



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS DE LARANJEIRAS DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS - PPGCTAL

GABRIELA CAROLINE LENHANI

OBTENÇÃO E APLICAÇÃO DE CELULOSE DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS EM FILMES COMPÓSITOS

LARANJEIRAS DO SUL

2019

GABRIELA CAROLINE LENHANI

**OBTENÇÃO E APLICAÇÃO DE CELULOSE DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS EM FILMES COMPÓSITOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vania Zanella Pinto.

Coorientador: Prof^o. Dr. Martinho Machado Junior.

Laranjeiras do Sul - PR

2019

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Lenhani, Gabriela Caroline
OBTENÇÃO E APLICAÇÃO DE CELULOSE DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS EM FILMES COMPÓSITOS / Gabriela Caroline
Lenhani. -- 2019.
80 f.

Orientador: Doutor Vania Zanella Pinto.
Co-orientador: Doutor Martinho Machado Junior.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da
Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos-PPGCTAL, Laranjeiras do Sul, PR
, 2019.

1. Embalagem para alimentos. 2. Amido. 3. Milho. 4.
Zea mais. I. Pinto, Vania Zanella, orient. II. Machado
Junior, Martinho, co-orient. III. Universidade Federal
da Fronteira Sul. IV. Título.

GABRIELA CAROLINE LENHANI

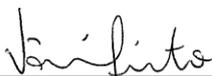
**OBTENÇÃO E APLICAÇÃO DE CELULOSE DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS
EM FILMES COMPÓSITOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação *Stricto Sensu*, da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em:

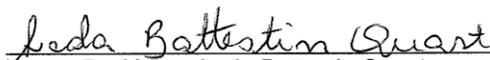
30/07/2019

BANCA EXAMINADORA

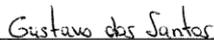


Prof.^a Dra. Vânia Zanella Pinto (UFFS – presidente / orientadora)

Prof. Dr. Martinho Machado Junior (UFFS – coorientador)



Prof.^a Dra. Leda Battestin Quast (UFFS – 1º membro)



Prof. Dr. Gustavo Henrique Fidelis dos Santos (UFFS – 2º membro)

Agradecimentos

À Deus, pelo dom da vida, por abençoar e iluminar meu caminho todos os dias.

Aos meus pais, Cleonice e Lucio, pelo amor, incentivo e pela oportunidade dada.

As minhas irmãs, Bruna, Marjori e Mariah, que contribuem com ensinamentos e conhecimentos na minha vida pessoal e acadêmica.

A minha avó Ignez, pela paciência, dedicação e mimos enquanto eu estudava. Além de suas orações em época de provas e apresentações de trabalhos.

A minha orientadora Vania Zanella Pinto, pela amizade e pelo aceite do convite, por acreditar em mim e pelas atribuições no projeto.

Ao meu coorientador Martinho Machado Junior pela dedicação e atribuições no projeto.

Ao Vinícius Deon pela amizade e pelas contribuições no projeto.

A Universidade Federal da Fronteira Sul, pela oportunidade de aprendizado.

Ao meu amigo e companheiro, Zé Renato, por toda paciência, por nunca deixar me abater e desistir, sempre me incentivando e acreditando em mim. Sem você tudo seria mais difícil.

Ao meu filho Arthur, a maior riqueza que Deus me deu.

A Yasmin, que com seu olhar sincero de criança já me acalmou muitas vezes. Obrigada pelo seu carinho minha pequena.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório, Davi Luis e David Fernando. Às amizades que a UFFS me proporcionou, em especial a Andreia Barbosa, Clerissa Assis, Karina Leite, Lais de Nez, Maiara Frigo, Raquel Borin e Vivi Dalastra.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha família, amigos e professores,
que se fizeram essenciais nestes três anos de mestrado.

RESUMO

A celulose desperta interesse em diversas aplicações por apresentar elevada cristalinidade, além de conferir estabilidade e resistência estrutural à parede celular das fibras. Devido aos seus atributos, considera-se um material com distintos aproveitamentos, sendo muito aplicada em compósitos utilizados na elaboração de embalagens de alimentos, tais como, filmes, papéis e plásticos. Com a crescente geração de resíduos sólidos urbanos que impactam no ambiente, uma alternativa interessante e viável é o desenvolvimento de sistemas eficientes para o acondicionamento de alimentos através de embalagens biodegradáveis e renováveis de matérias-primas originadas de resíduos agrícolas. Assim, objetivou-se estudar o uso de amido de milho e da celulose extraída de matérias-primas oriundas de resíduos agrícolas do milho como a palha, a planta e o sabugo para a elaboração de filmes compósitos. As fibras de celulose foram isoladas por tratamento alcalino, e caracterizadas quanto às características microscópicas, morfológicas, determinação do material lignocelulósico, cristalinidade e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR). Os filmes compósitos foram elaborados por *casting* com amido de milho e adição de 5, 10, 15 e 20 g 100 g⁻¹ das celuloses de palha, planta e sabugo de milho. Estes compósitos foram avaliados quanto às características macroscópicas, microscópicas, morfológicas, espessura, umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (PVA), FTIR-ATR, propriedades mecânicas e isotermas de sorção. Os compósitos com fibras de palha apresentaram menor solubilidade quando comparados ao demais compósitos e não diferiram do controle e ainda apresentaram PVA superior ao controle até a concentração de 15 g 100 g⁻¹. Os compósitos com fibras de planta e sabugo apresentaram maior solubilidade em água e menor PVA quando comparados ao controle. A resistência à tração e módulo Young oscilaram com a adição de fibras de palha, enquanto para planta e sabugo a resistência à tração reduziu e o módulo Young reduziu a partir da concentração de 10 g 100 g⁻¹. Os compósitos de amidos adicionados de fibras apresentaram menor alongamento quando comparado aos filmes sem a adição de fibras. A umidade na monocamada foi reduzida com a incorporação de fibras, com exceção a adição de 5 g 100 g⁻¹ de celulose de palha de milho. Assim, as propriedades desejadas dos compósitos variaram conforme as características intrínsecas das fibras e a sua concentração, além da sua aplicação. Para a utilização como embalagem alimentícia é viável considerar, além das propriedades do compósito, as propriedades físicas e químicas do alimento a ser armazenado.

Palavras chave: Amido, embalagem para alimentos, milho, *Zea mays*.

Abstract

Cellulose is of interest in several applications because it has high crystallinity, besides conferring stability and structural resistance to the cell wall of the fibers. Because of its attributes, it is considered as a material with different uses, being widely applied in composites, materials used in the preparation of food packaging, such as films, paper and plastics. With the increasing production of urban solid waste impacting the environment, the possibility has arisen of developing efficient systems for food packaging through biodegradable and renewable packaging of raw materials originating from agricultural waste. Like this, the objective was to study the use of corn starch and cellulose extracted from raw materials derived from agricultural residues of corn such as straw, plant and cob for the preparation of composite films. The cellulose fibers were isolated by alkaline treatment and characterized by microscopic, morphological characteristics, determination of lignocellulosic material and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR). The composite films were made by casting with cornstarch and adding 5g 100g⁻¹, 10g 100g⁻¹, 15g 100g⁻¹ and 20g 100g⁻¹ of the straw, plant and corn cob celluloses. These composites were evaluated for macroscopic, microscopic, morphological characteristics, thickness, moisture, water solubility, water vapor permeability (WVP), FTIR-ATR, mechanical properties and sorption isotherms. Composite films with plant cellulose and corn cob showed increased water solubility and reduced water vapor permeability when compared to the control film. Composite films with plant cellulose and corn cob showed increased water solubility and reduced water vapor permeability when compared to the control film. Tensile strength and Young's modulus increased only with the addition of maize straw cellulose fiber to a concentration of 15 g 100 g⁻¹ starch. Fiber-added starch films, regardless of fiber residue concentration and source, showed less elongation when compared to films without fiber addition. Moisture in the monolayer was reduced with fiber incorporation, except for the addition of 5 g 100g⁻¹ corn husk pulp. Thus, the desired properties of a composite vary according to its application. For use as food packaging it is feasible to consider, in addition to the properties of the composite, the physical and chemical properties of the food to be stored.

Keywords: Starch, food packaging, corn, *Zea maiz*.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVOS	11
2. REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS PARA EMBALAGENS	12
2.2 AMIDO	13
2.3 FIBRAS VEGETAIS	16
2.4 MATERIAIS COMPÓSITOS PARA EMBALAGENS	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Materiais	27
3.2 Métodos	27
3.2.1 Isolamento das fibras de celulose	27
3.2.2 Caracterização das fibras de celulose	27
3.2.3 Preparo dos filmes compósitos	29
3.2.4 Caracterização dos filmes compósitos.....	30
3.2.5 Análise estatística	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Rendimento e caracterização das fibras de celulose.....	34
4.2 Caracterização dos filmes compósitos.....	41
4.3 Isotermas de sorção	55
5 CONCLUSÃO	59
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1. INTRODUÇÃO

As fibras vegetais são materiais lignocelulósicos obtidas comercialmente de fontes de diferentes espécies de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp., podendo também ser isoladas de resíduos agrícolas (CHINGA-CARRASCO; YU; DISERUD, 2011; LOMELÍ-RAMÍREZ et al., 2014). Em geral, alguns desses resíduos agrícolas apresentam uma dificuldade de descarte, podendo tornar um passivo ambiental. Atualmente, o aproveitamento de fibras de diferentes fontes vegetais tem fomentado pesquisas para o desenvolvimento de embalagens para alimentos. Dentre os resíduos estudados podemos citar o bagaço da cana-de-açúcar (KESHK; SAMESHIMA, 2006), o bagaço do processo cervejeiro (MUSSATO et al., 2008), a casca do coco (FARAH; SALMAH; MARLIZA, 2016), a palha e sabugo de milho (KALAOGLU; UNLU; ATIÇI, 2016; XU et al., 2018), bem como palha de soja (MARTELLI-TOSI et al., 2018) e o resíduo de cenoura (RAJINIPRIYA et al., 2018).

O uso de fibras vegetais tem sido amplamente utilizado no setor de embalagens, tendo destaque os *commodities* papéis e papelão ondulado. Outra aplicação que tem se revelado promissor consiste do uso dessas fibras como material de reforço em matrizes poliméricas. Tal fato é justificado devido ao caráter biodegradável e renovável, além de proporcionar alta cristalinidade e boa resistência mecânica (MILANEZ et al., 2014; MONDAL, 2017). Devido a esses atributos, a celulose é um material com distintos aproveitamentos, sendo bastante aplicada em compósitos, embalagens de alimentos, tais como, filmes, papéis e plásticos, elaboração de cosméticos, materiais para construção civil, produção de tecidos (FISCHER; CRISTINA; GARCIA, 2017; TRAVALINI; PRESTES; PINHEIRO, 2016).

Além da celulose, outro material biodegradável com potencial tecnológico é o amido. No entanto, as embalagens a base de amido de forma isolada, apresentam características inviáveis quanto a sua baixa flexibilidade e sua higroscopicidade, o que as tornam quebradiças e com baixa barreira à água e umidade. A associação do amido e da celulose, oferece boas perspectivas, pois as suas propriedades são semelhantes, além de apresentarem baixo custo de obtenção e produção, comparado a outros materiais biodegradáveis. Assim, a associação de dois ou mais materiais, sendo um deles empregado como reforço e o outro como matriz de dispersão, para a obtenção de compósitos é bastante utilizada para melhorar a aplicabilidade, as suas propriedades e a relação custo/benefício dos mesmos (DEBIAGI et al., 2010; EL HALAL et al., 2015a; LOMELÍ-RAMÍREZ et al., 2014).

Os biocompósitos são baseados no desenvolvimento de compósitos com constituintes de origem natural (FOWLER; HUGHES; ELIAS, 2006). Como exemplo desse tipo de material são os biocompósitos de amido (matriz) e celulose (reforço), que apresentam propriedades mecânicas melhoradas e potencial tecnológico, devido ao baixo custo, biodegradabilidade e disponibilidade, para a aplicação em alimentos (PEREIRA et al., 2014).

A conscientização ambiental tem provocado o interesse de pesquisadores em alternativas para a substituição do plástico convencional por materiais biodegradáveis. Nesse contexto, assim como os polímeros sintéticos biodegradáveis, os polímeros naturais também são capazes de minimizar os impactos ambientais causados pelos plásticos convencionais. Todavia, esses materiais de maneira isolada apresentam desvantagens quanto aos plásticos convencionais, apresentando menores propriedades de barreira, mecânica e térmica. A ineficiência dessas propriedades pode ser retificada, por meio de métodos como a copolimerização ou misturando-se com outros polímeros, o intuito dessas metodologias é adquirir ou promover propriedades específicas a fim de elaborar materiais biodegradáveis e renováveis (LANDIM et al., 2016; RÓZ, 2003; SANTOS; FREIRE; COSTA, 2012).

Dessa forma, a garantia da qualidade dos alimentos é dependente do sistema de embalagem empregado. Assim, com o emprego de embalagens biodegradáveis, derivadas de matérias-primas de origem renovável ou mesmo de resíduos agrícolas é admissível para desenvolver sistemas hábeis para o acondicionamento de alimentos, além de cooperar para a redução na geração de resíduos sólidos urbanos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Estudar o uso de fibras de celulose, extraídas de matérias-primas alternativas e renováveis como palha, planta e sabugo de milho, na elaboração de filmes compósitos com matriz de amido.

1.1.2 Objetivos específicos

- Isolar celulose da palha, planta e sabugo de milho.
- Caracterizar as fibras de celulose isoladas.
- Elaborar e caracterizar filmes compósitos a base de amido e celulose.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS PARA EMBALAGENS

A alteração dos hábitos e o crescente consumismo da população mundial nos últimos tempos desencadearam as inovações tecnológicas e, dessa maneira, aumentaram a demanda de bens, o que propiciou avanço na produção de alimentos e embalagens. O consumo gradativo de produtos industrializados que precisam de embalagens aumentou a geração de resíduos sólidos urbanos e impactou no ambiente (COLARES et al., 2018; LANDIM et al., 2016; PEREIRA; CURI, 2013). Por conseguinte, têm-se perscrutado alternativas para minimizar tais impactos, destacando o princípio dos 3R's (reduzir, reutilizar e reciclar), bem como desenvolver materiais biodegradáveis e polímeros verdes (BRITO et al., 2011; CARDOSO; CARDOSO, 2016; TRINETTA, 2016).

A produção e a utilização de materiais biodegradáveis apareceram como alternativa para substituição parcial ou total dos materiais derivados de petróleo – plásticos convencionais – para as aplicações correspondentes, visto que os materiais convencionais cooperam para a produção de resíduos sólidos urbanos. Sendo assim, são compreendidos o interesse e a necessidade de reduzir os materiais de difícil degradação (BRITO et al., 2011).

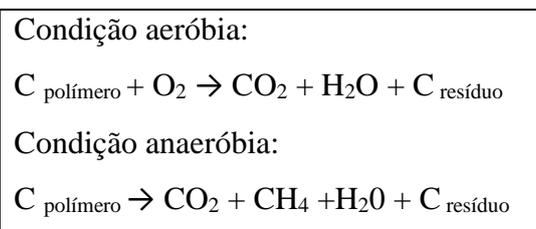
No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2005) apresentou estimativa de produção equivalente a um quinto do lixo doméstico constituído por embalagens, correspondendo a aproximadamente 25 mil toneladas de embalagens diariamente. Além disso, aproximadamente 80% das embalagens são descartadas após único uso. Conforme estudo realizado pelo Fundo Mundial para a Natureza (WWF) (2019) o Brasil é o quarto maior produtor mundial de lixo plástico, produzindo anualmente aproximadamente 11 milhões de toneladas de lixo plástico.

Os materiais biodegradáveis apresentam componentes orgânicos fazendo com que os agentes naturais tenham facilidade na degradação. Segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM 5338-98) (2000), os materiais biodegradáveis sofrem degradação da ação de microrganismos, como algas, bactérias e fungos de ocorrência natural (KRZAN, 2006; MULLER et al., 2009; ROSA, 2002).

A biodegradação é um processo natural, que pode seguir a via aeróbia ou a via anaeróbia, no qual os compostos orgânicos, por meio de reações bioquímicas, são convertidos em compostos simples (Figura 1) e, então, remanejados no meio ambiente, por meio do ciclo elementar do carbono, enxofre e nitrogênio. O processo da biodegradação é assinalado por microrganismos e suas enzimas específicas, ao

consumirem esses materiais como fonte de nutrientes, em condições essenciais de pressão, temperatura e umidade (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017; OMAR; ROHANI, 2017).

Figura 1. Equação química do processo de biodegradação dos materiais em condições aeróbias e anaeróbias.



Fonte: CHINAGLIA; TOSIN; DEGLI-INNOCENTI, 2018; SALEHPOUR et al., 2018.

O processo de biodegradação dos materiais em condição aeróbia acontece utilizando o oxigênio disponível no solo, de modo a transformá-lo em dióxido de carbono e água. O processo de biodegradação dos materiais em condição anaeróbia baseia-se na ausência de oxigênio livre. Essa degradação reduz as dimensões do polímero, tornando-as solúveis, com produtos finais dessa reação o dióxido de carbono e o metano (BRITO et al., 2011; MARCONATO, 2006).

A produção e a utilização de materiais biodegradáveis ainda oferecem alto custo quando comparada à produção dos materiais derivados de petróleo. Ainda assim, nos últimos anos a conscientização ambiental e a busca por materiais ecologicamente corretos vêm ganhando destaque (AZEVEDO et al., 2016).

Esses materiais biodegradáveis então, podem ser provenientes de fonte animal, como a quitina e quitosana, fontes vegetais e renováveis, como cereais, tubérculos, cana-de-açúcar, ou ainda, sintetizados por bactérias a partir de moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico, originando o polihidroxibutirato e polihidroxibutirato-co-valerato, respectivamente (BRITO et al., 2011; LANDIM et al., 2016). Além do ácido polilático (PLA), um poliéster alifático, originado pela síntese química a partir de ácido lático obtido por fermentação bacteriana de glicose extraída de fonte renovável rica em amido, como a beterraba, a mandioca e o milho (ELSAWY et al., 2017; SEDNIČKOVÁ et al., 2018).

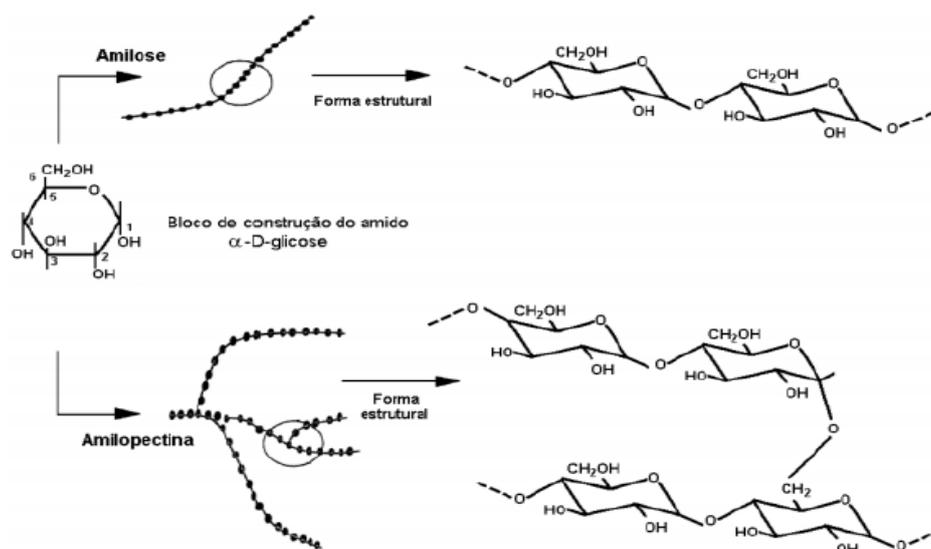
2.2 AMIDO

O amido é um polissacarídeo vastamente distribuído em distintas espécies vegetais, como carboidrato de reserva, sendo abundante em caules, cereais, frutas

imaturas ou verdes, folhas leguminosas, raízes e tubérculos (AMARAL et al., 2007; LEONEL et al., 2011).

Em geral, os grânulos de amido são armazenados no endosperma das células vegetais e envoltos em uma matriz proteica. Esses grânulos de amidos são compostos pelas macromoléculas amilose e amilopectina formadas por unidades de D-glicose (Figura 2). A amilose é um polímero linear composto por unidades de D-glicose unidas por ligações α -(1 \rightarrow 4), com grau de polimerização de 200 a 3000, variando com a fonte do amido. A amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose unidas por meio de ligações α -(1 \rightarrow 4) e ramificações em α -(1 \rightarrow 6). O tamanho, a distribuição dos grânulos dentro do endosperma, além da proporção entre amilose e amilopectina, estão relacionados com a fonte botânica, variedade da espécie e, caso seja a mesma variedade, de acordo com o grau de maturação da planta estudada (LEONEL, 2007; PRZETACZEK-ROŻNOWSKA, 2017).

Figura 2. Polissacarídeos que compõem o amido.



Fonte: LIU et al., 2009.

As principais fontes de amido industrial são arroz, batata, mandioca, milho e trigo conforme a elevada produção e praticidade da extração. O amido extraído dos grãos de milho é responsável por mais de 80% do mercado mundial de amidos. O amido é extraído do endosperma do grão, que no milho representa de 82 a 84% do mesmo. A extração é normalmente realizada por meio do processo de moagem via úmida a fim de maximizar a eficiência da separação do grão de milho: endosperma, gérmen e pericarpo. O

desenvolvimento de filmes a partir do amido de milho é verificado de acordo com o teor de amilose (25 a 28%), de tal modo que a viabilidade se dá em decorrência das propriedades físicas, químicas e funcionais da amilose para formação de géis e, por conseguinte, de filmes (JOBILING, 2004; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Alves et al. (2007) concluíram que com uma maior proporção de amilose é possível proporcionar filmes mais fortes e menos permeáveis ao vapor de água.

Para a formação de filmes, a estrutura granular semicristalina do amido precisa ser rompida para ser transformada em um material termoplástico. Essa transformação acontece por meio da gelatinização, quando há a presença de excesso de água e aquecimento. A temperatura para o processo do aquecimento varia de acordo com a fonte botânica do amido. Assim, ocorre uma mistura termomecânica promovendo a transformação irreversível do amido em uma solução viscoelástica, dando mobilidade as cadeias até o rompimento das ligações de hidrogênio, destruindo assim sua cristalinidade (ZHOU et al., 2002).

Após a gelatinização, quando a temperatura é reduzida a ambiente, as moléculas de amido podem começar a se reassociar através de ligações de hidrogênio, favorecendo a formação de uma estrutura mais ordenada, que, sob condições favoráveis, pode formar uma estrutura novamente cristalina; a este conjunto de alterações dá-se o nome de retrogradação (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; ZOBEL, 1964; VAN SOEST et al., 1996).

Sistemas à base de amido têm auferido destaque devido a sua biodisponibilidade, extensa disponibilidade e baixo custo. Filmes produzidos com amido são incolores, inodoros, insípidos, não tóxicos e são semipermeáveis ao dióxido de carbono e oxigênio (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Por outro lado, o amido apresenta limitação de processabilidade quanto ao pH, à pressão, à temperatura e à umidade. Uma vez que o amido apresenta natureza hidrofílica e semicristalina, não suportando exposição a amplas faixas de temperatura, de pH e de cisalhamento, filmes produzidos excepcionalmente com amido são pouco flexíveis e quebradiços. Dificultando, desta maneira, o controle da viscosidade final dos amidos e também a aplicação aos processamentos convencionais, como a extrusão para a produção de embalagem. Desta forma, tais limitações podem ser reduzidas com a modificação enzimática, física ou química do amido (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015; DENARDIN; SILVA, 2009; OLIVEIRA et al., 2017), bem como com o uso de materiais de reforço (FAZELI; KELEY; BIAZAR, 2018).

