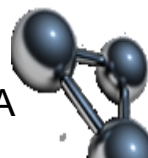




UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



Instituto de Química

LÍVIA MARIS SOUZA CARVALHO

**PREPARAÇÃO DE FILMES DE QUITOSANA REFORÇADOS COM
NANOFIBRAS DE CELULOSE: ESTUDO DAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS NA ASSOCIAÇÃO COM O HERBICIDA
GLIFOSATO**

UBERLÂNDIA

2017

LÍVIA MARIS SOUZA CARVALHO

**PREPARAÇÃO DE FILMES DE QUITOSANA REFORÇADOS COM
NANOFIBRAS DE CELULOSE: ESTUDO DAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS NA ASSOCIAÇÃO COM O HERBICIDA
GLIFOSATO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Uberlândia, para
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosana Maria
Nascimento de Assunção

Uberlândia

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C331p
2017 Carvalho, Livia Maris Souza, 1991-
Preparação de filmes de quitosana reforçados com nanofibras de
celulose : estudo das propriedades físico-químicas na associação com o
herbicida glifosato / Livia Maris Souza Carvalho. - 2017.
70 f. : il.

Orientadora: Rosana Maria Nascimento de Assunção.
Coorientador: Harumi Otaguro.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.24>
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Compósitos poliméricos - Teses. 3. Quitosana
- Teses. 4. Biopolímeros - Teses. I. Assunção, Rosana Maria Nascimento
de. II. Otaguro, Harumi. III. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 269/PPQUI.

DATA: 14/12/2017

DISCENTE: Lívia Maris Souza Carvalho

MATRÍCULA: 11512QMI007

TÍTULO DO TRABALHO: Preparação de filmes de quitosana reforçados com nanofibras de celulose: estudo das propriedades físico-químicas na associação com o herbicida glifosato.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físicoquímica de Macromoléculas e coloides

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Preparação e caracterização de matrizes poliméricas micro/nanoparticuladas a partir de derivados celulósicos para a liberação controlada de princípios bioativos

Às quatorze horas do dia quatorze de dezembro do ano dois mil e dezessete, no(a) Auditório A do Bloco 50 no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista, Universidade Federal de Uberlândia, Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira, Universidade Federal do Triângulo Mineiro e Profª Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 21 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista


Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira


Profª Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Dedico este trabalho aos meus pais VICENTE DE PAULO e MARIA LUIZA que sempre acreditando em mim me impulsionaram a buscar a concretização dos meus sonhos. E ao meu esposo JARBAS que é minha ajuda adequada em todos os momentos da minha vida. Sem o amor, a compreensão e a dedicação de vocês eu nada seria. Obrigada por tudo que representam na minha história. Amo muito vocês!!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser TUDO em minha vida, me permitindo mais uma vez a vitória.

A orientadora e amiga Professora Dr^a Rosana, pela oportunidade de desenvolvermos juntas este projeto, pela orientação, paciência, dedicação, empenho e respeito ao longo de todos estes anos.

Ao Professor Dr. Antônio Carlos por me acompanhar em toda minha trajetória acadêmica sempre com contribuições valiosas assim como pela participação no Exame de Qualificação e pronta disponibilidade para compor a banca examinadora na defesa de mestrado.

Ao Professor Dr. Daniel Alves Cerqueira pela disponibilidade e participação como membro da banca examinadora na defesa de mestrado.

Aos técnicos Flaysner Magayver e Rafael pelas micrografias eletrônicas de varredura, ao doutorando Sinval pelas análises de espectroscopia no infravermelho e ao doutorando Hudson pela ajuda com os ensaios de Difração de Raio X.

Ao Professor Dr. Robinson Carlos do Instituto de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul e ao João Mesquita da Netzsch pelas análises térmicas de TGA e DSC.

A Professora Dra. Harumi Otaguro pela contribuição com as análises de DMTA.

E a todos que de alguma forma contribuíram e/ou torceram pela concretização deste trabalho.

“A minha alma glorifica ao Senhor, meu espírito exulta de alegria em Deus, meu Salvador, porque olhou para sua pobre serva. Por isto, desde agora, me proclamam bem-aventurada todas as gerações, porque realizou em mim maravilhas aquele que é poderoso e cujo nome é Santo. Sua misericórdia se estende, de geração em geração, sobre os que o temem. Manifestou o poder do seu braço: desconcertou os corações dos soberbos. Derrubou do trono os poderosos e exaltou os humildes. Saciou de bens os indigentes e despediu de mãos vazias os ricos. Acolheu a Israel, seu servo, lembrado da sua misericórdia, conforme prometera a nossos pais, em favor de Abraão e sua posteridade, para sempre.”
(Lc 1,46-55)

RESUMO

O emprego de polímeros naturais na preparação de filmes poliméricos usados na liberação de espécies bioativas tem sido proposto para controlar, a partir das propriedades da matriz polimérica, a cinética de liberação das espécies devido a difusão na matriz e biodegradação desta depois de contato com o meio. Neste trabalho, filmes de quitosana modificados com nanofibras de celulose (NFC) foram preparados para incorporação de glifosato e o estudo das propriedades físico-químicas deste sistema. Os filmes e os nanocompósitos são semicristalinos e estáveis a temperatura ambiente. Os ensaios de transporte de água, permeação ao vapor de água e inchamento em água mostram que as NFC oferecem efeito de barreira, pois a permeação diminui com o aumento da porcentagem de NFC, sendo este efeito benéfico no controle da liberação de espécies bioativas. O glifosato foi eficientemente incorporada aos filmes de NFC, quitosana e nanocompósitos. A presença do glifosato foi observada nos espectros na região do infravermelho, sendo mais evidente nos filmes de NFC e nos compósitos com maior concentração de NFC. Este aspecto indica maior interação entre a quitosana e o glifosato com melhor dispersão deste na matriz de quitosana. O trabalho desenvolvido é promissor, pois possibilitará o desenvolvimento de sistemas para liberação controlada do herbicida mais utilizado comercialmente usando matrizes poliméricas de origem natural.

Palavras-chave: Nanofibras de celulose. Quitosana. Nanocompósitos. Glifosato. Propriedades de transporte.

ABSTRACT

The use of natural polymers in the preparation of polymer films with the purpose of releasing bioactive species has been proposed to control, through its matrix properties, the kinetics release of the species due to diffusion on its matrix and further biodegradation after contact with the medium. In this work, chitosan films modified with cellulose nanofibers (CNF) were prepared for incorporation of glyphosate and used to the study of physicochemical system properties. The films and nanocomposites showed up semi-crystalline and stable at room temperature. The water transport, steam permeation and water swelling tests have evidenced that CNFs offer a barrier effect, since the permeation decreases with increasing percentage of CNF, providing a beneficial effect in controlling the release of bioactive species. Glyphosate was efficiently incorporated into CNF films, chitosan and nanocomposites. The presence of glyphosate was observed in the infrared spectrum, being more evident and clear in CNF films and composites with higher CNF concentration. This aspect indicates a great interaction between chitosan and glyphosate and its excellent dispersion in the chitosan matrix. This is a promising investigation, as it will allow the development of systems for controlled release of the most commercially used herbicide, through the use of polymer matrices of natural origin.

Keywords: Cellulose nanofibers. Chitosan. Nanocomposites. Glyphosate. Transport Properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura da biomassa lignocelulósica.	17
Figura 2 – Unidades monoméricas fundamentais da lignina.	18
Figura 3 – Estrutura molecular dos monômeros comumente encontrados nas hemiceluloses.	19
Figura 4 – Estrutura molecular da Celulose com sua unidade monomérica Celobiose.	20
Figura 5 – Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de de hidrogênio intramoleculares.	21
Figura 6 – a) Gel de nanofibra de celulose de eucalipto em uma concentração de 2% (m/m); b) Micrografia Eletrônica de Transmissão de nanofibras de celulose.	24
Figura 7 – Estruturas moleculares dos biopolímeros quitina e quitosana.	26
Figura 8 – Estrutura do herbicida Glifosato.	28
Figura 9 – Copo de Payne utilizado no ensaio de permeação ao vapor de água. Os números no desenho indicam: 1) Espaço interno a rosca para colocação do filme polimérico; 2) Anéis de vedação de borracha; 3) Anel de alumínio; 4) Tampa do copo de Payne.	33
Figura 10 – Fotografias da (a) suspensão estoque de NFC a 3% (m/m); (b) dispersão da NFC em água para produção do filme; (c) suspensão dispersa submetida a secagem em placa de Petri; (d) filme de NFC destacado após o término de secagem.	35
Figura 11 – Microscopia Eletrônica de Varredura (a) suspensão de NFC; e (b) filme de NFC.	36

Figura 12 – Espectro na região do infravermelho (a) filme de NFC; e (b) Suspensão de NFC.	38
Figura 13 – Difratoograma de Raios X do filme de NFC.	39
Figura 14 – Difratoograma de Raios X do filme de NFC – deconvolução.	40
Figura 15 – Curvas de TGA (a) DTG (b) para o filme de NFC.	41
Figura 16 – Fotografias (a) preparação dos filmes na etapa de evaporação do solvente e (b) filme de QUI 1%.	42
Figura 17 – Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de QUI.	42
Figura 18 – Espectro na região do infravermelho do filme de QUI.	43
Figura 19 – Difratoograma de Raios X do filme de QUI.	45
Figura 20 – Curvas de TGA (a) DTG (b) para o filme de QUI.	46
Figura 21 – Fotografias dos nanocompósitos (a) QUI/NFC 0,5%, 1% e 3%. (a) preparação dos filmes na etapa de evaporação do solvente; (b) filmes produzidos.	47
Figura 22 – Microscopia Eletrônica de Varredura nos nanocompósitos (a) QUI/NFC _{0,5} ; (b) QUI/NFC ₁ e (c) QUI/NFC ₃ ;	48
Figura 23 – Espectros na região do infravermelho para os nanocompósitos QUI/NFC.	49
Figura 24 – Difratoogramas de Raios X do filme de Nanofibra de Celulose (NFC), Quitosana (QUI), Biocompósito (QUI/NFC).	50
Figura 25 – Difratoogramas de Raios X dos filmes de nanocompósitos QUI/NFC.	51
Figura 26 – Curva termogravimétrica para os filmes de Nanofibra de Celulose (NFC), Quitosana (QUI), Nanocompósito (QUI/NFC).	51
Figura 27 – Curva termogravimétrica para o filme de nanocompósito QUI/NFC ₃ .	52

Figura 28 – Dados de DMTA obtidos para os filmes de NFC, QUI, e para os nanocompósitos QUI/NFC _{0,5} ; QUI/NFC ₁ e QUI/NFC ₃ .	53
Figura 29 – Espectro na região do infravermelho do herbicida glifosato.	56
Figura 30 – Espectros na região do infravermelho dos filmes de NFC e QUI incorporados com glifosato, bem como os nanocompósitos com a presença do herbicida.	57
Figura 31 – Difractogramas de Raios X (a) QUI/GL, NFC/GL e glifosato puro; (b) nanocompósitos QUI/NFC 0,5%, 1% e 3%/GL.	58
Figura 32 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes de (a) QUI/GL; (b) NFC/GL; (c) nanocompósito QUI/NFC _{0,5} /GL; (d) nanocompósito QUI/NFC ₁ /GL; (e) nanocompósito QUI/NFC ₃ /GL.	59
Figura 33 – Curvas termogravimétricas dos filmes de NFC e QUI incorporados com glifosato, bem como os nanocompósitos com a presença do herbicida.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Setor de (a) Papel e (b) Celulose em termos mundiais.	22
Tabela 2 – Resultados dos testes de permeação ao vapor de água.	54
Tabela 3 – Grau de Inchamento para os filmes de QUI, NFC e para os nanocompósitos.	55
Tabela 4 – Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho do glifosato e seus respectivos modos vibracionais.	56
Tabela 5 – Resultados dos testes de permeação ao vapor de água para os filmes incorporados com o herbicida glifosato.	60
Tabela 6 – Grau de Inchamento para os filmes de QUI, NFC e para os nanocompósitos com a presença do glifosato.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NFC – Nanofibras de Celulose

