras de açaí de Ac_1x1h. O aumento do tempo de reação ou da concentração alcalina pode diminuir o rendimento devido à maior solubilização dos componentes menos estáveis das fibras (ZIMMERMANN, 2014).

A secagem entre os dois primeiros tratamentos alcalinos (Ac_1x1h e Ac_2x1h) pode ter influenciado no rendimento das fibras, uma vez que a hornificação favorece a impregnação dos constituintes nas fibras, dificultando a eliminação dos componentes não-celulósicos na próxima reação, o que não ocorreu com Ac_1x2h (Tabela 6).

A reação com solução de hidróxido de sódio (NaOH) em fibras vegetais ajuda a remover impurezas como ceras, pectina, sais minerais e parte das hemiceluloses, além de alterar significativamente a morfologia da superfície das fibras, melhorando a aderência da fibra à matriz polimérica (STOCCHI et al., 2007).

Desta forma, as fibras resultantes do pré-tratamento Ac_1x2h foram selecionadas para branqueamento em função da remoção mais eficiente de componentes não-celulósicos, maior índice de cristalinidade e morfologia mais vantajosa (Figura 15),

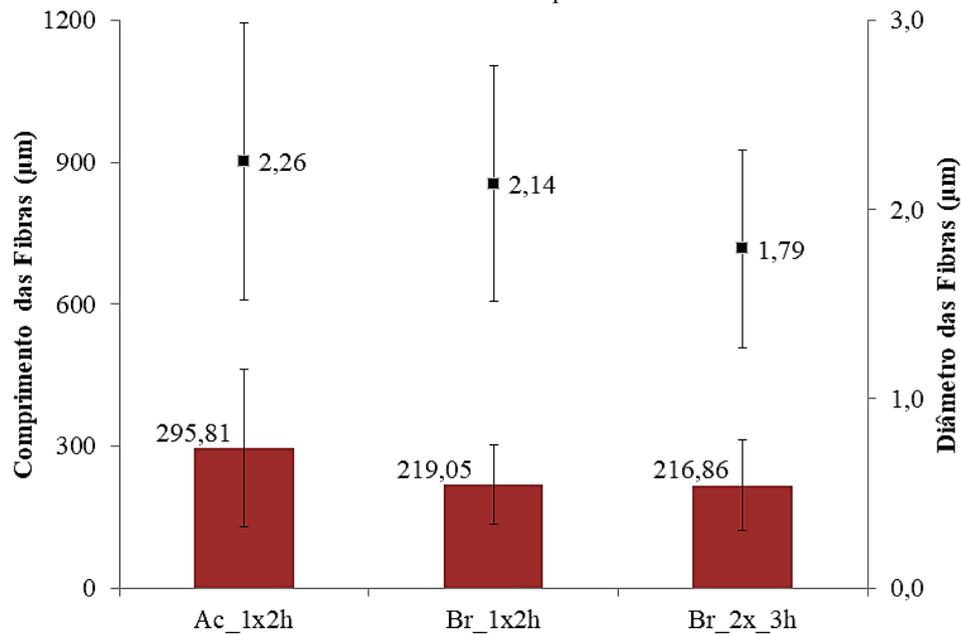
Figura 15 – Esquema do tratamento químicos realizados a partir das fibras *in natura*.



2.3.2 Efeito do branqueamento nas fibras do mesocarpo do açaí alcalinizadas

O branqueamento a partir das fibras pré-tratadas (Ac_1x2h) ocasionou a redução do comprimento médio. Entretanto, a diferença entre o comprimento das fibras após o primeiro branqueamento (Br_1x2h - $219,05 \pm 84,05 \mu\text{m}$) e o segundo branqueamento (Br_2x3h - $216,86 \pm 95,40 \mu\text{m}$) foi pequena. A partir do branqueamento, a redução do diâmetro das fibras se tornou progressiva de Br_1x2h para Br_2x3h, com $2,14 \pm 0,62 \mu\text{m}$ e $1,79 \pm 0,53 \mu\text{m}$, respectivamente (Figura 16).

Figura 16 – Comprimento (barras) e diâmetro médio (pontos) das fibras do mesocarpo do açaí alcalinizadas e branqueadas.



Possivelmente, o segundo branqueamento (Br_2x3h) ocasionou a quebra transversal das fibras. Este efeito pode ocorrer dependendo dos parâmetros de reação como concentração de solvente, tempo e temperatura de redução, conforme observado em ecopainéis de fibras do mesocarpo do açaí (MESQUITA, 2013). Caso as fibras fiquem muito curtas, elas deixam de atuar como reforço e passam ter função de enchimento ou carga (LEÃO, 1997).

Comparando as condições de branqueamento, as fibras Br_2x3h apresentaram maior razão de aspecto (Tabela 7).

