

# Filmes Biodegradáveis: Incorporação de Microfibras e Nanofibras de Celulose Obtidas de Fontes Vegetais

Películas biodegradables: la incorporación de microfibras y nanofibras de celulosa obtenido a partir de fuentes vegetales

**Andrade Mahecha Margarita María<sup>1</sup>, Tapia Blácido Delia Rita<sup>2</sup>, Menegalli Florencia Cecilia<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, (UNICAMP). Campinas, SP, Brazil, mmam13@hotmail.com

<sup>2</sup> Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo (USP). Ribeirão Preto, SP, Brazil, delia@ffclrp.usp.br

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, (UNICAMP). Campinas, SP, Brazil, fcm@fea.unicamp.br

---

## Resumen

Diferentes estudos têm evidenciado que a celulose incorporada a matrizes poliméricas atua como um material de reforço, melhorando a resistência mecânica de filmes biodegradáveis e em alguns casos, a permeabilidade ao vapor de água. A eficácia deste reforço está associada à natureza da celulose, sua cristalinidade e as características da interface reforço/matriz polimérica. O estudo de microfibras e nanofibras de celulose como uma fase de reforço em filmes biodegradáveis começou há 15 anos. Desde então, tem aumentado o interesse em desenvolver metodologias focadas ao aproveitamento de resíduos agrícolas para a obtenção de fibras e a incorporação desses materiais em matrizes poliméricas. Diante disto, este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre microfibras e nanofibras de celulose como materiais de reforço em filmes biodegradáveis a base de biopolímeros. Abordam-se tópicos como as fibras vegetais, dada sua natureza lignocelulósica, as diferenças entre microfibras e nanofibras, fontes vegetais exploradas e métodos desenvolvidos na última década para a obtenção desses materiais. Finalmente, uma compilação de trabalhos recentes sobre microcompósitos e nanocompósitos biodegradáveis mostra resultados promissores nas propriedades mecânicas e de barreira dessas estruturas poliméricas. A informação apresentada evidencia o potencial desta área de pesquisa para futuros trabalhos que podem ser conduzidos para desenvolvimento de tecnologia de produção desses materiais em escala industrial e sua utilização como embalagens de alimentos.

**Palavras-Chave:** filmes biodegradáveis, microfibras, microcompósitos, nanofibras, nanocompósitos, celulose

## Abstract

Different studies have shown that cellulose incorporated into polymeric matrices acts as a reinforcing material that improves the mechanical strength of biodegradable films and, in some cases, the water vapor permeability. The efficacy of this reinforcement is associated with the nature of cellulose, its crystallinity, and the characteristics of the reinforcement/polymeric matrix interface. Studies on cellulose micro and nanofibers as a reinforcing phase in biodegradable films began 15 years ago. Since then there has been an increasing interest in the use of agricultural wastes and in the study of processes for the attainment and incorporation of these materials into polymeric matrices. Thus, this paper presents a literature review on cellulose microfibers and nanofibers as reinforcing materials in biodegradable films based on biopolymers.

*It addresses topics such as vegetable fibers, due to their lignocellulosic nature; differences between micro and nanofibers; the explored vegetable sources; and the methods developed over the last decade in order to obtain these materials. Finally, a compilation of recent works on biodegradable microcomposites and nanocomposites show promising results in terms of the mechanical and barrier properties of these polymeric structures. The presented information reveals the potential of this area for future research into the development of technology for the production of these materials on an industrial scale and their use as food packaging.*

**Keywords:** *biodegradable films, microfibers, microcomposites, nanofibers, nanocomposites, cellulose*

Recibido: 24/05/2011

Aceptado: 23/06/2011

## Introdução

O crescente interesse mundial no desenvolvimento de processos e produtos que levem a um menor impacto ambiental tem motivado a utilização de recursos naturais. A grande demanda por novos materiais que atendam a todas as especificações tecnológicas e de qualidade e a legislação ligada ao aspecto ambiental têm conduzido ao estudo e à utilização de matérias-primas, processos e produtos amigáveis ao meio ambiente. Aspectos como a vida útil, qualidade e preservação dos produtos dependem em boa parte do tipo de material de embalagem usado para sua preservação, pois este é um fator determinante para a difusão de gases, umidade, gordura e aromas, entre outros. Filmes biodegradáveis, quando empregados como materiais de embalagem podem impedir a migração de umidade, proteger os produtos durante seu transporte, evitando danos mecânicos e conservando sua integridade física.

Os filmes biodegradáveis são elaborados em base a um polímero natural (polissacarídeos ou proteínas) e é comum o uso de plastificantes como o glicerol que rompe algumas ligações de hidrogênio existentes entre o solvente (água) e o biopolímero, reduzindo as forças intermoleculares, aumentando a mobilidade molecular e levando conseqüentemente, à obtenção de estruturas poliméricas mais flexíveis. Entre as fontes mais utilizadas por seu baixo custo para obtenção de biofilmes se encontram os amidos [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7] e uma possibilidade explorada mais recentemente com resultados muito promissores é o uso de farinhas de cereais e tubérculos [8], [9], [10], [4], [7].

No entanto a natureza hidrofílica dos biopolímeros e plastificantes favorece ao aumento da permeabilidade e reduz a resistência mecânica do filme. Uma das estratégias possíveis é encontrar materiais de reforço que quando adicionados na formulação dos filmes possam melhorar essas propriedades. Destaca-se a utilização de fibras naturais ou lignocelulósicas como material de reforço de matrizes poliméricas. A partir do ano de 2009, a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (FAO-ONU) vêm incentivando o estudo das fibras naturais, em virtude da enorme variedade de fontes disponíveis, principalmente as de origem vegetal [11]. Diante do expressivo número de artigos publicados, patentes e produtos já comercializados, as fibras vegetais apresentam-se como excelente matéria-prima para a química de polímeros e compósitos. Os compósitos são misturas preparadas na tentativa de conciliar as distintas propriedades dos componentes puros, procurando interações favoráveis entre estes, que levem a melhores características e desempenho dos materiais resultantes [12], [13], [14].

Na preparação de compósitos, as fibras vegetais de tamanho nanométrico apresentam uma elevada área superficial específica por peso de material ( $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) o que lhes permitem interagir de forma mais efetiva com a fase contínua (matriz polimérica) dos compósitos, quando comparadas com aquelas que possuem dimensões micrométricas [15], [16]. Em concordância com tal abordagem, os participantes do Workshop realizado em 2005 pela *American Forest and Paper Association* recomendaram, dentro dos trabalhos de pesquisa, o estudo de compósitos poliméricos reforçados e nano-materiais, apontando ao emprego de fibras celulósicas de dimensão nanométrica [17]. A celulose é o principal componente das fibras vegetais e sua característica de hidrofiliçidade lhe confere alta afinidade com a maioria dos polímeros naturais [18]. No entanto, as condições de processo para a obtenção das nanofibras, afetam as características morfológicas desses nanomateriais e, conseqüentemente, seu desempenho como partícula de reforço em compósitos [19], [20], [21], [22], [23], [24].

Desta maneira, a maior dificuldade na obtenção e incorporação de nanocristais de celulose aos compósitos está relacionada a evitar a degradação das cadeias poliméricas e a aglomeração das partículas nanométricas, esta última devido a que nanofibras de celulose sem modificação de superfície apresentam fortes interações entre partículas, com notória dificuldade em serem redispersas em água [25], [11]. Assim, diferentes autores têm avaliado o emprego de diversos métodos físicos e químicos ou a combinação destes para a separação de nanofibras ou nanocristais de celulose a partir de diferentes fibras vegetais: algodão, madeira, rami, cânhamo, linho, sisal, banana, casca de ervilha, bagaço de cana de açúcar, beterraba açucareira, entre outras.