Estudos estão dirigidos para o desenvolvimento de materiais à base de amido (BRANDELERO; BRANDELERO; DE ALMEIDA, 2016; CAMPAGNER et al., 2014; FREITAS et al., 2017; ROCHA et al., 2014; SUEIRO et al., 2016). Colivet e Carvalho, (2017), Luchese; Spada e Tessaro, (2017) e Wang et al., (2016) concluíram que a fonte e o teor de amido influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas e mecânicas dos filmes de amido, e que, independente da fonte, é considerado promissor o uso de amido para o desenvolvimento de embalagem para alimento.

Para Thakur et al., (2019) os filmes à base de amido apresentam boas propriedades de barreira de gás, organoléptica e ótica, entretanto, apresentam propriedades mecânicas insatisfatórias. Ainda, para Luchese; Spada e Tessaro, (2017) é imprescindível a realização de mais estudos visando a melhoria da barreira da água nos filmes de amido para torná-los compatíveis com filmes sintéticos.

Estudos envolvendo os plastificantes nos filmes também vêm sendo realizados, visto que os filmes produzidos excepcionalmente com amido são pouco flexíveis e quebradiços, assim, a adição de um plastificante torna-se viável. Schmitt et al., (2015) perceberam melhorias nos filmes com glicerol quanto as propriedades mecânicas, com o aumento da resistência à tração e do módulo de elasticidade.

2.3 FIBRAS VEGETAIS

As fibras naturais podem ser de origem animal, mineral e vegetal, com variações nas suas propriedades e características. As fibras vegetais são materiais lignocelulósicos com estruturas alongadas de secção transversal arredondada e vazada, amplamente distribuídas na natureza, provenientes de fontes de madeira e estruturas não-madeira (MARINELLI et al., 2008).

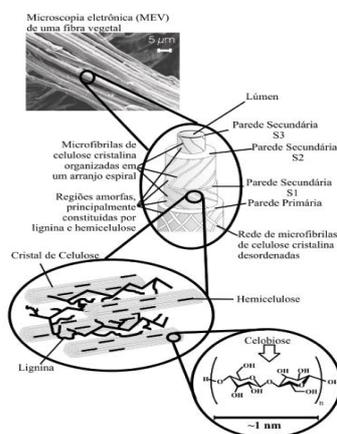
No Brasil, as fontes de madeira empregadas para a produção de celulose são responsáveis por mais de 98% do volume produzido (SOUZA; ONOYAMA; SONTOS, 2015). Compreendendo duas principais fontes, sendo que cada tipo de madeira apresenta produtos com atributos diferentes, como a celulose de fibra curta, derivada do eucalipto e a celulose de fibra longa, do pinus. A celulose de fibra curta apresenta maior capacidade absorvente e maciez, já a fibra longa é mais resistente, assim as fibras também podem ser combinadas para aumentar a variedade de aplicação (CARVALHO; SILVA; SOARES, 2012; MONTEBELLO; BACHA, 2013; SPONCHIADO; TARDIN; ROTTA, 2016). O Brasil apresenta grande destaque mundial na produção de celulose de fibra curta, devido ao clima que favorece o plantio de eucalipto (SALLES et al., 2011; SOARES et al., 2010).

A classificação das fibras vegetais fica por conta da origem anatômica como, fibras de folha, lenho, superfície e talo. As fontes de madeira destes materiais lignocelulósicos são diferentes espécies de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. (CHINGA-CARRASCO; YU; DISERUD, 2011), porém, incluem-se também vários resíduos agrícolas, como cascas e palhas (LOMELÍ-RAMÍREZ et al., 2014). Sendo esses resíduos compostos, principalmente de celulose (~35-50%), hemicelulose (~20-35%), lignina (~10-25%), além de pequenas quantidades de outros componentes extrativos (~5-20%) (CASTRO et al., 2007; KLEMM et al., 2005).

A celulose é disposta em microfibrilas dentro de outros dois componentes, hemicelulose e a lignina, certificando as propriedades mecânicas da fibra vegetal. A hemicelulose e a lignina são biopolímeros que integram a parede celular e são parte de todas as plantas vasculares. Esses três constituintes são encarregados pelas propriedades físicas das fibras (SILVA et al. 2009).

A fibra vegetal é composta por uma estrutura primária denominada macrofíla. A macrofíla é composta por um tubo vago com quatro distintas camadas, sendo uma a parede celular primária e três secundárias, além do lúmen que é um canal aberto no centro da microfibrila (Figura 3). Cada uma dessas camadas é composta por celulose dispersa em uma matriz de hemicelulose e lignina, formando assim, uma estrutura fibrosa. Essa estrutura e seu conteúdo modificam-se expressivamente conforme a espécie e parte da planta de onde são derivados (KLEMM et al., 2005). As condições climáticas, idade e processo de nutrição digestiva da planta também influenciam na estrutura da fibra vegetal e na sua composição química (SGRICCIA; HAWLEY; MISRA, 2008).

Figura 3. Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem da microscopia eletrônica de varredura (MEV) se refere à fibra de eucalipto.



Fonte: SILVA et al., 2009.

2.3.1 Lignina

A lignina é o segundo polímero mais abundante na natureza e está presente na parede celular de plantas superiores. Estruturalmente, a lignina é uma molécula complexa, e é uma macromolécula tridimensional fenólica amorfa associada à celulose e à hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos. A lignina é um material hidrofóbico, altamente ramificada, sendo formada pela polimerização dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico, e a proporção destes três compostos resulta em diferentes tipos de lignina. Os grupos éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta grande número de interligações (JOHN; THOMAS, 2008).

A lignina age como um cimento entre as fibrilas de celulose e como um reforço no interior das fibras. A força de adesão deste material é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose e tende a ser mais forte quando os vegetais estão na fase adulta. A lignina confere suporte estrutural, impermeabilidade, transporte de nutrientes e resistência contra ataques microbianos e estresse oxidativo (JOHN; THOMAS, 2008; PÉREZ et al., 2002; SATHAWONG; SRIDACH; TECHATO, 2018).

2.3.2 Holocelulose

A maior porção de carboidratos das fibras vegetais é composta por polímeros de celulose e hemicelulose, com menor quantidade de outros açúcares, como as pentoses. A combinação de celulose e hemicelulose é chamada holocelulose (TAHERZADEH; KARIMI, 2007).

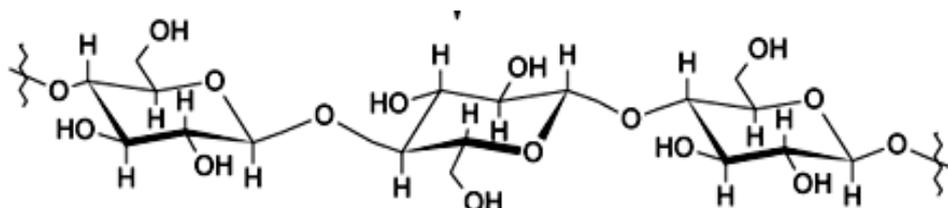
2.3.2.1 Hemicelulose

A hemicelulose é um polissacarídeo complexo de peso molecular inferior ao da celulose. Esta é facilmente hidrolisável e solúvel em meio alcalino. As cadeias de hemicelulose podem ser lineares ou ramificadas, constituídas por diferentes açúcares, são amorfas e possuem massa molecular relativamente baixa. Podem ser chamadas de arabinanas, mananas, xilanas, entre outras, conforme a composição e predominância dos monossacarídeos. Elas são depositadas de forma intercalada nas microfibrilas de celulose em um estágio anterior à lignificação, dando elasticidade e flexibilidade ao agregado e impedindo que as microfibrilas de celulose se aproximem (MEDRONHO; LINDMAN, 2015; SILVA et al., 2009).

2.3.2.2 Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante da natureza, sendo o principal constituinte da parede celular dos vegetais, constituída unicamente por glicose (Figura 4), tornando-a um polissacarídeo linear cristalino e insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. Apresenta alta massa molecular, constituindo-se de moléculas lineares de pelo menos 3000 unidades de β -D-glicopiranosil, unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4). As ligações intramoleculares ocorrem entre grupos hidroxila das moléculas, o que é responsável pela rigidez da cadeia, enquanto as interações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes, o que atribui à formação da fibra vegetal. A presença destas hidroxilas aumenta a afinidade da celulose com a água, o que a torna de natureza hidrofílica. Além disso, a celulose apresenta elevada cristalinidade e é responsável por conferir estabilidade e resistência às estruturas das paredes celulares das plantas (JOHN; THOMAS, 2008; MEDRONHO; LINDMAN, 2015; SILVA et al., 2009; SUHAS et al., 2016).

Figura 4. Estrutura da cadeia de celulose.



Fonte: DONINI et al., 2010.

A matéria-prima básica para a fabricação do papel é a celulose (DONINI et al., 2010). É notória a crescente quantidade de pesquisa sobre celulose com o intuito de ampliar a aplicação, principalmente em filmes na área de alimentos (DENG et al., 2016; KALKA et al., 2014; XU et al., 2016).

O isolamento da celulose a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas abrange uma série de processos. Para a obtenção das fibras de celulose são realizadas técnicas de polpação, as quais resultam no desmembramento do complexo celulose-hemicelulose-lignina, e de deslignificação (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001). As técnicas de polpação utilizadas nas fibras para o isolamento de celulose podem ser biológicas, físicas, químicas ou por combinação dessas, variando com o grau de separação solicitado e do destino final do processo (AKHTAR et al., 2015).

O processo físico é fundamentado nas operações de redução do tamanho da partícula empregando moinho, todavia, reduz também o grau de polimerização e cristalinidade da celulose. O processo biológico normalmente utiliza fungos e algumas bactérias. Durante o processo, estes microrganismos secretam enzimas extracelulares como lignina peroxidases e lacases, que ajudam a remover uma quantidade considerável de lignina da fibra (OGEDA; PETRI, 2010).

No processo químico das fibras, podem ser utilizados reagentes ácidos ou álcalis, sendo os mais usados o hidróxido de sódio, o hidróxido de amônia, o hidróxido de cálcio, o ácido fosfórico, o ácido acético e o ácido sulfúrico. Dentre os reagentes citados, o mais habitualmente utilizado nas pesquisas é o hidróxido de sódio, que possibilita a remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica. A reação é realizada com o hidróxido de sódio, alta temperatura e agitação, ocorrendo à hidrólise das moléculas de lignina e hemicelulose em fragmentos menores e solúveis no meio aquoso alcalino. Desta maneira, obtém-se uma polpa com um teor de celulose que é dependente do tipo e da quantidade de reagente e também das condições de temperatura do meio reacional (FARUK et al., 2012; JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012; KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012; OKE, 2010; ZULUAGA et al., 2009).

Outro procedimento químico de polpação como é o processo *kraft*, atualmente, esta técnica é a mais utilizada para o isolamento da celulose. Caracteriza-se pela combinação do hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, para a deslignificação da matriz e liberação das fibras. As fibras liberadas compreendem a celulose marrom, que deve passar pelo processo de branqueamento (CARVALHO, 2015; MARINHO et al., 2017).

Geralmente, as polpas de celulose provenientes desse processo exibem coloração escura, sendo necessário o emprego de branqueamento para alcançar níveis de alvura superiores, através da remoção da lignina ainda remanescente na fibra. Os processos convencionais de branqueamento de polpas celulósicas envolvem a utilização de reagentes químicos à base de cloro (cloro gasoso, cloro livre, clorito de sódio, dióxido de cloro, hipoclorito), comumente em uma série de etapas, para que a lignina remanescente seja removida o máximo possível. Processos de branqueamento utilizando clorito de sódio estão baseados na reação entre lignina e ClO_2 , ClO^- , produtos estes formados em reações redox de ClO_2^- em meio ácido. As reações entre lignina e ClO_2 são exclusivamente oxidativas (MANFREDI et al., 2014; REYES; PERALTA-ZAMORA; DURÁN, 1998).

2.3.3 Extrativos

Os extrativos são extraídos de materiais lignocelulósicos, incluindo constituintes de baixa ou média massa molecular, envolvendo uma variedade de moléculas, como por exemplo, açúcares, polissacarídeos (solúveis em água) e sais (PINO et al., 2007; SILVÉRIO et al., 2006; TAPPI, 1997). Suas funções básicas fisiológicas compreendem o acúmulo de nutrientes, e a preservação da fibra vegetal contra a ação de bactérias, cupins e fungos, e também contra a formação de aromas e cor (PINO et al., 2007; SUN; SUN, 2001; ZHANG et al., 2007).

2.3.4 Fontes não convencionais de fibras vegetais

O aproveitamento de fibras de distintas fontes vegetais, como resíduos agroindustriais, tem fomentado o interesse de pesquisadores para a obtenção de celulose (NUNES et al., 2013). Estas possuem destino para diferentes setores industriais, incluindo o alimentício para o desenvolvimento de embalagens de alimentos (RAJINIPRIYA et al., 2018).

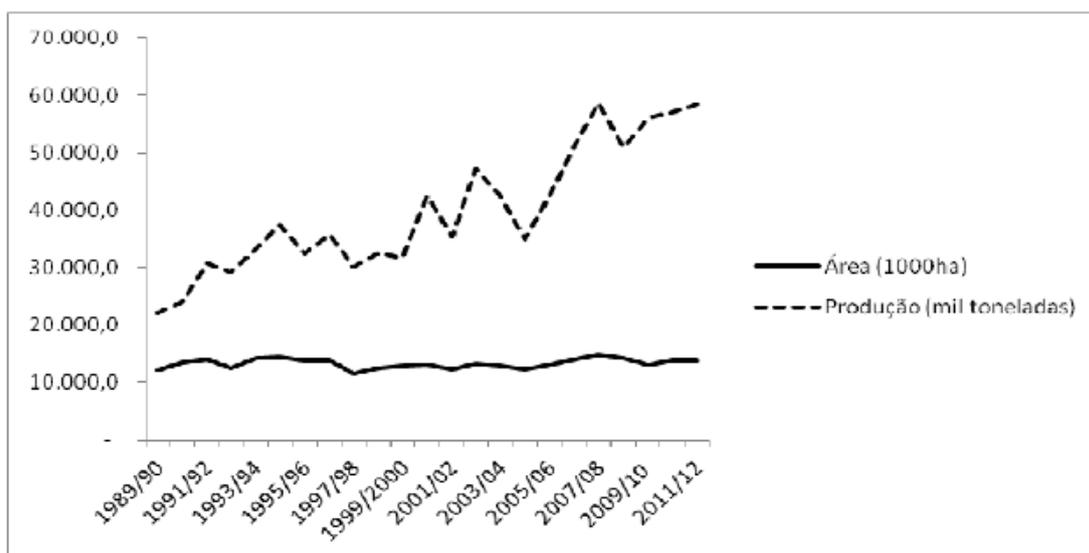
Em geral, os resíduos agrícolas concebem uma dificuldade de descarte, uma vez que podem tornar um passivo ambiental. Parte desses resíduos é composto por fibras oriundas de plantas, constituídos por materiais lignocelulósicos. Essas fibras lignocelulósicas vêm sendo estudadas como matérias-primas de agente de reforço em materiais compósitos em diferentes áreas, como na construção civil, elaboração de cosméticos e embalagens, indústria automotiva (MOSTAFA et al., 2018; TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002; XU et al., 2018). Dentre os resíduos estudados podemos citar aqueles obtidos do arroz, da banana, da cana-de-açúcar, do coco e do milho (KESHK; SAMESHIMA, 2006).

As fibras naturais oferecem composição, estrutura e propriedades adequadas para diferentes aplicações. Os materiais lignocelulósicos fibrosos, como as cascas de alimentos, vêm alavancando os estudos de isolamento e caracterização de fibras celulósicas. Destacando as cascas de ameixa (FRONE et al., 2017), amendoim (CHANDRA; GEORGE; NARAYANANKUTTY, 2016), arroz e café (COLLAZO-BIGLIARDI; ORTEGA-TORO; CHIRALT BOIX, 2018), banana (KHAWAS; DEKA, 2016), pistache (MARETT; ANING; FOSTER, 2017), pomelo (LIU et al., 2018), e tomate (JIANG; HSIEH, 2015). Os resultados mostram a possibilidade de obter celulose a partir de diferentes fontes, incluindo os resíduos agrícolas, com aplicação potencial em compósitos.

O Brasil é um país com elevada produção agrícola e, por conseguinte, assídua produção de resíduos. No que se refere à produção de milho, o Brasil é o terceiro maior produtor mundial, com produção estimada em 75 milhões de toneladas, destacando as regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul (MAPA, 2017). A viabilidade econômica do milho se dá pela sua variedade de aproveitamento, sendo o principal destino desse grão a produção de ração animal e a menor parte é destinada para o consumo interno (ALMEIDA et al., 2005; DEMARCHI, 2011; GUTH, 2017).

Com o avanço tecnológico verifica-se um aumento da produção total de milho em território nacional, elevando os níveis médios produtivos inferiores a 2000 Kg ha⁻¹ na década de 90, para cerca de 4000 kg ha⁻¹ na safra de 2011/2012 (Figura 5) (GALVÃO et al., 2014). A produção mundial aumentou 35,14% no período de safra de 2007 até 2017, com média anual de crescimento de 3,5%. A produção brasileira cresceu 66,77%, apresentando taxa média anual superior à taxa mundial (CONAB, 2018).

Figura 5. Evolução da produção de milho e da área cultivada no Brasil de 1989 a 2011.

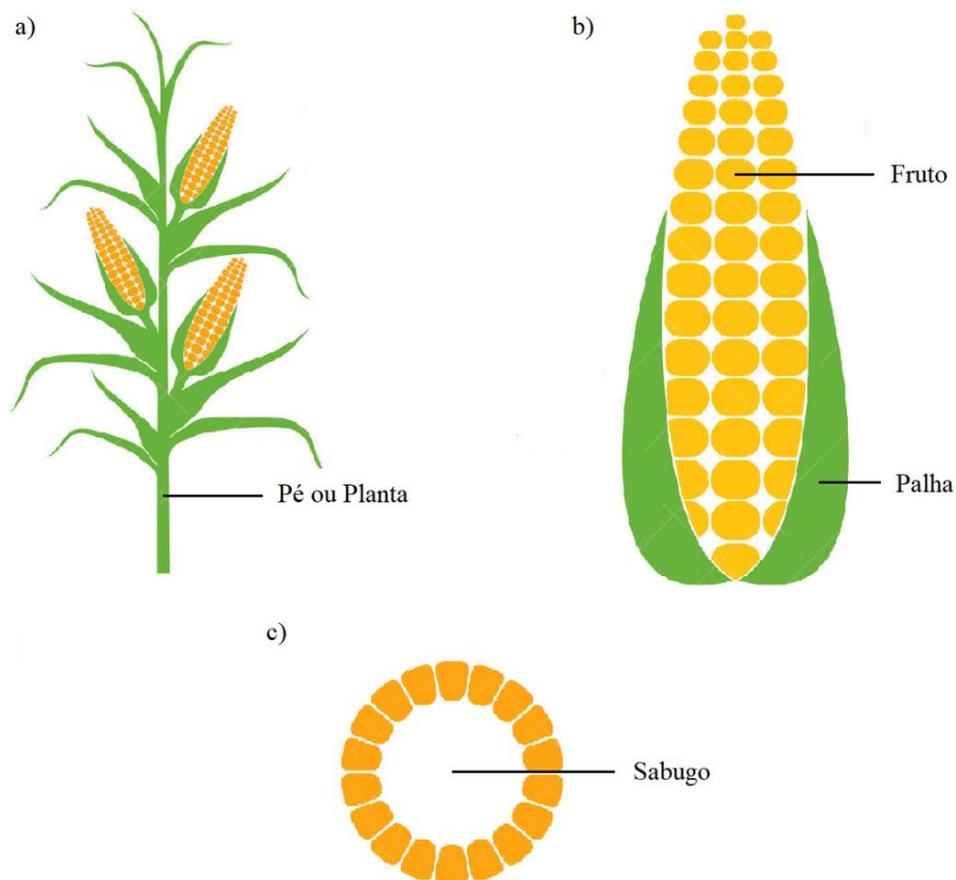


Fonte: GALVÃO et al., 2014.

O milho (*Zea mays*) é uma fonte energética fundamental para o homem, uma vez que é um cereal de alto valor calórico. A planta do milho chega a uma altura média de 2,5 metros. Este material é destinado ao descarte ou aproveitado como matéria orgânica para o solo. A espiga do milho é compreendida pelo fruto do milho disposto em fileiras regulares presas no sabugo e envoltos pela palha, que tem a função de proteger a espiga (Figura 6) (GODOI; SILVA, 2010).

A palha e o sabugo são importantes subprodutos oriundos do milho. A palha de milho é obtida durante a colheita e grandes quantidades são descartadas, por não possuírem uma posterior utilização, tornando-se um resíduo (CARDOSO et al., 2009; SULTANA; ANWAR; PRZYBYLSKI, 2007). Conforme Salazar; Silva e Silva (2005) a palha de milho é uma fibra natural do tipo lignocelulósica, podendo ser destinada para a produção de artesanatos, cigarros, embalagens e ainda ser utilizada para a obtenção de celulose. Enquanto o sabugo, parte interna e mais densa do milho, é o resíduo proveniente do debulhamento e basicamente serve como ração animal ou seguir para o descarte como matéria orgânica para o solo.

Figura 6. Características da planta do milho. a) Planta do milho. b) Espiga do milho. c) Sabugo do milho.



Fonte: GOOGLE IMAGEM, 2018.

Na Tabela 1 estão apresentados os dados de composição de materiais lignocelulósicos das fibras do resíduo do milho.

Tabela 1. Teor de celulose, hemicelulose e lignina das fibras do resíduo de milho.

	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referência
Palha	32,3 ± 2,0	29,4 ± 1,3	19,0 ± 2,1	Souza et al., (2015)
Planta	38,5	28,0	15,0	Sun e Tomkinson., (2000)
Sabugo	31,2 ± 3,1	43,1 ± 4,0	16,50 ± 2,00	Silvério et al., (2013)

O conhecimento da composição química de resíduos vegetais (celulose, hemicelulose e lignina) é fundamental para estabelecer parâmetros no processo de polpação. Os teores de holocelulose estão relacionados ao rendimento do processo, ao passo que os teores de extrativos e lignina são indesejáveis para a produção de celulose, relacionados com o rendimento da celulose, a quantidade de sólidos gerados e a demanda de reagente alcalino para a deslignificação (ALENCAR, 2002; GOMES, 2007; JOHAR, AHAMAD, 2012).

2.4 MATERIAIS COMPÓSITOS PARA EMBALAGENS

Um compósito é definido como um material combinado, sendo composto por duas ou mais fases quimicamente distintas, um agente de reforço (fase descontínua) e uma matriz compatível (fase contínua), afastadas por uma interface. A fase descontínua é responsável por fornecer resistência ao esforço mecânico e a fase contínua, corresponde ao meio de transferência desse esforço. O intuito da combinação de diferentes materiais é adquirir ou promover propriedades específicas, as quais não são obtidas pelos componentes separadamente. Desta maneira, os compósitos são produzidos a fim de obter combinações de propriedades como resistência à temperatura e mecânica (ALMEIDA et al., 2015; MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005).

Os compósitos são obtidos pela combinação de diferentes materiais sendo que, reforço e matriz podem ser originados de fontes natural e/ou sintética. No que abrange a preocupação ambiental, o interesse por materiais naturais de fonte renovável vem crescendo. Desta maneira, com a finalidade de aprimorar as propriedades mecânicas dos polímeros derivados de recursos renováveis e diminuir custo de produção, são congregadas fibras vegetais como materiais de reforço (OKSMAN et al., 2016; THARAZI et al., 2017).

Os biocompósitos são compósitos, nos quais uma ou mais fases apresentam origem biológica. Assim, os materiais biocompósitos aparecem como alternativa aos

materiais convencionais, uma vez que há interesse por estudar novas matérias primas e adquirir novas fontes com composição e propriedades que melhorem as já existentes (FOWLER; HUGHES; ELIAS, 2006).

Aliado ao uso de celulose como matéria-prima, o emprego de embalagens biodegradáveis, ou ainda dos biocompósitos, deve-se principalmente ao seu potencial para substituir as embalagens convencionais, em algumas aplicações e, com isso reduzir o volume destes resíduos sólidos (JOSEFSSON; BERTHOLD; GAMSTEDT, 2014).