QUI/NFC – Nanocompósito nanofibras de celulose e quitosana

QUI/NFC₁ – Nanocompósito com 1% de NFC

QUI/NFC_{0,5} – Nanocompósito com 0,5% de NFC

QUI/NFC₃ – Nanocompósito com 3% de NFC

QUI – Quitosana

GL – Glifosato

ATR – Espectroscopia na Região do Infravermelho por Refletância Total Atenuada

DR-X – Difração de Raios-X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA – Análise Termogravimétrica

DTG – Termogravimetria Derivativa

GD – Grau de Desacetilação

DMTA – Análise Térmica Dinâmico Mecânica

e – Espessura dos filmes

I_{cr} – Índice de Cristalinidade Relativo

J – Fluxo de vapor de água

P_w – Permeabilidade ao vapor de água

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1	Fibras Lignocelulósicas	16
3.1.1	Lignina	17
3.1.2	Hemiceluloses	18
3.1.3	Celulose	19
3.2	Indústria de Papel e Celulose	21
3.3	Nanofibras de Celulose (NFC)	23
3.4	Quitosana	25
3.5	Herbicidas	27
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
4.1	Materiais	29
4.2	Produção dos filmes de Nanofibras de Celulose (NFC)	29
4.3	Grau de Desacetilação da Quitosana (GD)	29
4.4	Produção dos filmes de Quitosana	30
4.5	Produção dos Nanocompósitos quitosana/ nanofibras de celulose	30
4.6	Produção dos filmes com glifosato	30
4.7	Caracterização dos Filmes Produzidos	30
4.7.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)	31
4.7.2	Difração de Raios-X (DR-X)	31
4.7.3	Medidas de espessura dos filmes	32
4.7.4	Grau de Inchamento	32

4.7.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4.7.6	Ensaio de Permeabilidade ao Vapor de Água (P_w)	33
4.7.7	Análise Termogravimétrica (TGA)	34
4.7.8	Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA)	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Produção e Caracterização do filme de NFC	35
5.2	Produção e caracterização dos filmes de Quitosana	41
5.3	Produção e Caracterização dos nanocompósitos quitosana/NFC	46
5.4	Avaliação do fluxo e permeação de vapor de água através dos filmes de nanofibras de celulose (NCF), Quitosana (QUI) e nanocompósitos NFC/QUI	53
5.5	Incorporação do Herbicida	53
6	CONCLUSÕES	62
7	PROSPECÇÕES FUTURAS	63
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1 INTRODUÇÃO

A pressão ecológica decorrente do uso dos derivados do petróleo, aliadas às instabilidades geopolíticas dos países produtores, tanto do setor industrial quanto governamentais, culminaram no desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas que propõem novos insumos para a indústria química, a partir de fontes renováveis e que buscam substituir os insumos petroquímicos. Em resposta a esta situação, o desenvolvimento de biopolímeros vem sendo uma alternativa interessante para substituição dos polímeros sintéticos não biodegradáveis tradicionalmente usados (OLIVEIRA, 2015; PITT et al., 2011). Entretanto, estes biopolímeros apresentam desempenho reduzido quando comparados aos polímeros sintéticos. Desta forma, uma das alternativas que vem sendo bastante estudadas, para solucionar este problema, é a aplicação da nanotecnologia, utilizando materiais em escala nanométrica como reforço, sendo importante a escolha de um material com características que aliem desempenho, técnica de fabricação e custo adequados ao projeto (PEREIRA et al., 2014; HUGEN, 2015).

Desse modo, pesquisas relacionadas às fibras oriundas de fontes vegetais vêm crescendo abruptamente nos últimos anos e isso se justifica, pois além do fato de serem biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis, podem ser aplicadas em diversos segmentos da indústria. A produção de fibras vegetais ocorre praticamente em todos os países, como cultivos agrícolas, produzida espontaneamente na natureza ou como resíduos gerados na agroindústria, estando o Brasil em destaque devido à sua biomassa abundante e por possuir uma das maiores extensões territoriais cultiváveis (DUNGANI, 2016; SANTOS et al., 2011).

Neste campo, as nanofibras de celulose vem ganhando destaque, pois além de sua abundância oferecem uma combinação única de extraordinárias propriedades físicas e benefícios ambientais que tornam seu uso vantajoso, são providas de fontes renováveis, são biodegradáveis, apresentam um baixo custo de produção, possuem resistência específica e módulo de elasticidade elevados, não são tóxicas e não são abrasivas, não desgastando equipamentos de processo. Para obtenção da polpa celulósica, as fibras de madeira do grupo das folhosas (porosas, duras ou “hardwood”) e coníferas (não porosas, moles ou “softwood”) são preferencialmente utilizadas. Embora a maior parte destas fibras de celulose seja proveniente do tronco de árvores, elas também podem derivar das folhas (sisal,

cânhamo, fórmio, etc.) e dos frutos (línter de algodão, palha de coco, etc.) de outras espécies (DUNGANI, 2016; FLAUZINO NETO, 2013).

O Brasil, por ser o maior exportador mundial agrícola, se tornou o maior “consumidor” de agrotóxicos do mundo desde 2008. Contudo as excessivas aplicações e dispersões dos herbicidas por pulverizações aéreas e terrestres causam vários tipos de desgastes ambientais, como a intoxicação dos seres vivos com severas complicações, e a poluição das águas subterrâneas a partir da lixiviação desses produtos. A possibilidade de amenizar os impactos ambientais causados pelos herbicidas pode ocorrer através do monitoramento da lei estabelecendo os limites do herbicida a serem utilizados por área, conscientização das pessoas que trabalham com este tipo de produto e, principalmente, de recursos que permitam o controle da liberação destes produtos para o solo ou a própria descontaminação ambiental. Assim, a utilização de biopolímeros com elevada capacidade de adsorção ou interação, como a quitosana, uma fonte derivada da quitina, e, portanto renovável, atóxica e de baixo custo, pode ser uma alternativa ambiental eficaz para a adsorção ou interação com herbicidas (CCST, 2016; FARIA 2015).

O reforço com nanofibras de celulose, em filmes de quitosana, apresenta-se como uma boa alternativa para produção de compósitos, em razão das características semelhantes entre os dois componentes, fazendo com que a matriz polimérica e a carga interajam positivamente. Além de que a biomacromolécula de quitosana, apresenta boa biocompatibilidade e biodegradabilidade (TUZZIN, 2015). Desta forma, o presente trabalho propõe a produção de nanocompósitos poliméricos de quitosana reforçados com nanofibras de celulose residuais da indústria de papel e celulose esperando-se obter um material com características diferenciadas avaliando-se sua interação com o herbicida glifosato.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar compósitos de matriz quitosana reforçados com fibras lignocelulósicas (nanofibras de celulose) e avaliar a interação desse material com o herbicida glifosato.

Como objetivos específicos citam-se:

- Avaliar a distribuição das diferentes concentrações de nanofibras de celulose na matriz de quitosana;
- Caracterização dos nanocompósitos desenvolvidos através de ensaios térmicos (TGA), morfológicos (microscopia eletrônica de varredura -MEV), físico químicos (transporte de água) e mecânicos (DMTA);
- Avaliar a interação dos nanocompósitos com o herbicida Glifosato para possíveis aplicações de liberação controlada dessa espécie bioativa.

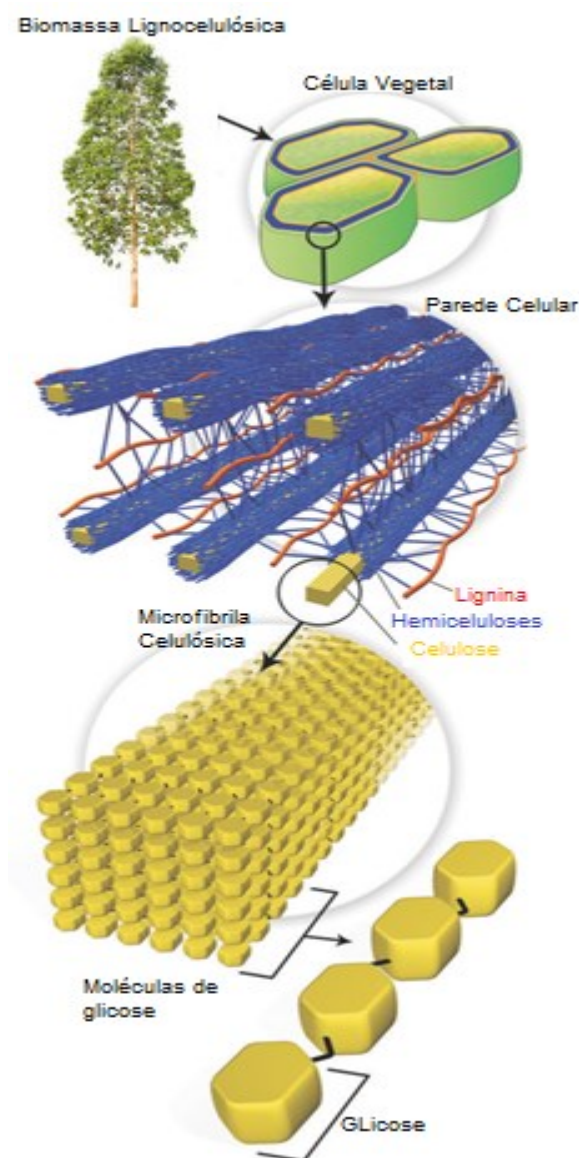
3 FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA E REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Fibras Lignocelulósicas

Os processos que utilizam fontes renováveis de matérias-primas vêm sendo os que mais apresentam crescimento e aceitação perante o mundo moderno, fazendo com que as fibras vegetais lignocelulósicas se tornem um dos principais componentes para utilização nos mais diversos campos científicos. A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas, somada à necessidade da utilização de fontes renováveis para a produção de novos materiais, abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria (COSTA et al., 2016; SOUZA et al., 2010).

Para o caso das fibras vegetais, três componentes se destacam, são eles: a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Esses três componentes estão organizados na forma de um compósito na fibra lignocelulósica, no qual a celulose está dispersa em uma matriz formada por lignina e hemiceluloses, Figura 1. As fibrilas de celulose são alinhadas ao longo do comprimento da fibra, o que resulta em máxima resistência à tração e flexão, além de fornecer rigidez no eixo das fibras. A eficiência do reforço da fibra vegetal está relacionada com a natureza da celulose e sua cristalinidade (DUFRESNE et al., 2013; SILVA et al., 2009).

Figura 1 – Estrutura da biomassa lignocelulósica.



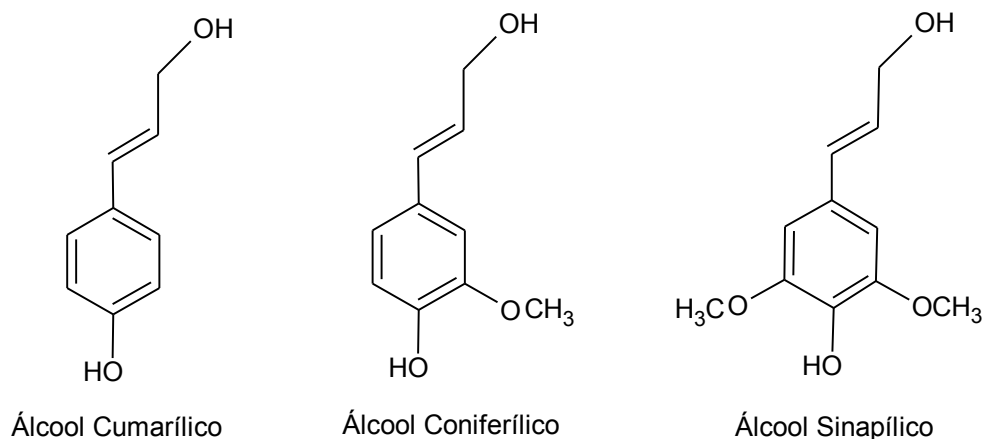
Adaptado de SANTOS et al., 2012.