Além da disponibilidade de fontes vegetais existentes na América Latina, a agroindústria gera inúmeras fontes de biomassa que não são satisfatoriamente e/ou adequadamente aproveitadas, transformando-as em rejeitos industriais. Esses materiais são excelentes matérias-primas para a química de polímeros e compósitos, o que pode ser comprovado pelo elevado número de publicações científicas em renomadas revistas da área de polímeros e materiais, patentes e produtos já comercializados [11]. Neste contexto, este artigo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os métodos para obtenção de microfibras e nanofibras de celulose a partir de fontes vegetais, como também dos filmes biodegradáveis, que podem ser obtidos a partir de polímeros naturais com incorporação de microfibras ou nanofibras de celulose como materiais de reforço.

## Filmes Compósitos

O emprego de fibras como material de reforço em matrizes poliméricas começou no início do século XX com a utilização de celulose em resinas fenólicas. Hoje em dia, a indústria dos polímeros reforçados com fibras é um negócio que movimenta bilhões de dólares ao redor do mundo [26]. O emprego de fibras vegetais em compósitos tem-se incrementado muito nas últimas décadas pelas vantagens que este material oferece como: baixo custo, boa resistência mecânica, biodegradabilidade e ser proveniente de fontes renováveis de matéria-prima disponíveis em todo o mundo.

A eficiência do reforço a partir de fibras naturais está associada à natureza do polímero (celulose) e sua cristalinidade. Considerando que a interface entre o material de reforço e a matriz polimérica determina as propriedades do compósito resultante, existe um crescente interesse na utilização de celulose como material de reforço, dada sua afinidade química com o amido [27]. Geralmente, a resistência mecânica e a rigidez das fibras aumentam com o conteúdo de celulose. O ângulo de orientação das microfibrilas determina a dureza das fibras. Desta maneira, as fibras vegetais são mais flexíveis se suas microfibrilas encontram-se orientadas na forma de espiral em direção ao eixo da fibra, enquanto que uma orientação das microfibrilas paralela ao eixo está associada a uma maior rigidez das fibras. Pesquisas orientadas à melhoria das propriedades de barreira de biofilmes a base de amido têm indicado que a adição de fibras naturais consegue reduzir a permeabilidade ao vapor de água nestes filmes [28], [29].

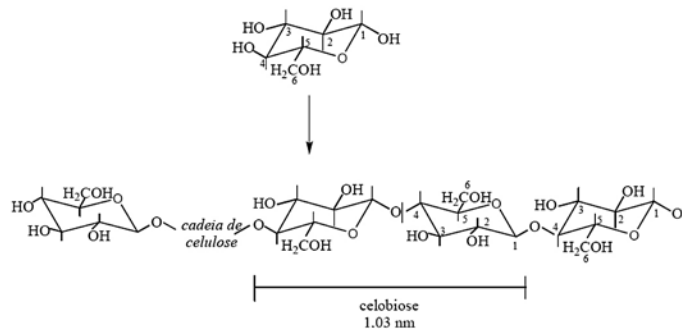
No entanto, a melhoria das propriedades de biofilmes com adição de fibras depende do grau de incorporação das fibras, o qual é limitado em função das dificuldades de dispersão na matriz polimérica. Assim, fatores como a técnica de processamento usada, a natureza físico-química da matriz e o grau de interação matriz-fibra afetam tal incorporação [30], [31]. A natureza polar e hidrofílica das fibras lignocelulósicas constitui a sua maior desvantagem para seu uso na elaboração de filmes, dada sua incompatibilidade com polímeros não polares. Também sua baixa resistência à absorção de umidade limita o emprego destas fibras para algumas aplicações. Diante disso, as propriedades dos compósitos dependem das características dos seus componentes individuais e da compatibilidade interfacial entre estes [21], [26].

### **Fibras vegetais**

As fibras vegetais são estruturas alongadas de secção transversal arredondada, amplamente distribuídas na natureza podendo ser classificadas de acordo com a origem anatômica como fibras de talo (como as de juta, rami, linho e algodão), fibras de folha (sisal, abacaxi, banana e palma), fibras de lenho (bambu, bagaço de cana) e fibras de superfície que formam a camada protetora de caules, folhas, frutos e sementes (açai e coco) [32]. São abundantes, renováveis, recicláveis, biodegradáveis e têm baixo custo quando comparadas com as fibras sintéticas [26]. As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose interligadas por uma rede de moléculas de hemicelulose e lignina permeada por pectinas [33]. Além desses componentes, nas fibras podem-se encontrar compostos inorgânicos, pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenóis, gomas, resinas, gorduras e ceras, entre outros [34], [35].

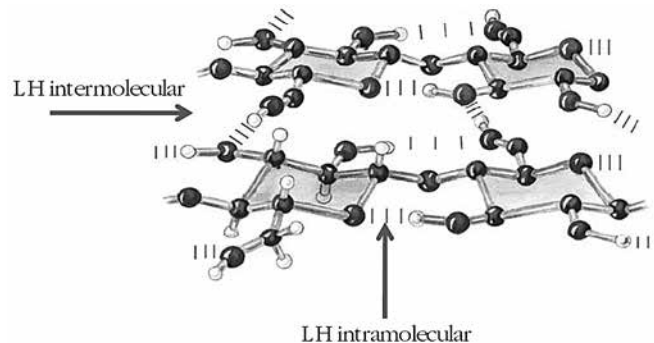
Em geral uma fibra vegetal possui camadas constituídas por microfibrilas formadas por longas cadeias de celulose estendidas (entre 30 e 100) que circundam o lúmen ou cavidade central de seção elíptica localizada no interior da fibra [36], [37], [11]. Essas camadas recebem denominações sucessivas da parte externa para interna: primária, secundária, e assim por diante. O principal componente das microfibrilas é a celulose.

A celulose é um polímero linear cristalino, formado por unidades de  $\beta$ -D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1 $\beta$ 4). A unidade repetitiva é a celobiose (Figura 1). As cadeias de celulose formam ligações de hidrogênio (LHs) intra e intermoleculares. As ligações intramoleculares ocorrem entre grupos hidroxila da mesma molécula, enquanto as intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes, como é apresentado na Figura 2. O primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez da cadeia e o segundo pela formação da fibra vegetal. Desta maneira, as fibras naturais são de natureza hidrofílica, pois o grande número de grupos hidroxila incrementa a afinidade da celulose com a água [38], [39], [11].



**Figura 1. Estrutura da celulose a partir da  $\beta$ -D-glicopiranosose destacando a unidade repetitiva (celobiose)**

As microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões ordenadas tridimensionalmente (cristalitos) que se alternam com regiões completamente desordenadas (amorfas) constituídas de hemicelulose, lignina e pectina [40]. A relação entre regiões ordenadas e desordenadas varia consideravelmente conforme a origem da celulose. O tipo de ligações de hidrogênio que conformam a rede de celulose faz com que este seja um polímero relativamente estável. Esta rede também dá às cadeias de celulose alta rigidez axial e esta rigidez é uma propriedade desejável para uma fibra de reforço em compósitos [41].



**Figura 2 Representação das ligações hidrogênio presentes na estrutura cristalina da celulose**

As propriedades físicas das fibras naturais são influenciadas pela estrutura química da celulose, o grau de polimerização, a orientação molecular e a cristalinidade. Estas, por sua vez, encontram-se influenciadas pela origem e as condições durante o crescimento da planta como também pelos métodos de extração empregados [21], [32], [11]. Diversas pesquisas têm sido orientadas ao aproveitamento de

fibras de diferentes fontes vegetais e ao estudo de tratamentos químicos, mecânicos e/ou enzimáticos para a obtenção de celulose a partir das fibras. Na Tabela 1 estão apresentados alguns tipos de fibras pesquisadas nas duas últimas décadas.