O emprego de celulose associada ao amido consiste em estratégia promissora no desenvolvimento de filmes compósitos, pois ambos apresentam atributos semelhantes, como serem oriundos de matérias-primas renováveis, e apresentarem baixo custo de produção e obtenção (DEBIAGI et al., 2010; LOMELÍ-RAMÍREZ et al., 2014). Estudos indicam grande afinidade entre a matriz compatível compreendida pelo amido, e o agente de reforço, a celulose. Os resultados apontam em melhoria quanto à barreira ao vapor de água e das propriedades mecânicas dos compósitos (CAMPOS et al., 2017; FAZELI; KELEY; BIAZAR, 2018; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009; PELISSARI et al., 2017).

Diferentes fontes de fibras de celulose vêm sendo instigadas para o desenvolvimento de compósitos com amido. Microfibras de polpa de batata (DUFRESNE; DUPEYRE; VIGNON, 2000), fibras de madeira branqueadas (AVÉROUS e BOQUILLON; 2004; AVÉROUS; FRINGANT; MORO, 2001; FOLLAIN et al., 2006; FUNKE; BERGTHALLER; LINDHAUER, 1998), polpa branqueada de eucalipto (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001), sisal (ALVAREZ e VASQUEZ, 2004), rami (LU; WENG; CAO, 2006; WOLLERDORFER e BADER, 1998), algodão (MA; YU; KENNEDY, 2005) e cânhamo (KUNANOPPARAT et al., 2008).

O acréscimo de pequena porção de celulose em filmes de amido reduz a afinidade desses filmes com água (FUNKE; BERGTHALLER; LINDHAUER, 1998; DUFRESNE; DUPEYRE; VIGNON, 2000). Uma redução da sorção de água e um reforço na estrutura dos filmes à base de amido e celulose em comparação com os materiais sem fibras também foi verificado por Curvelo, Carvalho e Agnelli (2001).

González et al. (2015) obtiveram também uma melhora na permeabilidade ao oxigênio ao adicionar nanocristais de celulose ao filme à base de amido de milho. A adição de fibras celulósicas de cevada em filmes à base de amido oxidado aumentou a sua estabilidade térmica (EL HALAL et al., 2015b).

A eficácia das propriedades dos compósitos de amido e celulose variam em relação à composição do amido (COLUSSI et al., 2017; LÓPEZ et al., 2013). El Halal et al., (2015) verificaram que filmes produzidos com amido oxidado são mais homogêneos que o amido nativo. A celulose como material de reforço também sofre influência quanto aos fatores, como a origem da celulose, método de preparação dos compósitos, as características físico-químicas da matriz, assim como o grau de interação matriz-fibra (AVEROUS; BOQUILLON, 2004).

Enfim, os estudos comprovam a compatibilidade do emprego de celulose associada ao amido no desenvolvimento de filmes compósitos, permitindo uma forte adesão entre a matriz e o material reforço. Tal fato é verificado por meio da melhoria de barreira ao vapor de água e das propriedades mecânicas, provenientes das interações intermoleculares dos constituintes (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001; FOLLAIN et al, 2006; MA; YU; KENNEDY, 2005; WOLLERDORFER e BADER, 1998).

Assim, há possibilidade de desenvolver sistemas eficientes para o acondicionamento de alimentos através de embalagens biodegradáveis e renováveis de matérias-primas originadas de resíduos agrícolas, além de contribuir para a redução na geração de resíduos sólidos nos aterros sanitários.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os resíduos de milho (palha, planta e sabugo) foram coletados em propriedades rurais da região de Camargo, Rio Grande do Sul. O amido de milho (Maizena®) foi adquirido no comércio local em Laranjeiras do Sul, Paraná. Os demais reagentes empregados foram de grau analítico ou superior.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Isolamento das fibras de celulose

Os resíduos de milho foram moídos, para a palha e planta foi utilizado o moinho de facas, e para o sabugo o moinho de martelo.

O isolamento das fibras de celulose foi realizado conforme descrito por Liu et al. (2018). Para a remoção da hemicelulose e da lignina foi realizado um tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) (4%, m/v) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (1% v/v) em béquer com agitação magnética (IKA, RW20, Alemanha) a 80 °C por 4 h. No término da reação, a suspensão foi filtrada e lavada com excesso de água destilada exaustivamente.

Após o tratamento alcalino, foi realizado o branqueamento das fibras, com a adição dos resíduos de milho em uma mistura de partes iguais de solução tampão de acetato de sódio (27g de NaOH e 75g de ácido acético glacial/1L de água) e solução aquosa de 1,7% de clorito de sódio. Este material foi colocado em béquer durante 4 h com agitação magnética e após, filtrado em funil de Buchner e lavado com excesso de água destilada. O processo de branqueamento foi realizado por 4 vezes, seguido para secagem em estufa com circulação forçada de ar durante 24 h a 50 °C, moído em moedor de café e armazenado em recipiente hermético até a utilização.

O cálculo de rendimento do processo de branqueamento foi realizado com a relação entre as massas pré-estabelecidas das fibras de resíduos de milho isoladas e as massas das amostras branqueadas secas.

3.2.2 Caracterização das fibras de celulose

A avaliação da morfologia das fibras de celulose foi realizada por meio de fotomicrografias dos materiais resultantes do processo de extração e branqueamento, com auxílio de microscópio óptico trinocular (Olimpus CX31,) com câmera de 2.0 MP acoplada (Olympus LC20). As imagens foram analisadas com auxílio do *software* ImageJ versão 1.8.0_112 para a determinação do diâmetro e do comprimento das fibras de

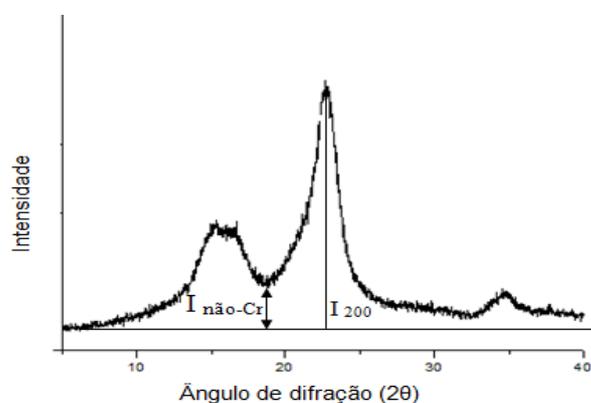
celuloses. As medidas foram realizadas nas fibras de celulose, de forma aleatória, com pelo menos 100 medições para o diâmetro e 30 medições para o comprimento. Os resultados foram expressos como o diâmetro e o comprimento médio.

O teor de lignina foi determinado pelo do método padrão da TAPPI T 222 om-02, utilizando-se o ácido sulfúrico concentrado (72%) para a hidrólise dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose). O conteúdo de holocelulose (celulose + hemicelulose) e celulose foram determinados pelo método padrão da TAPPI T 203 cm-99. Conhecendo os valores de celulose e holocelulose dos resíduos de milho e suas celuloses branqueadas, foram determinados os teores de hemicelulose por meio do cálculo da diferença. Os extrativos foram determinados conforme a norma TAPPI T 204 cm-97 com extração em Soxhlet.

Os espectros de infravermelho de resíduos de milho (palha, planta e sabugo) e das respectivas amostras de celulose branqueadas foram obtidos em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (IRTracer-100; Shimadzu Corp. Japão) equipado com refletância total atenuada (ATR). Os espectros de FTIR foram obtidos na região de 800-4000 cm^{-1} após 100 leituras a uma resolução de 4 cm^{-1} .

A cristalinidade relativa (CR) das fibras foi avaliada em difratômetro de raios-X, com região de varredura entre 5 a 40° para valores de 2θ , com voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 1° min^{-1} . A cristalinidade relativa das fibras de celulose de milho foi calculada empregando a Equação 1, a partir da razão de alturas entre a máxima intensidade do pico cristalino (I_{200}) e a intensidade de difração do material não-cristalino, representada por $I_{\text{não-cr}}$, como pode ser observado na Figura 7.

Figura 7. Difratoograma de raio-X de uma amostra de celulose, ilustrando o método para a intensidade máxima do pico.



Fonte: El Halal, (2015).

$$CR (\%) = \frac{I_{200} - I_{\text{não-cr}}}{I_{200}} \times 100 \quad (01)$$

sendo:

I_{200} = Máximo valor de intensidade do pico cristalino, localizado entre 22-24° (2θ);

$I_{\text{não-cr}}$ = Valor de intensidade que separa os dois picos de difração observados na Figura 7 e esta é localizada em 18° (2θ) e representa o material não-cristalino.

3.2.3 Preparo dos filmes compósitos

Os filmes compósitos foram elaborados por *casting* com amido de milho comercial, juntamente com água destilada, goma guar, plastificante (glicerol) e celulose. A quantidade de amido de milho, água destilada, goma guar e plastificante foi mantida fixa. Enquanto a celulose foi adicionada em diferentes concentrações conforme a Tabela 3, sendo o filme controle sem celulose, e os demais com a adição de 5 g 100g⁻¹, 10 g 100g⁻¹, 15 g 100g⁻¹ e 20 g 100g⁻¹ de celulose em relação a massa de amido seco.

Tabela 3. Composição dos filmes compósitos elaborados com amido de milho e fibras de celulose isoladas da planta, palha e sabugo

Matéria-prima	Quantidades				
	Controle	5 g 100g ⁻¹	10 g 100g ⁻¹	15 g 100g ⁻¹	20 g 100g ⁻¹
Amido de milho (g)	3,36	3,36	3,36	3,36	3,36
Água destilada (mL)	100	100	100	100	100
Goma guar (g)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Glicerol (g)	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18
Fibras de Celulose (g 100g ⁻¹)	-	5,0	10,0	15,0	20,0

A solução formadora de filme foi preparada misturando o amido (3,36 g), glicerol (1,18 g) e água destilada (50 mL) em homogeneizador ultraturrax a 5000 mPas (IKA, T10 basic, Alemanha) durante 5 minutos, seguida da adição da celulose (em diferentes concentrações) previamente misturada com goma guar (0,03 g) e água destilada (50 mL) em ultraturrax a 5000 mPas durante 5 minutos. Os constituintes foram aquecidos em béquer a 85 °C ± 2 °C para promover a gelatinização do amido e formação da solução. Em seguida, pesou-se 20 g da solução formadora de filme em placas de Petri descartáveis (9 cm de diâmetro) com posterior secagem em estufa com circulação de ar (SPlabor, Modelo SP-102/64, Brasil) durante 16 h a 35 °C. Após, os filmes secos ficaram

acondicionados com tampa nas próprias placas de petri até o momento das análises.

3.2.4 Caracterização dos filmes compósitos

3.2.4.1 Análise morfológica por microscopia ótica com luz polarizada

A avaliação da morfologia dos filmes contendo fibras de celulose foram obtidas por fotomicrografias dos materiais resultantes com auxílio de microscópio óptico trinocular (Olimpus CX31,) com câmera de 2.0 MP acoplada (Olympus LC20), sob luz polarizada.

3.2.4.2 Espessura do filme

A espessura dos filmes foi medida com micrômetro digital (Insize Modelo 3109-25A) sendo a mesma expressa como a média de oito medidas aleatórias em diferentes pontos dos filmes.

3.2.4.3 Umidade

As amostras de filme foram mantidas em estufa a 105 °C durante 24 h em recipientes previamente secos e as suas massas determinadas. O percentual de umidade foi determinado pela relação entre a massa perdida pela secagem e a massa inicial das amostras.

3.2.4.4 Solubilidade em água

As amostras de filme foram cortadas em discos de 2,5 cm de diâmetro e colocadas em estufa a 105° C por 24h para a determinação de matéria seca. Logo após, as amostras foram colocadas em tubos de centrífuga com 50 mL de água destilada em cada um, mantidos sob agitação branda em banho Dubnoff (Novatécnica, NT 232, Brasil) durante 24 h a 25 °C. Na sequência, as amostras foram retiradas dos tubos e secas novamente a 105 °C durante 24 h para determinar a massa de matéria seca que não se dissolveu durante a agitação com a água (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992). A análise foi realizada em triplicata e os resultados foram expressos em porcentagem solubilizada, calculada conforme a Equação 2.

$$SOL(\%) = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} 100 \quad (02)$$

sendo:

SOL = percentual de massa solubilizada (%);

Mi = massa seca inicial (g);

Mf = massa seca final, após solubilizar (g).

3.2.4.5 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi determinada segundo método da ASTM D6701-16 (ASTM, 2016). As triplicatas de amostras foram colocadas em cápsulas com dessecante cloreto de cálcio (CaCl₂) e armazenadas em dessecador com umidade relativa de 75%, a 25 °C por 48 horas, então calculou-se o PVA pela Equação 3.

$$PVA = \frac{\Delta W}{t} \times \frac{x}{A\Delta P} \quad (03)$$

sendo:

PVA= Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/kPa.dia.m²);

ΔW= Ganho de massa (g);

x= espessura do filme (mm);

t= tempo (dias);

A= Área exposta;

ΔP= Diferença de pressão parcial.

3.2.4.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Os espectros de infravermelho dos filmes foram obtidos em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (IRTracer-100; Shimadzu Corp. Japão) equipado com refletância total atenuada (ATR). O espectro de FTIR foram obtidos na região de 800-4000 cm⁻¹ após 100 leituras a uma resolução de 4 cm⁻¹.

3.2.4.7 Propriedades mecânicas

Os ensaios de resistência à tração e alongamento foram realizados utilizando o texturômetro de bancada TA.XT Plus (Stable Micro Systems, Surrey, UK), operando com a separação inicial das garras de 40 mm. Os corpos de prova foram cortados com 70 mm de comprimento e 25 mm de largura e condicionados 24 h antes da análise a 25 °C a uma umidade relativa de 50%, conforme descrito pela ASTM D882 (ASTM, 2012). A análise foi realizada utilizando 10 corpos de prova de cada amostra, com velocidade de 1 mm s⁻¹

¹. A resistência à tração foi determinada pelo ponto de tensão máxima da curva tensão-deformação. O alongamento máximo foi determinado pela diferença entre a distância inicial até o filme se romper. O módulo de Young foi calculado a partir da inclinação da porção linear inicial da curva tensão-deformação.

3.2.4.8 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção foram determinadas utilizando o método estático em dessecadores contendo soluções salinas saturadas. Na Tabela 2 são apresentadas as soluções salinas saturadas utilizadas com as suas respectivas umidades relativas específicas a 25 °C, as quais foram previamente preparadas deixadas em repouso até o equilíbrio.

Tabela 2. Soluções salinas utilizadas e suas umidades relativas equivalentes na determinação das isotermas de sorção.

Sal*	Aw
Cloreto de lítio (LiCl)	0,111
Cloreto de magnésio (MgCl ₂)	0,325
Sulfato de amônio ((NH ₄) ₂ SO ₄)	0,807
Cloreto de bário (BaCl ₂)	0,904
Sulfato de potássio (K ₂ SO ₄)	0,976

*Solução salina saturada a 25 °C.

Os filmes foram previamente secos em estufa a 105 °C durante 24 h e as suas massas determinadas. Posteriormente, as amostras foram armazenadas durante 21 dias nos dessecadores contendo as soluções salinas saturadas e após este período as suas respectivas massas foram aferidas.

O modelo de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) foi empregado para ajustar os dados experimentais para estimar as constantes do modelo através da Equação 4.

$$X_e = \frac{(kCXaw)}{[(1 - kaw).(1 - kaw + Ckaw)]} \quad (04)$$

sendo:

X_e = Umidade (g de água/ g de matéria seca)

X = conteúdo de umidade na monocamada (base seca);

aw = atividade de água; X, C, k = constantes

Para o modelo de GAB; C = constante de Guggenheim refere-se ao fator de correlação para as propriedades de sorção para a primeira camada que representa o volume líquido; k = fator de correlação para as propriedades das multicamadas com seu respectivo volume líquido (ZHANG; HAN, 2008).

3.2.5 Análise estatística

Os resultados dos dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Rendimento e caracterização das fibras de celulose

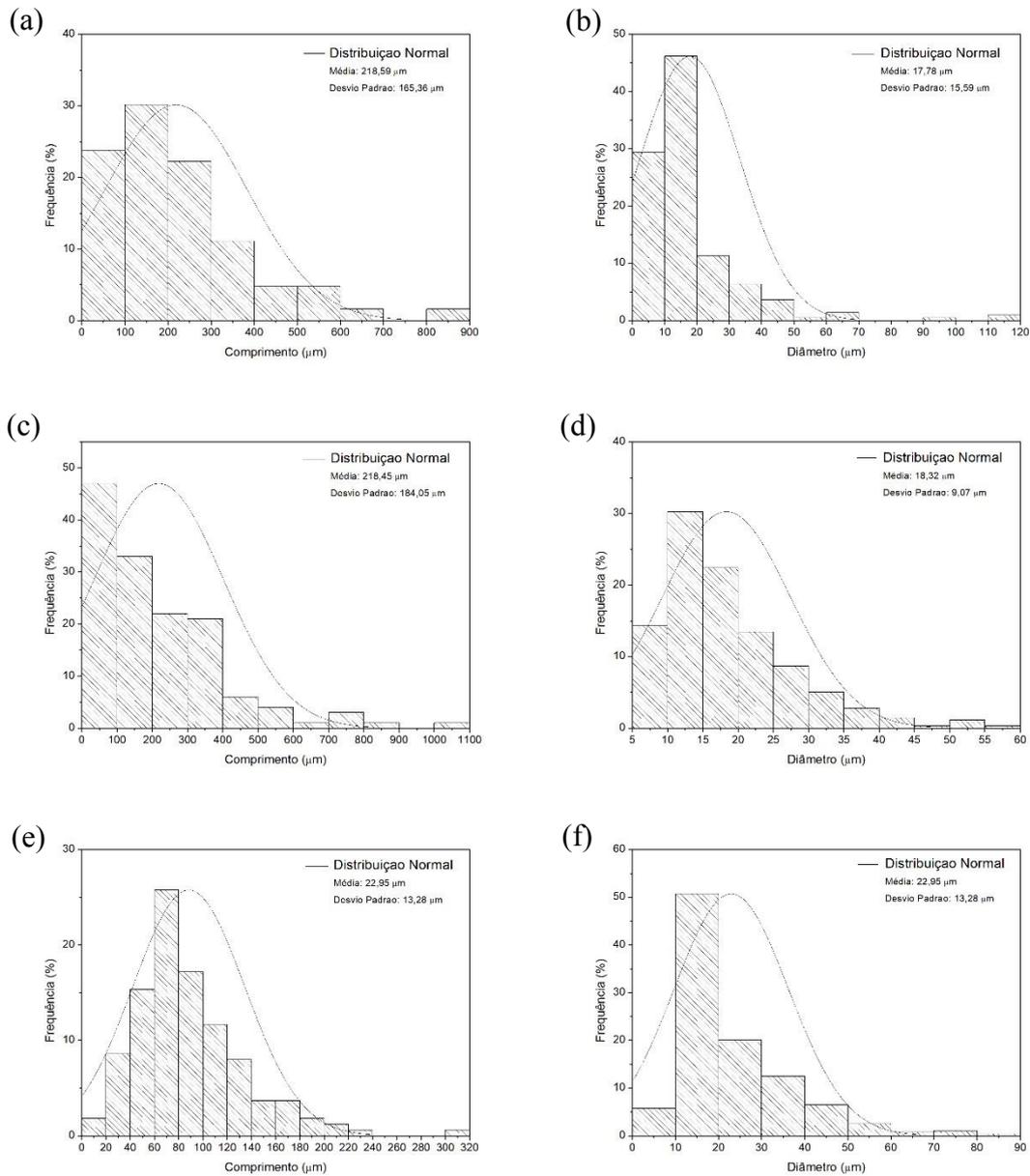
O rendimento no processo de branqueamento para as celuloses isoladas de palha, planta e sabugo de milho, foi respectivamente: 42%, 37% e 36%.

Os resíduos de milho moídos apresentaram coloração marrom e após o tratamento de branqueamento as amostras apresentaram coloração completamente branca. A coloração branca, atribuída à remoção de hemicelulose e lignina, indica a obtenção de um material celulósico de alta pureza, no entanto são necessárias análises complementares, como, composição química, cristalinidade relativa, grupos funcionais e morfologia, para verificar a caracterização do material isolado (JOHAR; AHMAD, 2012; MANFREDI et al., 2014).

As fibras de celulose branqueadas foram avaliadas em microscópio óptico e a distribuição do tamanho do diâmetro e do comprimento das fibras está apresentado na Figura 8. As fibras isoladas da palha de milho apresentaram tamanhos irregulares, tanto nas medidas dos diâmetros quanto do comprimento. A variação no comprimento ocorreu entre 31-554 μm , com maior frequência entre 100 e 200 μm , resultando em uma média de 218,59 μm , e o diâmetro variou entre 2,8 -113 μm , com maior frequência de 10 a 20 μm , com média de 17,78 μm (Figura 8 a-b). As fibras isoladas da planta de milho também apresentaram tamanhos irregulares e com variação no comprimento de 40-696 μm , com maior frequência de zero a 100 μm , e no diâmetro entre 6,3-55 μm , com a maior quantidade de fibras entre 10 e 15 μm (Figura 8 c-d). As fibras isoladas do sabugo de milho apresentaram tamanhos mais regulares, com comprimentos entre 17,7-305 μm , com maior frequência entre 60-80 μm e os diâmetros variando de 6-83 μm , com maior frequência entre 10-20 μm (Figura 8 e-f).

Um material combinado, sendo desenvolvido por um agente de reforço e uma matriz compatível, tende apresentar propriedade de resistência mais eficiente com o aumento da razão de aspecto médio do reforço. Todavia, fibras muito longas podem provocar aumento na quantidade de agrupamentos, resultando em áreas de alta concentração de fibras e ademais áreas com alta concentração de matriz, reduzindo a eficácia do compósito. De tal modo, que um agente reforço de fibra curta é mais propenso a ser menos resistente devido a concentração de tensão nas pontas das fibras, região conhecida como área de fraca adesão (DORES et al., 2007; SANTOS et al., 2009; SPONCHIADO et al., 2016).

Figura 8. Histogramas de distribuição do tamanho das fibras das amostras de celulose branqueadas isoladas da palha, planta e sabugo de milho. (a) Comprimento da celulose branqueada da palha de milho, (b) Diâmetro da celulose branqueada da palha de milho, (c) Comprimento da celulose branqueada da planta de milho, (d) Diâmetro da celulose branqueada da planta de milho, (e) Comprimento da celulose branqueada do sabugo de milho, (f) Diâmetro da celulose branqueada do sabugo de milho.



Na Tabela 4 estão apresentados os dados de composição de materiais lignocelulósicos dos resíduos de palha, planta e sabugo de milho moídos e das amostras de celulose isoladas e branqueadas. A caracterização dos resíduos e das fibras de celulose dos resíduos de milho foi realizada após a extração dos materiais extrativos, tais como

ácidos graxos, álcoois de cadeias longas, cera, compostos fenólicos, que foi feita através de lavagens com diclorometano.

Com o processo de branqueamento observou-se aumento no teor de celulose e redução dos teores de hemicelulose e lignina, comparada à composição lignocelulósica dos resíduos de palha, planta e sabugo de milho moídos (Tabela 4), o que remete que o tratamento utilizado para purificação da celulose foi efetivo.

As concentrações típicas para a composição da palha de milho indicam variações de 32 a 50% para celulose; 28 a 58% para hemicelulose e 8 a 21% para lignina (CARDOSO et al., 2009; SALAZAR et al., 2005; SOUZA et al., 2015). A planta de milho apresentou concentrações de celulose, hemicelulose e lignina superiores ao encontrado por Casara et al. (2017), que estudaram a composição química do resíduo lignocelulósico da produção do milho e reportaram teores de celulose, hemicelulose e lignina equivalente à 11,70%, 0,22% e 11,78%, respectivamente. Longaresi et al. (2019) apresentaram teor máximo de 37,1% para celulose da planta de milho, 23,7% de hemicelulose e 40,1% de lignina, de acordo com a dependência do estágio de crescimento fenológico do milho.