3.1.1 Lignina

A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil, tendo sua origem na polimerização radicalar dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, mostrados na Figura 2. Ela é o segundo polímero mais abundante nas fibras lignocelulósicas depois da celulose e está presente na parede celular, conferindo suporte estrutural,

impermeabilidade e resistência contra ataques microbianos e estresse oxidativo (RAMOS et al., 2017; MACEDO, 2016).

Figura 2 – Unidades monoméricas fundamentais da lignina.



Adaptado de RAMOS et al., 2017.

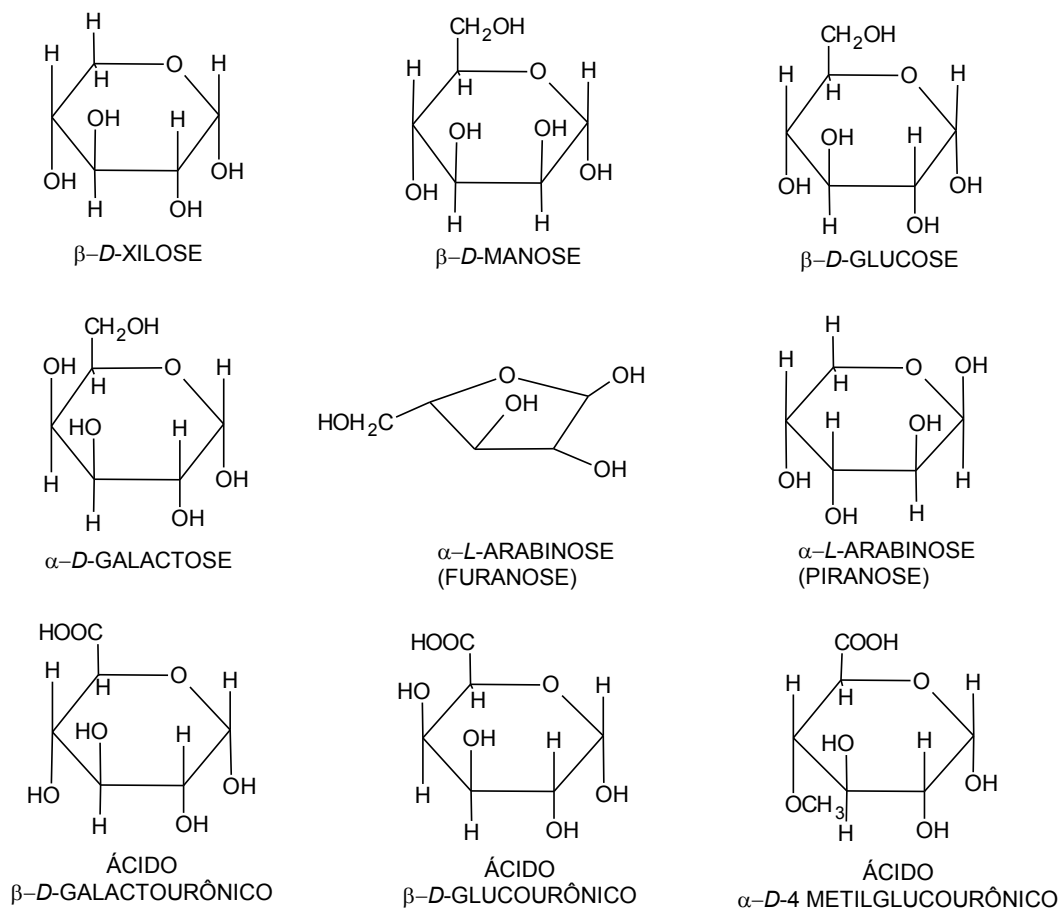
As ligações éteres dominam a união entre as unidades fenólicas, estão altamente presentes na lignina e contribuem para a rede tridimensional complexa formada por ela e conseqüentemente para sua característica amorfa. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra, além de causar um decréscimo na permeação de água através das paredes das fibras vegetais. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e das hemiceluloses. (COSTA et al. 2016; CARVALHO et al., 2009).

3.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses, também chamadas de polioses, referem-se a uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molar (xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácidos urônicos, e grupos acetila) que estão intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas. As hemiceluloses exibem uma quantidade considerável de cadeias laterais ramificadas, o que ocasiona sua estrutura amorfa. Elas dão forma à matriz de suporte das microfibras de celulose, são hidrofílicas,

solúveis em soluções alcalinas e altamente hidrolisáveis em meio ácido. As principais unidades monoméricas que compõem as hemiceluloses estão apresentadas na Figura 3 (RIBEIRO et. al, 2017; TUZZIN, 2015).

Figura 3 – Estrutura molecular dos monômeros comumente encontrados nas hemiceluloses.



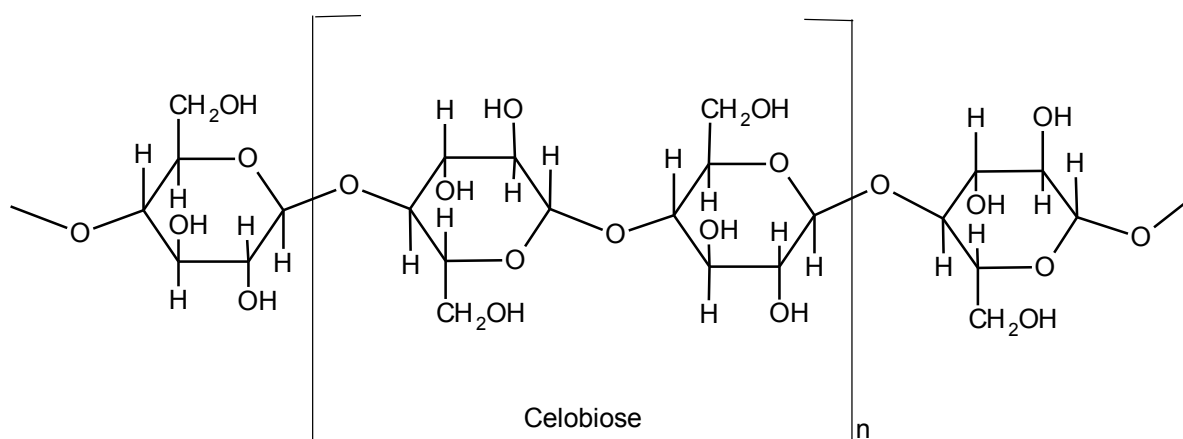
Adaptado de TUZZIN, 2015.

3.1.3 Celulose

A celulose é a base estrutural das células das plantas, tornando-a uma das substâncias mais abundantes produzida por organismos vivos. É um polissacarídeo de cadeia linear uniforme, formada pela união de várias unidades repetitivas, a celobiose. As unidades de celobiose são unidas por ligações glicosídicas β (1-4), no qual duas moléculas de glicose adjacentes são unidas através da eliminação de uma molécula de água entre os grupos funcionais hidroxila dos carbonos 1 e 4. A Figura 4 apresenta a estrutura molecular da celulose (DE SOUZA, 2016; LIMA JUNIOR et al., 2014). Os grupos funcionais -OH estão presentes ao longo de toda a

macromolécula, estabelecendo interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular, mostradas na Figura 5. As ligações intermoleculares conferem à celulose flexibilidade e elasticidade sendo responsáveis pela formação da estrutura supramolecular, ao passo que as ligações intramoleculares covalentes conferem rigidez à macromolécula (KHALIL et al., 2012; SILVA et al., 2009).

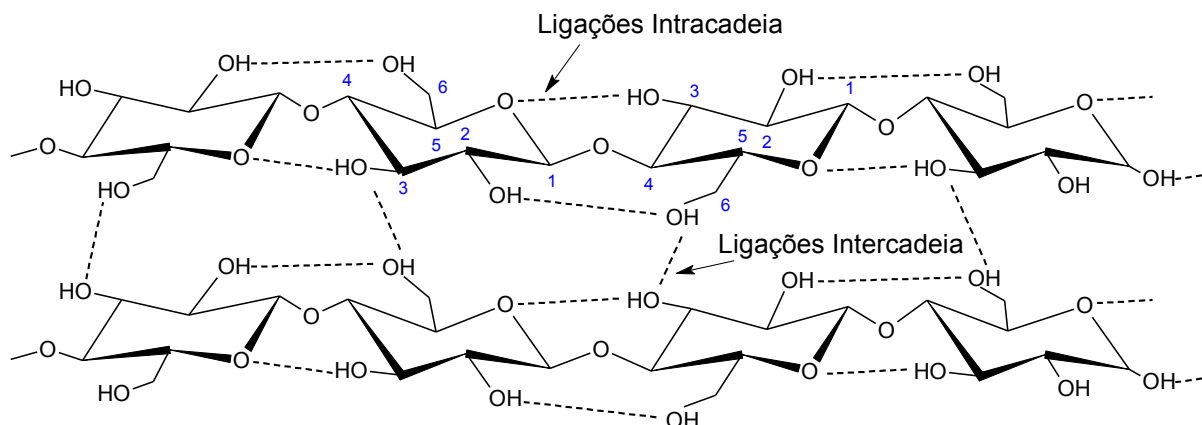
Figura 4 – Estrutura molecular da Celulose com sua unidade monomérica celobiose.



Adaptado de de MESQUITA, 2012.

As ligações de hidrogênio supra citadas permitem a criação de estruturas cristalinas tridimensionais altamente ordenadas, justificando as excelentes propriedades físicas e mecânicas da celulose. No entanto, estas regiões também são entremeadas por regiões mais acessíveis e de menor grau de associação, denominadas regiões amorfas. As regiões cristalinas são resultados da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultados da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização. (DE OLIVEIRA, 2015; RAMOS et al., 2017).

Figura 5 – Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares.



Adaptado de HENRIQUE, 2014.

A estrutura cristalina da celulose é complexa, apresentando quatro diferentes formas polimórficas dependendo do tipo de tratamento ao qual a celulose seja submetida. Estas estruturas são conhecidas como celulose I, II, III e IV. A celulose I é a estrutura encontrada na celulose nativa, sendo esta formada por dois alomorfos I_α e I_β . A proporção entre as frações I_α e I_β em qualquer amostra de celulose nativa está relacionada com a origem, a celulose de bactéria e de alga contém larga quantidade da célula unitária I_α , triclinica, enquanto nas celulosas de algodão, rami e madeira predominam a célula unitária I_β , monoclinica. A celulose II é obtida por tratamento químico da celulose I através de mercerização (tratamento da fibra celulósica com hidróxido de sódio) ou do processo de dissolução da celulose e sua posterior regeneração. A celulose III é obtida a partir do tratamento da celulose I e II com amônia líquida ou várias aminas e a celulose IV é obtida pelo tratamento térmico da celulose III (como por exemplo, tratamento com glicerol a 260°C) (VIEIRA, 2012; SILVA e D'ALMEIDA, 2009).

3.2 Indústria de Papel e Celulose

A indústria de papel e celulose no Brasil teve crescimento bastante tímido até o início da década de 1950 onde teve o primeiro grande salto dessa indústria. As décadas de 1960 e 1970 foram de forte expansão da indústria de papel e celulose no Brasil, com o surgimento de diversas empresas para atuar nesse setor e a consequente ampliação de sua capacidade de produção. Além disso, data desse

período o início da utilização do eucalipto nas florestas de produção, espécie de crescimento extremamente rápido quando comparado a outras árvores. Tal adoção representou uma verdadeira revolução para a indústria de celulose brasileira, visto que as outras polpas não resultavam em um papel de qualidade satisfatória para determinados fins. Até então, as opções nativas que eram utilizadas, tal qual o pinheiro-do-paraná, se concentravam na Região Sul do País e já eram intensamente exploradas pela indústria madeireira. Contudo, seu plantio não era economicamente viável, por conta do longo prazo necessário de crescimento da planta (ABDI, 2012; IBÁ, 2017).