**Tabela 1. Algumas fontes de fibras vegetais pesquisadas nas últimas décadas (1990 – 2010)**

Fonte de fibras vegetais	Seção utilizada	Pesquisadores
Açaí	Bagaço	Fagury (2005)
Algodão	Talo	Li <i>et al.</i> (2001); Elazzouzi-Hafraoui <i>et al.</i> (2008)
Banana	Talo	Cherian <i>et al.</i> (2008); Zuluaga <i>et al.</i> (2009); Deepa <i>et al.</i> (2011)
Beterraba	Polpa	Dufresne <i>et al.</i> (1997); Sun e Hughes (1998)
Cânhamo	Fibras	Thygesen <i>et al.</i> (2005); Sedan <i>et al.</i> (2007); Wang e Sain (2007a)
Coco	Fibras	Rosa <i>et al.</i> (2010); Reddy <i>et al.</i> (2010)
Ervilha	Casca	Chen <i>et al.</i> (2009a, b)
Fique	Fibras	Gañan e Mondragón (2005); Castro <i>et al.</i> (2007)
Linho	Fibras	Bledzki <i>et al.</i> (2008)
Madeira	Bagaço	Araki <i>et al.</i> (1998); Janardhnan e Sain (2006); Stelte <i>et al.</i> (2009)
Mandioca	Bagaço	Teixeira <i>et al.</i> (2009)
Sisal	Fibras	Morán <i>et al.</i> (2008); Martin <i>et al.</i> (2009);
Soja	Bagaço	Wang e Sain (2007b)

### **Microfibras, nanofibras e celulose microcristalina**

A produção de fibras de celulose em escala nanométrica e sua aplicação em materiais compósitos é uma matéria de pesquisa relativamente nova. Embora haja uma crescente atividade de publicação, o número ainda é modesto quando comparado com publicações que abordam materiais de reforço inorgânico (por exemplo, nanoargilas). A aplicação de nanofibras de celulose pode ainda se encontrar limitada devido à dificuldade de separação das fibras vegetais em componentes nanoestruturados [42].

É interessante mencionar as diferenças existentes na literatura a respeito da nomenclatura aplicada aos componentes da celulose. A expressão “microfibrilas” é geralmente usada para descrever estruturas com 2-10 nm de espessura e várias dezenas de microns de comprimento, as quais são formadas durante a biossíntese de celulose em plantas superiores. Em geral, os diâmetros das microfibrilas podem variar em função da fonte vegetal. Os termos “Nanofibril” e “nanofibras” também são utilizados como sinônimos de “microfibrilas”. O termo celulose “microfibrilada” (MFC) não deve ser confundido com a expressão “microfibrilas”. Embora a espessura de elementos MFC pode, em princípio, ser tão pequena quanto 3-10 nm, geralmente agregados de microfibrilas de celulose formam MFC que tipicamente se

encontra na faixa de 20-40 nm [43]. Celulose Microfibrilada (MFC) extraída de plantas por tratamento mecânico e/ou homogeneização, foi relatada pela primeira vez no início dos anos 1980 [44]. Desde então, e em tempos mais recentes, vários termos têm sido usados para descrever MFC na literatura, incluindo: microfibrilas, agregados de microfibrilas, celulose microfibrilar, nanofibril, nanofibras, celulose nanofibrilar, ou agregados de fibrilas [42].

Quando submetidas a tratamentos químicos ou físicos as microfibrilas de celulose podem ser clivadas transversalmente ao longo das regiões amorfas, resultando em um material com alta relação de aspecto (razão entre comprimento e largura) e similar a um bastonete, conhecido como “whiskers” de celulose [45]. O diâmetro típico dos “whiskers” de celulose está em torno de 2-20 nm, mas possuem uma ampla distribuição do comprimento, na faixa de 100-600 nm e, em alguns casos, acima de 1 µm [17]. Devido ao quase perfeito arranjo cristalino dos “whiskers” de celulose, esta forma de nanocelulose tem uma elevada resistência e, portanto, um potencial significativo como um material de reforço [41]. Sinônimos para “whiskers” de celulose incluem: “nanowhiskers”, “nanorods”, “cristais de celulose”, entre os mais utilizados recentemente [42]. As fortes ligações de hidrogênio entre os cristais de celulose (“whiskers”) promovem sua re-agregação durante alguns processos como o “spray-drying” [46], resultando em outra estrutura de celulose chamada “celulose microcristalina” (MCC). O diâmetro e/ou comprimento da MCC é geralmente maior que 1 µm [47], [42].

A celulose microcristalina (MCC) é um material disponível comercialmente e usado principalmente como um agente de controle reológico e como aglutinante, na indústria farmacêutica [48]. Este material consiste em partículas cilíndricas e rígidas formadas por “whiskers” ou nanocristais, os quais apresentam dimensões nanométricas (iguais ou menores que 100 nm). Os nanocristais de celulose, também reportados na literatura como nanofibras ou *nanowhiskers* são os domínios cristalinos de fibras celulósicas, isolados por meio de hidrólise ácida, e são assim chamados devido a suas características de rigidez, de espessura e de comprimento [47], [49], [50]. De acordo com tais dimensões, as nanofibras possuem alta relação de aspecto (razão entre comprimento e largura) e alta área superficial específica (ao redor de 150 m<sup>2</sup>/g) [51], [11]. Diferentes fontes têm sido utilizadas para a obtenção de nanofibras de celulose. Entre as fontes vegetais pesquisadas encontram-se: polpa de beterraba açucareira [52], [53], de madeira conífera [54], de batata [55], eucalipto [12], sisal [56], [57], *fique* colombiano [58], [23], cânhamo [59], linho [60], talho de banana [61], farelo de trigo e casca de ervilha [62],[63]. No Brasil, podem ser citados alguns estudos utilizando fibra de açaí, coco e juta [32], [64], bagaço e palha de cana de açúcar [65] e bagaço de mandioca [66], entre outros. Os parâmetros dimensionais para as várias formas de celulose citadas anteriormente encontram-se resumidos na Tabela 2.

**Tabela 2. Dimensões de nanocelulose [Samir et al., 2005; Tanem et al., 2006; Hubbe et al., 2008].**

Tipo de estrutura	Diâmetro (nm)	Comprimento (nm)	Relação de aspecto (L/d)
Microfibrilas	2 - 10	>10.000	>1.000
Celulose microfibrilada (MFC)	10 - 40	>1.000	100 - 150
“whiskers” de celulose	2 - 20	100 - 600	10 - 100
Celulose microcristalina (MCC)	>1.000	>1.000	~1

Fonte: Siró e Plackett 2010

### **Métodos de obtenção de “microfibras” e “nanofibras” de celulose a partir de fibras vegetais**

Devido a diferentes procedências e condições de processo de separação, embora constituídas por moléculas de celulose, as micro ou nanofibras podem apresentar particularidades nas suas características dimensionais e superficiais e, conseqüentemente, no seu desempenho como material de reforço em filmes [11]. Desde 1980, diferentes métodos têm sido desenvolvidos para a separação de

fibras de celulose a partir de fontes vegetais, já que quanto menor o tamanho da partícula maior o índice de cristalinidade obtido [22]. Esses métodos podem ser agrupados em: tratamentos químicos, mecânicos e dissolução, sendo utilizados separadamente, em seqüência ou combinação [17]. Apesar da diversidade de fontes para se obter nanopartículas de celulose, os procedimentos para o isolamento de celulose, geralmente seguem um esquema de três etapas: (1) Tratamento químico ou enzimático para eliminar os componentes amorfos das fibras como hemiceluloses e lignina, (2) Hidrólise parcial, por ácidos ou enzimas para quebrar a estrutura das fibras em cristais e (3) Desintegração mecânica, por exemplo, pelo uso de forças de cisalhamento, para separar as nanopartículas. Na maioria dos casos, estas etapas estão orientadas em produzir uma suspensão coloidal de nanofibras em água, estabilizada pelas cargas negativas dos grupos aniônicos introduzidas durante uma etapa de hidrólise parcial. Detalhes dos tratamentos, assim como a ordem das etapas (2) e (3), dependem da fonte da celulose: animais (tunicados), algas, bactérias ou plantas [67]. Desta maneira, a separação das fibras a partir de matérias-primas celulósicas consiste de várias etapas, começando no pré-tratamento, passando pela hidrólise e finalizando com processos de purificação final. Alguns autores consideram que o pré-tratamento das fibras é necessário para garantir a eficácia da hidrólise. Nesta etapa o material é classificado e purificado por meio de operações de moagem e classificação em peneiras [68], [11] e, em alguns casos, a adição de hidróxido de sódio ou de potássio é utilizada com o objetivo de purificar o material antes da hidrólise com ácido [69].