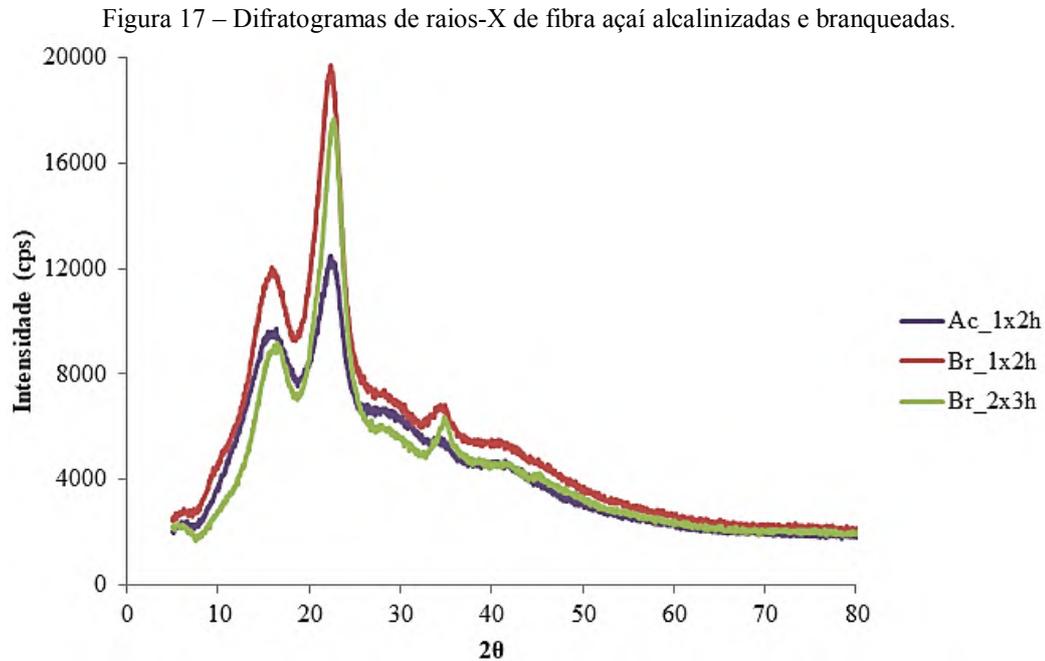
Tabela 7 – Razão de aspecto de fibras do mesocarpo do açaí alcalinizadas e branqueadas.

Condição das Fibras	Razão de Aspecto (L/D)
Ac_1x2h	131,17
Br_1x2h	102,47
Br_2x3h	121,00

As fibras branqueadas duas vezes são mais indicadas como reforço de compósitos, pois quanto maior a razão de aspecto, maior a eficiência do reforço e conseqüentemente melhor as propriedades mecânicas dos compósitos (SILVA et al., 2013).

Desta forma, a morfologia das fibras é um fator muito importante que permite conhecer e qualificar a matéria prima, principalmente na indústria em que o branqueamento é um dos processos determinantes (PEDRAZZI et al., 2013).

No difratograma de raios-x, as fibras após pré-tratamento alcalino e branqueamento apresentaram os picos mais intensos localizados a 22° (Figura 17).



Por meio dos difratogramas podemos analisar, identificar e comparar as diferentes áreas das fibras, seja amorfas ou cristalinas (PEREIRA et al., 2012). O aumento na intensidade dos picos permite considerarmos a remoção de constituintes não celulósicos, permanecendo apenas a fração cristalina, expressos de forma mais significativa após branqueamentos (JOHN; ANANDJIWALA, 2008).

De acordo com o IC foi analisado o comportamento dos materiais celulósicos conforme a presença de regiões cristalinas e amorfas. Porém, este índice depende da origem e do processo de obtenção da celulose (PITARELO, 2013). Do primeiro para o segundo branqueamento, o índice de cristalinidade aumentou de 60,51% para 68,78% possivelmente devido à remoção parcial das hemiceluloses, o que pode melhorar o empacotamento da estrutura da fibra e das cadeias de celulose na próxima reação (MIRANDA et al., 2015) (Tabela 8).

Tabela 8 – Índice de cristalinidade das fibras do mesocarpo de açáí alcalinizadas e branqueadas.

Condição da Fibra	Índice de Cristalinidade (%)
Ac_1x2h	47,14
Br_1x2h	60,51
Br_2x3h	68,78

A eliminação da fração amorfa aumenta esse índice, o que reflete no aumento de intensidade e estreitamento dos picos (101) e (002) do branqueamento, como mostra o difratograma anterior (Figura 17). A forma polimérica cristalina apresenta maior resistência à tração, densidade e rigidez devido à distribuição molecular homogênea entre átomos e moléculas proporcionando uma estrutura mais compacta e robusta, características particulares do material cristalino (FORNARI JUNIOR, 2017).

Os tratamentos com álcalis e branqueamento são adequados para a retirada de fração amorfa das fibras (MACHADO, 2011). Uma vez que os materiais celulósicos apresentam regiões cristalinas e amorfas que precisam ser quantificadas, o índice de cristalinidade permite compreender esse comportamento determinando o tipo de estrutura física, se o material é amorfo ou cristalino (PEREIRA et al., 2012).

Após o processo de alcalinização, o tratamento com maior rendimento em relação à remoção de componentes não celulósicos (Ac_1x2h) foi submetido ao branqueamento das fibras. O Br_1x2h e Br_2x3h apresentaram rendimento de 67% e 64%, respectivamente (Tabela 9).