Tabela 4. Teor de celulose, hemicelulose e lignina de resíduos de palha, planta e sabugo de milho moídos e das amostras de celulose isoladas e branqueadas.

Amostra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Palha de milho	37,31 ± 0,35 ^a	34,57 ± 0,35 ^b	38,67 ± 0,56 ^e
Planta de milho	37,87 ± 0,79 ^a	18,01 ± 0,79 ^a	25,49 ± 0,04 ^c
Sabugo de milho	34,94 ± 0,26 ^a	42,45 ± 0,26 ^c	35,68 ± 0,26 ^d
F.C.B. de palha de milho	72,23 ± 0,08 ^b	19,55 ± 0,08 ^a	12,40 ± 0,45 ^a
F.C.B. de planta de milho	74,23 ± 0,18 ^b	18,39 ± 0,18 ^a	11,78 ± 0,62 ^a
F.C.B. de sabugo de milho	74,09 ± 2,46 ^b	17,85 ± 2,46 ^a	17,90 ± 0,27 ^b

*Médias de três determinações. Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna para cada propriedade, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p<0,05). F.C.B: Fibra de celulose branqueada

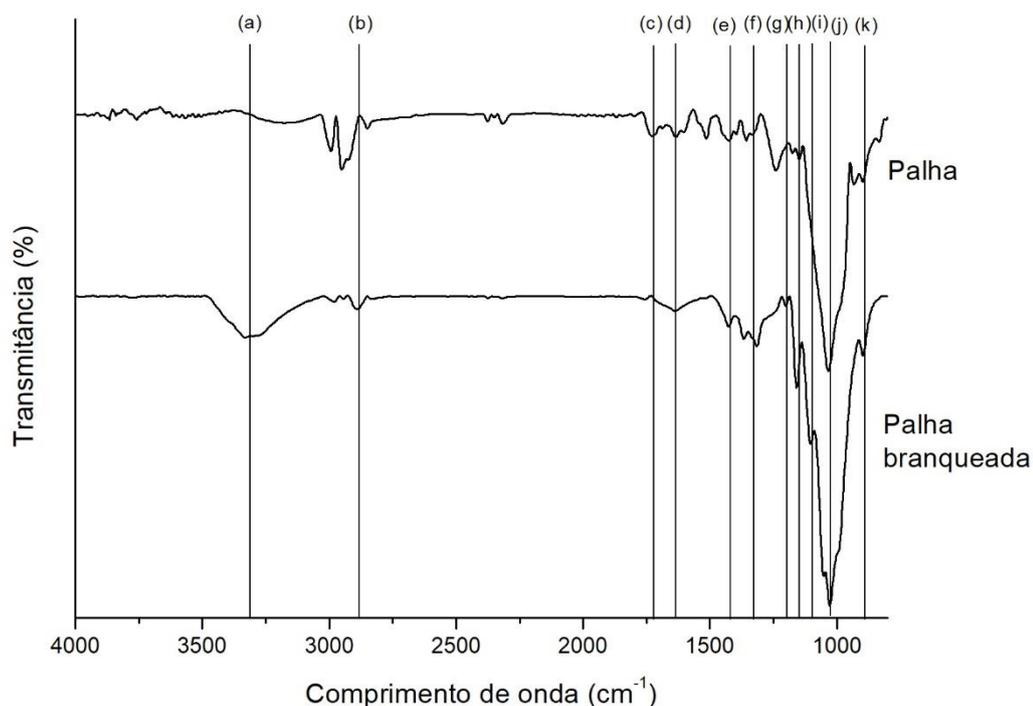
Sun e Tomkinson, (2000) reportaram para a planta de milho teores de celulose, hemicelulose e lignina, 38,5%, 28,0% e 15,0%, respectivamente. Esses autores também determinaram os teores de celulose, hemicelulose e lignina para o sabugo de milho, apresentando concentrações de 43,2%, 31,8% e 14,6% e concentrações similares para celulose e hemicelulose foram reportados por Goldestein (1981), 41,0% e 36,0%,

respectivamente. Os teores de celulose e hemicelulose deste trabalho foram similares aos descritos por Silvério et al. (2013) (31,2% e 43,1%), no entanto, concentração superior de lignina (16,50%).

Os espectros dos resíduos de milho e das fibras de celulose branqueadas analisadas por FTIR estão mostrados nas Figuras 9, 10 e 11, respectivamente. Todos os espectros apresentaram bandas dos grupos funcionais atributos dos componentes das fibras lignocelulósicas (celulose, hemicelulose e lignina). Estes componentes proporcionam em suas estruturas principalmente alcenos, grupos aromáticos e diferentes grupos funcionais, como álcool, cetona e éster (YANG et al., 2007).

As bandas observadas em 3330 cm^{-1} (a) e 2900 cm^{-1} (b) estão relacionados aos estiramentos das ligações O-H e C-H, respectivamente (ALEMDAR; SAIN, 2008). Observa-se que a fibra branqueada apresentou maior intensidade em 3330 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} , quando comparado aos espectros dos resíduos de milho moído. Este resultado pode ser explicado com o aumento no teor de celulose por meio do processo de branqueamento (CHEN et al., 2016; JIANG; HSIEH, 2015; KALLEL et al., 2016; KOS et al., 2014; SOFLA et al., 2016).

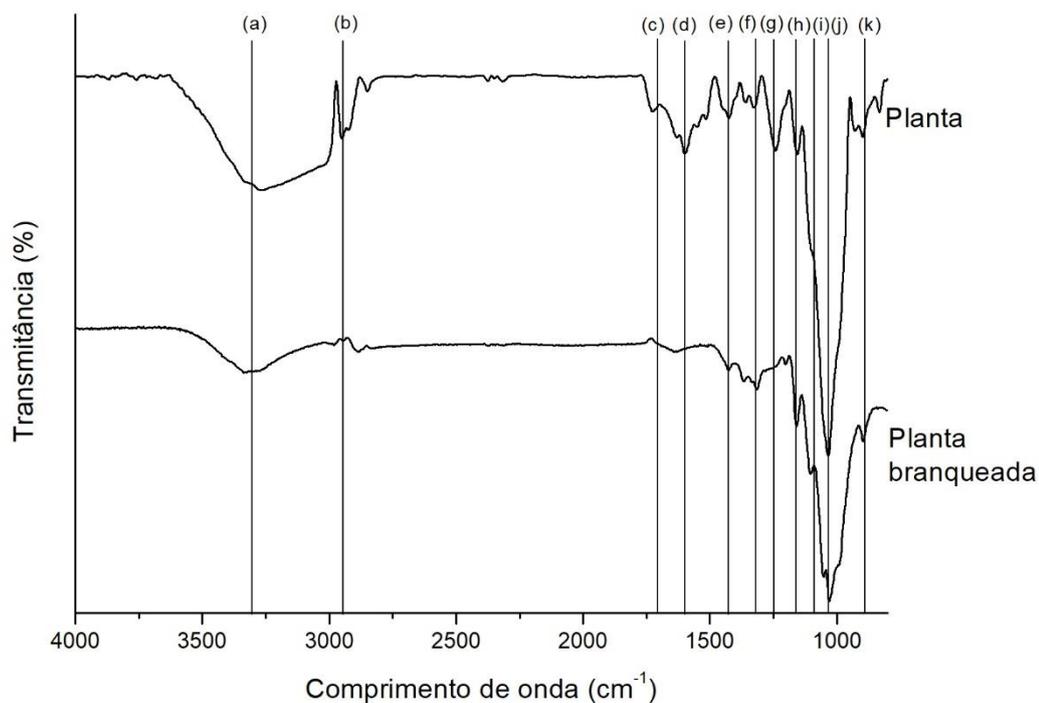
Figura 9. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos resíduos de palha de milho e das suas fibras de celulose branqueadas.



Os resíduos de milho moídos apresentaram banda em 1730 cm^{-1} (c) associada ao grupo acetil e éster urônico da hemicelulose. Também foi possível observar que essa banda apresentou menor intensidade nas fibras branqueadas, comparadas aos resíduos de milho moídos. Este resultado sugere que a hemicelulose foi parcialmente removida no processo de branqueamento das fibras de celulose (ILYAS et al., 2017; JIANG; HSIEH, 2015; NETO et al., 2013; SOFLA et al., 2016), o que foi confirmado com a composição química (Tabela 4). A banda observada em 1640 cm^{-1} (d) para os resíduos de milho e as suas fibras branqueadas, está associada a ligação -OH , conforme estudos realizados esta ligação está relacionada com a água adsorvida pelo material (CHEN et al., 2016; KALLEL et al., 2016; LEE et al., 2017).

As fibras branqueadas apresentaram bandas 1370 cm^{-1} (e) e 1330 cm^{-1} (f) de maior intensidade, comparadas aos resíduos de milho moídos. Tais bandas são referentes a vibração da ligação CH_2 da celulose e ligação -OH da celulose, respectivamente (ILYAS et al., 2017; SOFLA et al., 2016; TAHERDANAK; ZILOUEI, 2014).

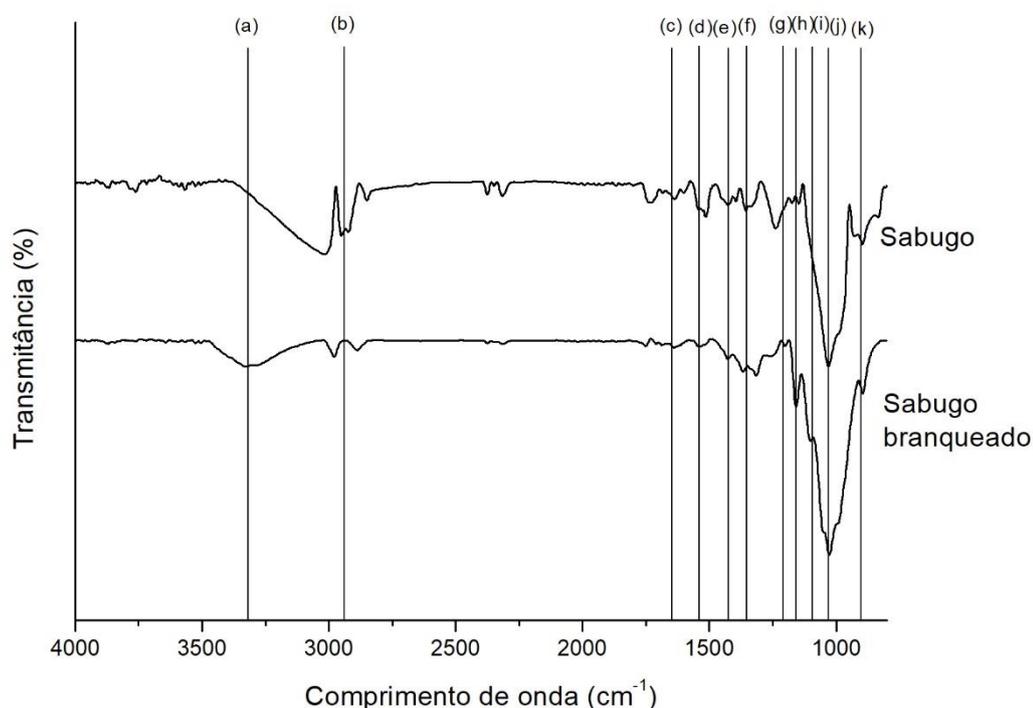
Figura 10. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos resíduos de planta de milho e das suas fibras de celulose branqueadas.



Os resíduos de milho moídos apresentaram banda em 1230 cm^{-1} (g) associada à deformação do grupo C-O aromático ou ao estiramento da ligação S=O do grupo sulfônico, ambos característicos da lignina (ALEMDAR; SAIN, 2008; GUAN et al., 2005). Também foi possível observar que essa banda apresentou menor intensidade nas fibras branqueadas, comparadas aos respectivos resíduos de milho. Este resultado sugere que a lignina foi parcialmente removida no processo de branqueamento das fibras de celulose (ILYAS; SAPUAN; ISHAK, 2017; YUE et al., 2015), o que foi confirmado com a composição química (Tabela 4).

Os espectros das fibras branqueadas também apresentaram as bandas 1160 cm^{-1} (h) e 1110 cm^{-1} (i), com maiores intensidades do que a bandas presentes nos espectros dos resíduos de milho. A região 1160 cm^{-1} está relacionada às vibrações assimétricas C-O-C da celulose e a banda 1110 cm^{-1} refere-se à vibração de ligações glicosídicas C-O-C da celulose (MAHECHA, 2012).

Figura 11. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos resíduos de sabugo de milho e das suas fibras de celulose branqueadas.

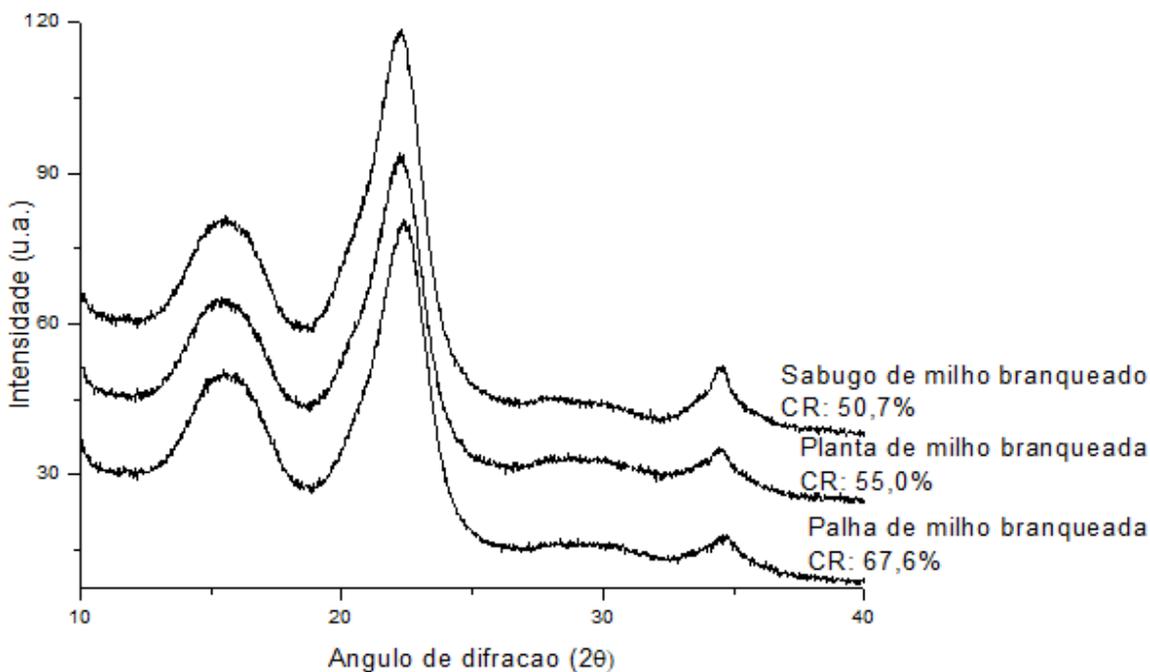


A presença da celulose também pode ser detectada a partir das bandas 1050 cm^{-1} (j) e 898 cm^{-1} (k). Os espectros das fibras branqueadas apresentaram melhor resolução

destas bandas, quando comparado aos espectros dos resíduos de milho. Estas bandas estão associadas à deformação vibracional C-O e C-H da celulose (ALEMDAR; SAIN, 2008).

A Figura 12 apresenta a cristalinidade relativa (CR) e os difratogramas de raio-X das fibras de celulose branqueadas, as quais apresentaram três picos, característico de materiais lignocelulósicos (EL HALAL et al., 2015). De acordo com Abraham et al. (2011), a remoção da lignina proporciona um aumento na taxa da cristalinidade relativa. A cristalinidade de materiais lignocelulósicos é condizente à presença de celulose, que tem uma estrutura cristalina. Em contrapartida, os componentes da hemicelulose e da lignina são amorfos (OLIVEIRA et al., 2017). Embora a composição química das fibras de celulose branqueadas tenha sido semelhante (Tabela 4), houve uma diferença na cristalinidade destas fibras, podendo ser atribuída a uma variação da origem da matéria prima. Sendo possível verificar que a fibra de celulose branqueada de sabugo de milho apresenta maior teor de lignina, diferindo significativamente das demais amostras, confere a menor cristalinidade relativa.

Figura 12. Cristalinidade relativa (CR) e difratogramas de raios-X das fibras de celulose branqueadas de palha, planta e sabugo de milho.



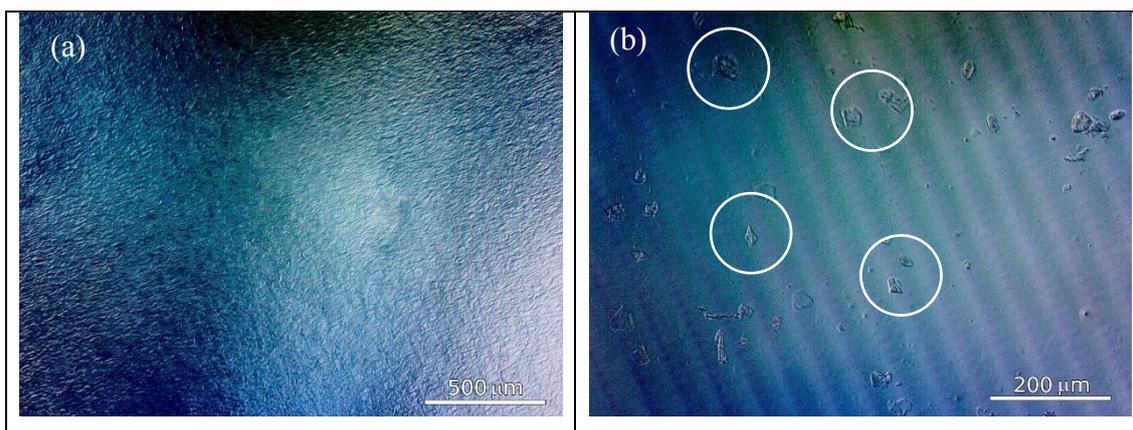
4.2 Caracterização dos filmes compósitos

4.2.4 Análise morfológica por microscopia ótica com luz polarizada

Os filmes compósitos apresentaram boa aparência, brilho inversamente proporcional à concentração de fibras adicionadas e, superfície homogênea, não apresentando bolhas, fissuras e partículas insolúveis aparentes. Os filmes elaborados sem adição de celulose como material de reforço apresentaram-se homogêneos, porém foi possível verificar, com auxílio de microscópio ótico com luz polarizada, a presença de grânulos de amido com gelatinização incompleta (Figura 13b). A incompleta desestruturação do amido granular pode afetar as propriedades do filme de amido. Isso pode ser resultado dos parâmetros de processo (tempo x temperatura de gelatinização) e por consequência, filmes com baixa resistência mecânica devido à presença de uma interface entre o grânulo intacto e a fase termoplástica (CORRADINI et al., 2007; MOTA; ASCHERI; ASCHERI, 2009).

Além disso, os filmes compósitos foram analisados com auxílio de microscópio ótico com luz polarizada a fim de estudar a dispersão do segundo componente na matriz de amido, sendo que foram empregadas como reforço fibras de celulose isolada da palha (Figura 14), planta (Figura 15) e do sabugo (Figura 16) de milho.

Figura 13. Filmes elaborados com amido de milho sem adição de celulose (controle) (a) 40x magnificação; (b) 100x magnificação.



Nas Figura 14, 15 e 16 pode-se observar que os filmes compósitos apresentaram certa dispersão das fibras de celulose, porém não é possível inferir quanto a sua orientação. No entanto, os filmes elaborados com as fibras isoladas da palha de milho apresentaram melhor dispersão, sem presença de aglomerados.

Figura 14. Filmes compósitos elaborados com amido de milho reforçados com celulose isolada de palha de milho em diferentes concentrações (5 g 100g⁻¹, 10 g 100g⁻¹, 15 g 100g⁻¹ e 20 g 100g⁻¹). (a) 40x magnificação; (b)100x magnificação.

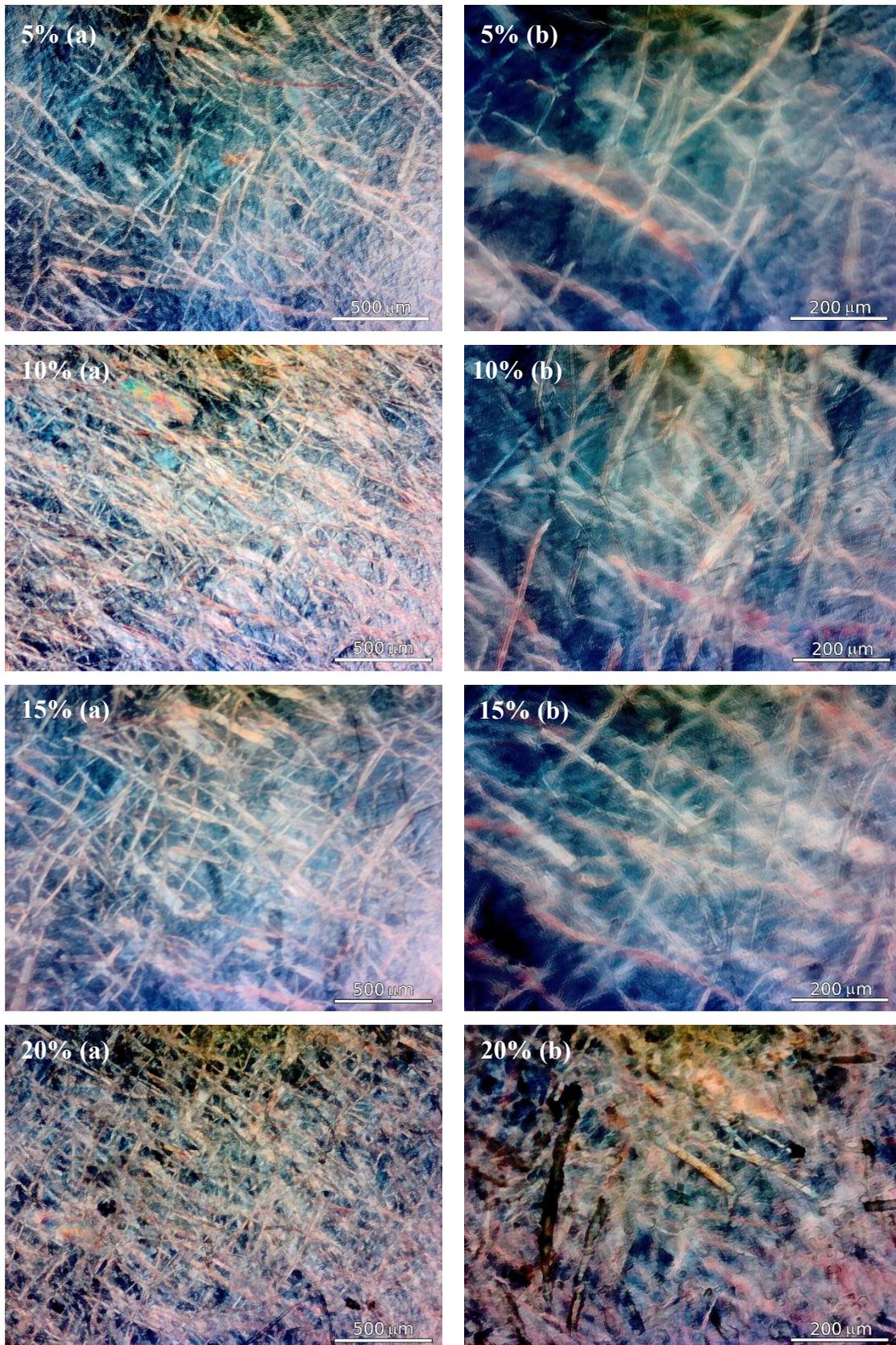


Figura 15. Filmes compostos elaborados com amido de milho reforçados com celulose isolada de planta de milho em diferentes concentrações (5 g 100g⁻¹, 10 g 100g⁻¹, 15 g 100g⁻¹ e 20 g 100g⁻¹). (a) 40x magnificação; (b)100x magnificação.