A remoção de componentes amorfos das fibras, como a lignina, pode ser realizada mediante o emprego de reagentes seletivos e sob condições de processo brandas para evitar a solubilização e degradação de celulose e hemicelulose [70]. Legislações ambientais mais severas têm levado à busca de processos de deslignificação e branqueamento livres de cloro. Em função disto, vários reagentes como oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio têm sido empregados. O peróxido de hidrogênio é um agente químico cuja utilização no branqueamento de pastas celulósicas tem crescido devido às rígidas regulamentações ambientais que conduziram a uma diminuição do consumo de reagentes à base de cloro. O peróxido de hidrogênio conquistou uma posição de destaque nos processos de pré-branqueamento, extração e branqueamento final da celulose, com sucesso. Diferentes tecnologias têm sido desenvolvidas no campo da aplicação do peróxido de hidrogênio. Atualmente a combinação do peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro se tornou a maneira mais eficiente de branquear polpas sem cloro elementar (ECF), e peróxido de hidrogênio com oxigênio e ozônio a mais eficiente em polpas totalmente livres de cloro (TCF) [71], [72], [73], [74].

Mais recentemente, devido ao seu elevado poder oxidante, os perácidos passaram a ser considerados como potenciais substitutos para os reagentes clorados e, considerando-se que a remoção de lignina envolve processos oxidativos, parece razoável investigá-los com este fim. Um dos perácidos mais estudados é o ácido peracético (Pa) que vem sendo investigado como reagente de branqueamento e deslignificação para polpas químicas. Este reagente é o resultado da reação entre o peróxido de hidrogênio e o ácido acético. O ácido peracético, em meio ácido, é considerado um agente deslignificante altamente seletivo, devido à sua capacidade de oxidar estruturas ricas em elétrons, como os anéis aromáticos da lignina [75], [76], [77].

A maioria dos tratamentos químicos para a obtenção de celulose, reportados na literatura, emprega ácidos fortes. O uso de ácidos deve-se ao fato de que as regiões cristalinas são insolúveis em ácidos nas condições em que estes são empregados e que a desorganização natural das moléculas de celulose nas regiões amorfas, favorece a hidrólise das cadeias presentes nestas regiões [11]. Por outro lado, também tem sido pesquisado o emprego de tratamentos alcalinos como método de separação de microfibras com boa flexibilidade e uniformidade. Estes tratamentos consistem em dissolver o material inicial (fonte de celulose) em solventes alcalinos, precipitando as microfibras sob condições controladas [21].

Na hidrólise ácida pode ser utilizado ácido sulfúrico ou clorídrico. Segundo Braun *et al.* (2008) a hidrólise com ácido sulfúrico foi inicialmente documentada em 1951 e atualmente constitui o ácido que mais vem sendo utilizado para a separação de micro e nanofibras de celulose. Araki *et al.* (1998) avaliando o efeito do tipo de ácido empregado sobre as propriedades de dispersão de "whiskers" de celulose observou que estes apresentaram tamanhos e formas de partículas similares para os dois tipos de ácidos (sulfúrico e clorídrico). Entretanto, o emprego de ácido sulfúrico levou à obtenção de dispersões aquosas de nanopartículas de celulose mais estáveis. De acordo com a literatura, variáveis como concentração de ácido (40 - 64%), tempo de tratamento (0,5 - 10 h), temperatura (44 - 80 °C) e a relação ácido/matéria prima (~20 ml/g) exercem alta influência nas características das micro ou

nanofibras obtidas [20], [78], [68], [24]. Depois de completado o tempo de hidrólise, algumas alternativas são citadas para paralisar a reação, como diluir 10 vezes os conteúdos da mistura ou submeter a mistura a um banho de gelo para completo resfriamento [11]. Na Tabela 3 estão apresentados alguns trabalhos recentes sobre a obtenção de nanofibras empregando diferentes tratamentos.

**Tabela 3. Procedimentos empregados na última década para a obtenção de nanofibras de celulose**

Autor	Fonte de celulose	Método	Resultado
Li <i>et al.</i> (2001)	Fibras naturais de algodão	Pré-tratamento com solução de NaOH (5 mol/L) e DMSO. <b>Hidrólise ácida</b> com mistura de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCl (relação 3:1) v/v, concentração de ácido de 40% v/v. Após pré-tratamento as fibras e o ácido são misturados e submetidos a agitação em ultrassom a 75°C por mais de 8 h. Uma suspensão coloidal final é obtida após processos sequenciais de filtração, lavagem e centrifugação.	Cristais de celulose I e II de forma esférica com tamanhos médios de 8,3 e 7,2 nm respectivamente.
Gañán e Mondragón (2005)	Fibras de <i>fique</i> colombiano Comprimento: 4 mm	<b>Tratamento alcalino.</b> Solução de NaOH (20%) /1 hora, a temperatura ambiente. Neutralização com ácido acético glacial. Lavagens com água para remover a solução alcali até atingir pH neutro. Secagem a 105 ± 5°C durante 24 horas.	Diâmetro: 0,11 nm Comprimento: 2,1 ± 0,7 nm Alta remoção de componentes não celulósicos (hemicelulose).
Alvarez e Vásquez (2006)	Fibras de sisal Comprimento: 7,2 ± 0,6 mm Diâmetro: 0,3 ± 0,05 mm	<b>Método 1. Tratamento alcalino</b> Tratamento com NaOH em solução aquosa (5% p/v) durante 24, 48 e 72 h em três temperaturas diferentes: 5, 25 e 40°C. Lavagem com água destilada até remoção do NaOH (até o pH neutro). Secagem a 60°C. <b>Método 2. Acetilação</b> Tratamento com ácido acético glacial, à temperatura ambiente em tempos diferentes: 1, 4 e 24 h. Decantação das fibras. Tratamento com ácido acético contendo duas gotas de ácido sulfúrico concentrado por 5 min. Filtração e lavagem com água destilada para remover o ácido. Secagem a 60°C.	Relação de aspecto: 14,5 – 20,1. As propriedades mecânicas empregando tratamento alcalino, à temperatura ambiente por 48 h foram as mais altas. Por outro lado, menor absorção de água e alto desempenho mecânico de impacto são necessários, a acetilação por 1 h é uma opção interessante.



Continuação Tabela 3.