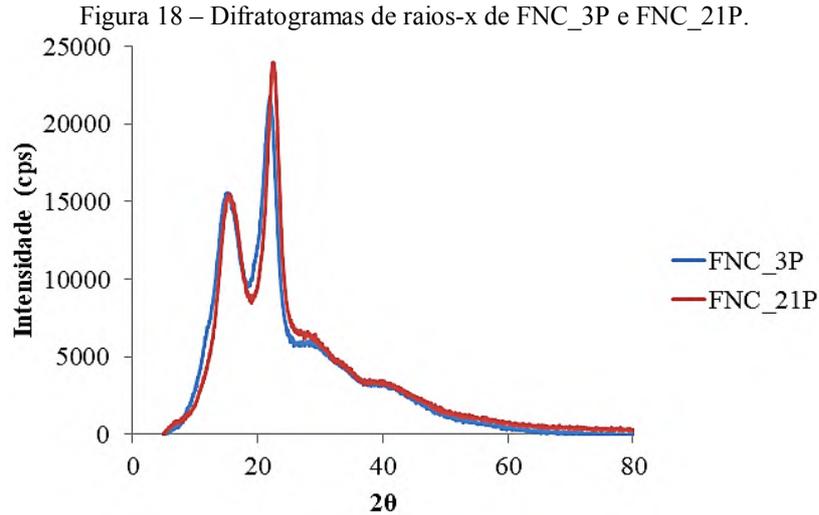
Tabela 9 – Rendimento médio das fibras do mesocarpo de açaí alcalinizadas e branqueadas.

Tratamento Químico	Rendimento (%)
Ac_1x2h	43
Br_1x2h	67
Br_2x3h	64

Pode-se observar que o maior tempo de agitação mecânica nos pré-tratamentos favoreceu a retirada de grande quantidade de lignina, hemiceluloses, cera e óleos que recobrem e ligam uma fibra a outra, despolimerizando a celulose amorfa, removendo grande parte das hemiceluloses das fibras (LI et al., 2007). Já o branqueamento extrai os materiais da superfície externa das fibras reduzindo os constituintes lignocelulósicos que possam causar coloração (ROSA et al., 2008; BENINI, 2011).

2.3.3 Caracterização dos filmes de nanofibrilas do mesocarpo do açaí

Os difratogramas dos filmes de nanocelulose FNC_3P e FNC_21P apresentam picos com maiores intensidades em aproximadamente 22°. Os filmes produzidos a partir de FNC_21P apresentam algumas alterações na intensidade dos picos em relação aos filmes FNC_3P, caracterizando o aumento de cristalinidade no material (Figura 18).



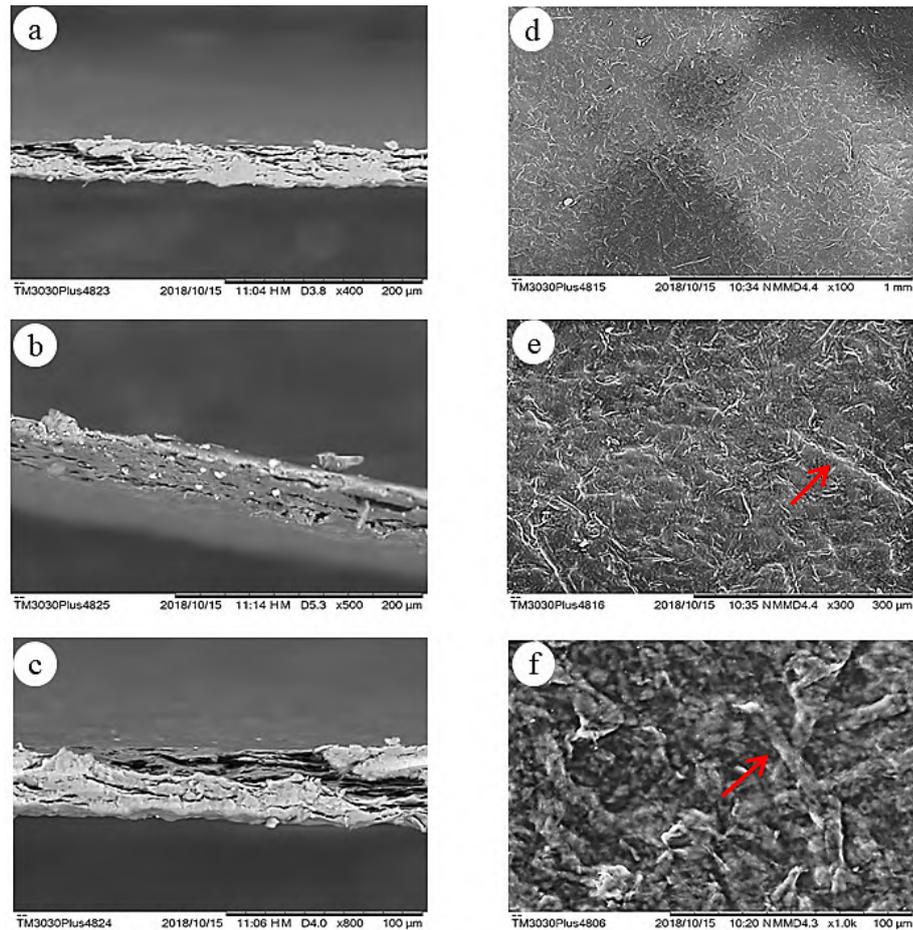
O número de passagens no equipamento durante a desfibrilação proporcionou um aumento no IC dos FNC_21P (Tabela 10), contrariando a expectativa de que, além da nanofibrilação, o método mecânico causa a exposição das cadeias do polímero de celulose e promove a sua degradação ocasionando a redução IC, conforme o aumento da intensidade do processo (IWAMOTO et al., 2007; IWAMOTO et al., 2008).

Tabela 10 – Índice de cristalinidade dos FNC_3P e FNC_21P.

Condição da Fibra	Índice de Cristalinidade (%)
FNC_3P	56,62
FNC_21P	64,62

Por análise de MEV é possível correlacionar a morfologia dos filmes com suas demais propriedades (MARQUES, 2018). A Figura 19 apresenta as micrografias laterais e de superfície dos FNC_3P com áreas rugosas e irregulares.