Os altos índices de produtividade do Brasil estão sobretudo relacionados às boas condições do clima e solo brasileiro, mas também aos investimentos realizados pelo setor em pesquisa e desenvolvimento, clonagem de mudas, planejamento socioambiental e de mão de obra qualificada. O Brasil conquistou tamanha expressividade e hoje detém a melhor produtividade florestal do mundo se tornando o segundo maior produtor de celulose do mundo em termos de toneladas, Tabela 1(b), produzindo cerca de 10% da produção mundial. Além disso, o Brasil é o oitavo maior produtor de papel do mundo em termos de toneladas ano, sendo responsável pela produção de cerca de 2,5% da produção mundial, Tabela 1(a) (IBÁ, 2017).

Tabela 1 – Setor de (a) Papel e (b) Celulose em termos mundiais.

PAPEL			CELULOSE		
	País	Produção Milhões (t)		País	Produção Milhões (t)
1º	China	111,2	1º	EUA	48,5
2º	EUA	72,4	2º	Brasil	18,8
3º	Japão	26,2	3º	Canadá	17,0
4º	Alemanha	22,6	4º	China	16,8
5º	Índia	15,0	5º	Suécia	11,1
6º	Coréia do Sul	11,6	6º	Finlândia	10,3
7º	Canadá	10,6	7º	Japão	8,7
8º	Brasil	10,3	8º	Rússia	8,0
9º	Finlândia	10,3	9º	Indonésia	6,8
10º	Indonésia	10,2	10º	Chile	5,1
TOTAL MUNDO		411,0	TOTAL MUNDO		185,6

Adaptado de IBÁ, 2017.

Atualmente 100% da madeira utilizada na fabricação de celulose e papel tem origem em florestas plantadas de eucalipto e pinus, que são espécies cultivadas especialmente para este fim. Nesse sentido, nenhuma árvore de mata nativa é derrubada para a fabricação dos bens desse setor garantindo, além da sustentabilidade ambiental e da não contribuição ao desmatamento e agravamento das mudanças climáticas, melhores integrações logísticas e reduções de custos para as indústrias (BRACELPA, 2017).

Dentre os resíduos da indústria de celulose, estão os resíduos da madeira, provenientes do descascamento e picagem das toras e do peneiramento dos cavacos; resíduos do digestor, como alcali ativo, licor negro e inúmeros insumos químicos e resíduos celulósicos do sistema de decantação, oriundos da etapa de polpação e branqueamento. Estima-se que para cada 100 toneladas de celulose produzida, 48 toneladas de resíduos celulósicos sejam geradas. Como a madeira do eucalipto é constituída de elementos anatômicos dos quais os mais importantes são as fibras, quando são gerados resíduos fibrosos, perde-se um material valioso rico em celulose. Essa perda implica no aumento dos custos, não só pela perda de matéria-prima, mas também por ter mais um resíduo a ser manuseado, transportado e disposto. Por essa razão, gerar resíduos sólidos fibrosos em fábricas de celulose é um grande problema (SILVA, 2010). Desta maneira, esse resíduo celulósico produzido nas indústrias de papel e celulose constitui uma matéria-prima de interesse deste trabalho para o reforço de um nanocompósito com quitosana.

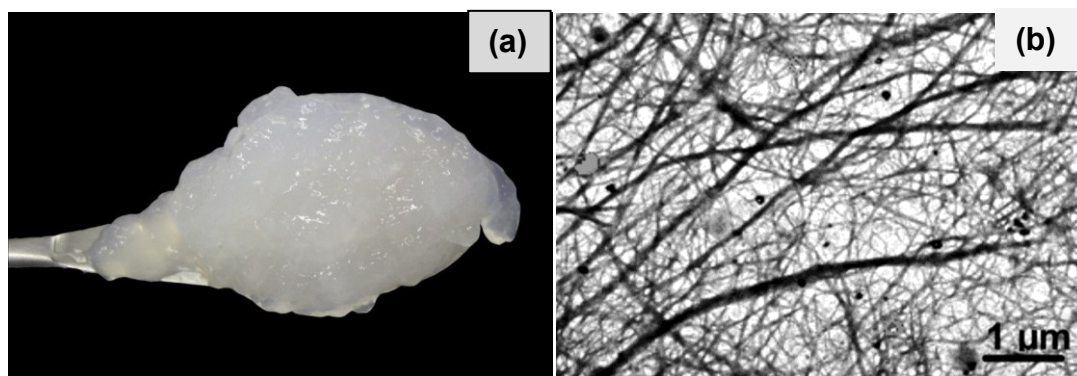
3.3 Nanofibras de Celulose (NFC)

As fibrilas de celulose apresentam um módulo de elasticidade elevado, comparável ao de metais como o cobre (110 GPa) e o aço (207 GPa). No entanto, em materiais naturais como a madeira o módulo de elasticidade é em torno dos 10 GPa. Isso significa que para aproveitar as propriedades mecânicas excepcionais da celulose, há a necessidade de se isolar os cristalitos de celulose ou mesmo de separá-los em suas fibrilas elementares (WOEHL, 2009). As nanofibras de celulose são formadas a partir de combinações de várias cadeias de celulose, possuem perfil longo (de fibra) e flexível, e são formadas por regiões alternadas de cadeias amorfas e cristalinas de celulose. Elas podem ser extraídas das paredes celulares por meio de processos mecânicos, químicos, físicos e/ou biológicos. Os termos nanofibras de

celulose e nanocristais de celulose tem sido usados para descrever essas nanoestruturas de celulose com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, com diâmetros inferiores a 100 nm e comprimentos de vários micrômetros (POTULSKI, et al., 2016; FONSECA, 2016).

As NFC são materiais ecologicamente corretos e renováveis, de baixo custo, disponíveis na natureza, com elevada área específica e excelentes propriedades mecânicas. Elas foram obtidas de modo pioneiro no ano de 1979 a partir da pasta celulósica sulfito mediante emprego de homogeneizadores de alta pressão, ocorrendo a separação das fibras e diminuindo seu tamanho, obtendo-se uma polpa em forma de gel. Com o passar dos anos, diversos tratamentos foram sendo testados para obtenção de NFC, através de combinações de alguns já existentes, além de moagem criogênica, moagem com moinho de bolas e ultrassonificação (POTULSKI, et al., 2016). O aspecto visual de um hidrogel de nanofibra de celulose bem como o aspecto microscópico de algumas dessas fibrassão apresentados na Figura 6.

Figura 6 – a) Gel de nanofibra de celulose de eucalipto em uma concentração de 2% (m/m);
b) Micrografia Eletrônica de Transmissão de nanofibras de celulose.



Adaptado e DUFRESNE, 2013.

A adição de NFC em matrizes poliméricas provoca reflexos nas propriedades mecânicas e de barreira nos nanocompósitos resultantes. Quanto às propriedades mecânicas tem sido evidenciada uma significativa melhora, atribuída a adição das NFC devido à formação de uma rede rígida e contínua destas nanofibras resultante das fortes interações intermoleculares entre as NFC, e devido às pequenas distâncias entre as fibras.

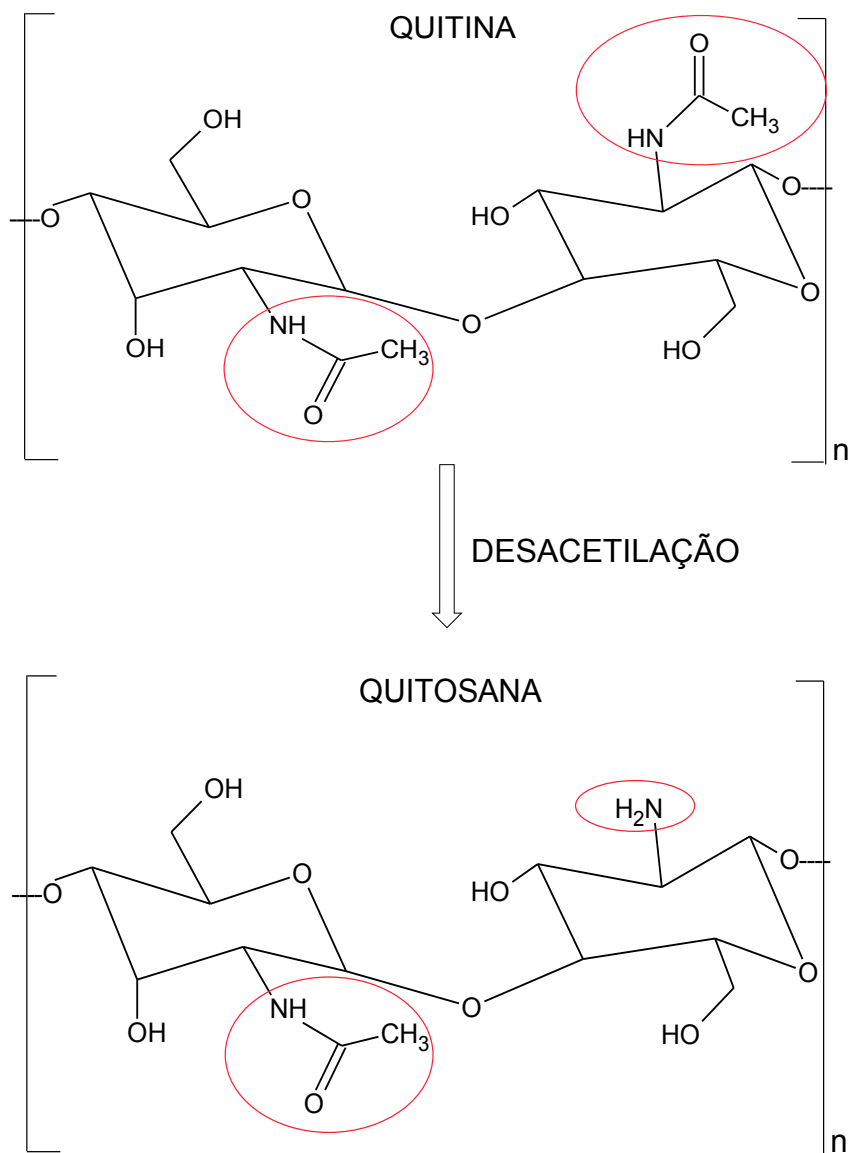
3.4 Quitosana

Nas paredes celulares de fungos e nos exoesqueletos de crustáceos, insetos e artrópodes é encontrado um biopolímero, a quitina, que pode ser extraída por um processo químico que envolve as etapas de desmineralização e desproteínização das carapaças com soluções diluídas de HCl e NaOH e em seguida a despigmentação com KMnO_4 e ácido oxálico, por exemplo. Este polímero natural possui uma estrutura cristalina altamente organizada, é insolúvel em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos, e tem baixa reatividade química. A insolubilidade da quitina é o maior fator limitante da sua utilização. A desacetilação da quitina conduz a um novo polímero denominado quitosana, Figura 7. Geralmente o processo de desacetilação ocorre a partir da hidrólise da quitina, em meio alcalino, em temperaturas elevadas sob condições heterogêneas. O produto totalmente desacetilado é raramente obtido, visto que o tempo necessário para completar a reação de desacetilação é longo e acaba acarretando na despolimerização da cadeia (DANTAS et al., 2016; ARNAUD, 2012).

A quitosana é um copolímero natural composto por unidades β -1,4 D-glicosamina ligadas a resíduos de N-acetilglicosamina e, pode facilmente se dissolver em soluções de ácidos fracos diluídos, devido à protonação de seus grupos amino, sendo o ácido acético o solvente mais empregado (DANTAS et al., 2016).

Portanto, a medida do grau de desacetilação (GD) auxilia na definição do polímero como quitina ou quitosana. Quando o grau de desacetilação da quitina é maior que 50%, torna-se solúvel em solução aquosa ácida e é chamada de quitosana. Quitosanas comerciais possuem, geralmente, grau de desacetilação variando de 66 a 95%. Como muitas das propriedades deste polissacarídeo estão intimamente relacionadas a este parâmetro, torna-se imprescindível a determinação do mesmo para o conhecimento do teor de grupos N-desacetilados e, conseqüentemente, de grupos $-\text{NH}_2$ presentes na cadeia polimérica das amostras de quitosana. (NEVES, 2013; FARIA, 2015).