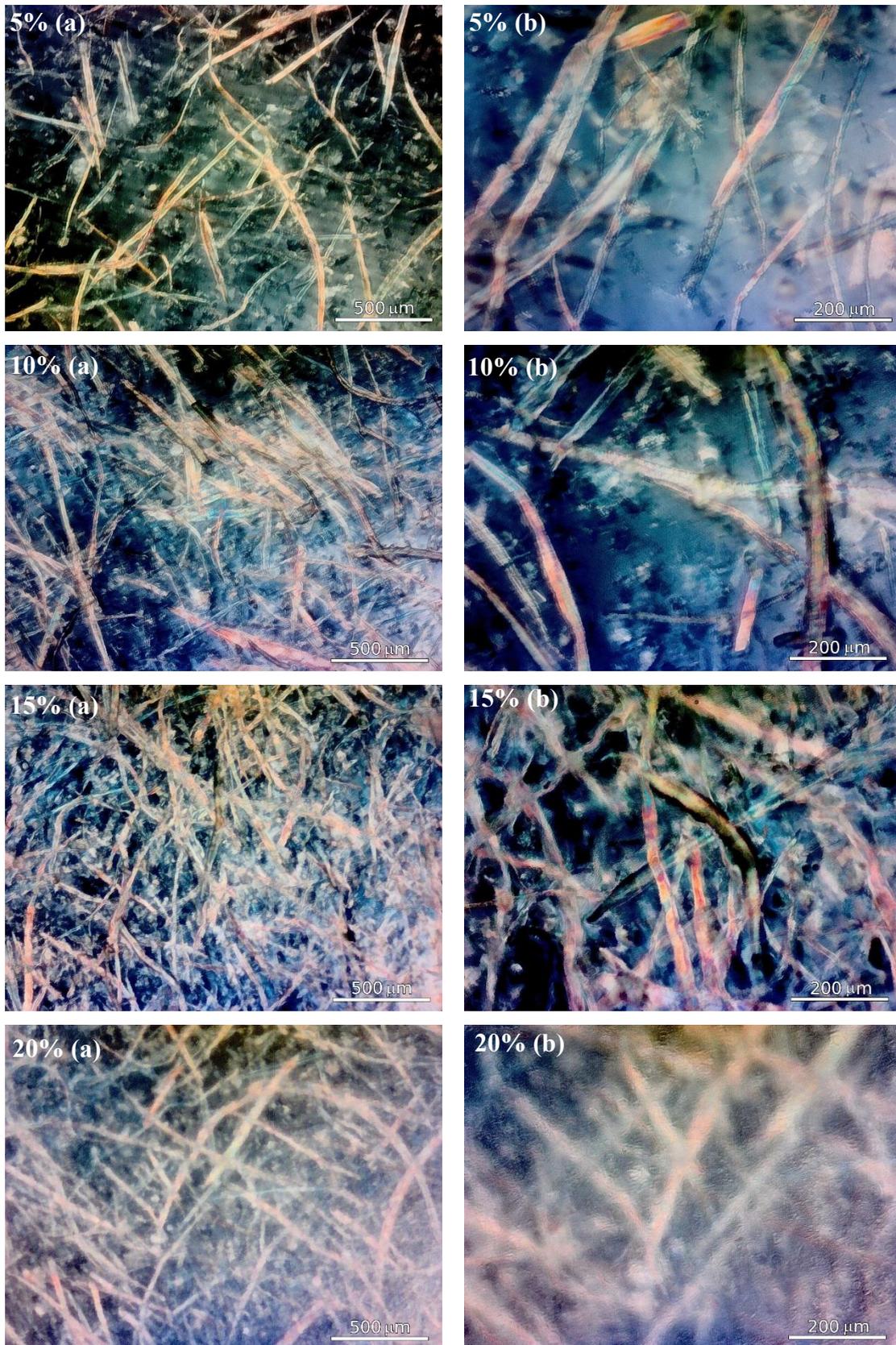
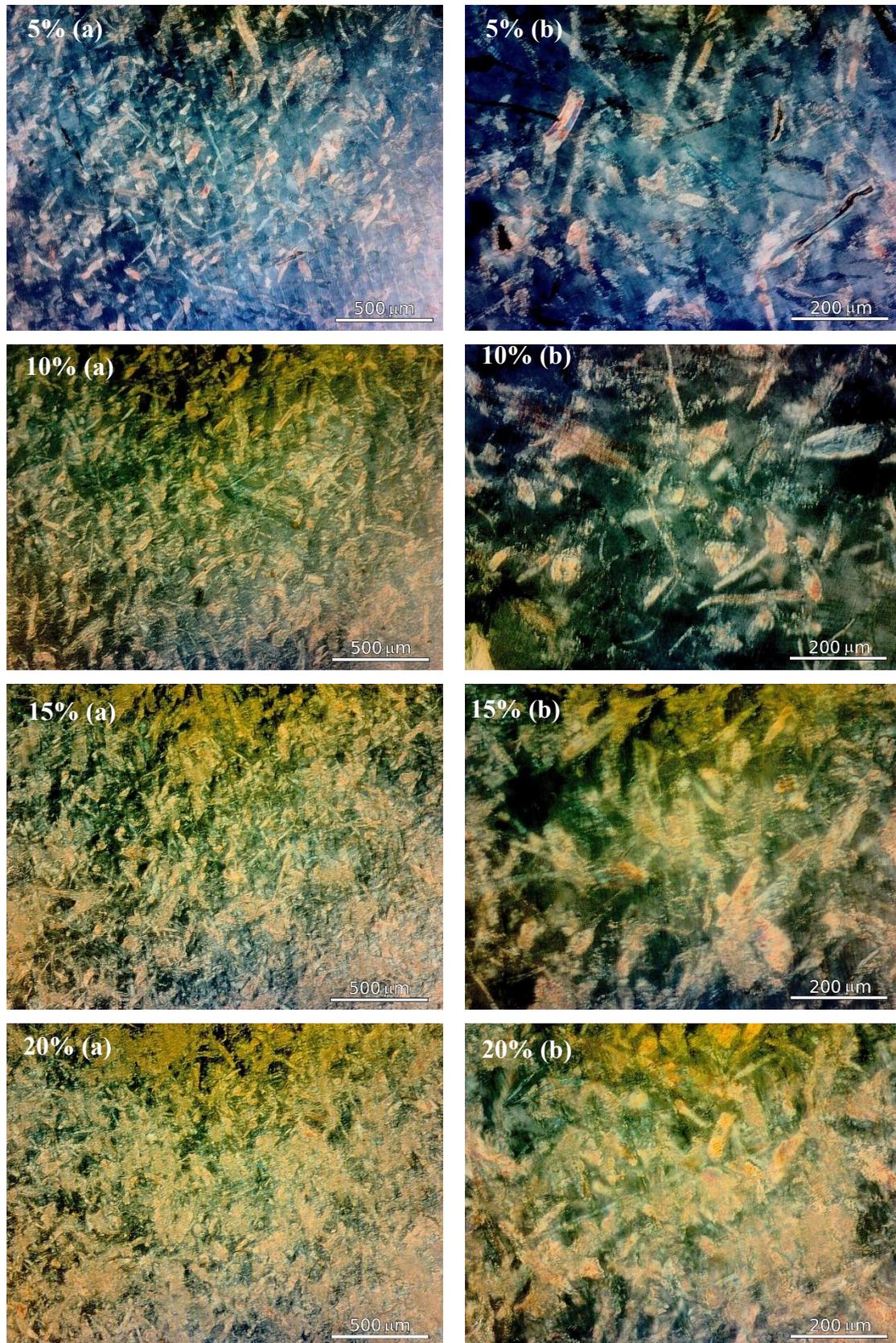


Figura 16. Filmes compostos elaborados com amido de milho reforçados com celulose isolada de sabugo de milho em diferentes concentrações (5 g 100g⁻¹, 10 g 100g⁻¹, 15 g 100g⁻¹ e 20 g 100g⁻¹). (a) 40x magnificação; (b) 100x magnificação.



Estas fibras possuem razão de aspecto elevado (Tabela 3), indicando a presença de fibras longas, favorecendo melhor dispersão nos compósitos. As fibras longas e orientadas na direção do esforço proporcionam propriedades físicas mais efetivas do que as fibras curtas, que podem diminuir a resistência do material. Entretanto, fibras muito longas podem promover a presença de aglomerados, resultando em agrupamentos de fibras, o que reduz a eficiência do compósito (JOSEPH et al., 2002; RAZERA; FROLLINI, 2004). Em termos gerais, enquanto fibras longas proporcionam maior absorção de líquidos e resistência mecânica aos compósitos, as fibras curtas proporcionam maior maciez e opacidade (SPONCHIADO et al., 2016).

4.2.5 Espessura dos filmes compósitos

As espessuras dos compósitos variaram de 0,1340 mm a 0,1765 mm, independente das fibras de celulose empregadas e, os desvios padrões foram relativamente baixos, demonstrando que os filmes apresentaram homogeneidade na espessura (Tabela 5). A uniformidade da espessura dos filmes compósitos produzidos por *casting* exige atenção, uma vez que esse parâmetro apresenta influência nas propriedades mecânicas e na permeabilidade ao vapor de água (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Tabela 5. Espessura dos filmes compósitos de amido, sem e com adição de fibras de celulose branqueada de palha, planta e sabugo de milho.

Amostras	Palha de milho	Planta de milho	Sabugo de milho
Controle	0,134 ± 0,0075 ^a	0,134 ± 0,0075 ^a	0,134 ± 0,0075 ^a
5 g 100g ⁻¹	0,135 ± 0,0024 ^{abA}	0,142 ± 0,0028 ^{abB}	0,146 ± 0,0048 ^{bcB}
10 g 100g ⁻¹	0,156 ± 0,0078 ^{cdA}	0,154 ± 0,0021 ^{cdA}	0,157 ± 0,0068 ^{dA}
15 g 100g ⁻¹	0,143 ± 0,0029 ^{abA}	0,157 ± 0,0031 ^{cdB}	0,158 ± 0,0045 ^{dB}
20 g 100g ⁻¹	0,156 ± 0,0056 ^{cdA}	0,159 ± 0,0046 ^{dB}	0,176 ± 0,0020 ^{eC}

*Médias de três determinações. Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p<0,05).

Ao comparar os compósitos de amido sem e com a adição de fibras, observou-se que, de uma maneira geral, a adição de fibras aumentou a espessura dos compósitos. Este comportamento pode ser explicado pela maior presença de sólidos após a secagem, além disso, a presença da fibra de celulose nos compósitos promoveu pequenos relevos na superfície da matriz (EL HALAL et al., 2015; EL HALAL et al., 2016).

De acordo com a teoria, quanto maior a espessura, mais resistente à tração são os

filmes e maior a sua permeabilidade ao vapor de água. Visto que, o esforço de tração máximo alimentado pelo corpo durante o teste de tensão aumenta proporcionalmente com a presença de sólidos secos na superfície. Para filme plástico sintético a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) apresenta variação inversamente proporcional a espessura, ao mesmo tempo que a permeabilidade ao vapor de água (PVA) se mantém constante. Todavia, para materiais hidrofílicos a relação da espessura com a permeabilidade ao vapor de água é mais complexa devido a capacidade de se ligar à água, não promovendo uma correlação direta entre espessura e permeabilidade (FARIAS et al., 2012; SOBRAL, 2000).

As propriedades desejadas de um compósito variam conforme a sua aplicação. A espessura do filme compósito é uma característica física importante, pois ao utilizá-lo como embalagem deve-se considerar a massa, tipo e volume do alimento a ser armazenado.

4.2.6 Umidade, Solubilidade em água e Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Os filmes compósitos de amido com fibra de celulose de palha e planta de milho apresentaram maior umidade em concentração de $5 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ em comparação aos demais compósitos. A adição de celulose isolada da palha de milho em concentração de $15 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ promoveu a menor umidade dos filmes (Tabela 6). Uma redução na umidade foi verificado por Curvelo; Carvalho; Agnelli (2001) em filmes de amido de milho com fibra celulósica da polpa de *Eucalyptus urograndis*, e Müller (2007) em filmes de amido de mandioca com fibra celulósica de 1,2 mm de comprimento, que atribuíram o fato à menor higroscopicidade das fibras em relação ao amido.

Compósitos reforçados com fibras vegetais aumentam a capacidade de absorção de água do material quando comparada a fibra isolada (POTHAN; THOMAS, 2004). As hidroxilas presentes na hemicelulose são consideradas como as principais responsáveis pela absorção de água, embora a celulose não cristalina e a lignina também desempenham papel importante neste processo. A umidade intumesce a parede celular da fibra lignocelulósica, até a sua saturação com água. Então, a água passa a ocupar os espaços livres entre os feixes de fibras e mudam as dimensões. Molecularmente, a alta hidrofília da fibra individual de hemicelulose, devido a polaridade existentes entre as hidroxilas da hemicelulose, proveniente da presença de ligações de hidrogênio, pode agregar moléculas de água (DAS et al., 2000; MONTEIRO et al., 2006).

Tabela 6. Umidade dos filmes compósitos de amido sem e com fibras de celulose de palha, planta e sabugo de milho.

Amostra	Palha de milho	Planta de milho	Sabugo de milho
Controle	14,08 ± 0,34 ^a	14,08 ± 0,34 ^a	14,08 ± 0,34 ^a
5 g 100g ⁻¹	17,33 ± 0,27 ^{dA}	18,13 ± 1,85 ^{bA}	15,32 ± 0,55 ^{aA}
10 g 100g ⁻¹	14,53 ± 0,11 ^{aA}	11,76 ± 0,30 ^{aB}	15,36 ± 0,95 ^{aA}
15 g 100g ⁻¹	8,25 ± 0,52 ^{bA}	12,14 ± 0,61 ^{aB}	15,03 ± 1,40 ^{aB}
20 g 100g ⁻¹	12,04 ± 0,56 ^{cA}	13,02 ± 0,63 ^{aA}	13,20 ± 0,05 ^{aA}

*Médias de três determinações. Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os compósitos de amido com a fibra de palha de milho apresentaram a menor solubilidade em água. A adição dessas fibras nos filmes compósitos não diferiu significativamente quando comparados ao filme controle (Tabela 7). Müller, Laurindo e Yamashita (2009) e Curvelo, Carvalho e Agnelli (2001) observaram que a adição de fibras de celulose em filmes compósitos de amido de milho e mandioca diminui a solubilidade em água. Estes autores atribuíram os resultados à menor higroscopicidade das fibras em relação ao amido. Além disso, as fibras interagem com os sítios hidrofílicos do amido, o que substitui as ligações do amido com a água (AVÉROUS; FRINGANT; MORO, 2001).

A presença do grupo sulfônico (SO_3^-) em função do teor de lignina presente na fibra branqueada do sabugo de milho (Tabela 4) utilizada nos filmes compósitos, pode ser justificativa pelo comportamento da afinidade com água, fato observado pelo teor de solubilidade em água (Tabela 7). Assim a ionização do grupo sulfônico em meio aquoso promove maior afinidade com água (GE et al., 2014).

Apesar do baixo teor de lignina presente na fibra de celulose da planta do milho (Tabela 4), o compósito com essa fibra apresentou um aumento na solubilidade quando comparado ao filme controle. Esse fato pode ser explicado pelo tamanho da fibra que resultou na presença de aglomerados de fibras (Figura 8).

A solubilidade dos compósitos em água interfere na escolha do alimento a ser armazenado. Os produtos semiprontos, em que a embalagem é incluída no preparo do cozimento, a elevada solubilização em água pode ser benéfica. Entretanto, quando o alimento exsuda uma solução aquosa, filmes de elevada solubilidade não são indicados (FAKHOURI et al., 2007).

Tabela 7. Solubilidade em água dos filmes compósitos de amido sem e com fibras de

celulose de palha, planta e sabugo de milho.

Amostra	Palha de milho	Planta de milho	Sabugo de milho
Controle	6,78 ± 0,25 ^{ab}	6,78 ± 0,25 ^b	6,78 ± 0,25 ^c
5 g 100g ⁻¹	7,62 ± 0,17 ^{bB}	19,30 ± 0,40 ^{cA}	18,56 ± 0,42 ^{bA}
10 g 100g ⁻¹	6,44 ± 0,13 ^{aB}	17,40 ± 0,48 ^{aA}	17,47 ± 0,51 ^{abA}
15 g 100g ⁻¹	6,81 ± 0,42 ^{abB}	17,60 ± 0,19 ^{aA}	16,74 ± 0,37 ^{aA}
20 g 100g ⁻¹	6,89 ± 0,05 ^{abA}	17,98 ± 0,31 ^{aC}	15,79 ± 0,20 ^{abB}

*Médias de três determinações. Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A maior permeabilidade ao vapor de água foi observada nos filmes com celulose de palha de milho (Tabela 8). Em compósitos hidrofílicos a permeabilidade ao vapor de água é influenciada pelas características intrínsecas do material (MULLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2008).

A incorporação de fibras de celulose em compósitos atua como material reforço e tende a diminuir a permeabilidade ao vapor de água dos mesmos (MULLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009). A redução dessa propriedade nos filmes compósitos de amido e específicas concentrações de celulose, de planta e sabugo de milho, confere uma boa compatibilidade do reforço de celulose e a matriz de amido, e pode ser atribuída à menor hidrofiliabilidade da celulose em comparação com a do amido, devido à alta cristalinidade das fibras de celulose, uma vez que a transferência de umidade ocorre preferencialmente através dos domínios não cristalinos (DUFRESNE; DUPEYRE; VIGNON, 2000; BILBAO-SAÍNZ et al., 2010).

Zhong; Xia, 2008 estudaram filmes de amido de mandioca com incorporação de quitosana e constataram que a permeabilidade ao vapor de água aumenta proporcionalmente com a adição de amido. Lopez et al. (2014) estudaram filmes de amido de milho e quitosana e verificaram uma redução na permeabilidade ao vapor de água, devido à cristalinidade da quitosana, que proporciona a interação dos grupos hidroxilas do amido com os grupos amina da quitosana.

A adição do plastificante glicerol favorece a valores elevados de permeabilidade ao vapor de água, devido ao seu caráter hidrofílico (GOMEZ-GUILLEN et al.; 2009). Filmes com valores de permeabilidade ao vapor de água mais alto permitem a perda de umidade em alimentos úmidos, resultando no murchamento de frutas e hortaliças naturais ou minimamente processadas. A alta permeabilidade ao vapor de água é indesejável para o acondicionamento de alimentos de baixa umidade, favorecendo a formação de grumos

e crescimento microbiano, além de reduzir a crocância pelo ganho da umidade (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; CANAVESI, 2002).

Tabela 8. Permeabilidade ao vapor de água dos filmes compósitos de amido sem e com fibras de celulose de palha, planta e sabugo de milho.

Amostra	Palha de milho	Planta de milho	Sabugo de milho
Controle	10,02 ± 0,49 ^c	10,02 ± 0,49 ^b	10,02 ± 0,49 ^b
5 g 100g ⁻¹	12,42 ± 0,27 ^{dC}	8,62 ± 0,21 ^{bB}	7,21 ± 0,20 ^{aA}
10 g 100g ⁻¹	19,44 ± 0,41 ^{aB}	6,51 ± 0,38 ^{aA}	6,77 ± 0,24 ^{aA}
15 g 100g ⁻¹	18,99 ± 1,19 ^{aC}	12,27 ± 0,24 ^{cB}	6,33 ± 0,26 ^{aA}
20 g 100g ⁻¹	7,21 ± 0,09 ^{bA}	6,15 ± 0,35 ^{aA}	11,46 ± 0,27 ^{cB}

*Médias de três determinações. Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p<0,05).

Os filmes com baixa permeabilidade ao vapor de água, são aconselhados para aplicação em embalagem de alimentos desidratados (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010) e também com alta umidade, como por exemplo as carnes, a fim de evitar a desidratação da superfície, perda de peso, alterações físicas, químicas e organolépticas (ALMEIDA et al., 2013).

4.2.7 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR dos compósitos de amido com fibras de celulose isolada dos resíduos de palha, planta e sabugo de milho estão apresentados nas Figuras 17, 18 e 19, respectivamente. Observou-se que os compósitos reforçados com as fibras diferentes fontes de celulose apresentaram espectros similares entre si e aos não adicionados de fibras, diferenciando apenas nas intensidades das bandas.

Em todos os espectros dos compósitos foram observadas bandas largas na região entre 3000 e 3600 cm⁻¹ (a) (estiramento do grupo O-H) e 2900 cm⁻¹ (b) (estiramento do grupo C-H), ambos observados nos espectros dos filmes sem adição de celulose, dos resíduos e das fibras de celulose branqueadas. A banda observada em 1640 cm⁻¹ (c) para todos os espectros dos compósitos está associada a ligação -OH da água adsorvida, e a banda 1060 cm⁻¹ (d), atribuída ao estiramento das ligações C-O-H, foram observadas em todos os espectros, sendo característica dos amidos (CHEN et al., 2016; EL HALAL et

al., 2016; KALLEL et al., 2016; KOS et al., 2014; LEE et al., 2017; SOFLA et al., 2016).

Figura 17. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos compósitos de amido e fibra de celulose de palha de milho.

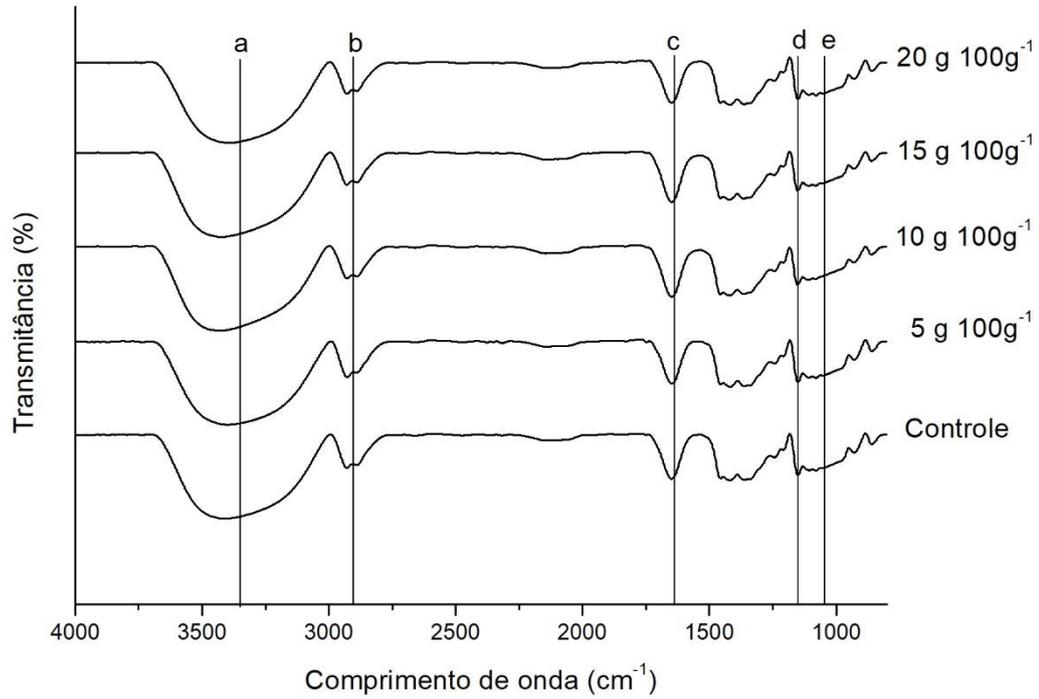


Figura 18. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos compósitos de amido e fibra de celulose de planta de milho.