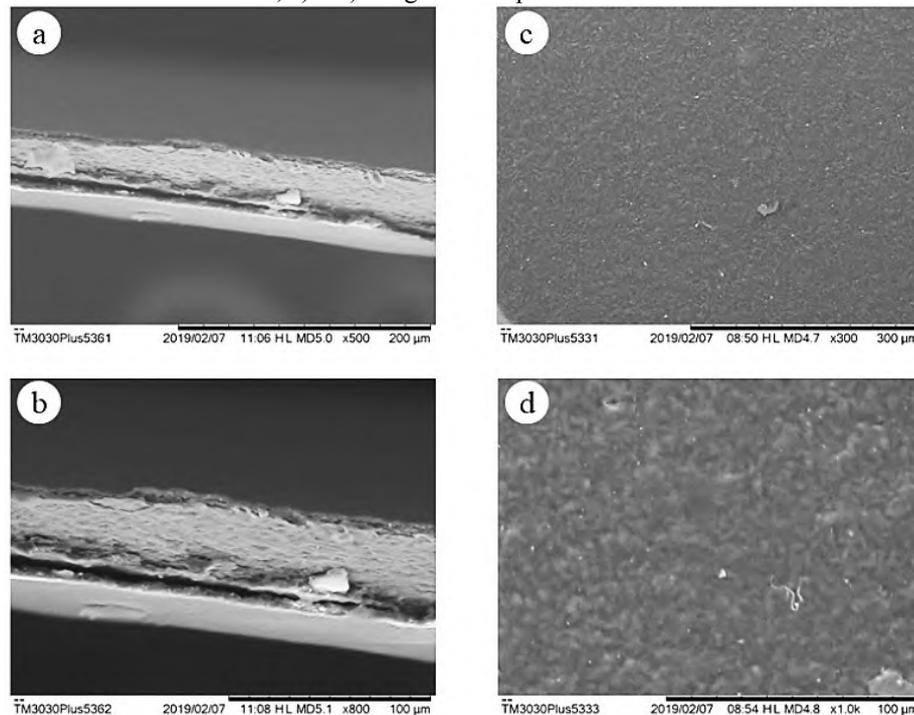
Figura 19 – MEV dos filmes de nanofibras do mesocarpo do açaí com FNC_3P: a), b) e c) - imagens laterais dos filmes; d), e) e f) imagens da superfície dos filmes. A flecha destaca nanofibrilação incompleta



Podemos observar que as fibras de açaí não foram completamente nanofibriladas, pois frações de fibras podem ser observadas nas micrografias. Apesar do branqueamento, traços de fração amorfa, desordenada e menos resistente podem estar presentes limitando a nanofibrilação com 3P. A nanofibrilação resulta do desenrolamento das microfibrilas da superfície fibra podendo atingir a região cristalina (POTULSKI, 2016).

Nas micrografias dos filmes de FNC_21P as laterais e a superfície se apresentam mais uniformes e homogêneas, com poucas irregularidades. Dessa forma, a desfibrilação com maior número de passagens proporcionou filmes de morfologia melhor quando comparados aos FNC_3P (Figura 20).

Figura 20 – MEV dos filmes de nanofibras do mesocarpo do açaí com FNC_21P: a) e b) - imagens laterais dos filmes; c) e d) imagens da superfície dos filmes.



Os FNC_21P apresentam estruturas mais coesas e uniformes resultantes do empacotamento denso das nanofibrilas durante a secagem, uma vez que o processo de evaporação dá origem a filmes homogêneos (ABE; YANO, 2009).

2.3.4 Propriedades físicas dos filmes de nanofibrilas do mesocarpo do açaí

Os filmes FNC_3P apresentaram menor densidade de $1,21 \text{ g/cm}^3 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ e valores substancialmente maiores para as demais propriedades físicas em relação aos filmes FNC_21P de maior densidade ($1,26 \text{ g/cm}^3 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$), conforme Tabela 11.

Tabela 11 – Propriedades físicas dos FNC em diferentes números de passagens.

Propriedades Físicas	FNC_3P	FNC_21P
Densidade (g/cm^3)	$1,21 \pm 0,02$	$1,26 \pm 0,18$
Absorção de Água (%)	$60,42 \pm 4,75$	$21,42 \pm 0,27$
Solubilidade em Água (%)	$30,85 \pm 4,58$	$6,63 \pm 0,60$
Permeabilidade ao Vapor de Água (%)	$74,49 \pm 0,53$	$44,38 \pm 0,62$

Embora se saiba que a celulose é altamente hidrofílica (BODIRLAU et al., 2013), o tratamento alcalino e a sua estrutura semicristalina diminui a absorção de água em nanocompósitos, porque a interação na interface fibra/matriz aumenta, ou seja, melhora a

adesão e conseqüentemente reduz os espaços vazios (GHANBARZADEH; ALMASI, 2011; SANCHEZ et al., 2010), porém o processo de nanofibrilação não foi eficiente na obtenção de propriedades físicas melhores em filmes FNC_3P.

Os FNC_3P e FNC_21P apresentaram $30,85\% \pm 4,58\%$ e $6,63\% \pm 0,60\%$ de solubilidade em água, respectivamente. Os FNC_21P são menos solúveis, pois a maior concentração e reorganização das cadeias no material reduz esta propriedade devido à celulose ser um polímero relativamente estável que não se dissolve facilmente em água (LAN et al., 2011). No entanto, dependendo do objetivo de uso dos filmes biodegradáveis, a alta solubilidade é desejável (SIRACUSA et al., 2008). Quando utilizados em alimentos como cobertura, por exemplo, menores solubilidades podem reduzir problemas de textura nestes alimentos (ALMEIDA et al., 2013), sendo o caso dos filmes FNC_21P.