Figura 7 – Estruturas moleculares dos biopolímeros quitina e quitosana.



Adaptado de DE MESQUITA, 2012.

As diversas propriedades da quitosana como, biocompatibilidade, não toxicidade e biodegradabilidade, habilidade de formar gel e filme, bem como sua abundância na natureza tornam este polímero alvo de grande interesse para o desenvolvimento de estudos relacionados às inúmeras aplicações em diferentes áreas, tais como: meio ambiente, nutrição, cosmético, medicina, agricultura, dentre outras, confirmando assim a sua versatilidade. As possibilidades de aplicações são ainda enriquecidas pelo fato que a quitosana pode ser preparada em diferentes formas, tais como soluções de viscosidade controlada, géis, filmes e membranas,

microesferas e nanopartículas (ARNAUD, 2012; CAMPANA FILHO et al., 2007).

3.5 Herbicidas

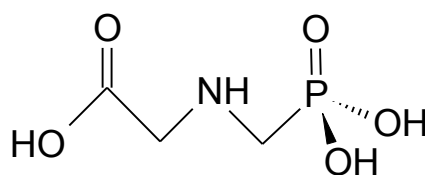
A dessecação de plantas daninhas é uma prática que faz parte do preparo dos campos para o plantio. A forma mais comum é com o uso de herbicidas, conhecido como controle químico, sem isso, estas plantas concorrerão com o grão na busca por nutrientes do solo, e o controle posterior ficará mais difícil e caro. Os herbicidas constituem a classe mais importante no controle de pragas existentes na lavoura, e se caracterizam como agentes biológicos ou substâncias químicas que agem matando ou suprimindo o desenvolvimento de espécies daninhas que comprometem a produtividade de culturas de interesse comercial (CANAL RURAL, 2016). Aspectos relacionados à facilidade de manuseio, eficácia de controle, ganhos de produtividade, entre outros, tornaram o herbicida glifosato líder mundial no controle de plantas daninhas. Este produto apresenta largo espectro de ação, o que possibilita um excelente controle de plantas anuais ou perenes, tanto de folhas largas como estreitas e uma de suas maiores vantagens é a força para este combate, devido à rápida translocação das folhas para as raízes através do floema (MORAES e ROSSI, 2010).

O glifosato, cuja fórmula molecular é $C_3H_8NO_5P$, Figura 8, é um herbicida inibidor das atividades enzimáticas das plantas, com absorção nas folhas e espalhamento por toda a sua extensão, conduzindo à morte. É um herbicida pós-emergente, do grupo das glicinas substituídas, e comercializado no Brasil desde 1976. Este produto teve seu uso difundido para 26 culturas devido à sua eficiência e excelentes benefícios econômicos, como, algodão, ameixa, arroz, aveia preta, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citrus, coco, eucalipto, feijão, fumo, maçã, mamão, milho, nectarina, pastagens, pêra, pêssego, pinus, seringueira, trigo, uva, porém tendo seu destaque de utilização na cultura da soja (CANAL RURAL, 2017).

O seu sucesso pode ser justificado por pertencer ao grupo dos organofosforados (derivados do ácido fosfórico, tiofosfórico ou ditiofosfórico), compostos orgânicos de fácil degradação, diferentes de algumas classes de herbicidas como os organoclorados e os carbamatos, os primeiros com difícil degradação bioquímica e utilização proibida em várias nações, e os segundos com elevada toxicidade em mamíferos e insetos. O Brasil vai ultrapassar os Estados

Unidos como maior produtor mundial de soja até 2026, aponta um estudo recente realizado pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), chamado “Perspectivas Agrícolas 2017-2026”, e o aumento crescente desta produção tem sido acompanhado do consumo expressivo de glifosato (CANAL RURAL, 2017; FARIA 2015).

Figura 8 – Estrutura do herbicida Glifosato.



Adaptado de FARIA, 2015.

Essa molécula representa 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos, contabilizando um total de US\$ 1,2 bilhões/ano com vendas do produto, devido à sua eficiência e ao seu baixo custo. O Brasil consome aproximadamente 194 milhões de L/ ano desse herbicida, representando aproximadamente 40% em volume de todos os defensivos agrícolas usados no país (IBAMA, 2016; IEA, 2016).

Uma vez aplicado na lavoura, parte do herbicida realiza sua função de combater as plantas indesejadas, porém grande parcela pode permanecer no ambiente por um longo tempo. O efeito ótimo de um herbicida no solo se verifica quando este permanece ativo durante o período crítico da cultura e, após, sofre decomposição tornando-se inativo no meio. No entanto, estudos indicam que uma grande quantidade dos herbicidas aplicados na agricultura não atinge seu alvo específico, podendo se mover para diferentes compartimentos ambientais, tais como solo e águas superficiais e subterrâneas, contaminando reservatórios, lagos, riachos e rios. A incorporação de pesticidas em agentes poliméricos resulta em produtos com alta eficiência biológica, fiel manuseio, custo reduzido e menores riscos à saúde humana e ao ambiente. Vários tipos de matriz podem ser utilizados para obtenção de formulações com herbicidas, entre eles estão polissacarídeos, tais como alguns derivados de celulose, ligninas e alginato, amido, algumas proteínas, materiais lipofílicos e alguns polímeros sintéticos, tais como polivinil-álcool, poliaminas, poliésteres e poliácridamidas (HIRSCH, 2011).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Ácido Acético Glacial Comercial 100% (Synth); Pentóxido de Fósforo (Sigma-Aldrich); Quitosana da empresa Polymar Ciência e Nutrição; Roundup WG® produzido pela empresa Monsanto (Glifosato Comercial 80%), gentilmente cedido pela empresa Floema Consultoria e Nutrição de Plantas; Suspensão de Nanofibras de Celulose 3% (m/m), a qual foi gentilmente cedida pela Empresa Suzano Papel e Celulose.

4.2 Produção dos Filmes de Nanofibras de Celulose (NFC)

Nessa etapa foi utilizada uma suspensão de NFC de concentração 3% (m/m), e aqui convencionalmente chamada de suspensão estoque. A partir de 10 g da suspensão estoque, foram preparados 50mL de solução em água, sob agitação constante por um período de duas horas. Posterior a agitação, a solução foi dispensada em uma placa de Petri para secagem em temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas e consequente formação do filme.

4.3 Grau de Desacetilação da Quitosana (GD)

O grau de desacetilação da amostra de quitosana foi determinado pelo método de titulação potenciométrica segundo metodologia descrita por (FRÁGUAS et al., 2015). As amostras foram dissolvidas em HCl 0,1 mol L⁻¹ na proporção 1:100 (m/v), e titulou-se com solução padrão de NaOH 0,1 mol L⁻¹ sob agitação contínua. Os valores de GD (%) foram calculados através da Equação 5:

$$GD = \frac{(V_{NaOH} \cdot M_{Quit}) \cdot 100}{(1000 \cdot M_{NaOH} \cdot m_{Quit})} \quad (5)$$

V_{NaOH} : Volume da solução de NaOH (0,1 mol.L⁻¹) utilizado na titulação (mL);

M_{Quit} : Massa molar da unidade de glicosamina (161 g.mol⁻¹);

M_{NaOH} : Concentração molar real da solução de NaOH (mol.L⁻¹);

m_{Quit} : massa de amostra de quitosana (g).

4.4 Produção dos Filmes de Quitosana

Para a produção dos filmes de quitosana foi utilizada a matéria prima da empresa Polymar na forma de pó. O preparo dos filmes foi realizado pela dispersão de 1g quitosana em 100 mL de ácido acético glacial 1% (v/v). A solução foi mantida sob agitação constante por duas horas e em seguida foi colocada uniformemente em placa de Petri, para secagem e evaporação do solvente em temperatura ambiente por 24 horas e consequente formação dos filmes.

4.5 Produção dos nanocompósitos quitosana/ nanofibras de celulose

Para a obtenção dos nanocompósitos quitosana/NFC, a suspensão estoque de nanofibras foi adicionada à solução de quitosana 1% com agitação durante duas horas. Com o auxílio de um processador ultrassônico, QSONICA Sonicator, foram incorporadas diferentes concentrações (0,5%, 1% e 3%) em massa de nanofibras de celulose às soluções de quitosana e mantidas em agitação por mais uma hora. Os filmes foram obtidos por secagem e evaporação de solvente em placa de Petri conforme os filmes anteriores.

4.6 Produção dos filmes com glifosato

Para a incorporação do herbicida nos nanocompósitos quitosana/ nanofibra de celulose e nos respectivos brancos, as soluções foram produzidas normalmente conforme os itens anteriores (4.2, 4.4 e 4.5) e ao final foi adicionado 1% em volume do herbicida glifosato às soluções com agitação por duas horas. As soluções foram dispensadas em placas de Petri para evaporação do solvente em temperatura ambiente por 24 horas e consequente formação dos filmes quitosana/NFC/glifosato.

4.7 Caracterização dos filmes produzidos

Nesta etapa, foram empregadas técnicas que permitem a avaliação de aspectos químicos e estruturais dos filmes individuais de NFC e quitosana e dos

nanocompósitos de quitosana/NFC com e sem a presença do herbicida em estudo, sendo estas: Espectroscopia na região do Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR); Difração de Raios X (DR-X); Análise Termogravimétrica (TGA); Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); Medida do Grau de Inchamento; Medida da espessura dos filmes; Ensaio de Permeabilidade ao Vapor de água (P_w), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA).

4.7.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)

Os espectros de infravermelho de todos os filmes (quitosana, NFC e para as diferentes concentrações de quitosana/NFC e quitosana/NFC/glifosato), foram obtidos utilizando-se um equipamento FT/IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 220 cm^{-1} . As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

4.7.2 Difração de Raios-X (DR-X)

Os difratogramas de raios-X para todos os filmes foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de 2θ de 5° a 40°, com velocidade de varredura de 2° min^{-1} e resolução de 0,02°. O equipamento utilizado foi um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de Cu $K\alpha$ (1,5406 Å). O índice de cristalinidade relativo (I_{Cr}) dos materiais foi determinado a partir da Equação (1):

$$I_{\text{Cr}} = \frac{I_2 - I_1}{I_2} \quad (1)$$

I_1 = intensidade do mínimo de difração (2θ em torno de 18°);

I_2 = intensidade do máximo de difração (2θ em torno de 22°).

Onde I_1 representa a área correspondente à fase amorfa em relação à linha

de base e I_2 corresponde a área dos picos cristalinos. Sendo portanto, o I_{cr} obtido a partir da relação de Segal.

4.7.3 Medidas de espessura dos filmes

As medidas de espessura de todos os filmes foram feitas com o auxílio de um Micrômetro para externos Mecânico Digital, da ZAAS Precision com faixa nominal de 0–25 mm com resolução de 0,001mm. Para cada filme foi realizada a medida em três regiões e o valor médio das medidas foi utilizado.

4.7.4 Grau de Inchamento

O inchamento no equilíbrio para todos os filmes foi determinado em água, sob condições ambientes. Para este fim, foram cortados corpos de prova em formatos circulares com diâmetro de 3,0 cm de todos os filmes preparados, pesados, e em seguida imersos em 20 mL do solvente. A cada 30 minutos as amostras foram retiradas do solvente, secas em papel toalha para remover o excesso de solvente da superfície, novamente pesadas, e então recolocadas ao solvente até aproximadamente 72 horas. Este ensaio foi realizado em duplicata para cada amostra e o resultado foi obtido a partir do valor médio das duas determinações. O percentual em grau de inchamento, α , foi calculado usando a Equação 2:

$$\alpha = \frac{(M_f - M_i)}{M_i} \cdot 100 \quad (2)$$

M_f : Massa final dos corpos de prova (g);

M_i : Massa inicial dos corpos de prova (g).