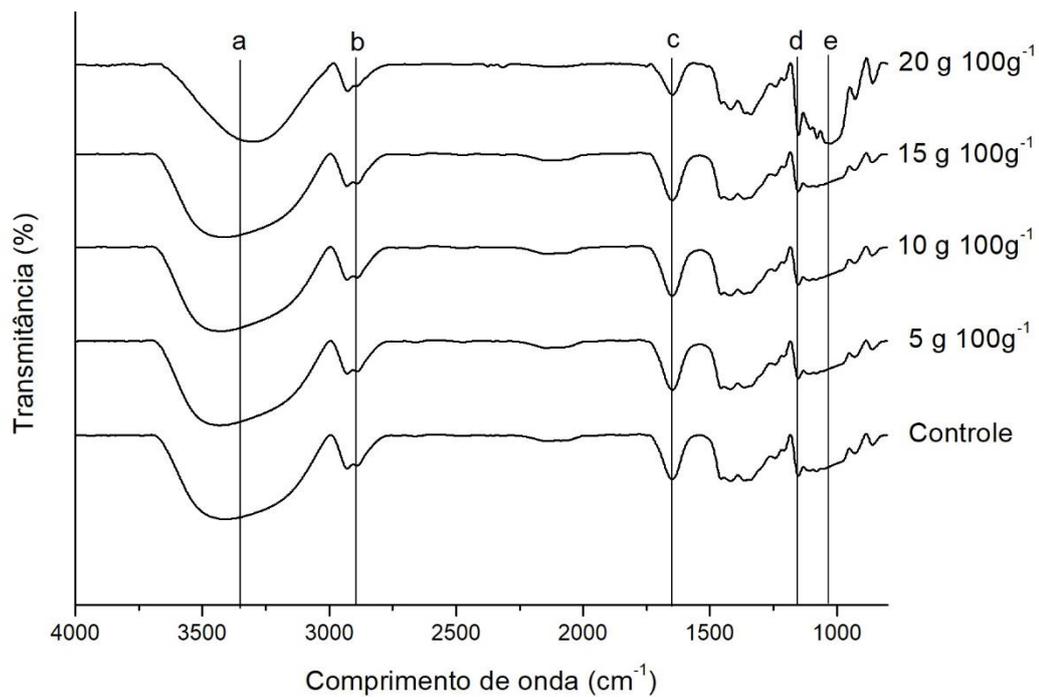
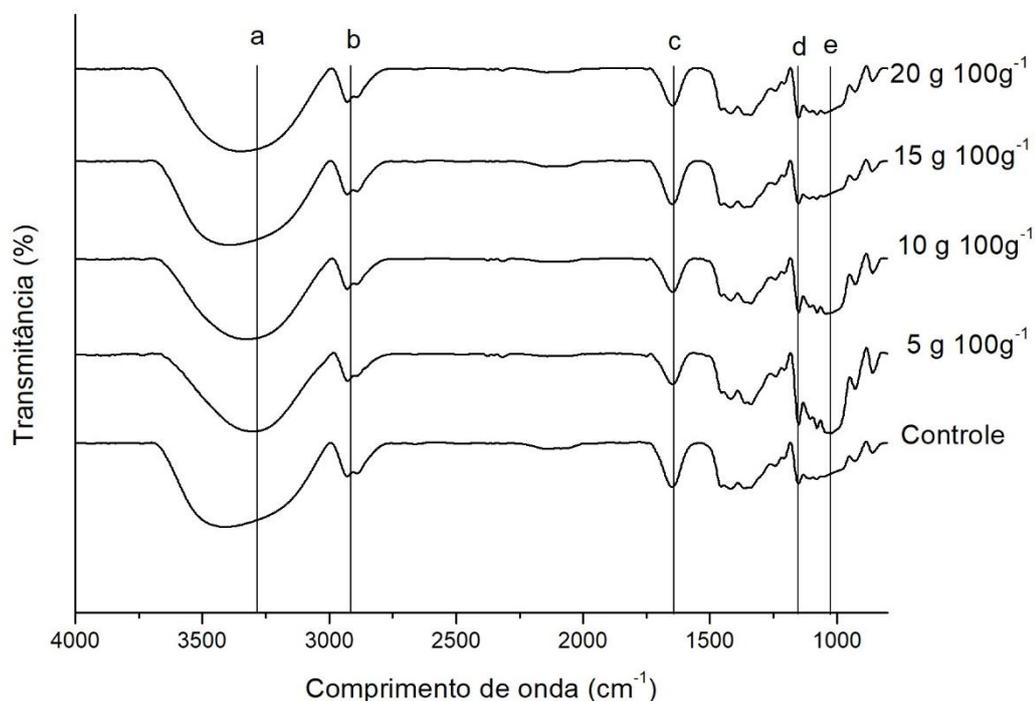


Figura 19. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos compósitos de amido e fibra de celulose de sabugo de milho.



Nos compósitos reforçados com fibras de celulose foi verificado que a banda 1012 cm^{-1} (e), que é atribuída às deformações vibracionais C-O e C-H, foi deslocada, comparado ao espectro das fibras de celulose branqueadas. Os deslocamentos que ocorreram entre os espectros dos compósitos e os espectros da celulose separadamente podem ser atribuídos às interações entre os constituintes, em especial amido e celulose (EL HALAL et al., 2016). Com base nos espectros foi possível observar que nos compósitos houve apenas interações entre as moléculas e não houve mudança na natureza das ligações.

4.2.8 Propriedades mecânicas

A partir dos resultados apresentados na Tabela 9 percebe-se que a resistência à tração aumentou principalmente com a adição de fibra de celulose de palha de milho, com exceção à concentração de $10\text{ g } 100\text{ g}^{-1}$ de amido. Este comportamento foi verificado também para a adição de fibras de celulose de planta de milho na concentração de $5\text{ g } 100\text{ g}^{-1}$ de amido, enquanto nos demais filmes compósitos houve redução na resistência à tração com o acréscimo de celulose isolada. Como os filmes elaborados com as fibras isoladas da palha de milho apresentaram fibras longas, e melhor dispersão, sem presença

de aglomerados (Figura 14), proporcionaram propriedade de resistência à tensão mais efetivas. Isso se deve ao maior emaranhamento mecânico e o aumento no número de ligações de hidrogênio que a fibrilação ocasiona (MOHANTY et al., 2000). O aumento da resistência à tração com a adição das fibras é desejável, constatando a compatibilidade química e estrutural existente entre o amido e a fibra de celulose, o que permite uma forte adesão entre a matriz e a fibra de celulose (AVEROUS; BOQUILLON, 2004; MA; YU; KENNEDY, 2005; MÜLLER, LAURINDO; YAMASHITA, 2009a).

O comportamento da resistência à tração para filmes com as fibras isoladas de planta e sabugo de milho foram possivelmente afetadas pela razão de aspecto médio elevado (JOSEPH et al., 2002; RAZERA; FROLLINI, 2004; SPONCHIADO et al., 2016). As fibras isoladas de planta apresentaram estruturas muito longas enquanto as fibras isoladas de sabugo eram compostas de estruturas curtas.

A resistência à tração é o esforço de tração máximo suportado pelo corpo durante o teste de tensão. Alguns fatores como o material empregado e a cristalinidade do polímero influenciam na resistência à tração. Esse último, no caso de amidos, está relacionado com a proporção de amilose e amilopectina (RIBBA et al., 2017) e no caso da celulose, está relacionada com a pureza das fibras. As propriedades físicas dos materiais estão relacionadas às ligações interfibras, sendo que filmes porosos apresentam uma quantidade menor dessas ligações e resistência mecânica inferior (MANFREDI; OLIVEIRA; SILVA, 2012).

A utilização de fibras de celulose em tamanhos micrométricos ou nanométricos pode conferir resultados satisfatórios em relação às propriedades mecânicas aos filmes compósitos (ALVEZ et al., 2015; BEDANE et al., 2015; FERRER; PAL; HUBBE, 2017; ORTIZ et al., 2018). De acordo com Savadekar; Mhaske (2012), a incorporação de nanofibras de celulose como reforço em matriz de amido termoplástico, aumentou 46,1% a resistência à tração do compósito.

Ao adicionar uma quantidade limitada de fibras de celulose, a resistência mecânica dos filmes tende a melhorar, entretanto, caso ultrapasse o limite entre a quantidade ideal de fibras com relação à proporção de amidos, as propriedades físicas dos materiais ficam comprometidas (DANTAS et al., 2015). Esse comportamento é verificado para a fibra de celulose de palha e planta de milho.

Os filmes de amido adicionados de fibras de celulose apresentaram menor alongamento máximo quando comparado aos filmes sem a adição de fibras, com exceção aos resíduos de planta e sabugo de milho na concentração de 5 g 100 g⁻¹ de amido que

não diferiram significativamente com o controle (Tabela 10).

Tabela 9. Resistência à tração dos filmes compósitos de amido sem e com adição de fibras de celulose de palha, planta e sabugo de milho.

Amostra	Palha de milho	Planta de milho	Sabugo de milho
Controle	$3,80 \pm 0,11^c$	$3,80 \pm 0,11^b$	$3,80 \pm 0,11^b$
5 g 100g ⁻¹	$5,32 \pm 0,11^{aC}$	$4,24 \pm 0,20^{cB}$	$3,62 \pm 0,31^{bA}$
10 g 100g ⁻¹	$1,80 \pm 0,18^{bB}$	$2,34 \pm 0,10^{aC}$	$1,41 \pm 0,05^{aA}$
15 g 100g ⁻¹	$10,12 \pm 0,22^{dC}$	$2,14 \pm 0,06^{aB}$	$1,64 \pm 0,02^{aA}$
20 g 100g ⁻¹	$5,15 \pm 0,84^{aB}$	$2,12 \pm 0,18^{aA}$	$1,61 \pm 0,10^{aA}$

*Médias de três determinações. Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Padilha; Zard, (2010) verificaram que o aumento do teor de fibras de bananeira na matriz de polipropileno fez com que o alongamento diminuísse, conforme a redução da mobilidade das cadeias poliméricas, provocando a diminuição da capacidade de deformação plástica da matriz. A redução no alongamento também foi verificada pela similaridade estrutural entre a matriz e o reforço, permitindo uma forte adesão entre o amido e a fibra de celulose (MA et al., 2005).

Os filmes elaborados exclusivamente de amido são pouco flexíveis e quebradiços, apresentando baixo alongamento. Este comportamento é explicado pelas interações do tipo de ligações de hidrogênio constituídas entre as cadeias do polímero. A presença de plastificantes torna os filmes mais flexíveis, sendo assim, ocorre incremento no alongamento até a ruptura. Os plastificantes de baixo peso molecular, como os polióis, são os mais empregados para esta finalidade. No entanto, as fibras de celulose não atuam como plastificantes e possivelmente não influenciaram positivamente nas interações das ligações de hidrogênio entre as cadeias de amido, para promover flexibilidade (RIBBA et al., 2017). A redução no alongamento pode estar associada ao tempo prolongado de contato do plastificante com a matriz, em curtos períodos, o glicerol tende a interagir mais com a água do que com os demais componentes do filme, tornando esse mais plastificado (CYRAS et al., 2008).

O módulo de Young é a razão entre a tensão aplicada e a deformação específica sofrida pelo corpo, sendo referência da rigidez dos materiais. Quanto maior o quociente, maior a rigidez dos filmes (CALLISTER, 2002; VLACK, 2000).

Tabela 10. Alongamento máximo dos filmes compósitos de amido sem e com adição de fibras de celulose de palha, planta e sabugo de milho.

Amostra	Palha de milho	Planta de milho	Sabugo de milho
Controle	50,57 ± 0,11 ^c	50,57 ± 0,11 ^b	50,57 ± 0,11 ^b
5 g 100g ⁻¹	33,97 ± 0,06 ^{bA}	41,53 ± 0,04 ^{bA}	40,53 ± 0,07 ^{bA}
10 g 100g ⁻¹	13,87 ± 0,01 ^{aA}	16,68 ± 0,04 ^{aAB}	19,83 ± 0,02 ^{aB}
15 g 100g ⁻¹	16,62 ± 0,02 ^{aA}	17,50 ± 0,02 ^{aA}	18,14 ± 0,01 ^{aA}
20 g 100g ⁻¹	21,44 ± 0,04 ^{aB}	15,82 ± 0,03 ^{aA}	15,87 ± 0,02 ^{aA}

*Médias de três determinações. Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p<0,05).

De acordo com a Tabela 11, o módulo Young máximo foi observado no filme compósito com adição de fibra de celulose de palha de milho com concentração de 15 g 100 g⁻¹ de amido e reduziu com a adição das fibras de celulose de planta e sabugo de milho a partir da concentração de 10 g 100 g⁻¹ de amido. Para a celulose de palha de milho houve uma oscilação no módulo Young conforme a concentração de celulose. Assim, o módulo Young apresentou um comportamento similar à resistência à tração. Esse fato pode ser explicado de acordo com o comprimento e a razão de aspecto médio das fibras isoladas e branqueadas da palha de milho, os quais promoveram maior emaranhamento mecânico. Os resultados ainda indicam que as interações favoreceram uma boa interface entre a matriz e as fibras de celulose, melhorando a rigidez, verificado pelo aumento da resistência à tração e do módulo Young (SOUZA, 2015). Observou-se, entretanto, que nos filmes com as fibras isoladas da palha, com adição de 10 g 100 g⁻¹ de amido e 20 g 100 g⁻¹ de amido, a interação fibra e matriz começa a enfraquecer, perdendo a resistência máxima à tração e rigidez (Tabelas 9 e 11).

A baixa resistência à tração não consiste em uma desvantagem, tendo em vista que as propriedades mecânicas exigidas por um material são variáveis, de acordo com a aplicação desejada. Em geral, as embalagens que não necessitam de elevado alongamento percentual, precisam apresentar maior resistência à tração, para proporcionar ao produto embalado uma integridade estrutural. Em outras situações, uma embalagem com maior flexibilidade é desejável.

Ainda, as propriedades mecânicas podem ser explicadas de acordo com a cristalinidade relativa das fibras de celulose branqueadas, como foi possível verificar a

palha de milho apresentou a maior cristalinidade e o sabugo de milho a menor cristalinidade (Figura 12), confirmando que quanto maior a cristalinidade relativa, maior é a resistência à tração e rigidez do material, visto que confere uma redução na quantidade de material amorfo. Desta maneira, a eficácia do reforço da fibra de celulose está relacionada com sua cristalinidade relativa (JOHAR; AHMAD, 2012; LEÃO; SARTOR; CARASCHI, 2006; LU et al., 2013).

Tabela 11. Módulo Young dos filmes compósitos de amido sem e com adição de fibras de celulose de palha, planta e sabugo de milho.

Amostra	Palha de milho	Planta de milho	Sabugo de milho
Controle	72,35 ± 4,97 ^c	72,35 ± 4,97 ^b	72,35 ± 4,97 ^c
5 g 100g ⁻¹	116,92 ± 1,81 ^{dB}	99,51 ± 5,46 ^{cA}	96,06 ± 2,72 ^{dA}
10 g 100g ⁻¹	31,28 ± 2,34 ^{aA}	34,26 ± 2,39 ^{aA}	13,14 ± 1,30 ^{bB}
15 g 100g ⁻¹	239,76 ± 2,38 ^{cC}	29,12 ± 0,93 ^{aB}	21,23 ± 1,03 ^{aA}
20 g 100g ⁻¹	56,94 ± 1,26 ^{bC}	31,18 ± 2,94 ^{aB}	21,84 ± 0,92 ^{aA}

*Médias de três determinações. Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

4.3 Isotermas de sorção

Existem vários modelos matemáticos para descrever as isotermas de sorção de água dos materiais em sistemas alimentares, no entanto, a precisão de ajuste varia de acordo com a atividade de água e os tipos de sistemas de alimentos. Essa relação é dependente de diversos fatores, tais como a estrutura física da superfície do material, a composição química e a afinidade com a água (KUROZAWA et al., 2005; MALI et al., 2005). O modelo GAB fornece um bom ajuste para a faixa de atividade de água entre 0,1 - 0,9 (RIZVI, 1995).

Na Tabela 12 estão as constantes da equação de GAB e os coeficientes de determinação (R^2) para os filmes de amido contendo celulose extraída da palha, planta e do sabugo de milho, em diferentes concentrações (controle, 5 g 100g⁻¹, 10 g 100g⁻¹, 15 g 100g⁻¹ e 20 g 100g⁻¹). As curvas de sorção foram obtidas após o condicionamento dos filmes em ambientes com diferentes atividades de água à 25°C por 21 dias e estão apresentadas nas Figuras 20, 21 e 22.

Todas as curvas das isotermas de sorção dos filmes de amido com adição de fibras de celulose, apresentaram boa correlação para o modelo de GAB, com $R^2 > 0,82$, com

exceção das amostras de filmes contendo celulose de palha (10 g 100 g⁻¹) e de sabugo (20 g 100 g⁻¹) que apresentaram R² > 0,71 (Tabela 12). Esse dado é importante para o avaliar o comportamento de uma embalagem exposta sob condições ambientais variadas. Através desse comportamento, é possível indicar as aplicações de uma embalagem, bem como o seu comportamento em diferentes condições de umidade relativa.

Tabela 12. Constantes e coeficientes de determinação (R²) para o modelo GAB de isoterma de adsorção a 25°C dos filmes sem e com adição de fibras de celulose de palha planta e sabugo de milho.

Amostra	X	C	K	R ²
Controle	0,30	1338420,48	0,60	> 0,98
Fibra de celulose de palha de milho branqueada				
5 g 100g ⁻¹	0,31	5390754,98	0,58	> 0,91
10 g 100g ⁻¹	0,26	2791893,80	0,61	> 0,71
15 g 100g ⁻¹	0,29	4436268,75	0,59	> 0,91
20 g 100g ⁻¹	0,30	3333994,73	0,57	> 0,96
Fibra de celulose de planta de milho branqueada				
5 g 100g ⁻¹	0,28	11437441,33	0,54	> 0,96
10 g 100g ⁻¹	0,27	2029581,64	0,68	> 0,98
15 g 100g ⁻¹	0,29	2009948,42	0,62	> 0,95
20 g 100g ⁻¹	0,22	1118,75	0,69	> 0,98
Fibra de celulose de sabugo de milho branqueado				
5 g 100g ⁻¹	0,15	4791741,28	0,86	> 0,82
10 g 100g ⁻¹	0,25	40,99	0,65	> 0,95
15 g 100g ⁻¹	0,15	2206188,49	0,85	> 0,82
20 g 100g ⁻¹	0,16	670801792,83	0,84	> 0,76

X = conteúdo de umidade na monocamada (base seca) (g de umidade g⁻¹ de matéria seca); C = constante de Guggenheim que é o fator de correlação para as propriedades de sorção para a primeira camada que representa o volume líquido; k = fator de correlação para as propriedades das multicamadas com seu respectivo volume líquido (ZHANG e HAN, 2008).

As isotermas apresentaram comportamento característico do tipo IV, de acordo com a classificação proposta por Brunauer et al. (1940), que implica a formação inicial de uma monocamada, seguida de um desenvolvimento multicamada, até atingir a

espessura máxima (LABUZA; RAHMAN, 2007). A umidade adsorvida por filmes compostos de amido e celulose é inferior ao filme controle que não apresenta celulose, com exceção ao filme formado por palha de milho. Assim, a adição de 5 g 100g⁻¹ de celulose de palha de milho foi a que apresentou maior umidade ao final do período de estabilização (21 dias). Observou-se que ao se aumentar a atividade de água (aw) houve aumento da umidade de equilíbrio dos filmes, que apresentaram curvas de isotermas características de materiais hidrofílicos, sendo comum encontrar este tipo em filmes de amido (MERCÍ et al., 2015).

Dufresne e Vignon (1998) e Curvelo et al. (2001) adicionaram fibras de celulose em filmes de amido de batata e milho, respectivamente, e apresentaram redução na quantidade de água adsorvida pelo material. A redução da afinidade com a água, pode ser atribuída às interações das fibras com a matriz polimérica, visto que as fibras substituem os sítios ativos que se ligavam predominantemente com a água (AVÉROUS et al., 2001).

Figura 20. Isotermas de sorção de compósitos de amido com diferentes concentrações de fibras de celulose de palha de milho ajustadas pelo modelo GAB.

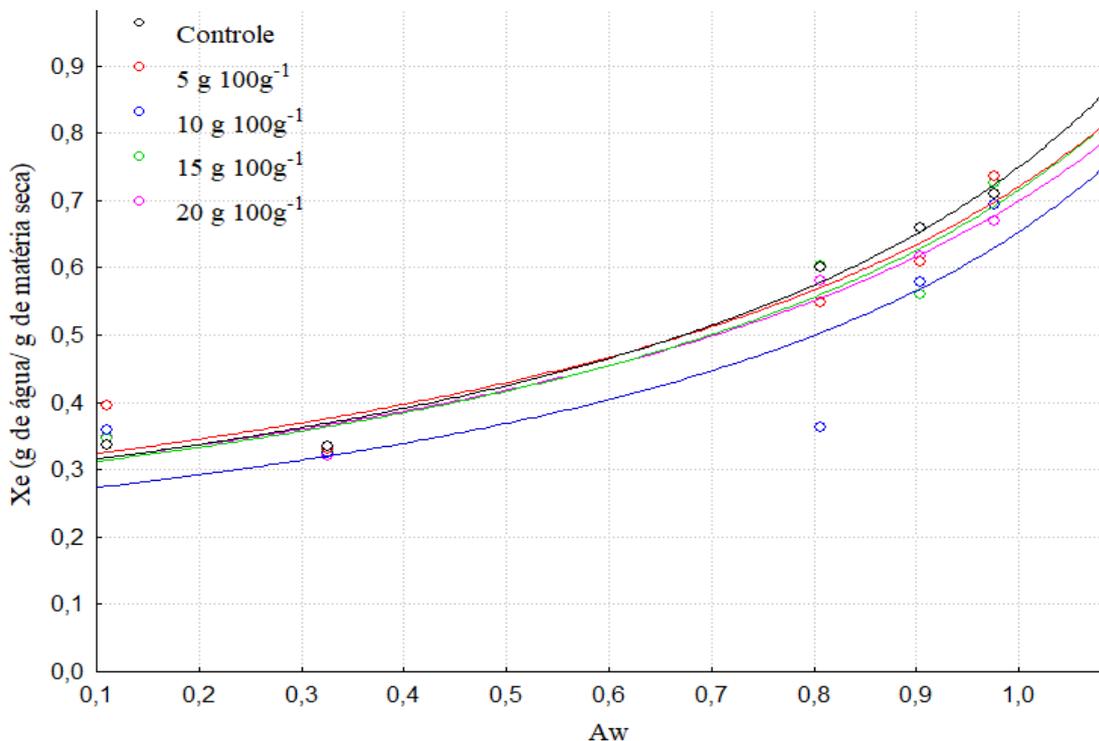


Figura 21. Isotermas de sorção de compósitos de amido com diferentes concentrações de fibras de celulose de planta de milho ajustadas pelo modelo GAB.