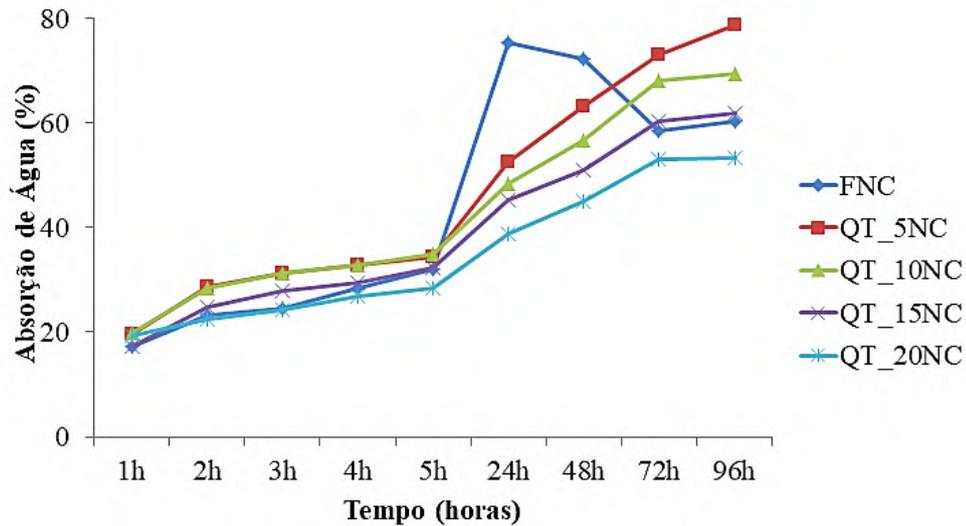
Os filmes FNC_3P ($74,49\% \pm 0,53\%$) são mais permeáveis ao vapor de água do que os filmes FNC_21P ($44,38\% \pm 0,62\%$), pois nos FNC_3P as interações entre ligações de hidrogênio e moléculas de celulose são menores fazendo com que os espaços entre as ligações sejam aumentados, assim como a transferência de umidade através do filme.

Quanto maior o número de passagens, maior será a desfibrilação do material promovendo a coesão das fibras durante a formação dos filmes em busca de melhores propriedades. O processo mecânico de obtenção de NC promove a redução das dimensões das fibras, maior número de ligações e melhor rearranjo das mesmas, levando a formação de uma estrutura mais resistente, uniforme, compacta e menos espessa, e conseqüentemente mais densa, resultando em mais força e rigidez ao filme (LAVOINE et al., 2012). Desta forma, o aumento da densidade se torna essencial por favorecer as propriedades mecânicas dos filmes (POTULSKI et al., 2016).

3.3.1 Seleção do melhor nanocompósito a base de quitosana e reforçados com nanofibrilas de celulose de açáí.

Os FNC e nanocompósitos apresentaram absorção de água crescente durante o período de tempo de 96 h. A partir de 5 h, a taxa de absorção aumentou para todos os filmes. Porém, após 24 h, essa absorção foi reduzindo para os FNC devido à influência do meio com 100% de umidade (Figura 21).

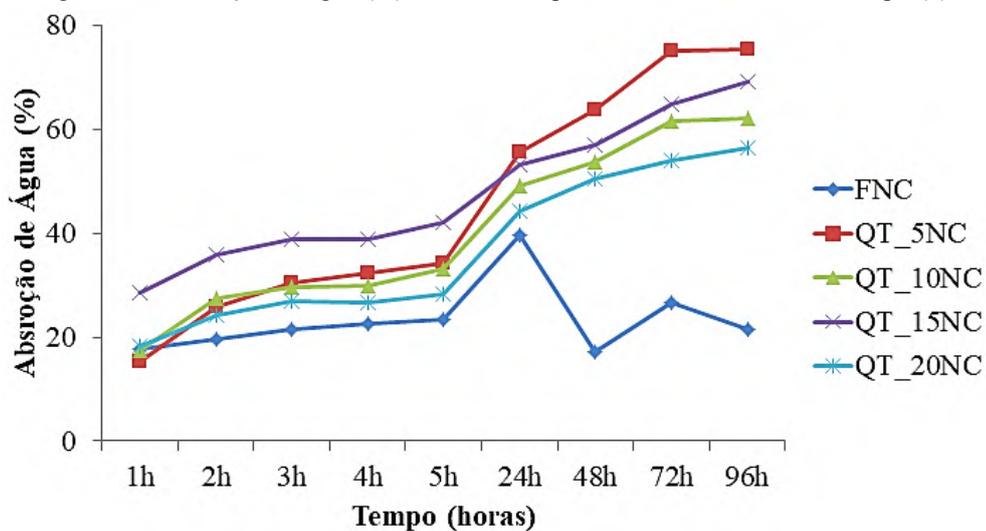
Figura 21 – Absorção de água dos nanocompósitos reforçados com NC_3P durante o tempo (h).



Durante o tempo de absorção de água, pode-se observar que a concentração de FNC proporcionou a redução da absorção de água. Com isso, supõe-se que a matriz de quitosana é mais hidrofílica do que o reforço de nanofibrilas de açaí.