4.7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

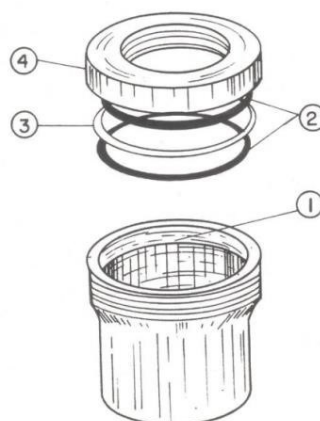
As imagens morfológicas de todos os filmes foram realizadas em microscópio CARL ZEISS modelo EVO MA 10 e em microscópio TESCAN modelo VEGA 3. As amostras foram fixadas no porta amostra e revestidas com uma camada de ouro

(1-10 nm de espessura) e, em seguida observados com uma tensão de aceleração de 5 kV.

4.7.6 Ensaio de Permeabilidade ao Vapor de Água (P_w)

O ensaio de permeabilidade ao vapor de água foi realizado em duplicata para cada uma das amostras de acordo com (ASTM – E96; da SILVA e VEGA, 2014) usando um sistema de Copo de Payne, Figura 9. A cada um dos Copos de Payne foram adicionados 10 mL de água e os filmes, cortados em forma de disco, foram colocados no interior dos copos com o auxílio de uma pinça.

Figura 9 – Copo de Payne utilizado no ensaio de permeação ao vapor de água. Os números no desenho indicam: 1) Espaço interno a rosca para colocação do filme polimérico; 2) Anéis de vedação de borracha; 3) Anel de alumínio; 4) Tampa do copo de Payne.



KOMATSU, 2013.

O sistema supracitado foi pesado e colocado em um dessecador contendo pentóxido de fósforo, agente dessecante que proporciona um ambiente com umidade relativa controlada (0%). A perda de massa do sistema foi acompanhada a cada hora, sendo feitas 12 medidas e após as primeiras 12 horas as medidas foram feitas com 24 horas, 36 horas e 48 horas. As pesagens foram realizadas em uma temperatura média de 24°C. Para a determinação da permeabilidade ao vapor de água (P_w), primeiramente calculou-se o coeficiente angular da curva ($\Delta m/\Delta t$) no gráfico que expressa a variação de massa (g) em função do tempo (h). Obtido isso, calculou-se o fluxo (J), Equação 3, que é determinado pela variação temporal da massa corrigida pela área do filme exposta.

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A} \quad (3)$$

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$: coeficiente angular do gráfico;

A: área dos copos de Payne (7,068 cm²).

Com isso, a permeabilidade ao vapor de água foi calculado com o auxílio da Equação 4:

$$P_w = \frac{J \cdot e}{\Delta P} \quad (4)$$

e: espessura dos filmes (mm);

ΔP : pressão de vapor da água em 24°C.

4.7.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA foram obtidas com o auxílio de um equipamento STA 449 F3 Júpiter[®] da NETZSCH. As amostras com massa entre 7 a 13 mg foram colocadas em um cadinho de platina e aquecidas de 35 até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

4.7.8 Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA)

Os filmes de NFC, quitosana e os nanocompósitos quitosana/NFC foram recortados com base em um molde a fim de que suas dimensões fossem uniformizadas (aproximadamente de 16 × 5 × 0,04mm). Estes filmes foram adequadamente acondicionados em sacos herméticos, e colocados no interior de um dessecador com sílica gel, a fim de se evitar o contato com a umidade, que eventualmente pode causar danos aos filmes.

As propriedades mecânicas destes filmes foram avaliadas utilizando o equipamento da TA Instruments DMA Q800, no modo de tensão, com frequência de oscilação de um Hertz, força estática de 10 mN, amplitude de oscilação de 15,0 µm, e ajuste automático de tensão em 125%. As medidas foram efetuadas com uma taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹ e faixa de temperatura de -10 a 150 °C.

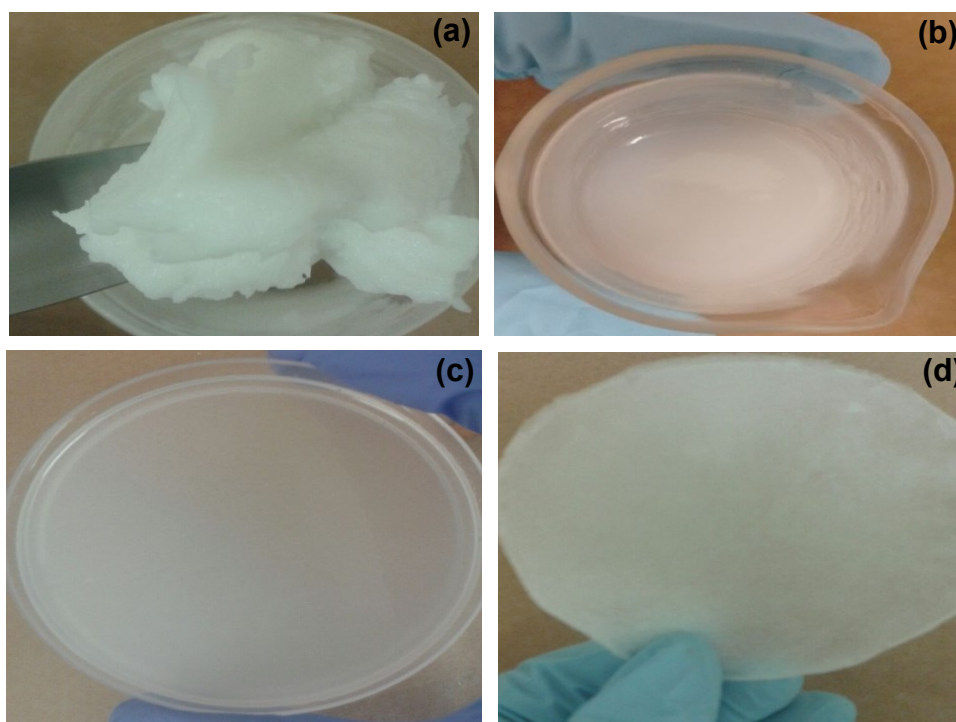
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, compósitos de quitosana/nanofibras de celulose (QUI/NFC) foram produzidos e caracterizados com a finalidade de se estudar suas propriedades visando possível aplicação no desenvolvimento de sistemas para liberação de princípios bioativos. Para identificar as mudanças de propriedades nos compósitos foram preparados filmes dos materiais puros isolados para comparação.

5.1 Produção e Caracterização do filme de NFC

A suspensão, solução e filme de nanofibras de celulose (NFC) são apresentados, na Figura 10. Na figura 10(a), foi observado um gel a partir da suspensão da celulose em água, o qual retém grande quantidade da água devido ao caráter hidrofílico da celulose. Esse gel é formado até mesmo com pequenas quantidades de celulose cerca de 0,125%(m/m) (NECHYPORCHUK et al., 2016). Uma rede emaranhada é formada devido as numerosas ligações de hidrogênio e a força desta aumenta com o aumento da porcentagem de celulose nanofibrilada.

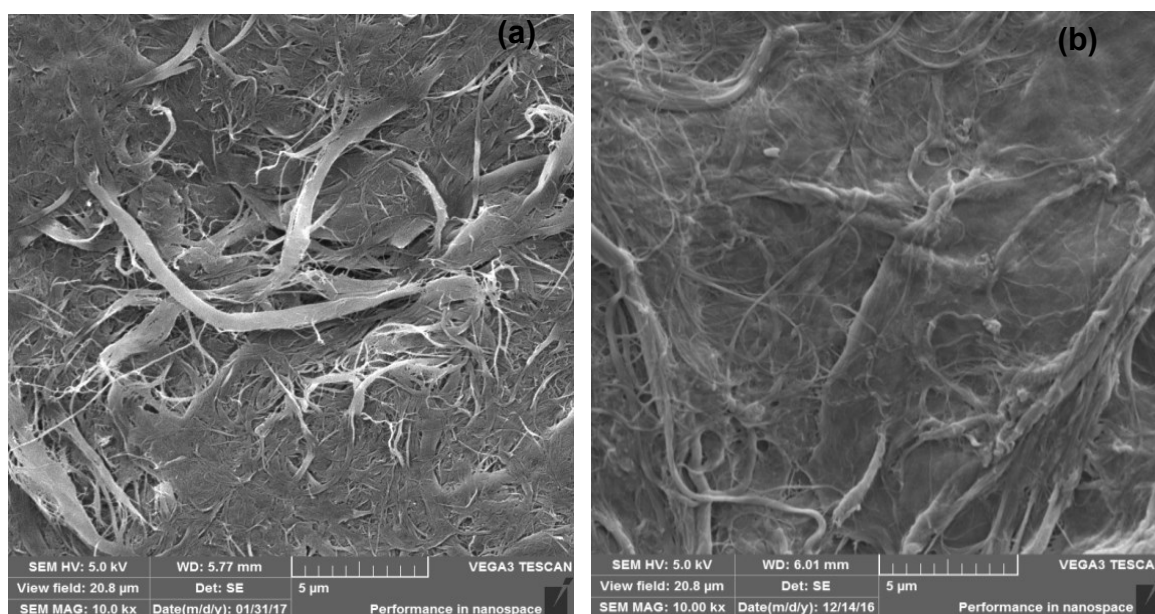
Figura 10 - Fotografias da (a) suspensão estoque de NFC a 3% (m/m); (b) dispersão da NFC em água para produção do filme; (c) suspensão dispersa submetida a secagem em placa de Petri; (d) filme de NFC destacado após o término de secagem.



Os filmes, Figura 10(d), foram produzidos por secagem da suspensão ao ar sem prensagem a frio ou a quente e apresentaram aspecto homogêneo, opaco e possuem boa trabalhabilidade sendo manipulável e flexível. A opacidade observada pode ser resultado de um empacotamento pouco denso devido ao processamento realizado sem prensagem.

As estruturas morfológicas da suspensão e do filme de NFC podem ser observadas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Varredura (a) suspensão de NFC; e (b) filme de NFC.



A Figura 11(a) apresenta a microscopia da suspensão de nanofibras de celulose. Considerando que parte da água foi removida para a realização do ensaio, observa-se agregação com a formação de um conjunto de fibras com diâmetro elevado. Algumas regiões mostram alguma densificação, entretanto em menor grau quando comparado ao filme formado apresentado na Figura 11(b). Na formação do filme observa-se a agregação mais significativa e maior densificação com redução do volume livre entre as fibras.

Na micrografia de Microscopia Eletrônica de Varredura, observa-se a estrutura fibrosa da celulose, devido a formação de nanofibras de celulose, onde destaca-se o emaranhado de fibras formando uma rede interconectada. Partes destas fibras, durante o processo de empacotamento na formação do filme, são

agregadas devido as numerosas ligações de hidrogênio intermoleculares perdendo sua forma original quanto ao diâmetro nanométrico. Observa-se ainda que as fibras apresentam uma distribuição de diâmetro bem diferente por todo filme sendo possível observar fibras que possuem um diâmetro bem inferior a alguns agregados na micrografia.