Zhang <i>et al.</i> (2007)		Peneiragem 20 mesh Pretratamento com NaOH e DMSO Tratamento com HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH	Distribuição bimodal (500 nm e 70 – 200 nm). Maior rendimento e uniformidade empregando peneiragem prévia ao pretratamento.
Leitner <i>et al.</i> (2007)	Polpa de beterraba açucareira (1 - 5 mm)	<b>Tratamento mecânico.</b> Polpa + NaOH (0,5 M), 80°C/2h, agitação freqüente. Lavagens com água destilada. Adição de NaOH, repetindo a lavagem. Branqueamento da polpa com NaClO <sub>2</sub> a 70°C/2h e agitação freqüente. Lavagem com água destilada. Desintegração da polpa usando ultra turrax, 24000 rpm. Homogeneização a 300 bar (10 - 15 passos).	Obtiveram-se suspensões de nanofibras de celulose com um conteúdo de 0,5% em peso. Diâmetro: 30 – 100 nm e comprimento: vários µm.
Morán <i>et al.</i> (2008)	Fibras de sisal Diâmetro: 220,5 ± 105 nm	<b>1. Obtenção da celulose</b> <b>Método 1.</b> Pré-tratamento com NaOH (0,1 M) + Etanol (50% v), 45 °C / 3h , agitação continua. Tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 45°C/3h em agitação continua. Tratamento com NaOH (10% p/v) e Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O (1% p/v), 28°C/ 15h em agitação continua. Tratamento com HNO <sub>3</sub> (70%) + HAc (80%) (1/10 v/v), 120 °C / 15 min. Lavagem com etanol 95%. Secagem em estufa a 60 °C. <b>Método 2.</b> Tratamento com NaClO <sub>2</sub> (0,7% p/v). Tratamento com solução de NaOH (17,5% p/v). Filtração e lavagem com água destilada. Secagem em estufa ao vácuo a 60 °C. <b>2. Produção da nanocelulose</b> <b>Hidrólise ácida da celulose obtida</b> Solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (60% p), 45 °C / 30 min	<b>Método 1.</b> Diâmetro: 22,0 ± 9,2 nm. Maior número de etapas. Tratamento menos agressivo e totalmente livre de cloro. <b>Método 2.</b> Diâmetro: 9,1 ± 2,1 nm. Distribuição de diâmetros mais homogênea. Menor tempo de processo. Menor quantidade de defeitos na superfície das fibras.
Chen <i>et al.</i> (2009a)	Fibras de casca de ervilha	Hidrólise ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 64% (p/p) a 45°C/4 horas. Neutralização com NaOH (40% p/p). Branqueamento com NaClO. Lavagens com água deionizada. Diálise durante 3 dias. Suspensão em água deionizada.	Comprimento: 400 ± 200 nm. Diâmetro: 12 ± 6 nm. Obtenção de celulose tipo I.
Teixeira <i>et al.</i> (2009)	Bagaço de mandioca seco	Hidrólise ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (6,5 M), 60°C/40 min sob agitação mecânica. Centrifugação (8000 rpm/10 min). Diálise. Ultrassom (5 min).	Largura: 2 – 11 nm, comprimento: 360-1700 nm e diâmetro: 25 ± 7 nm

Continuação Tabela 3.

Autor	Fonte de celulose	Método	Resultado
Wang <i>et al.</i> (2008)	Celulose microcristalina (MCC) comercial com tamanho de partícula de 20 $\mu\text{m}$	Hidrólise ácida com $\text{H}_2\text{SO}_4$ (98% p/p) + HCl (37% p/p) + água destilada (3:1:6 v/v). Hidrólise ácida sob ultrassom por 10 h. Repouso a temperatura ambiente. Lavagens, centrifugação e diálise descartando o sobrenadante turvo.	Suspensão de nanocristais (3,9% de sólidos p/p). Distribuição de tamanho de 10 a 180 nm, com predomínio de 20 e 90 nm.
Saxena <i>et al.</i> (2009)	Fibras de celulose de madeira conífera branqueada com 7% de umidade foram moídas e peneiradas (mesh 0,5 mm).	<p><b>Método 1. Obtenção da celulose (Pu <i>et al.</i>, 2007).</b> Tratamento ácido com <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> (64%), 45°C/45 min. Diluição da suspensão em água deionizada. Separação da celulose com uma quantidade mínima de água. Lavagem. Centrifugação (3000 rpm/20 min e 11000 rpm/20 min), descartando a fase aquosa. Diálise com água deionizada durante vários dias até atingir pH neutro. Ultrassom (35 min). Repouso sobre uma resina de leite misto durante 48 h. Filtração.</p> <p><b>Obtenção da nanocelulose (Zhang <i>et al.</i> 2007).</b> Tratamento da polpa refinada (0,35 mm) com NaOH (5,0 M), 75°C/3 h. Lavagem e tratamento com DMSO, 75°C/3 h. Lavagem. Hidrólise ácida com HCl (12,1 N) + <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> (36,0 N), 75°C/10 h em ultrassom. Centrifugação (2750 rpm). Diálise (Membrana PM 1000). Tratamento ácido (2ª etapa) a 75°C/4 h. Centrifugação. Diálise.</p> <p><b>Método 2. Obtenção da celulose (Araki <i>et al.</i>, 1998 e 1999).</b> Tratamento ácido com HCl (4,0 N), 80°C/8 h. Diluição da suspensão em água deionizada. Diluição da celulose em água deionizada. Diálise com água deionizada durante vários dias. Ultrassom (2 min). Centrifugação (1600g/5 min). Ultrassom (2 min). Centrifugação (1600g/5 min). O procedimento foi repetido até o sobrenadante se tornar claro. <b>Obtenção da nanocelulose (Zhang <i>et al.</i> 2007).</b> Centrifugação da suspensão de celulose (20000g/25 min). O sobrenadante claro foi descartado.</p>	<p>Diâmetro médio: 80 nm</p> <p>Rendimento: 70%</p> <p>Microcristais</p> <p>Largura: 3,5 nm</p> <p>Comprim.: 180 <math>\pm</math> 75 nm</p> <p>Rendimento: 7-10%</p> <p>Para se obter uma boa dispersão dos microcristais tratados com HCl, uma remoção mais completa do ácido do hidrolisado é necessária.</p>

Continuação Tabela 3.

Zuluaga <i>et al.</i> (2009)	Fibras do talho de banana da terra	<p><b>Método 1.</b> Tratamento com NaOH (0,5 M), a 30°C/18 horas sob agitação. Tratamento do resíduo insolúvel com NaOH (0,5 M) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3% peso), a 45°C/14 horas. Tratamento com NaOH (2 M), a 55°C/2 horas.</p> <p><b>Método 2.</b> As primeiras etapas do método 1 e muda a etapa final de NaOH por um tratamento com HCl (2 M), a 80°C/2 horas.</p> <p><b>Método 3.</b> Tratamento com KOH (5% peso), a temperatura ambiente por 14 horas sob agitação. Tratamento com NaClO<sub>2</sub> (1% peso) a 70°C/1 hora. Segundo tratamento com KOH nas mesmas condições. Tratamento com HCl (1% peso), a 80°C/2 horas.</p>	<p><b>Método 1.</b></p> <p>Diâmetro: 5 nm</p> <p>Comprimento: vários mm</p> <p>Relação de aspecto</p> <p><b>Método 2.</b> Tamanhos “nano” em diâmetro e comprimento</p> <p><b>Método 3.</b></p> <p>Diâmetro: 5 nm</p> <p>Comprimento: vários mm</p> <p>Foi o método mais eficiente na remoção de lignina</p>
------------------------------	------------------------------------	--	--

### Filmes reforçados com microfibras de celulose

Materiais de reforço tais como fibras já foram estudados para melhorar as características dos filmes, revelando que o emprego desses materiais pode afetar as propriedades mecânicas de filmes, por exemplo, aumentando o módulo de elasticidade em até três vezes [79]. Entretanto, a adição de materiais de reforço em mais de 25%, geralmente resulta em uma diminuição da elongação à ruptura. Segundo Revol *et al.* (1994), a isotropia e a anisotropia da dispersão das micropartículas de celulose dependem de sua concentração. Dispersões diluídas levam a sistemas isotrópicos em que os cristalitos estão orientados aleatoriamente. Por outro lado, dispersões concentradas levam a sistemas anisotrópicos, em que os cristalitos aparecem como gotas esféricas ou ovais. Assim, a presença de elevada quantidade de fibras pode limitar as forças intermoleculares entre os componentes dos filmes de amido, o que induz o desenvolvimento de uma estrutura de filme heterogênea [80].