Para os FNC_21P, o comportamento da absorção de água foi similar. Os FNC apresentaram menor absorção quando comparado aos demais nanocompósitos. A absorção foi crescente durante as 96 h analisadas, sendo mais intensa após 5 h, como foi visto em nanocompósitos com 3P. A adição de nanofibrilas de celulose proporcionou a redução na absorção de água dos compósitos em comparação com os filmes puros de quitosana na seguinte ordem: QT_20NC; QT_10NC; QT_15NC; e QT_5NC (Figura 22).

Figura 22 – Absorção de água (%) dos nanocompósitos com 21P durante o tempo (h).



Os FNC_3P são mais solúveis que os FNC_21P, no entanto essa diferença se manifestou apenas para o reforço de 5% de nanofibrilas de celulose. De forma geral, esta propriedade foi sendo reduzida com o aumento do teor de QT_5NC ($47,23\% \pm 0,40\%$) para QT_20NC ($27,67\% \pm 0,52\%$). Porém, para os FNC_21P essa redução ocorreu de forma progressiva com o aumento da quantidade de NC em cada compósito seguindo a mesma ordem de FNC_3P (Tabela 12).

Tabela 12 – Solubilidade em água dos nanocompósitos.

Filme	Solubilidade (%)	
	3P	21P
QT_5NC	$47,23 \pm 0,40$	$38,26 \pm 4,25$
QT_10NC	$20,35 \pm 4,40$	$35,43 \pm 10,61$
QT_15NC	$27,67 \pm 0,52$	$37,77 \pm 0,30$
QT_20NC	$27,67 \pm 0,52$	$37,91 \pm 0,25$

A solubilidade de filmes biodegradáveis é de suma importância por permitir conhecer a resistência do material à água utilizando-os para as diversas aplicações, assim como sua possível interferência nas propriedades mecânicas (GUIMARÃES JÚNIOR, 2015).

Os FNC_3P são mais permeáveis que os FNC_21P, portanto nanofibrilas NC_3P, quando aplicadas como reforço, também resultam em compósitos de maior permeabilidade. As médias dessa propriedade variaram entre as concentrações de NC na seguinte ordem crescente: QT_15NC ($48,41\% \pm 0,26\%$); QT_5NC ($52,33\% \pm 5,67\%$); QT_20NC ($56,02\% \pm 4,56\%$); e QT_10NC ($56,03\% \pm 1,00\%$) para NC_3P. Para NC_21P obteve-se QT_5NC ($33,73\% \pm 4,72\%$), QT_15NC ($34,51\% \pm 2,01\%$), QT_10NC ($35,59\% \pm 0,47\%$) e QT_20NC ($36,08 \pm 2,21$). Considerando os valores de desvio padrão, os teores de nanofibrilas não alteraram a permeabilidade substancialmente para NC_21P, enquanto que para NC_3P, o melhor teor encontrado foi de 15% (Tabela 13).

Tabela 13 – Permeabilidade ao vapor de água dos nanocompósitos.

Filme	Permeabilidade (%)	
	3P	21P
QT_5NC	$52,33 \pm 5,67$	$33,73 \pm 4,72$
QT_10NC	$56,03 \pm 1,00$	$35,59 \pm 0,47$
QT_15NC	$48,41 \pm 0,26$	$34,51 \pm 2,01$
QT_20NC	$56,02 \pm 4,56$	$36,08 \pm 2,21$

Dentre as propriedades analisadas, a permeabilidade ao vapor de água de filmes a base de biopolímeros depende da espessura (PEREDA et al., 2011) que é difícil de controlar pelo método casting (SOBRAL, 2000).

Os nanocompósitos considerados resistentes à água podem ser utilizados na produção de embalagens para a proteção de carne, queijo, frutas e alguns legumes frescos, devido à capacidade de evitar perdas de umidade (EXAMA et al., 1993). A utilização de biocompósitos com baixa permeabilidade e solubilidade são indicados para embalar produtos suscetíveis à deterioração com o ganho de umidade, alimentos desidratados e alguns tipos de misturas (SARANTÓPOULOS et al., 2001).

Já os nanocompósitos com baixa resistência a água, ou seja, alta permeabilidade e solubilidade em água são indicados para a aplicação em produtos que necessitam de uma hidratação prévia, como o caso dos fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio, que necessitam de alta solubilização para serem liberados. Cobertura de sementes agrícolas que precisam de rápida absorção de água para germinar no campo, ensacamento de frutas na pré-colheita e sacos para mudas, são outras aplicações para estes bionanocompósitos (GUIMARÃES JÚNIOR, 2015).

A adição de NC proporcionou a redução da densidade dos nanocompósitos tanto para FNC_3P quanto para FNC_21P. Os nanocompósitos resultantes de NC_3P são mais densos do que os originados com NC_21P, pois as fibras vegetais apresentam baixa densidade e quando adicionadas como reforço tendem a diminuir a densidade dos filmes (Tabela 14).

Tabela 14 – Densidade dos nanocompósitos.

Filme	Densidade (g/cm ³)	
	3P	21P
QT_5NC	0,87 ± 0,07	0,77 ± 0,02
QT_10NC	0,85 ± 0,09	0,57 ± 0,01
QT_15NC	0,77 ± 0,02	0,57 ± 0,03
QT_20NC	0,65 ± 0,08	0,61 ± 0,02

A intensidade de nanofibrilação promove a redução da densidade das NC. Durante tal processo as fibras são desconstruídas, logo o comprimento diminui e a área superficial aumenta conforme o desprendimento delas, proporcionando NC com menores densidades (FONSECA et al., 2016) e materiais resistentes e leves (MIRANDA et al., 2015).