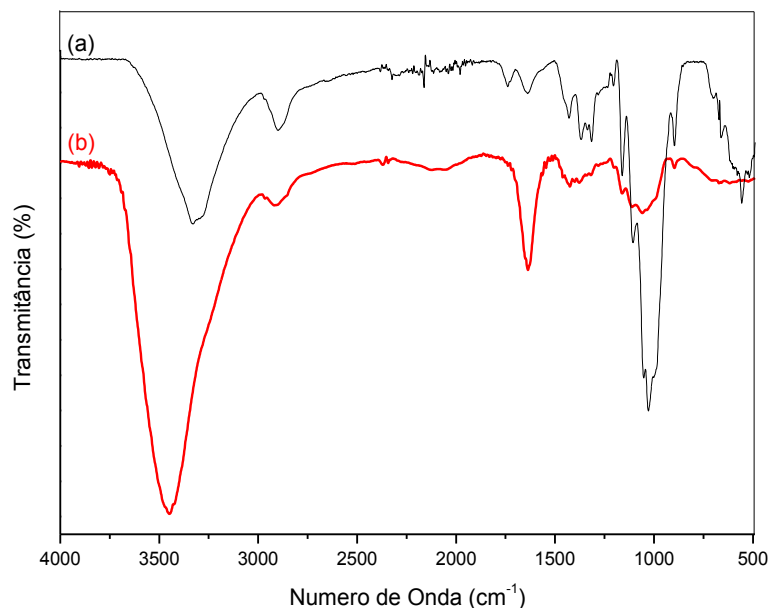
Devido a agregação na formação do filme é difícil mensurar as dimensões das NFC, entretanto um olhar na escala da Figura 11 permite observar fibras entre 50 a 500 nm, onde as primeiras são observadas como fios entrelaçados de forma aleatória. Segundo (POLTUSKI et al., 2016), em filmes de NFC, observam-se fibras com diâmetros inferiores a 100 nm e comprimentos de vários micrômetros.

Uma das propriedades de filmes de NFC é a possibilidade de diminuir o espalhamento de luz e formar filmes transparentes, a partir do processamento utilizado na sua produção. Para que isso ocorra as NFC devem ser densamente empacotadas e os interstícios entre as fibras serem pequenos o suficiente para evitar o espalhamento de luz e o material se tornar transparente (NOGI et al., 2009). A produção dos filmes por evaporação livre da água, não leva a um empacotamento denso o suficiente para que o espalhamento de luz seja suprimido e, portanto, os filmes são opacos, como observado na Figura 10.

O processo de remoção de água aplicado na etapa de evaporação do solvente para a formação dos filmes favorece ligações de hidrogênio entre as nanofibras vizinhas criando assim uma rede de fibras mais enrijecida em um processo conhecido como hornificação, o qual é descrito como um aumento no grau de reticulação dentro da microestrutura da fibra, originando assim um filme com boa trabalhabilidade sem o uso de aglutinantes (DINIZ et al., 2004).

O perfil dos grupos funcionais da celulose e a formação dos filmes podem ser investigados por espectroscopia na região do infravermelho, apresentada na Figura 12.

Figura 12 – Espectro na região do infravermelho (a) filme de NFC; e (b) suspensão de NFC.



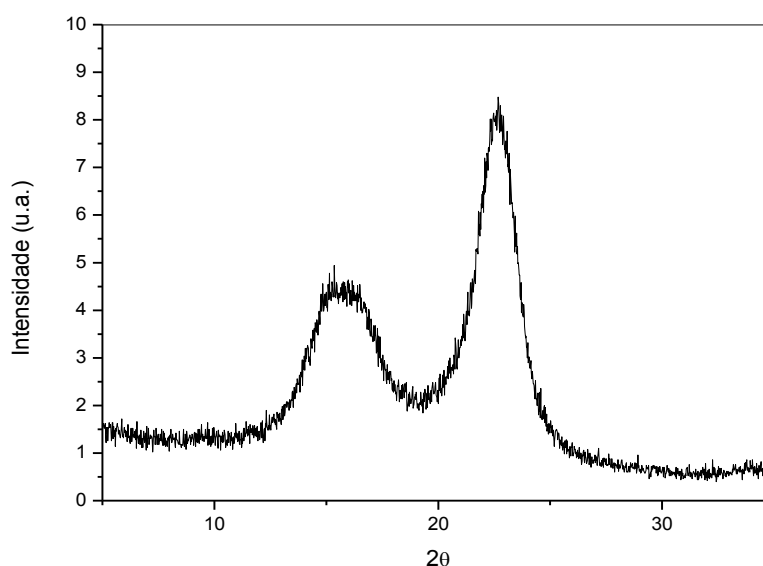
Os espectros na região do infravermelho apresentam as bandas típicas esperadas para polissacarídeos conforme descrito a seguir: a presença de uma banda intensa por volta de 3500 a 3000 cm^{-1} atribuída ao estiramento ou deformação axial das ligações O-H presentes nas unidades de glicose fazendo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na cadeia principal e entre cadeias de celulose. A banda em torno de 2900 cm^{-1} está relacionada com o estiramento da ligação C-H dos grupos CH_2 e CH e em torno de 1426 cm^{-1} atribuída à deformação angular dos grupos $-\text{CH}_2$. A banda por volta de 1645 cm^{-1} é atribuída a deformação angular das moléculas de água adsorvida na amostra. Os picos em 1370 cm^{-1} e 1373 cm^{-1} representam a deformação angular simétrica e assimétrica da ligação C-H de grupos metila e a deformação assimétrica do estiramento C-O característico da celulose, respectivamente. Por fim, os espectros apresentam os picos em 1169 cm^{-1} atribuídos ao estiramento assimétrico da ligação ($\text{C}_1\text{--O--C}_5$) e em 898 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação glicosídica ($\text{C}_1\text{--O--C}_4$) (KERMANI e ESFANDIARY, 2016).

O espectro da suspensão de NFC apresenta elevada intensidade da banda na região do estiramento ligação O-H e da banda em 1645 cm^{-1} quando estas bandas são comparadas com as mesmas bandas no mesmo espectro do filme de NFC. Esta elevada intensidade é devido a grande quantidade de água presente na suspensão de NFC comparada ao filme preparado por evaporação do solvente (água). Este processo também é responsável pela mudança no perfil do espectro do

filme de NFC em que a formação do filme aparece nitidamente devido a presença de bandas mais finas e estreitas e melhor resolvidas devido a formação da rede interconectada de ligações de hidrogênio que estabilizam o filme formado. Este aspecto pode ser observado principalmente devido a mudança de perfil e ao deslocamento da posição da banda na região de OH e na melhor definição dos picos região entre 1500 e 750 cm^{-1} .

A estrutura cristalina das NFC foi mantida após processo de produção das NFC e durante a formação do filme. Este aspecto pode ser observado através do difratograma de raios-X para o filme de NFC, apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Difratograma de Raios X do filme de NFC.



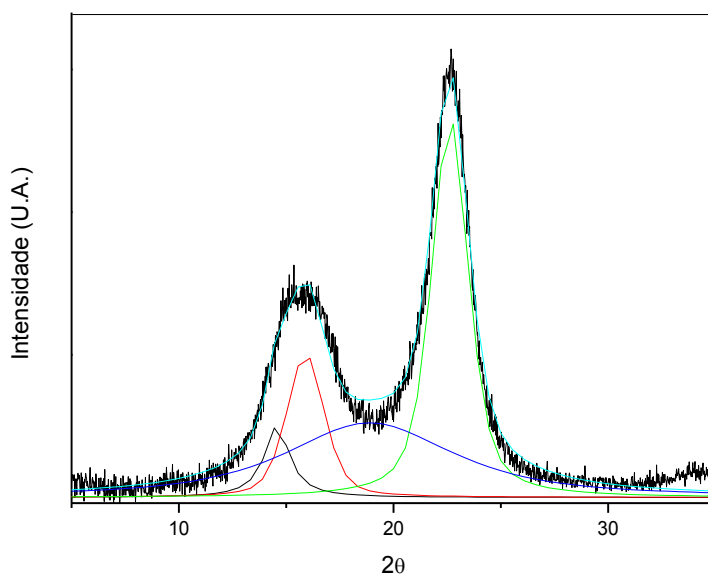
O padrão do difratograma de raios-X para os filmes de NFC é observado para a celulose nativa, celulose tipo I. Este padrão é o mais abundante na natureza sendo formado por dois alomorfos, celulose I α e celulose I β , sendo o ultimo predominante nas plantas superiores e no algodão. A celulose I β apresenta 3 picos principais intensos em 2θ igual a $14,8^\circ$, atribuído ao plano 1-10, $15,2^\circ$ atribuído ao plano 100 e $22,8^\circ$ atribuído ao plano 200.

Para avaliar o grau de cristalinidade da amostra, os picos referentes a região cristalina e o halo amorfo devem ser separados. Existem vários métodos utilizados para realizar esta separação, neste trabalho foi empregado o método de Segal, no qual avalia-se a altura do pico característico e bem definido da estrutura da celulose em torno de $22,5^\circ$ (2θ) e a altura de um halo em 18° (2θ), referente ao espalhamento

do seu plano cristalográfico. O gráfico é característico de celulose tipo I, onde o halo amorfo e o pico cristalino ficam situados entre os ângulos $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ e $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$. O índice de cristalinidade encontrado para a NFC a partir da relação de Segal foi de 77%, valor que está coerente, uma vez que o índice de cristalinidade da celulose advinda de madeiras é acima de 70% (LENGOWSKI et al., 2013).

O cálculo do I_{Cr} do filme de NFC também foi realizado através da deconvolução do difratograma pelo uso da expressão Pseudovoight 1 (Origin 8), método que leva em consideração a contribuição da área referente aos picos obtido pela difração dos planos cristalino 1-10, 100 e 200 e a área do halo amorfo, conforme apresentado na Figura 14.

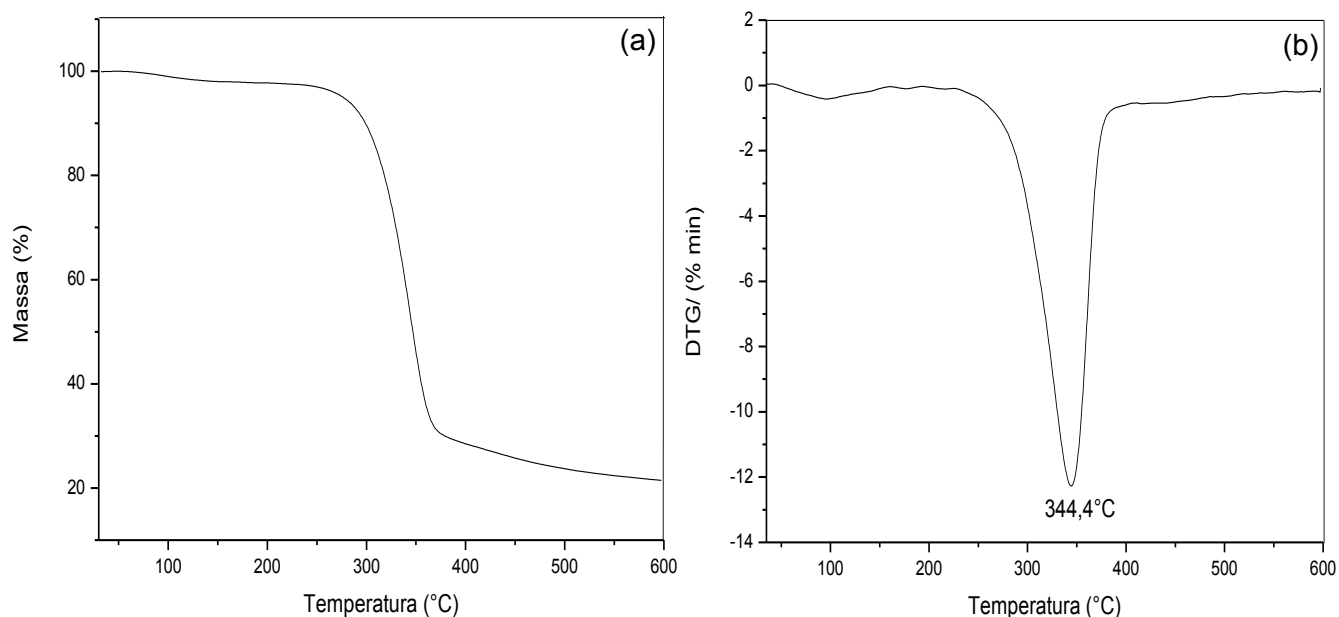
Figura 14 - Difratograma de Raios X do filme de NFC – deconvolução



Por este método o índice de cristalinidade encontrado foi de 61,2%. Os dados obtidos para o valor do índice de cristalinidade (IC) estão dentro de uma faixa esperada uma vez que o método de deconvolução leva em consideração outros planos que não são contabilizados no método de Segal, os dados obtidos neste caso, apresentam menor valor do IC quando comparados a Segal.