Existem dois tipos de fibras de celulose que são utilizadas principalmente como reforço para compósitos: microfibras e nanofibras. A principal diferença entre elas é o seu tamanho. As fibras são consideradas como microfibras, quando a sua largura (diâmetro) é superior a 100 nm e são nomeadas como nanofibras quando sua largura é inferior a 100 nm [50]. Na Tabela 4 estão apresentados alguns trabalhos recentes empregando microfibras de celulose como material de reforço de filmes biodegradáveis.

A maioria dos pesquisadores tem estudado o efeito das fibras em filmes biodegradáveis e, provavelmente, uma das propriedades mais estudadas tem sido a permeabilidade ao vapor de água (PVA). Müller *et al.* (2009) utilizaram microfibras com 0,1 mm de largura e 1,2 mm de comprimento e avaliaram sua influência na PVA de filmes de amido de mandioca submetidos a diferentes gradientes de umidade relativa ( $\Delta UR$ ). Os autores observaram que nas faixas  $\Delta UR$  de 2-33% e 64-90%, os filmes contendo 0,5 g de fibras / g de amido seco, apresentaram uma diminuição nos valores de PVA em aproximadamente 3,7 e 1,5 vezes comparado com o filme controle (sem adição de microfibras). No trabalho desenvolvido por Dogan e McHugh (2007), foram estudadas três variáveis de processo para analisar sua influência na PVA e nas propriedades mecânicas de filmes de hidroxipropilmetil celulose (concentração de microfibras, tamanho das partículas e velocidade de homogeneização da solução filmogênica). Estes autores observaram que as variáveis estudadas não apresentaram influência significativa nos valores de PVA dos filmes obtidos, mas o tamanho das partículas de fibra e a velocidade de homogeneização influenciaram nas propriedades mecânicas destes filmes. Os autores verificaram

que a resistência à tração dos filmes teve um aumento de mais de 40% ( $28,5 \pm 1,5$  para  $70,1 \pm 7,9$  MPa) com a adição de celulose microcristalina de menor tamanho ( $0,5 \mu\text{m}$ ), empregando a maior velocidade de agitação do estudo (10000 rpm). Entretanto, o módulo de elasticidade foi mais alto quando as microfibras foram incorporadas na velocidade de agitação de 10.000 rpm quando comparado com as incorporadas a 600 rpm. Outros estudos também têm demonstrado a importância do tamanho do material de reforço nas propriedades dos filmes [14], [81]. Assim, nanofibras têm melhores resultados do que microfibras quando se trata de reforço de filmes.

**Tabela 4. Recentes trabalhos sobre filmes reforçados com microfibras de celulose**

Autor	Biopolimero/microfibras	Resultados
Dogan e McHugh (2007)	Hidroxipropilmetil celulose / celulose microcristalina (MCC) Tamanho da MCC (0,5, 1,5 e $3 \mu\text{m}$ ).	A melhor dispersão das microfibras na matriz foi obtida empregando a velocidade de agitação mais alta (1000 rpm). O menor tamanho de MCC empregado ( $0,5 \mu\text{m}$ ) foi o mais eficaz como material de reforço para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes.
Wittaya (2009)	Amido de arroz / celulose microcristalina a partir de fibras de palma prensada Comprimento: $0,480 \pm 0,023 \mu\text{m}$	A incorporação de MCC incrementou a resistência à tração dos filmes.  Observou-se uma alta compatibilidade entre a matriz de amido e o material de reforço (MCC). Concentração acima de 25% de MCC leva à obtenção de uma estrutura polimérica heterogênea.
Müller <i>et al.</i> (2009)	Amido de mandioca/ Microfibras de celulose (Comprimento: 1,2 mm e largura: 0,1 mm)	Filmes reforçados com microfibras de celulose apresentaram altos valores de resistência à tração e baixos valores de solubilidade quando comparados com filmes sem adição de microfibras.

### **Filmes reforçados com nanofibras de celulose**

Os nanocompósitos são obtidos pela incorporação física de nanopartículas de celulose em matrizes poliméricas. As propriedades destes nanocompósitos dependem das características dos nanocristais de celulose, da matriz polimérica, da interação entre ambos e das técnicas de processamento. O trabalho pioneiro de Favier *et al.* (1995) foi um dos fatos que motivou o interesse na utilização de cristais de celulose em conjunto com matrizes poliméricas. A obtenção de nanocompósitos homogêneos é o principal desafio no seu processo de preparação. A utilização de matrizes hidrosolúveis facilita a formação de compósitos em virtude da alta dispersibilidade da suspensão coloidal dos nanocristais em meio aquoso. A importância da dispersão das nanofibras em matrizes poliméricas tem sido reportada por vários pesquisadores como pré-requisito para alcançar resultados desejáveis como materiais de reforço mecânico [82]. Segundo Bondeson *et al.* (2007), a repulsão eletrostática de nanofibras em suspensão pode ser alcançada por hidrólise com ácido sulfúrico devido à introdução natural de grupos sulfatos sobre a superfície das nanopartículas durante essa etapa. Van der Berg *et al.* (2007) verificaram que nanofibras de celulose sem modificação de superfície apresentam fortes interações entre elas, com notória dificuldade em serem redispersas em água. A este respeito, alguns autores têm reportado que a dispersão dos nanocristais na matriz polimérica é homogênea para compósitos com concentração de nanocristais de celulose igual ou menor a 10% em massa. Em compósitos com teor de nanocristais de celulose acima de 10% em massa ocorre a aglomeração dos nanocristais, causando a separação

de fase no compósito, o que compromete as propriedades mecânicas do material [83]. Na Tabela 5 estão apresentadas as características de filmes obtidos em algumas pesquisas recentes empregando nanofibras vegetais como material de reforço.

**Tabela 5. Características de filmes com adição de nanofibras vegetais**

Autor	Biopolímero / Nanofibras	Resultados
Azeredo <i>et al.</i> (2009)	Purê de manga / Nanofibras de celulose comercial (Diâmetro $7,2 \pm 0,3$ nm e comprimento $82,6 \pm 4,3$ nm)	Boa dispersão das nanofibras na matriz sem presença significativa de aglomerados. A adição de nanofibras aumentou a tensão à ruptura e o módulo de elasticidade dos filmes entando que diminuiu sua elongação e permeabilidade ao vapor de água. Também levou a um pequeno incremento da Tg.
Chen <i>et al.</i> (2009a)	Amido de ervilha / Nanofibras de casca de ervilha (Diâmetro: $12 \pm 6$ nm e comprimento: $400 \pm 200$ nm)	Dispersão homogênea das nanofibras na matriz polimérica. Alta transparência, tensão e elongação à ruptura e barreira ao vapor de água quando comparados com filmes de amido de ervilha sem adição de nanofibras.
Saxena <i>et al.</i> (2009)	Xilana obtida a partir de aveia / Nanofibras de madeira conífera obtidas por hidrólise com $H_2SO_4$ com diâmetro médio de 80 nm Xilana obtida a partir de aveia / Microcristais de madeira conífera obtidos por hidrólise com HCl com largura de 3,5 nm e comprimento de $180 \pm 75$ nm	Filmes com 7% de nanofibras obtidas por hidrólise com $H_2SO_4$ apresentaram maior resistência à tração e elongação quando comparados com os filmes adicionados de microcristais obtidos por hidrólise com HCl. Microcristais tratados com HCl adicionados aos filmes em concentrações acima de 7% apresentaram pobre dispersabilidade e formação de agregados soltos e volumosos.
Teixeira <i>et al.</i> (2009)	Amido de mandioca / Nanofibras obtidas a partir de bagaço de mandioca (largura entre 2 e 11 nm, comprimento entre 360 e 1700 nm)	Diminuição da hidrofiliçidade dos nanocompósitos plastificados com glicerol.