2.4 Conclusões

Para se obter fibras do mesocarpo do açaí com propriedades morfológicas aptas para produção de nanofibras de celulose, recomenda-se o tratamento Ac_1x2h, seguido de dois branqueamentos por 2 e 3 h, respectivamente.

As micrografias eletrônicas de varredura dos filmes mostraram que a nanofibrilação com 21 passagens no grinder é mais eficiente por produzir nanofibrilas de melhores qualidades.

O melhor teor de nanofibrilas como reforço de nanocompósitos a base de quitosana foi de 20%. Esses nanocompósitos podem ser utilizados na produção de embalagens para a proteção de carnes, frutas, legumes e produtos em geral que são intolerantes a umidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregate wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose**, v. 16, n. 6, p. 1017-1023, 2009.

AGOPYAN, V.; SAVASTANO JÚNIOR, H.; JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Developments on vegetable fibre–cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 527–536, 2005.

ALMEIDA, D. M.; WOICIECHOWSKI, A. L.; WOSIACKI, G.; PRESTES, R. A.; PINHEIRO, L. A. Propriedades físicas, químicas e de barreira em filme formados por blenda de celulose bacteriana e fécula de batata. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. **ASTM E 104**. Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions, EUA, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. **ASTM E96-00**. Standard test methods for water vapor transmission of materials, EUA, 2000.

AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2011. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros**, v. 24, n. 3, p. 388-394, 2014.

BENINI, K. C. C. de C. 2011. 125 f. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra de casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

- BODIRLAU, R.; TEACA, C. A.; SPIRIDON, I. Influence of natural filler on the properties of starch-based biocomposite films. **Composites Parte B**, v. 44, n. 1, p. 575–583, 2013.
- BOURTOON, T.; CHINNAN, M. S. Preparation and properties of rice starch/chitosan blend biodegradable film. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 1633-1641, 2008.
- EXAMA, A.; ARUL, J.; LENCKI, R. W.; LEE, L. Z.; TOUPIN, C. Suitability of plastics films for modified atmosphere packing of fruits and vegetables. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 6, p. 1365-1370, 1993.
- FLAUZINO NETO, W. P.; SILVERIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industry residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, n. 42, p. 480-488, 2013.
- FOELKEL, C. Individualização das fibras da madeira do eucalipto para a produção de celulose kraft. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. 2. ed., p. 107, 2009. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT16_IndividualizacaoFibras.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2018.
- FONSECA, C. S.; SILVA, T. F. da; SILVA, M. F.; OLIVEIRA, I. R. C.; MENDES, R. F.; HEIN, P. R. G.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D. Micro/nanofibrilas celulósicas de eucalyptus em fibrocimentos extrudados. **Cerne**, v. 22, n. 1, p. 59-68, 2016.
- FORNARI JUNIOR, C. C. M. **Fibras vegetais para compósitos poliméricos**. 1. ed. Ilhéus: Editus, 2017. 198 p.
- FRAGA, L. A.; MORAES, A. G. Compósitos de polipropileno proveniente do lixo urbano com fibras do fruto do açaí. In: Congresso de Ciência, Educação e Pesquisa Tecnológica, 1, 2016, Manaus. **Anais...**, Manaus: IFAM, 2016. p. 1-3.
- FRANCO, H. J. P.; GONZÁLEZ, A. V. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 36, n. 8, p. 597-608, 2005.
- GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, n. 1, p. 44-49, 2011.
- GOH, K. L.; ASPEN, R. M.; HUKINS, D. W. L. Finite element analysis of stress transfer in short-fibre composite materials. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 9, p. 1091-1100, 2004.
- GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 29, n. 1, p. 39–50, 1994.
- GUIMARÃES JUNIOR, M. **Desenvolvimento de bionanocompósitos utilizando nanofibras celulósicas de bambu como agente de reforço em matriz de amido e álcool polivinílico**. 2015. 234f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

HAQ, M.; BURGUEÑO, R.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Hybrid bio-based composites from blends of unsaturated polyester and soybean oil reinforced with nanoclay and natural fibers. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 15-16, p. 3344–3351, 2008.

IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 3, p.1022–1026, 2008.

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

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer composites**, v. 29, n. 2, p. 187-207, 2008.

KHALIL, H. P.; DAVOUDPOUR, Y.; MD. NAZRUL, I.; MUSTAPHAA, A.; SUDESHD, K.; DUNGANI R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 2, n. 99, p. 649-665, 2014

LAN, W.; LIU, C. F.; SUN, R. G. 2011. Fractionation of bagasse in cellulose, hemicelluloses and lignin with ionic liquid treatment followed by alkaline extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 16, p. 8691-8701, 2011.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p.735–764, 2012.

LEÃO, A. L. **Produção de compósitos não estruturais a base de lignocelulósicos**. 1997. 147 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filhos”, Rio de Janeiro, 1997.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. **Journal of Polymers**, v. 15, n. 1, p. 25-33, 2007.

LORENZI, H. A.; BACHER, L.; LACERDA, M.; SARTORI, S. **Frutas brasileiras e exóticas cultivadas (de consumo *in natura*)**. 1. ed. São Paulo: Instituto Plantarum de estudos da flora, 2006. 640 p.