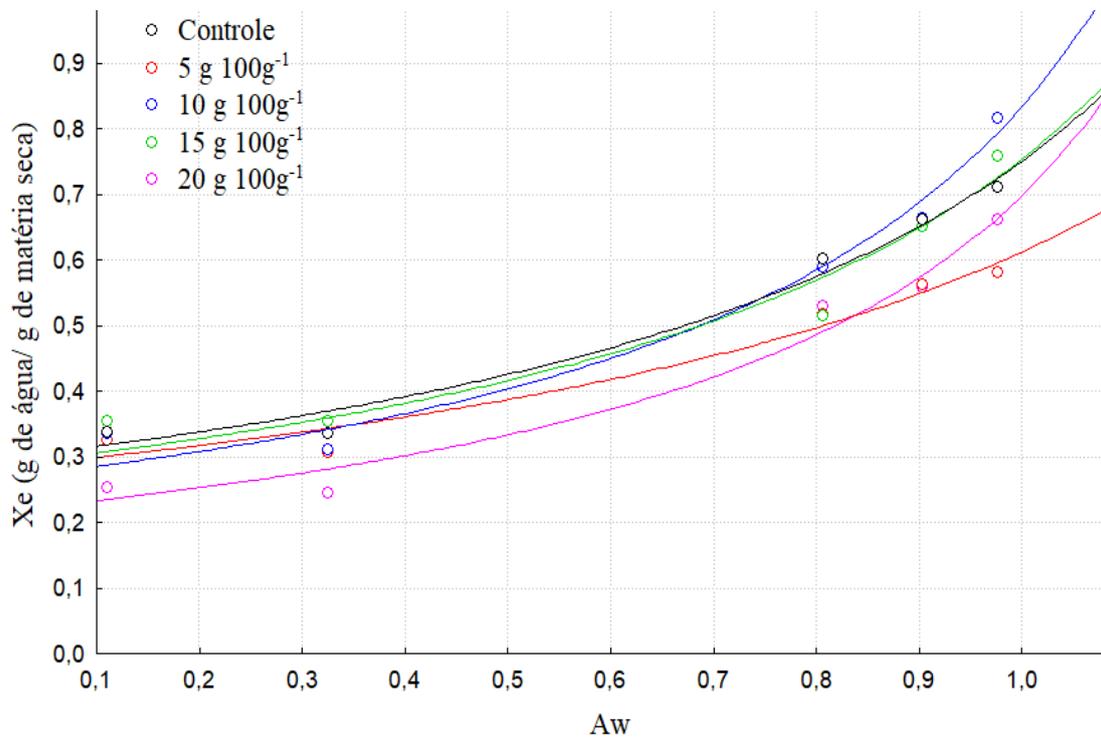
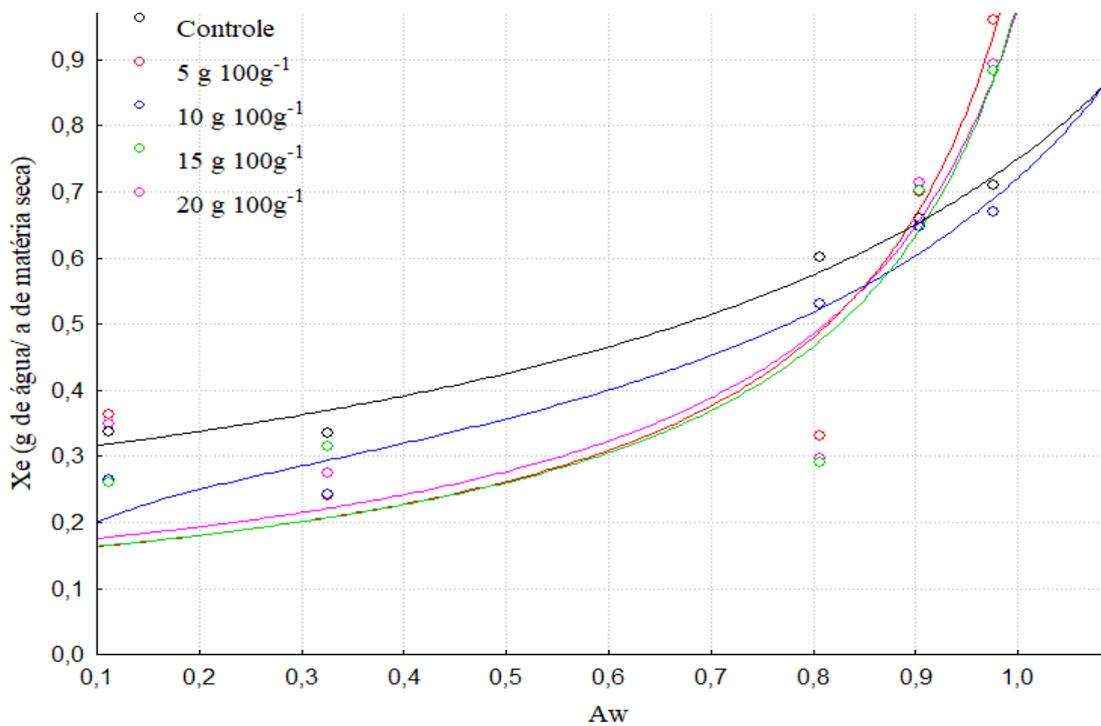


Figura 22. Isotermas de sorção de compósitos de amido com diferentes concentrações de fibras de celulose de sabugo de milho ajustadas pelo modelo GAB.



O conteúdo de umidade na monocamada (X) para o filme controle foi de 0,30 g g⁻¹

¹ e, após a incorporação de fibras de celulose observou-se uma pequena redução de X para estes filmes. Isto indica que após a incorporação destas fibras, houve redução dos sítios de sorção de água dos filmes compósitos (ALMEIDA, 2010). Embora essa diminuição seja pequena, pode ser considerada indicativo de decréscimo na higroscopicidade dos materiais. As equações de isoterma de sorção de água são úteis para prever propriedades de sorção de água de filmes hidrofílicos. Estas fornecem uma visão um pouco mais aprofundada sobre a interação da água e os componentes do filme.

As constantes do modelo GAB, baseadas na cinética de monocamada e multicamada, são referentes as propriedades físicas do compósito (BETIOL, 2016). Os valores da constante C apresentaram grandes variações, contudo como esses valores são dependentes da metodologia aplicada para estimativa da constante, não são viáveis as comparações com resultados da literatura. A constante k não variou significativamente em função da composição do filme e nem da origem das fibras de celulose.

5 CONCLUSÃO

O propósito de estudar o uso de fibras de celulose, extraídas de matérias-primas alternativas e renováveis como palha, planta e sabugo de milho, na elaboração de filmes compósitos foi atingido, sendo possível isolar fibras de celulose de resíduos agroindustriais, obtendo-se um rendimento, em massa correspondente à fibra isolado do resíduo, para palha, planta e sabugo de milho de 42%, 37% e 36%, respectivamente. A efetividade do processo foi verificada com o aumento do teor de celulose e redução de hemicelulose e lignina. Além disso, foram observadas características mecânicas positivas nos filmes compósitos biodegradáveis elaborados com a adição de fibras de celulose.

Os filmes compósitos a base de amido e celulose apresentaram superfícies homogêneas, sendo que a espessura aumentou proporcionalmente com a concentração de fibra adicionada. A adição de celulose isolada da palha e sabugo de milho promoveu acréscimo, enquanto para planta de milho causou redução na umidade dos filmes.

O compósito de amido com fibra de celulose de palha de milho apresentou a menor solubilidade em água quando comparados ao filme controle. Os compósitos com fibras de planta e sabugo de milho proporcionaram um aumento na solubilidade quando comparado ao filme controle. O compósito de amido com fibra de celulose de palha de milho também apresentou maior permeabilidade ao vapor de água, em comparação aos demais compósitos. A redução da permeabilidade ao vapor de água dos compósitos de amido e celulose, de planta e sabugo de milho foi observada.

A resistência à tração oscilou com a adição de fibra de celulose de palha de milho, aumentando nas concentrações de 5 e 15 g 100 g⁻¹ de amido. Houve redução na resistência à tração com o aumento da concentração de celulose isolada da planta e sabugo de milho a partir da concentração de 10 g 100 g⁻¹ de amido. Os filmes de amidos adicionados de celulose apresentaram menor alongação quando comparado aos filmes sem a adição de fibras. Para a celulose de palha de milho houve uma oscilação no módulo Young, similar ao comportamento da resistência à tração. O módulo Young reduziu com o aumento da concentração das fibras de celulose de planta e sabugo de milho a partir da concentração de 10 g 100 g⁻¹ de amido

A umidade adsorvida por filmes compósitos de amido e celulose foi inferior ao filme controle sem celulose, com exceção ao filme formado por palha de milho (5 g 100g⁻¹ de amido). Ainda, observou-se uma pequena redução do conteúdo de umidade na monocamada para esses filmes compósitos de amido com fibra de celulose quando comparado ao filme controle.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L.A.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1468-1475, 2011.
- AKHTAR, N.; GUPTA, K.; GOYAL, D.; GOYAL, A. Recent Advances in Pretreatment Technologies for Efficient Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 2, p. 489–511, 2015.
- ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 35, n. 2, p. 215–236, 2015.
- ALENCAR, G.S.B. **Estudo da qualidade da madeira para produção de celulose relacionada à precocidade na seleção de híbrido *E. grandis* x *E. urophylla***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal), Universidade de São Paulo, 145 p., 2002.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1664-1671, 2008.
- ALMEIDA, A. C. S.; FRANCO, E. A. N.; PEIXOTO, F. M.; PESSANHA, K. F.; MELO, N. R. Aplicação de nanitecnologia em embalagens de alimentos. **Polímeros**, v. 25, p. 89–97, 2015.
- ALMEIDA, A. P.; SABINO, M.; FONSECA, H.; CORRÊA, B. Milho recém-colhido no Brasil: interação da microbiota fúngica, fatores abióticos e ocorrência de fumonisinas. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 64, n. 1, p. 1–9, 2005.
- ALMEIDA, D. M. **Biofilme de blenda de fécula de batata e celulose bacteriana na conservação de fruta minimamente processada**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Brasil, 2010.
- 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**, v. 23, n. 4, 2013.
- ALVAREZ, V. A.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 13-21, 2004.
- ALVES, J. S.; DOS REIS, K. C.; MENEZES, E. G. T.; PEREIRA, F. V.; PEREIRA, J. Effect of cellulose nanocrystals and gelatin in corn starch plasticized films.

Carbohydrate Polymers, 2015.

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELEIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 941 – 946, 2007.

AMARAL, L. I. V.; GASPAR, M.; COSTA, P. M. F.; AIDAR, M. P. M.; BUCKERIDGE, M. S. Novo método enzimático rápido e sensível de extração e dosagem de amido em materiais vegetais. **Hoehnea**, v. 34, n. 4, p. 425–431, 2007.

ASTM D6701-16, Standard Test Method for Determining Water Vapor Transmission Rates Through Nonwoven and Plastic Barriers, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM American Society for Testing and Materials – ASTM D882-12. In: **Annual Book of ASTM Standards**, ASTM. Philadelphia. PA: 2012.

ASTM American Society for Testing and Materials - ASTM 5338-98. Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions: ASTM 5338-98, **Annual Book of ASTM Standards**, v. 08.03, 2000.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch : Thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 111–122, 2004.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites. **Polymer**, v. 42; p. 6565-6572; 2001.

AZEVEDO, J.B.; CARVALHO, L.H.; CANEDO, E.L.; BARBOSA, J.D.V.; SILVA, M.W.S. Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO₂. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 4, p. 1115-1129, 2016.

BEDANE, A. H.; EIC, M.; FARMAHINI-FARAHANI, M.; XIAO, H. Water vapor transport properties of regenerated cellulose and nanofibrillated cellulose films. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 46–57, 2015.

BENADUCCI, D.; BRANCIFORTI, M. C. Estudo da estabilidade térmica e propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6,6 com nanofibras de celulose. **Revista Materia**, v. 21, n. 4, p. 898–905, 2016.

BIDUSKI, B.; SILVA, F. T.; SILVA, W. M.; EL HALAL, S. L. M.; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food Chemistry**, v. 214, p. 53–60, 2017.

BILBAO-SAINZ, C.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; WOOD, D.; WILLIAMS, T. G.;

McHUGH, T. H. Composite Edible Films Based on Hydroxypropyl Methylcellulose Reinforced with Microcrystalline Cellulose Nanoparticles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, p.3753-3760, 2010.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. Campinas: Fundação Cargill, 1985.

BRANDELERO, R. P. H.; BRANDELERO, E. M.; DE ALMEIDA, F. M. Biodegradable films of starch / PVOH / alginate in packaging systems for minimally processed lettuce (*Lactuca sativa* L.). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 40, n. 5, p. 510–521, 2016.

BRASIL. **Consumo sustentável: Manual de educação**. Ministério do Meio Ambiente, IDEC, 2005.

BRASIL. Resolução de Diretoria Colegiada - RDC Nº 91, de 11 de maio de 2001. **Critérios gerais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos**. 2001.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 819–829, 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.

BRUNAUER, L.S.; DEMING, W.E.; DEMING, E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CALLISTER J.W.D. Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução. **LTC**, ed. 5, 2002.

CAMPAGNER, M. R.; MORIS, V. A. S. Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos: preparação, propriedades e avaliação da biodegradação. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 740–751, 2014.

CAMPOS, A.; NETO, A. R. S.; RODRIGUES, V. B.; LUCHESI, B. R.; MOREIRA, F. K. V.; CORREA, A. C.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Bionanocomposites produced from cassava starch and oil palm mesocarp cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 330–336, 2017.

CARDOSO, F. DE C. I.; CARDOSO, J. C. O problema do lixo e algumas perspectivas para redução de impactos. **Ciência & Cultura**, v. 4, p. 25–29, 2016.

CARDOSO, R. F. O; TEIXEIRA, E. M.; PAES, M. C. D.; TEIXEIRA, F. F.; MATOSSO,

L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Extração e caracterização de nanofibras de celulose a partir de palhas de milho. **Embrapa**, p. 245–246, 2009.

CARVALHO, D. M.; SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L. Estudo da relação entre condições de polpação e propriedades físico-mecânicas do papel. **Revista Árvore**, v. 39, n. 3, p. 575–584, 2015.

CARVALHO, K. H. A.; SILVA, M. L.; SOARES, N. S. Efeito da área e da produtividade na produção de celulose no Brasil. **Revista Árvore**, v. 36, n. 6, p. 1119–1128, 2012.

CASARA, V. P.; DRESCH, A. P.; FOGOLARI, O.; MIBIELLI, G. M.; BENDER, J. P. Caracterização química do resíduo lignocelulósico da produção do milho. **Jornada de Iniciação Científica e Tecnológica**, 2017.

CASTRO, C.; PALENCIA, A.; GUTIÉRREZ, I.; VARGAS, G.; GANÁN, P. Determination of optimal alkaline treatment conditions for fique fiber bundles as reinforcement of composites materials. **Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia**, v. 30, n. 2, p. 136–142, 2007.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, (Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino-americanas, v. 1), 2002.

CHANDRA, J. C. S.; GEORGE, N.; NARAYANANKUTTY, S. K. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 142, p. 158–166, 2016.

CHANG, P. R.; JIAN, R.; ZHENG, P.; YU J.; MA, X. Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites. **Carbohydrate Polymers**, v.79, p.301-305, 2010.

CHEN, Y. W. et al. Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass *Gelidium elegans*. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 1210–1219, 2016.

CHINAGLIA, S.; TOSIN, M.; DEGLI-INNOCENTI, F. Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level. **Polymer Degradation and Stability**, v. 147, n. December 2017, p. 237–244, 2018.

CHINGA-CARRASCO, G.; YU, Y.; DISERUD, O. Quantitative electron microscopy of cellulose nanofibril structures from eucalyptus and pinus radiata kraft pulp fibers. **Microscopy and Microanalysis**, v. 17, n. 4, p. 563–571, 2011.

COELHO, G.A.; WEINSHUTZ, R.; DALLAVALLI, M.J.; MATHIA, A.L. Fotodegradação heterogênea de efluente de polpa kraft branqueada com cloro. **Revista Árvore**, v. 38, n. 5, 2014.

COLARES, L. G. T.; FIGUEIREDO, V. O.; FERREIRA, A. A.; OLIVEIRA, A. G. M.

Lista de verificação de boas práticas ambientais para serviços de alimentação: elaboração, validação de conteúdo e confiabilidade interavaliadores. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 21, p. 1-12, 2018.

COLIVET, J.; CARVALHO, R. A. Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 599–607, 2017.

COLLAZO-BIGLIARDI, S.; ORTEGA-TORO, R.; CHIRALT BOIX, A. Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. **Carbohydrate Polymers**, v. 191, p. 205–215, 2018.

COLUSSI, R.; PINTO, V. Z.; EL HALAL, S. L. M.; BIDUSKI, B.; PRIETTO, L.; CASTILHOS, D. D.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1614–1620, 2017.

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento. A Cultura do Milho: análise dos custos de produção e da rentabilidade nos anos-safra 2007 a 2017. **Compêndio de Estudos Conab**, v. 14, 2018.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E.M.; AGNELLI, J.A.M.; MATOSSO, L.H.C. Amido termoplástico. **EMBRAPA**, 2017.

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M.; Thermoplastic starchcellulosic fiber composites: Preliminary results. **Carbohydrate Polymer**, v.45, p. 183-188, 2001.

CYRAS, V.P.; MANFREDI, L.B.; TON-THAT, M-T; VÁZQUEZ, A.; Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites films. **Carbohydrate Polymer**, v.73, p.55-63, 2008.

DANTAS, E. A.; COSTA, S. S.; SANTOS, C. L.; BRAMONT, W. B.; COSTA, A. S.; DRUZIAN, F. F.; PADILHA, J. I. MACHADO, B. A. S. Characterization and evaluation of the antioxidante properties of biodegradable films incorporated with tropical fruti pulps. **Ciência Rural**, v. 45, n.1, p. 142-149, 2015.

DAS, S.M.; SAHA, A.; CHOUDHURY, P.K.; BASAK, R.K.; MITRA, B.C.; TODD T.; LANG, S., ROWELL, R.M. Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. **J.Appl.Polym.Sci.**; p. 1652-1661, 2000.

DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E, YAMASHITA, F. Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca

produzidos via extrusão. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 34, n. 6, p. 1522–1529, 2010.

DEMARCHI, M. Análise da conjuntura agropecuária. **Secretaria da Agricultura e do Abastecimento**, 2011.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. DA. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

DENG, S.; HUANG, R.; ZHOU, M.; CHEN, F.; FU, QIANG. Hydrophobic cellulose films with excellent strength and toughness via ball milling activated acylation of microfibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, p. 129–138, 2016.

DONINI, Í. A. N.; SALVI, D. T. B.; FUKUMOTO, F. K.; LUSTRI, W. R.; BARUD, H. S.; MARCHETTO, R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Ecletica Química**, v. 35, n. 4, p. 165–178, 2010.

DORES, A.M.B.; CHAGAS, F.B.; MATTOS, R.L.G.; GONÇALVES, R.M. Panorama setorial: setor florestal, celulose e papel. **Papel e Celulose**, 2007.

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

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

EL HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; DON, V. G.; PINTO, V. Z.; VILLANOVA, F. A.; CARRENO, N. L.; DIAS, A. R. G. D.; ZAVAREZE, E. R. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 644–653, 2015.

EL HALAL, S.L.M.; COLUSSI, R.; BIDUSKI, B.; EVANGELHO, J.A.; BRUNI, G.P.; ANTUNES, M.D.; DIAS, A.R.G.; ZAVAREZE, E.R. Morphological, mechanical, barrier and properties of films based on acetylated starch and cellulose from barley. **Sci Food Agric**, p. 411-419, 2016.

ELSAWY, M. A.; KIM, K. H.; PARK, J. W.; DEP, A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. May, p. 1346–1352, 2017.

EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, v. 59, p. 526–536, 2017.

FAKHOURI, F. M.; FONTES, L. C. B.; GONÇALVES, P. V. M.; MILANEZ, C. R.; STEEL, C. J, COLLARES-QUEIROZ, F. P. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson.

Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 27, n. 2, p. 369–375, 2007.

FARAH, N.; SALMAH, H.; MARLIZA, M. Effect of Butyl Methacrylate on Properties of Regenerated Cellulose Coconut Shell Biocomposite Films. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 335-339, 2016.

FARIAS, M.G.; CARVALHO, C.W.P.; TAKEITI, C.Y.; ASCHERI, J.L.R. O efeito da permeabilidade ao vapor de água, atividade de água, molhabilidade e solubilidade em água em filmes de amido e polpa de acerola. **Rede Agro Nano**, 2012.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H. P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.

FAZELI, M.; KELEY, M.; BIAZAR, E. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by cellulose nanofibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, n. 2017, p. 272–280, 2018.

FERRER, A.; PAL, L.; HUBBE, M. Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 574–582, 2017.

FISCHER, M. R.; CRISTINA, M.; GARCIA, F. Biossíntese e caracterização de nanocelulose bacteriana para engenharia de tecidos. **Revista matéria**, n. 3, 2017.

FOLLAIN, N.; JOLY, C.; DOLE, P.; ROGE, B.; MATHLOUTHI, M. Quaternary starch based blends: Influence of fourth component addition to the starch/water/glycerol systems. **Carbohydrate Polymer**, v. 63, p. 400-407, 2006.

FOWLER, P. A.; HUGHES, J. M.; ELIAS, R. M. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 1781–1789, 2006.

FRANCHETTI, S.M.M.; MARCONATO, J.C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 9, n. 4, 2006.

FREITAS, R. V. S.; SOUZA, P. A.; COELHO, E. L.; SOUZA, F. X.; BESERRA, H. N. B. R. Storage of Mombin Fruits Coated With Cassava Starch and Pvc Film. **Revista Caatinga**, v. 30, n. 1, p. 244–249, 2017.

FRONE, A. N.; CHIULAN, I.; PANAITESCU, D. M.; NICOLAE, C. A.; GHIUREA, M.; POPESCU, A. M. Isolation of cellulose nanocrystals from plum seed shells, structural and morphological characterization. **Materials Letters**, v. 194, p. 160–163, 2017.

FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LINDHAUER, M. G.; Processing and characterization of biodegradable products based on starch. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 293-296, 1998.

GALVÃO, J.C.C.; MIRANDA, G.V.; TROGELLO, E.; NETO, R.F. Sete décadas de evolução do sistema produtivo da cultura do milho. **Revista Ceres**, v. 61, 2014.

GE, Y.; LI, Z.; ZONG, Y.; SONG, Q.; WANG, K. Heavy metal ions retention by bi-functionalized lignin: Synthesis, applications, and adsorption mechanisms. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2014.

GODOI, C. R.; SILVA, E. F. P. Silagem de milho como opção de volumoso aos ruminantes. **PUBVET**, v. 4, n. 14, 2010.

GOLDESTEIN, I.S. Organic Chemicals from Biomass. **Boca Raton**, 1981.

GOMES, A.F. **Avaliação das características da madeira e da polpa de Eucalyptus mediante a aplicação de métodos não destrutivos na árvore viva**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal, Universidade Federal de Lavras, 124p., 2007.

GÓMEZ-GUILLÉN, M.C.; GIMENEZ, B.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; MONTERO, M. P. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable filmes. **Trends in Food Science & Technology**, v. 20, p. 3-16, 2009.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.-L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992.

GONZÁLEZ, K.; RETEGI, A.; GONZALEZ, A.; ECEIZA, A.; GABILONDO, N. Starch and cellulose nanocrystals together into thermoplastic starch bionanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 83–90, 2015.

GUAN, R.; ZOU, H. LU, D.; GONG, C.; LIU, Y. Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics. **European Polymer Journal**, p. 1554-1560, 2005.

GUTH, T. L. F. Análise Mensal - Milho. **CONAB**, 2017.

ILYAS, R. A. et al. com Effect of Delignification on the Physical, Thermal, Chemical, and Structural Properties of Sugar Palm Fibre. v. 12, n. 4, p. 8734–8754, 2017.

ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (Arenga Pinnata). **Carbohydrate Polymers**, 2017.

Industry Technical Association of Pulp and Paper (TAPPI) Proposed New TAPPI Standard: Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial - WI 3021. Disponível em http://publicaa.ansi.org/sites/apdl/Documents/Standards%20Activities/ANSINSP/ANSI-NSP%20089-2013_TAPPI_Update.pdf Acesso em 04 de Junho de 2018.

JIANG, F.; HSIEH, Y. L. Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 60–68, 2015.

JOBLING, S. Improving starch for alcohol production. **Process Biochemistry**, p. 2010-218, 2004.

JOHAR, N.; AHMAD, I. Morphological, thermal, and mechanical properties of starch biocomposite films reinforced by cellulose nanocrystals from rice husks. **BioResources**, v. 7, p. 5469-5477, 2012.

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

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

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. 2013.

JOSEFSSON, G.; BERTHOLD, F.; GAMSTEDT, E. K. Stiffness contribution of cellulose nanofibrils to composite materials. **International Journal of Solids and Structures**, v. 51, n. 5, p. 945–953, 2014.

JOSEPH, A.; SREEKALA, M.S.; OOMEN, Z.; KOSHY, P.; THOMAS, S.A. A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibre and glass fibres. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 1857-1868, 2002.

KALAOGLU, O.; UNLU, C.H.; ATICI, O.G. Synthesis, characterization and electrospinning of corn cob cellulose-graft-polyacrylonitrile and their clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 37-44, 2016.