## Conclusões e Recomendações

Os estudos citados neste trabalho sobre o uso da celulose obtida a partir de diversas fontes vegetais evidenciaram que este material é promissor para a produção de microcompósitos e nanocompósitos, pois produz uma melhora nas propriedades mecânicas, nas propriedades de barreira ao vapor de água e na solubilidade de filmes de amido. Outra vantagem do uso deste material é seu caráter renovável e biodegradável. A eficácia da celulose como material de reforço em filmes compósitos depende de vários fatores como a origem, métodos de obtenção, características físico-químicas e o método de preparação dos compósitos. Diante da necessidade de desenvolver métodos de obtenção de celulose amigáveis com o meio ambiente, o emprego de ácido peracético ou peróxido de hidrogênio nas etapas de deslignificação das fibras vegetais, apresenta-se como alternativa potencial em processos de branqueamento livres de cloro. Estes reagentes químicos poderiam ser avaliados no tratamento químico de resíduos lignocelulósicos para a obtenção de celulose como material de reforço. O uso de biopolímeros como amido e celulose, obtidos de uma mesma fonte vegetal para a elaboração de filmes biodegradáveis, também poderia ser explorado, em virtude de avaliar as propriedades da estrutura polimérica resultante e suas possibilidades de utilização como material de embalagem.

## Referências Bibliográficas

- [1] Kramer M. E. (2009). Structure and Function of Starch-Based Edible Films and Coatings. In: Embuscado M. E., Huber K. C. (Eds). *Edible Films and Coatings for Food Applications*. New York: Springer. 115p.
- [2] Lourdin D., Della Valle G., Colonna P. (1995). Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 27 (4) 261 – 270.
- [3] Hernández O., Emaldi U., Tovar J. (2008). In vitro digestibility of edible films from various starch sources. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 71 (4) 648 – 655.
- [4] Andrade-Mahecha M. M. (2009). Elaboração e caracterização de biofilmes de farinha de biri (*Canna indica L.*). Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 158p.
- [5] Bergo P. V. A., Carvalho R. A., Sobral P. J. A., Dos Santos R. M. C., Da Silva F. B. R., Prison J. M., Solorza-Feria J., Habitante A. M. Q. B. (2008). Physical properties of edible films base on cassava starch as affected by the plasticizer concentration. *Packaging Technology and Science*. Vol. 21 (2) 85 – 89.
- [6] Dias A. B., Müller C. M. O., Larotonda F. D. S., Laurindo J. (2010). Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, Vol. 51 (2) 213 – 219.
- [7] Araujo J. R., Waldman, W. R., De Paoli M. A. (2008). Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 93 (10) 1770 – 1775.
- [8] Tapia-Blácido D., Sobral P. J., Menegalli F. C. (2005a). Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Food Engineering*, Vol. 67 (1/2) 215 – 223.
- [9] Tapia-Blácido D., Sobral P. J. A., Menegalli F. C. (2005b). Effects of drying temperature and relative humidity on the mechanical properties of Amaranth flour films plasticized with glycerol. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 22 (2) 249 – 256.
- [10] Tapia-Blácido D., Sobral P. J. A., Menegalli F. C. (2011). Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. *LWT - Food Science and Technology*, Vol. 44 (8) 1731– 1738.
- [11] Silva D. J., D'almeida M. L. O. (2009). Nanocristais de celulose. *O papel*, Vol. 70 (7) 34 – 52. Silva R., Haraguchi S. K., Muniz E. C., Rubira A. F. (2009). Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, Vol. 32 (3) 661 – 671.

- [12] Araujo-Farro P. C., Podadera G., Sobral P. J. A., Menegalli F. C. (2010). Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 81 (4) 839 – 848.
- [13] Lu Y., Weng L., Cao X. (2006). Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 63 (2) 198 – 204.
- [14] Azeredo H. M. C., Mattoso L. H. C., Wood F., Williams T. G., Avena-Bustillos R. J., McHugh T. H. (2009). Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of Food Science*. Vol. 74 (5) 31 – 35.
- [15] Favier V., Chanzy H., Cavaille J. Y. (1995). Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. *Macromolecules*, Vol. 28 (18) 6365 – 6367.
- [16] Dufresne A., Paillet M., Putaux J. L.; CANET, R.; CARMONA, F.; DELHAES, P.; CUI, S. Processing and characterization of carbon nanotube/poly (styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites. *Journal of Materials Science*, v.37, p.3015 – 3023, 2002.
- [17] Hubbe M.A., Rojas O. J., Lucia L.A., Sain M. (2008). Cellulosic nanocomposites: A review. *Bioresources*, Vol. 3 (3) 929 – 980.
- [18] Yu L., Dean K., Li L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, Vol. 31 (6) 576 – 602.
- [19] Joly C., Gauthier R., Escoubes M. (1996). Partial masking of cellulosic fiber hydrophilicity for composite applications. Water sorption by chemically modified fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 61 (1) 57 – 69.
- [20] Araki J., Wada M., Kuga S., Okano T. (1998). Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 142 (1) 75 – 82.
- [21] George J., Sreekala M. S., Thomas S. (2001). A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polymer Engineering and Science*., Vol. 41 (9) 1471 – 1485.
- [22] Bondeson D., Mathew A. & Oksman K. (2006). Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*. Vol. 13 (2) 171 – 180.
- [23] Castro C., Palencia A., Gutiérrez I., Vargas G., Gañán P. (2007). Determination of optimal alkaline treatment conditions for fique fiber bundles as reinforcement of composites materials. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*. Vol. 30 (2) 136 – 142.
- [24] Elazzouzi-Hafraoui S., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C. (2008). The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, Vol. 9 (1) 57 – 65.
- [25] Van Den Berg O., Capadona J. R., Weder C. (2007). Preparation of Homogeneous Dispersions of Tunicate Cellulose Whiskers in Organic Solvents. *Biomacromolecules*, Vol. 8 (4) 1353 – 1357.
- [26] John M. J., Thomas S. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*. Vol.71 (3) 343 – 364.
- [27] Berglund L. (2005). Cellulose-Based Nanocomposites. In: Mohanty A. K. M. M., Drzal L. (Editor). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Taylor & Francis. 807 – 832.
- [28] Dias A. B. (2008). Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz. *Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 103p.
- [29] Müller C. M. O., Laurindo J. B. (2009). Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloids*, Vol. 23 (5) 1328 – 1333.
- [30] Dufresne A., Cavaille J., Vignon M. (1997). Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science*., Vol. 64 (6) 1185 – 1194.
- [31] Avérous L., Fringant C., Moro L. (2001). Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymers*. Vol. 42 (15) 6565 – 6572.