MACHADO, B. A. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes flexíveis de amido de mandioca com nanocelulose de coco**. 2011. 161 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MAGALHÃES, W.; CLARO, F.; MATOS, M. D.; LENGOWSKI, E. Produção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica em moinho coloidal. **Embrapa Florestas**, 1, 2017, 4 p.

MARGALHO, R. B. **Caracterização físico-química do endocarpo do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para aplicação em síntese de poliuretana**. 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

MARQUES, G. S. **Obtenção de filmes biodegradáveis de amido de mandioca reforçados com nanofibras de celulose de rami.** 2018. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

MARSH, G. Composites on the road to the big time?[Automotive applications]. **Reinforced Plastics (UK)**, v. 47, n. 2, p. 33-47, 2003.

MESQUITA, A. L. **Estudos de processos de extração e caracterização de fibras do fruto do açaí (*Euterpe oleracea* mart.) da amazônia para produção de ecopainel de partículas homogêneas de média densidade.** 2013. 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

MIRANDA, C. S.; FIUZA, R. P.; CARVALHO, R. F.; JOSÉ, N. M.. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava *Attalea funifera* martius. **Quimica Nova**, v. 38, n. 2, p. 161-165, 2015.

NUNES, T. F. G. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose.** 2014. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Coimbra, Portugal, 2014.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Natural Fiber Reinforced Thermoset Composite, In: FROLLINI, E., LEÃO, A., MATTOSO, L. H. C. (eds), **Natural Polymers and Agrofibers Based Composites**, 1. ed.. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2000.

PAULA, C. M. S. S. de. **Estudo da influência do tratamento químico de fibras de sisal na resistência mecânica de compósitos sisal/epóxi.** 1996. 91 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 1996.

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; DE OLIVEIRA, R. C.; WILLE, V. K. D. Avaliação morfológica das fibras de polpas kraft de eucalipto com diferentes conteúdos de xilanas. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 100, p. 515-522, 2013.

PEREDA, M.; PONCE, A. G.; MARCOVICH, N. E.; RUSECKAITE, R. A.; MARTUCCI, J. F. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 5, p. 1372-1381, 2011.

PEREIRA, P. H. F.; VOORWALD, H. C. J.; CIOFFI, M. O. H.; MARIA L. C. P. da S. PEREIRA, M. L. C. P. da S. Preparação e caracterização de materiais híbridos celulose/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a partir de celulose branqueada de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 88-95, 2012.

PITARELO, A. P. 2013. 162 f. **Produção de etanol celulósico a partir do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor.** Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

POTULSKI, D. C.; VIANA, L. C.; DE MUNIZ, G. I. B.; DE ANDRADE, A. S.; KLOCK, U. Characterization of fibrillated cellulose nanofilms obtained at different consistencies. **Scientia Forestalis**, v. 44, n. 110, p. 361-372, 2016.

POTULSKI, D. C. **Influência da nanocelulose nas propriedades físicas e mecânicas de papel primário e reciclado de pinus e eucalyptus.** 2016. 97 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

PUKANSKY, B. **European Polymer Journal**, 41, p.645, 2005.

RIBEIRO, G. V. 2010. 70 f. **Morfoanatomia do fruto de açaí em função do teor de água utilizando microscopia óptica e microtomografia de raios-X**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S. ; MALMONGE, J. A. ; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Extração e caracterização de “whiskers” de celulose de fibra de coco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18, 2008, Porto de Galinhas. **Anais...**, Porto de Galinhas: CNPTIA-EMBRAPA, 2008. p. 4050-4058.

SANCHEZ, E. M. S.; CAVANI, C. S.; LEAL, C. V.; SANCHEZ, C. G. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana de açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 194-200, 2010.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, M. L.; CANAVESI, E. **Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis**. Campinas. CETEA/ITAL. 2001. 215 p.

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

SILVA, R. L.; DE PAOLI, M. A.; SPINACÉ, M. A. S. Envelhecimento ambiental de compósitos de polipropileno com fibras de curauá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12., **Anais...**, Florianópolis, 2013.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M. S. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trend Food Science e Technology**, v.19, n. 12, p. 634-643, 2008.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 6, p.1251-1259, 2000.

STOCCHI, A.; LAUKE, B.; VÁZQUEZ, A., BERNAL, C. A novel fiber treatment applied to woven jute fabric/vinylester laminates. **Composites: Part A**, v. 38, n. 5, p. 1337–1343, 2007.

SYNOWIECKI, J.; AL-KHATEEB, N. A. Production and some new applications of chitin and its derivatives. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 43, n. 2, p. 145-171, 2003.

SYVERUD, K.; CHINGA-CARRASCOA, G.; TOLEDO, J.; TOLEDO, P. G. A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 3, p. 1033–1038, 2011.

SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, v. 16, n. 1, p. 75–86, 2009.

TOLAIMATE, A.; DESBRIERES, J.; RHAZI, M.; ALAGUI, A. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. **Polymer**, v. 44, n. 26, p. 7939–7952, 2003.

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; SILVA, M. A. P.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 89, n. 1, p. 8- 88, 2012.

YUAN, L.; MA, X. Y.; LIANG, G. Z.; YAN, H. X. Fibre reinforced organic rectorite/unsaturated polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11-12, p. 2311–2322, 2007.

ZHONG, Y.; SONG, X.; LI, Y. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starchchitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 335-342, 2011.

ZIMMERMANN, M. V. G.; TAÍS, C. T.; ZATTERA, A. J. Influência do tratamento químico da fibra de bananeira em compósitos de poli (etileno-co-acetato de vinila) com e sem agente de expansão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, p. 58-64, 2014.