KALKA, S.; HUBER, T.; STEINBERG, J.; BARONIAN, K.; MUSSIG, J.; STAIGER, M. P. Biodegradability of all-cellulose composite laminates. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 59, p. 37–44, 2014.

KALLEL, F. et al. Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 287–296, 2016.

KESHK, S.; SAMESHIMA, K. The utilization of sugar cane molasses with/without the presence of lignosulfonate for the production of bacterial cellulose. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 72, n. 2, p. 291–296, 2006.

KHALIL, H. P. .; BHAT, A. .; YUSRA, A. F. . Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 40, n. 103, p.

965–979, 2012.

KHAWAS, P.; DEKA, S. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 725–734, 2016.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTROM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTROM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.

KOS, T. et al. Fast preparation of nanocrystalline cellulose by microwave-assisted hydrolysis. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 2579–2585, 2014.

KRZAN, A. et al. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 12, p. 2819–2833, 2006.

KUNANOPPARAT, T.; MENUT, P.; MOREL, M.-H.; GUILBERT, S.; Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers: From mechanical improvement to deplasticizing effect. **Composites: Part A**, v. 39, p. 777–785, 2008.

KUROZAWA, L. E., EL-AOUAR, A. A. MURR, F. E. X. Obtenção de isothermas de dessorção de cogumelo in natura e desidratado osmoticamente. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 25(4), p. 828–834, 2005.

LABUZA, T.P.; M.S. RAHMAN. Water Activity and Food Preservation, in Handbook of Food Preservation. **CRC Press**, p. 447–476, 2007.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; MELO, N. R. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, n. spe, p. 82–92, 2016.

LEAO, A. L. ; SARTOR, S.; CARASCHI, J. Natural Fibers Based Composites Technical and Social Issues. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 448, p. 161–177, 2006.

LEE, B. M. et al. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from different precursor materials. **Fibers and Polymers**, v. 18, n. 2, p. 272–277, 2017.

LEONEL, M. Analysis of the shape and size of starch grains from different botanical species. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 579–588, 2007.

LEONEL, M.; CARMO, E. L.; LEONEL, S.; FRANCO, C. M. L.; CAMPANHA, R. B. Extração e caracterização do amido de diferentes genótipos de bananeira. **Revista**

Brasileira de Fruticultura, v. 33, n. spe1, p. 599–605, 2011.

LI, L.; CHEN, H.; WANG, M.; LV, X.; ZHAO, Y.; XIA, L. Development and characterization of irradiated-corn-starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, p. 395–400, 2018.

LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1348-1368, 2009.

LIU, Y.; GE, S.; LI, Y.; LI, B.; LI, H. Oxalate formation during hydrogen peroxide-reinforced oxygen delignification. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 58, p. 45–50, 2017.

LIU, Y.; LIU, A.; IBRAHIM, S. A.; YANG, H.; HUANG, W. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from pomelo peel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 111, p. 717–721, 2018.

LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G.; KESTUR, S. G.; MANRÍQUEZ-GOONZÁLEZ, R.; IWAKIRI, S.; MUNIZ, G. B.; FLORES-SAHAGUN, T. S. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II - Structure and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 576–583, 2014.

LONGARESI, R.H.; MENEZES, A.J.; SILVA, M.A.P.; BARON, D.; MATHIAS, S.L. The maize stem as a potential source of cellulose nanocrystal: Cellulose characterization from its phenological growth stage dependence. **Industrial Crops e Products**, p. 232-240, 2019.

LOPEZ, O.; GARCIA, M. A.; VILLAR, M. A.; GENTILI, A.; RODRIGUES, M. S.; ALBERTENGO, L. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. **Food Science and Technology**, v. 57, p. 106, 2014.

LÓPEZ, O. V.; ZARITZKY, N. E.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A. Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 286–297, 2013.

LU, H.; GUI, Y.; ZHENG, L.; LIU, X. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. **Food Res. Int.**, v. 50, p. 121-128, 2013.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X.; Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymer**, v. 63, p. 198-204, 2006.

LUCHESE, C. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v.

109, n. September, p. 619–626, 2017.

MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J. F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastics starch composites. **Carbohydrates Polymer**, v. 62, p. 19-24; 2005.

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; SILVIA, J. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275–1282, 2014.

MAHECHA, M. A. M. **Microcompósitos, nanocompósitos e coberturas a base de materiais biodegradáveis obtidos a partir do biri** (Canna indica L.). 2008. 312p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, 60 (3), p. 283–289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-157, 2010.

MANFREDI, M.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; BARBOSA, B. M. Efeitos da sequência de branqueamento na ação de alvejantes óticos em celulose kraft de eucalipto. **Cerne**, n. 2003, p. 223–230, 2014.

MANFREDI, M.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, J.C. Melhoramento das propriedades de papéis reciclados através da ultrassonificação das fibras e adição de xilanas. **Revista Árvore**, v. 36, n. 4, p. 777-785, 2012.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E A. Projeções do agronegócio: Brasil 2016/17 a 2026/27. p. 103, 2017.

MARETT, J.; ANING, A.; FOSTER, E. J. The isolation of cellulose nanocrystals from pistachio shells via acid hydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 109, n. September, p. 869–874, 2017.

MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 12, p. 791–806, 2014.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros**, v. 18, n. 2, p. 92–99, 2008.

MARINHO, N. P.; KLOCK, U.; LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B.; ZAMARIAN,

E. H. C. Características da Polpa kraft Extraída da Espécie Acácia-negra na Produção de Papel. **Floresta e Ambiente**, v. 8087, n. 24, p. 1–10, 2017.

MARTELLI-TOSI, M.; MASSON, M. M.; SILVA, N. C.; ESPOSTO, B. S.; BARROS, T. B.; ASSIS, O. B. G.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Soybean straw nanocellulose produced by enzymatic or acid treatment as a reinforcing filler in soy protein isolate films. **Carbohydrate Polymers**, v. 198, p. 61-68, 2018.

MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 5, p. 2014–2025, 2005.

MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: Importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373–380, 2003.

MEDRONHO, B.; LINDMAN, B. Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 502–508, 2015.

MERCI, A.; URBANO, A.; GROSSMANN, M. V. E.; TISCHER, C. A.; MALI, S. Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion. **Food Research International**, 2015

MESQUITA, J. P., DONNICI, C. L., TEIXEIRA, I. F., PEREIRA, F. V. Bio-based nanocomposites obtained through covalent linkage between chitosan and cellulose nanocrystals. **Carbohydrates Polymers**, 90, p. 210– 217, 2012.

MILANEZ, D. H.; CHANCHETTI, L. F.; AMARAL, R. M.; FARIA, L. I. L.; ISHIKAWA, T. T.; GREGOLIN, J. A. R. Prospecção tecnológica dos processos de obtenção da nanocelulose a partir de indicadores tecnológicos. **Anais do 69º Congresso Anual da ABM**, p. 1–12, 2014.

MOHANTY, A. et al. Chemical modification of pineapple leaf fiber: Graft copolymerization of acrylonitrile onto defatted pineapple leaf fibers. **Journal of applied polymer science**, v. 77, n. 14, p. 3035-3043, 2000.

MOLIN, U.; TEDER, A. Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength. **Pulp Pap Res J Nord**, v. 17, p. 14–28, 2002.

MONDAL, S. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 163, p. 301–316, 2017.

MONTEBELLO, A. E. S.; BACHA, C. J. C. Impactos da reestruturação do setor de celulose e papel no Brasil sobre o desempenho de suas indústrias. **Estudos Econômicos (São Paulo)**, v. 43, n. 1, p. 109–137, 2013.

- MONTEIRO, S.N.; TERRONES, L.A.H.; CAMERINI, A.L.; PETRUCCI, L.J.T. D'ALMEIDA, J.R.M. Propriedades de compósitos de tecido de juta reforçando matriz de polietileno reciclado. **Revista Matéria**, v. 11, n. 4, p. 403-411, 2006.
- MOSTAFA, N. A.; FARAG, A. A.; ABO-DIEF, H. M.; TAYEB, A. M. Production of biodegradable plastic from agricultural wastes. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 546–553, 2018.
- MOTA, R.D.P.; ASCHERI, D.P.R.; ASCHERI, J.L.R. Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de lírio do brejo (*Hedychium coronarium*) e de amido de fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hill). **Revista Processos Químicos**, 2009.
- MÜLLER, C. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. 2007. 168p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Paraná.
- MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328–1333, 2009.
- MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymer**, v. 72, n. 1, p. 82-87, 2008.
- MULLER, R.L.; TEIXEIRA, D.B.; MAHLMANN, C.M.; RODRÍGUEZ, A.L. Compósito polimérico biodegradável a partir de amido, glicerol e fibras de rami. **Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2009.
- MUSSATO, S.I.; FERNANDES, M.; MILAGRES, A.M.F.; ROBERTO, I.C. Effect of hemicellulose and lignin on enzymatic hydrolysis of cellulose from brewer's spent grain. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 43, p. 124-129, 2008.
- NADUPARAMBATH, S.; JINITHA, T. V.; SHANIBA, V.; SREEJITH, M. P.; PURUSHOTHAMAN, E. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 13–20, 2018.
- NETO, W. P. F. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops & Products**, v. 42, p. 480–488, 2013.
- NIU, F.; LI, M.; HUANG, Q.; ZHANG, X.; PAN, W.; YANG, J.; LI, Y. J. The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 197–204, 2017.
- NUNES, R. M.; GUARDA, E. A.; SERRA, J. C. V.; MARTINS, A. A. Resíduos

agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil. **Liberato**, v. 14, n. 22, p. 113–123, 2013.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549–1558, 2010.

OKE, I. Nanoscience in nature: cellulose nanocrystals. **Studies by Undergraduate Researchers at Guelph**, v. 3, n. 2, p. 77–80, 2010.

OKSMAN, K.; AITOMAKI, Y.; MATHEW, A. P.; SIQUEIRA, G. XHOU, Q.; BUTYLINA, S. TANPICHAI, S.; ZHOU, X.; HOOSHMAND, S. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 2–18, 2016.

OLIVEIRA, J.P.; BRUNI, G.P.; LIMA, K.O.; EL HALAL, S.L.M.; ROSA, G.S.; DIAS, A.R.G.; ZAVAREZE, E.R. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. **Food Chemistry**, p. 153-160, 2017.

OLIVEIRA, V. R. L.; XAVIER, T. D. N.; ARAÚJO, N. O.; ALMEIRDA, J. G. L.; AROUCHA, E. M. M.; SANTOS, K. G.; LEITE, R. H. L.; SILVA, K. N. O. Evaluation of Biopolimeric Films of Cassava Starch with Incorporation of Clay Modified by Ionic Exchange and its Application as a Coating in a Fruit. **Materials Research**, v. 20, p. 758–766, 2017.

OMAR, H.; ROHANI, S. The mathematical model of the conversion of a landfill operation from anaerobic to aerobic. **Applied Mathematical Modelling**, v. 50, p. 53–67, 2017.

ORTIZ, C. M.; SALGADO, P. M.; DUFRESNE, A.; MAURI, A. N. Microfibrillated cellulose addition improved the physicochemical and bioactive properties of biodegradable films based on soy protein and clove essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 416–427, 2018.

PADILHA, E.J.; ZAR, C.L. Comportamento mecânico e reológico de compósitos de polipropileno e fibras de bananeira: influência do teor de fibra. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 5, 2010.

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

PENTTILÄ, P. A.; VÁRNAIS, A.; PERE, J.; TAMMELIN, T.; SALMÉN, L.; SIIKA-AHO, M.; VIKARI, L.; SERIMAA, R. Xylan as limiting factor in enzymatic hydrolysis

of nanocellulose. **Bioresource Technology**, v. 129, p. 135–141, 2013.

PEREIRA, S. S.; CURI, R. C. Modelos de gestão integrada dos resíduos sólidos urbanos - a importância dos catadores no processo de gestão ambiental. **Gestão sustentável dos recursos naturais: uma abordagem participativa**, p. 149–172, 2013.

PEREIRA, F.V.; PAULA, E.L.; MESQUITA, J.P.; LUCAS, A.A.; MANO, V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofição. **Química Nova**, v. 37, n.7, p. 1209-1219,2014.

PÉREZ, J. et al. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. **International Microbiology**, v. 5, n. 2, p. 53–63, 2002.

PINO, V.; AYALA, J. H.; GONZÁLEZ, V.; AFONSO, A. M. Determination of the alkyl- and methoxy-phenolic content in wood extractives by micellar solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 73, n. 3, p. 505-513, 2007.

POTHAN, L.A.; THOMAS, S. Effect of Hybridization and Chemical Modification on the Water-Absorption Behavior of Banana Fiber–Reinforced Polyester Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 3856-3865, 2004.

PRZETACZEK-ROŻNOWSKA, I. Physicochemical properties of starches isolated from pumpkin compared with potato and corn starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 536–542, 2017.

RAJINIPRIYA, M.; NAGALAKSHMAIAH, M.; ROBERT, M.; ELKOUN, S. Homogenous and transparent nanocellulosic films from carrot. **Industrial Crops and Products**, v. 118, n. February, p. 53–64, 2018.

RAZERA, I.A.T.; FROLLINI, E. Composite based on jute fibers and phenolics matrices: properties of fibers and composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 1077-1085, 2004.

REYES, J.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURÁN, N. Hidrólise enzimática de casca de arroz utilizando-se celulasas. Efeito de tratamentos químicos e fotoquímicos. **Química Nova**, v. 21, n. 2, p. 140–143, 1998.

RIBBA, L. , et al. Disadvantages of Starch-Based Materials, Feasible Alternatives in Order to Overcome These Limitations. **Starch-Based Materials in Food Packaging**, p. 37-76, 2017.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of food in desydration. In: RAO, M. A; RIZVI, S.S. **Engineering Properties of Foods**, p. 265-279, 1995.

ROCHA, G. O.; FARIAS, M. G. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587–595, 2014.

ROSA, D. S. et al. Avaliação da Biodegradação de Poli-b-(Hidroxibutirato), Poli-b-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-e-(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros**, v. 12, n. 4, p. 311-317, 2002.

RÓZ, A.L. O Futuro dos Plásticos: Biodegradáveis e Fotodegradáveis. **Polímeros**, v. 13, n. 4, 2003.

SALAZAR, R. F. S.; SILVA, G. L. P.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos. **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, n. July, p. 1–6, 2005.

SALEHPOUR, S.; JONOBI, M.; AHMADZADEH, M.; SIRACUSA, V.; RAFIEIAN, F.; OSKSMAN, K. Biodegradation and ecotoxicological impact of cellulose nanocomposites in municipal solid waste composting. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 111, n. 2017, p. 264–270, 2018.

SALLES, T. T.; SILVA M. L.; SOARES, N. S.; MORAES, A. C. Exportação Brasileira de Papel e Celulose : Sua Dinâmica Pela Equação Gravitacional. **Revista Árvore**, p. 573–580, 2011.

SANTOS, A.S.F.; FREIRE, F.H.O.; COSTA, B.L.N. Sacolas Plásticas: Destinações Sustentáveis e Alternativas de Substituição. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 228-237, 2012.

SANTOS, P.A.; SPINACE, M.A.S.; FERMOSELLI, K.G.; PAOLI, M.A. Efeito da forma de processamento e do tratamento da fibra de curauá nas propriedades de compósitos com poliamida-6. **Polímeros**, v. 19, n. 1, 2009.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; CANAVESI, E. Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis. **Centro de Tecnologia de Embalagem**, ed. 2, 2002.

SATHAWONG, S.; SRIDACH, W.; TECHATO, K. Lignin: Isolation and preparing the lignin based hydrogel. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2018.

SAVADEKAR, N. R.; MHASKE, S. T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. **Carbohydrate Polymers**, 2012.

SCHMITT, H.; GUIDEZ, A.; PRASHANTHA, K.; SOULESTIN, J.; LACRAMPE, M.F.; KRAWCZAK, P. Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 364-372, 2015.

SEDNIČKOVÁ, M.; PEKAROVÁ, S.; KUCHARCZYK, P.; BOCKAJ, J.; JANIGOVÁ,

I.; KLEINOVÁ, A.; JOCHEC-MOSKOVÁ, D.; OMANIKOVÁ, L.; PERD'OCHOVÁ, D.; KOUNTNY, M.; SEDLARIK, V.; ALEXY, P.; CHODÁK, I. Changes of physical properties of PLA-based blends during early stage of biodegradation in compost. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 113, n. 2017, p. 434–442, 2018.

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.

SGRICCIA, N.; HAWLEY, M. C.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 10, p. 1632–1637, 2008.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel (Brazil)**, v. 70, n. 7, p. 34–52, 2009.

SILVA, P.L.; GOMES, A.M.M. RICARDO, N.M.P.S.; MACHADO, T.F. Elaboração e caracterização de blendas de amido fosforilado com quitosana e PVA. **Química Nova**, 2016.

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.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; PILÓ-VELOSO, D. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 30, n. 6, p. 1009-1016, 2006.

SILVÉRIO, H.A.; NETO, W.P.F.; DANTAS, N.O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 427-436, 2013.

SOARES, N. S.; SILVA, M. L.; REZENDE, J. L. P.; GOMES, M. F. M. Competitividade da cadeia produtiva da madeira de eucalipto no Brasil. **Revista Árvore**, v. 34, n. 5, p. 917–928, 2010.

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

SOFLA, M. R. K. et al. A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 3, 2016.

SOUSA, L. C. F. S.; SOUSA, J. S.; BORGES, M. G. B.; MACHAO, A. V.; SILVA, M. J. S.; FERREIRA, R. T. F. V.; SALGADO, A. B. Tecnologia de embalagens e conservação de alimentos quanto aos aspectos químico e microbiológico. **Universidade Federal de Campina Grande. Centro de Saúde e Tecnologia Rural – CSTR. Campus de Patos – PB.**, v. V. 8, n. 1, n. 1, p. 19–27, 2012.

SOUZA, V. C. Nanocristais de celulose como fase de reforço para filmes de quitosana: obtenção, caracterização e aplicação. 2015. 112p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SOUZA, D. T.; ONOYAMA, M. M.; SONTOS, P. S. S. Celulose proveniente de fibras alternativas: uma solução viável? **Agroenergia em Revista**, p. 64–67, 2015.

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

SOUZA, N. F.; PINHEIRO, J. A.; BRÍGIDA, A. I.; MORAIS, J. P. S.; ALEXANDRE, L. C.; FILHO, M. S. M. S.; ROSA, M. F. Obtenção de Nanocelulose Extraída de Resíduos Lignocelulósicos Da Prensagem Do Mesocarpo Do Dendê. **Embrapa**, p. 2–4, 2013.

SPONCHIADO, S.; TARDIN, F. D.; ROTTA, G. W. Celulose de fibra longa a partir de sorgo biomassa , um significativo potencial para o setor de papel e celulose na região Centro-Oeste. **Congresso Nacional de Milho e Sorgo**, n. 2, 2016.

SUEIRO, A. C.; FARIA-TISCHER, P. C. S.; LONNI, A. A. S. G.; MALI, S. Filmes biodegradáveis de amido de mandioca, pululana e celulose bacteriana. **Química Nova**, v. 39, n. 9, p. 1059–1064, 2016.

SUHAS, V. K.; CARROTT, P. J. M.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; KUSHWAHA, S. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066–1076, 2016.

SULTANA, B.; ANWAR, F.; PRZYBYLSKI, R. Antioxidant potential of corncob extracts for stabilization of corn oil subjected to microwave heating. **Food Chemistry**, v. 104, n. 3, p. 997–1005, 2007.

SUN, R. C.; SUN, X. F. Identification and quantitation of lipophilic extractives from wheat straw. **Industrial Crops and Products**, v. 14, n. 1, p. 51-64, 2001.

SUN, R.C.; TOMKINSON, J. Essential guides for isolation/purification of polysaccharides. **Encyclopedia of Separation Science**, p. 4568–4574, 2000.

TAHERDANAK, M.; ZILOUEI, H. Improving biogas production from wheat plant using alkaline pretreatment. **Fuel**, v. 115, p. 714–719, 2014.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. **Bioresource**, v. 2, n. 3, p. 472-499, 2007.

TAPPI. T 203 cm-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. 2009.

TAPPI. T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. 1997.

TAPPI. T 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. 2002.

TITA, S.P.S.; PAIVA, J.M.F.; FROLLINI, E. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros**, v. 12, n. 4, 2002.

THAKUR, R.; PRISTIJONO, P.; SCARLETT, C.J.; BOWYER, M.; SINGH, S.P.; VUONG, Q.V. Starch-based films: Major factors affecting their properties. **Biological Macromolecules**, 2019.

THARAZI, I.; SULONG, A. B.; MUHAMAD, N.; HARON, C. H. C.; THOLIBON, D.; ISMAIL, N. F.; RADZI, M. K. F. M.; RAZAK, Z. Optimization of Hot Press Parameters on Tensile Strength for Unidirectional Long Kenaf Fiber Reinforced Polylactic-Acid Composite. **Procedia Engineering**, v. 184, p. 478–485, 2017.

TRAVALINI, A. A. P.; PRESTES, E.; PINHEIRO, L. A. Nanocelulose de elevada cristalinidade extraída da fibra do bagaço de mandioca. **O Papel**, v. 77, n. January, p. 73–80, 2016.

TRINDADE, W. G.; HOAREAU, W.; MEGIATTO, J. D.; RAZERA, I. A. T.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Thermoset Phenolic Matrices Reinforced with Unmodified and Surface-Grafted Furfuryl Alcohol Sugar Cane Bagasse and Curaua Fibers : Properties of Fibers and Composites. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2485–2496, 2005.

TRINETTA, V. Biodegradable Packaging. **Elsevier**, 2016.

VAN SOEST, J. J. G.; HULLEMAN, S. H. D.; WIT, D.; VLIAGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, n. 1, p. 11-22, 1996.

VENTORIM, G.; COLODTTE, J. L.; COSTA, M. M.; BRITO, A. C. Branqueamento ECF e TCF de celulose de fibras secundárias. **Ciência Florestal**, v. 9, n. 2, p. 41–54, 2009.

VLACK, L. W. V. Princípios de Ciência dos Materiais. **Edgard Blücher**, ed. 13, pg. 2-13, 2000.

VUOLO, J.H. Avaliação e expressão de incerteza em medição. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 21, n. 3, 1999.

WANG, K.; WANG, W.; YE, R.; LIU, A.; XIAO, J.; LIU, Y.; ZHAO, Y. Mechanical Properties and Solubility in Water of Corn Starch-Collagen Composite Films: Effect of Starch Type and Concentrations. **Food Chemistry**, 2016.

WOLLERDORFER, M. BADER, H. Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 8, p. 105-112, 1998.

WWF. Solucionar a poluição plástica: transparência e responsabilização. Dalberg Advisors, 2019.

XU, J.; KRIETEMEYER, E. F.; BODDU, V. M.; LIU, S. X.; LIU, W. C. Production and characterization of cellulose nanofibril (CNF) from agricultural waste corn stover. **Carbohydrate Polymers**, v. 192, p. 202–207, 2018.

XU, Q.; CHEN, C.; ROSSWURM, K.; YAO, T.; JANASWAMY, S. A facile route to prepare cellulose-based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 274–281, 2016.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

YUE, Y. et al. Cellulose fibers isolated from energycane bagasse using alkaline and sodium chlorite treatments: Structural, chemical and thermal properties. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 355–363, 2015.

ZHANG, X.; NGUYEN, D.; PAICE, M. G.; TSANG, A.; RENAUD, S. Degradation of wood extractives in thermo-mechanical pulp by soybean lipoxygenase. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 4, p. 866-873, 2007.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Sorption isotherm and plasticization effect of moisture and plasticizers in pea starch film. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 7, 2008.

ZHONG, Q.P.; XIA, W.S. Physicochemical Properties of Chitosan-Based Films. **Food Technol. Biotechnol.**, v. 46, p. 262–269, 2008.

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

ZOBEL, W. Potato starch. **Methods in carbohydrate chemistry**, v. 4, 1964.

ZULUAGA, R.; PUTAUX, J. L.; CRUZ, J.; VÉLEZ, J; MONDRAGON, I.; GANÁN, 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.