- [32] Fagury R. V. G. (2005). Avaliação de fibras naturais para a fabricação de compósitos: Açai, coco e juta. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Para, Belém, 80p
- [33] Jayaraman K. (2003). Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation. *Composites Science and Technology*, Vol. 63 (3-4) 367 – 374.
- [34] Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, Vol. 20 (3) 848 – 889.
- [35] Araujo P. C. (2008). Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) da variedade “Real”. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 303 p.
- [36] Savastano Jr. H. (2000). Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: Reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo. Tese (Concurso de Livre-Docência) Departamento de Engenharia de Construção Civil – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 144p.
- [37] Pietak A., Korte S., Tan E., Downard A., Staiger M. P. (2007). Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. *Applied Surface Science*, Vol. 253 (7) 3627 – 3635.
- [38] Hon D. N. S. (1994). Cellulose: A random walk along its historical path. *Cellulose*. Vol. 1 (1) 1 – 25.
- [39] Moreira M. R. (2009). Natureza das interações celulose-água. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 70p.
- [40] Sedan D., Pagnoux C., Chotard T., Smith A., Lejolly D., Gloaguen V., Krausz P. (2007). Effect of calcium rich and alkaline solutions on the chemical behaviour of hemp fibres. *Journal of Materials Science*, Vol. 42 (22) 9336 – 9342.
- [41] Eichhorn, S. J., Dufresne A., Aranguren M., Marcovich N. E., Capadona J. R., Rowan S. J., Weder C., Thielemans W., Roman M., Renneckar S., Gindl W., Veigel S., Keckes J., Yano H., Abe K., Nogi M., Nakagaito A. N., Mangalam A., Simonsen J., Benight A. S., Bismarck A., Berglund, L. A., Peijs T. (2010). Review: current international research into cellulose nanofibras and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, Vol. 45 (1) 1 – 33.
- [42] Siro I., Plackett D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, Vol. 17 (3) 459 – 494.
- [43] Svagan A. J., Samir M., Berglund L. A. (2007). Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. *Biomacromolecules*, Vol. 8 (8) 2556 – 2563.
- [44] Turbak A. F., Snyder F. W., Sandberg K. R. (1983). Microfibrillated cellulose, new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential. *Journal of Applied Polymer Science. Applied Polymer Symposium*, Vol. 37 (9) 815 – 827.
- [45] Gardner D. J., Oporto G. S., Mills R., Azizi Samir M. A. S. (2008). Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 22 (5) 545 – 567.
- [46] Levis S. R., Deasy P. B. (2001). Production and evaluation of size reduced grades of microcrystalline cellulose. *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 213 (1-2) 13 – 24.
- [47] Souza M. M. L., Borsali R. (2004). Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 25 (7) 771 – 787.
- [48] Janardhnan S., Sain M. M. (2006). Isolation of cellulose microfibrils- An enzymatic approach. *BioResources*, Vol. 1 (2) 176 – 188.
- [49] Dufresne A. (2006). Comparing the mechanical properties of high performances polymer nanocomposites from biological sources. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 6 (2) 322 – 330.
- [50] Filson P. B., Dawson-Andoh B. E. (2009). Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. *Bioresource Technology*, Vol. 100 (7) 2259 – 2264.
- [51] Terech P., Chazeau L., Cavaille J. Y. (1999). A small-angle scattering study of cellulose whiskers in aqueous suspensions. *Macromolecules*, Vol. 32 (6) 1872 – 1875.



- [52] Dinand E., Chanzy H., Vignon M. R. (1996). Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: Preparation and properties. , Vol. 3 (1) 183 – 188.
- [53] Heux L., Dinand E., Vignon M. R. (1999). Structural aspects in ultrathin cellulose microfibrils followed by <sup>13</sup>C CP-MAS NMR. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 40 (2) 115 – 124.
- [54] Saxena A., Elder T. J., Pan S., Ragauskas A. J. (2009). Novel nanocellulosic xylan composite film. *Composites Part B. Engineering*, Vol. 40 (8) 727 – 730.
- [55] Dufresne A., Dupeyre D., Vignon M. R. (2000). Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch–cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 76 (14) 2080 – 2092.
- [56] Alvarez V. A., Vásquez A. (2006). Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites. *Composites: Part A*. Vol. 37 (10) 1672 – 1680.
- [57] Morán J., Alvarez V. A., Cyras V. P., Vásquez A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, Vol. 15 (1) 14 – 159.
- [58] Gañán P., Mondragón I. (2005). Effect of fiber treatments on mechanical behavior of short fique fiber-reinforced polyacetal composites. *Journal of Composite Materials*, Vol. 39 (7) 633 – 646.
- [59] Cao X., Chen, Y., Chang P. R., Stumborg M., Huneault M. A. (2008a). Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 109 (6) 3804 – 3810.
- [60] Cao, X., Chen Y., Chang P. R., Muir A. D., Falk G. (2008b). Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *EXPRESS Polymer Letters*, Vol. 2 (7) 502 – 510.
- [61] Zuluaga R., Putaux J. L., Cruz J., Vélez J., Mondragon I., Gañán P. (2009). Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 76 (1) 51 – 59.
- [62] Chen Y., Liu C., Chang P., Cao X., Anderson D. P. (2009a). Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 76 (4) 607 – 615
- [63] Chen Y., Liu C., Chang P. R., Anderson D. P., Huneault M. A. (2009). Pea starch-based composite films with pea hull fibers and Pea hull fiber-derived nanowhiskers. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 49 (2) 369 – 378.
- [64] Santiago B. H., Selvam P. V. P. (2006/2007). Tratamento superficial da fibra do coco: estudo de caso baseado numa alternativa econômica para fabricação de materiais compósitos. *Revista Analytica*. (26) 42 – 45.
- [65] Da Luz S. M., Gonçalves A., Del Arco, A. P. J. (2006). Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno Reforçado com Celulose de Bagaço e Palha de Cana. *Revista Matéria*, Vol. 11 (2) 101 – 110.
- [66] Teixeira E. M., Pasquini D., Curvelo A. A. S., Corradini E., Belgacem M. N., Dufresne A. (2009). Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 78 (3) 422 – 431.
- [67] Newman R. H., Staiger M. P. (2008). Cellulose nanocomposites. In: Pickering K. L. (Ed.). *Properties and performance of natural-fibre composites*. CRC press, USA, 209 – 217.
- [68] Beck-Candanedo S., Roman M., Gray D. G. (2005). Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*. Vol. 6 (2) 1048 – 1054.
- [69] Habibi Y., Foulon L., Aguié-Béghin V., Molinari M., Douillard R. (2007). Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 316 (2) 388 – 397.
- [70] IPT/SENAI. *Celulose e Papel*. (1988). Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. (2da ed.) SãoPaulo:, Vol. I. 559p.

- [71] Michalowski R. J., Christiansen S. H., Myers J., Wilson D. A. (1988). The Dow Chemical Company (United States). Bleaching of cellulosic pulps using hydrogen Peroxid. Patent number: 4,732,650, 22 mar.1988.
- [72] Loureiro P. E. G., Domingues E. F., Evtuguin D. V., Carvalho M. G. V. S. (2010). ECF bleaching with a final hydrogen peroxide stage: Impact of the chemical composition of Eucalyptus globulus kraft pulps. *BioResources*, Vol. 5 (4) 2567 – 2580.
- [73] Mussatto S. I., Rocha G. J. M., Roberto I. C. (2008). Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. *Cellulose*, Vol. 15 (4) 641 – 649.
- [74] Ziaie-Shirkolaei Y. (2009). Comparative study on hydrogen peroxide bleaching of soda-organosolv and kraft rice straw pulps. *Indian Journal of Chemical and Technology*, Vol. 16 (2) 181 – 187.
- [75] Potek F., Milichovský M. (2000). Kraft Pulp Bleaching with Hydrogen Peroxide and Peracetic Acid. *Chemical Papers*, Vol. 54 (6a) 406 – 411.
- [76] Brasileiro L. B., Colodette J. L., Piló-Veloso D. (2001). A utilização de perácidos na designificação e no branqueamento de polpas celulósicas. *Química Nova*, Vol. 24 (6) 819 – 829.
- [77] Pires De Barros D. (2008). Aplicação do Àcido Periacético no Branqueamento da Polpa de Eucalipto e o Impacto na sua Qualidade. *Disertação (Mestrado em Agroquímica) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 165p.*
- [78] Dong X. M., Revol J-F., Gray D. (1998). Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, Vol. 5 (1) 19 – 32.
- [79] Dogan N., McHugh T. H. (2007). Effects of Microcrystalline Cellulose on Functional Properties of Hydroxy PropylMethyl Cellulose Microcomposite Films. *Journal of Food Science*, Vol. 72 (1) 16 – 22.
- [80] Wittaya T. (2009). Microcomposites of rice starch film reinforced with microcrystalline cellulose from palm pressed fiber. *International Food Research Journal*, Vol. 16 (4) 493 – 500.
- [81] Chuayjuljit S., Su-Uthai S., Charuchinda S. (2010). Poly (vinyl chloride) film filled with microcrystalline cellulose prepared from cotton fabric waste: properties and biodegradability study. *Waste Management & Research*, Vol. 28 (2) 109 –117.
- [82] Kvien I., Tanem B. S., Oksman K. (2005). Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. *Biomacromolecules*, Vol. 6 (6) 3160 – 3165.
- [83] Paralikar S. A., Simonsen J., Lombardi John. (2008). Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, Vol. 320 (1-2) 248 – 258.