A estabilidade térmica do filme de NFC foi avaliada através da curva termogravimétrica e da DTG as quais são apresentadas na Figura 15.

Figura 15 – Curvas de TGA (a) DTG (b) para o filme de NFC.



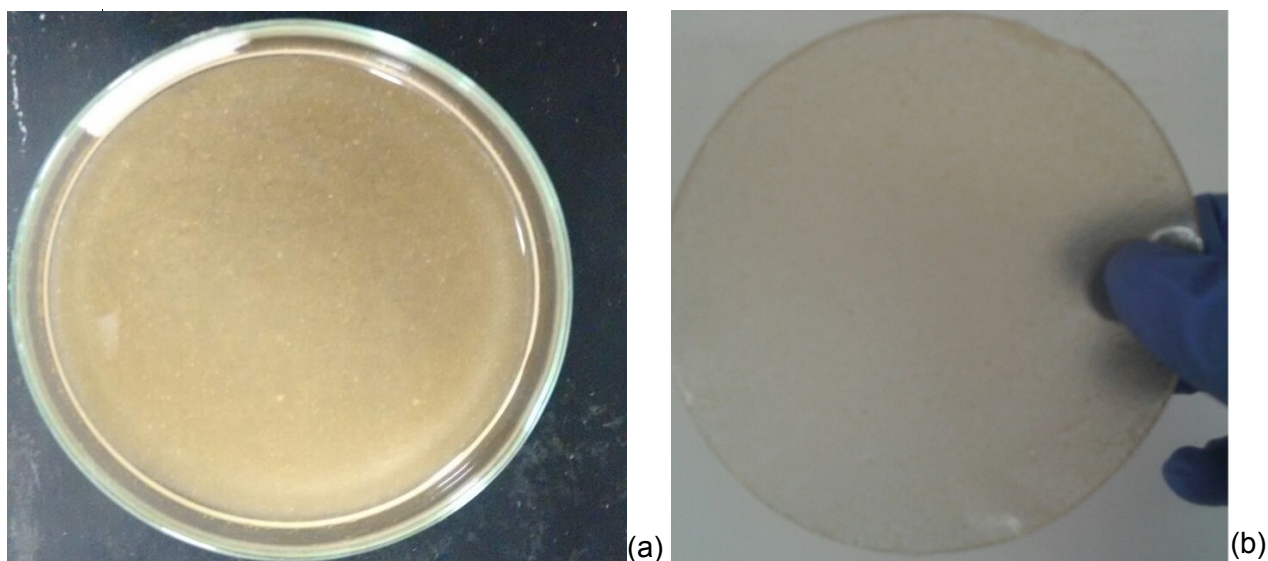
A curva TGA apresenta eventos de perda de massa da amostra NFC. O primeiro evento associado a uma perda de massa de -2,15% tem o pico DTG centrado em 95,6 °C e refere-se a eliminação de água que está fisicamente ligada à fibra (água de adesão). O segundo evento térmico com uma perda mássica de -76,29% com uma temperatura de pico na DTG de 344,4 °C está atribuído a degradação da estrutura da celulose através da despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas. A massa residual da amostra foi de 21,56% (BENADUCCI e BRANCIFORTI, 2016).

As NFC apresentam boa estabilidade térmica, podendo ser empregadas em processo com temperatura acima da temperatura ambiente desde que inferiores a 100⁰C, uma vez que a remoção da água reduz a flexibilidade do polímero e favorece sua decomposição posterior. Considerando o uso deste material em processos de liberação controlada de espécies bioativas é possível sua utilização uma vez que a maioria destes processos ocorrem em temperaturas entre 25 e 40⁰C.

5.2 Produção e caracterização dos filmes de Quitosana

Os filmes de quitosana 1% (m/v) (QUI) são opacos e apresentam coloração amarelada conforme o aspecto apresentado na Figura 16.

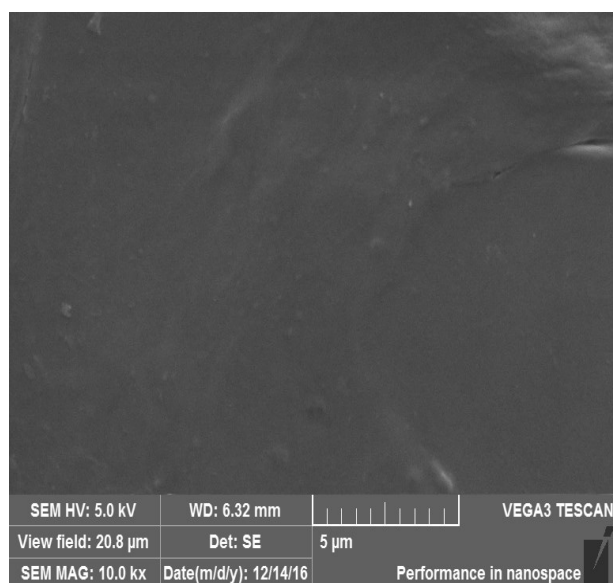
Figura 16 – Fotografia (a) preparação dos filmes na etapa de evaporação do solvente e (b) filme de QUI 1%.



Os filmes de quitosana 1% produzidos são flexíveis e manipuláveis embora mais quebradiços que os filmes de NFC.

Ao analisar a morfologia do filme de quitosana, Figura 17, observa-se uma superfície com homogênea, uniforme e densa com ausência de macroporos.

Figura 17 – Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de QUI.

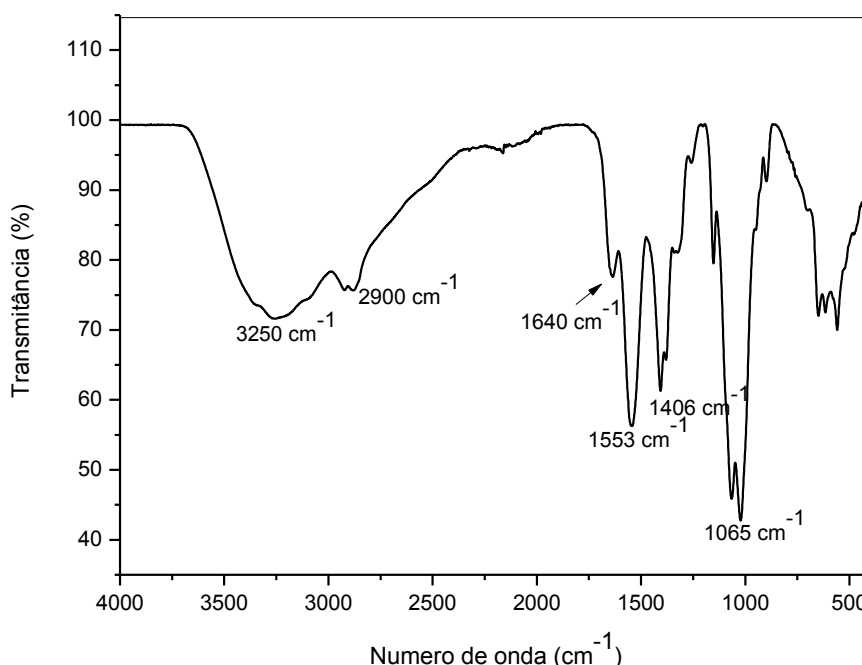


Este aspecto é diferente do observado para os filmes de NFC onde o perfil fibroso e a formação de uma rede interconectada foi observada nas micrografias. A estrutura fibrosa e com elevada razão de aspecto (relação entre comprimento e

diâmetro da fibra) para as NFC e a formação de uma fase densa nos filmes de quitosana permitem a proposta de se produzir compósitos de NFC em matriz de quitosana na qual, a quitosana é a fase contínua (matriz) e as nanofibras a fase dispersa que apresenta uma de suas dimensões nanométricas levando assim a produção de um nanocompósito.

A caracterização dos grupos funcionais do polímero foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho usando um módulo de ATR. A Figura 18 mostra o espectro de infravermelho para os filmes preparados.

Figura 18 – Espectro na região do infravermelho do filme de QUI.



Podemos observar uma intensa banda entre 3000 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações O-H sobreposta a banda de estiramento N-H, e em torno de 2900 cm^{-1} uma banda atribuída aos grupos CH_2 . A banda em torno de 1645 cm^{-1} está relacionada a deformação axial da carbonila C=O, do grupo acetamida, a qual corresponde a parte acetilada da quitosana. A banda em torno de 1550 cm^{-1} é atribuída a deformação angular da ligação N-H e as bandas por volta de 1300 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} correspondem à deformação angular simétrica do grupo CH_3 . A região entre 890 a 1060 cm^{-1} corresponde as bandas de estruturas polissacarídicas. A quitosana apresenta uma estrutura química semelhante a celulose, no entanto com significativa contribuição de grupos amina que muda o

perfil dos espectros. Todas as bandas características observadas nos filmes para ambas as concentrações de quitosana são muito semelhantes aquelas relatadas na literatura, mostrando que todas apresentam basicamente os mesmos grupos funcionais. (FRÁGUAS et al., 2015; LÓPEZ et al., 2008).

O grau de desacetilação (GD) da quitosana pode ser estimado a partir da relação entre as absorbâncias das bandas 1420 e 1320 cm^{-1} , que são usadas como referências estáveis através da Equação 6:

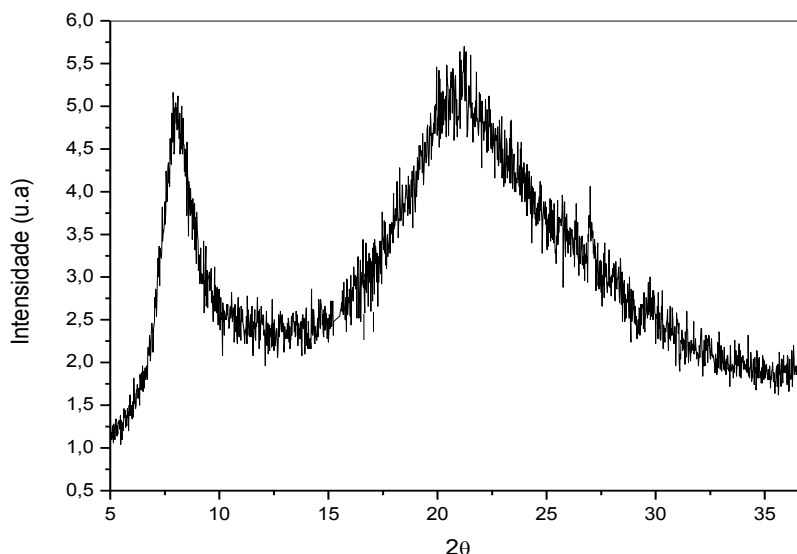
$$\frac{A_{1320}}{A_{1420}} = 0,3822 + 0,03133 \cdot (100 - GD) \quad (6)$$

Através do uso da Equação 6, o valor de GD encontrado foi de 93%. A medida do grau de desacetilação (GD) da quitosana é necessária, pois este parâmetro mede o percentual de grupos amino disponíveis nas cadeias da quitosana que influenciam as propriedades físico-químicas do polímero como solubilidade, viscosidade, reatividade, estabilidade e, por consequência, a sua aplicabilidade.

O GD foi avaliado também através da técnica de titulação potenciométrica e para a amostras de quitosana empregada neste trabalho o valor obtido foi de 88,3%, o que implica dizer que a amostra analisada tem 11,7% de grupos acetilados no substituinte do carbono 2 ou que 88,3% dos grupos ligados são amino livres e disponíveis para se ligar aos mais diversos tipos de compostos. Este resultado também mostra que o polímero utilizado é a quitosana, já que seu GD é $\geq 50\%$ e está coerente com a literatura uma vez que (SANTOS et. al, 2003) obteve para a quitosana Polymar um GD de 89,6%.

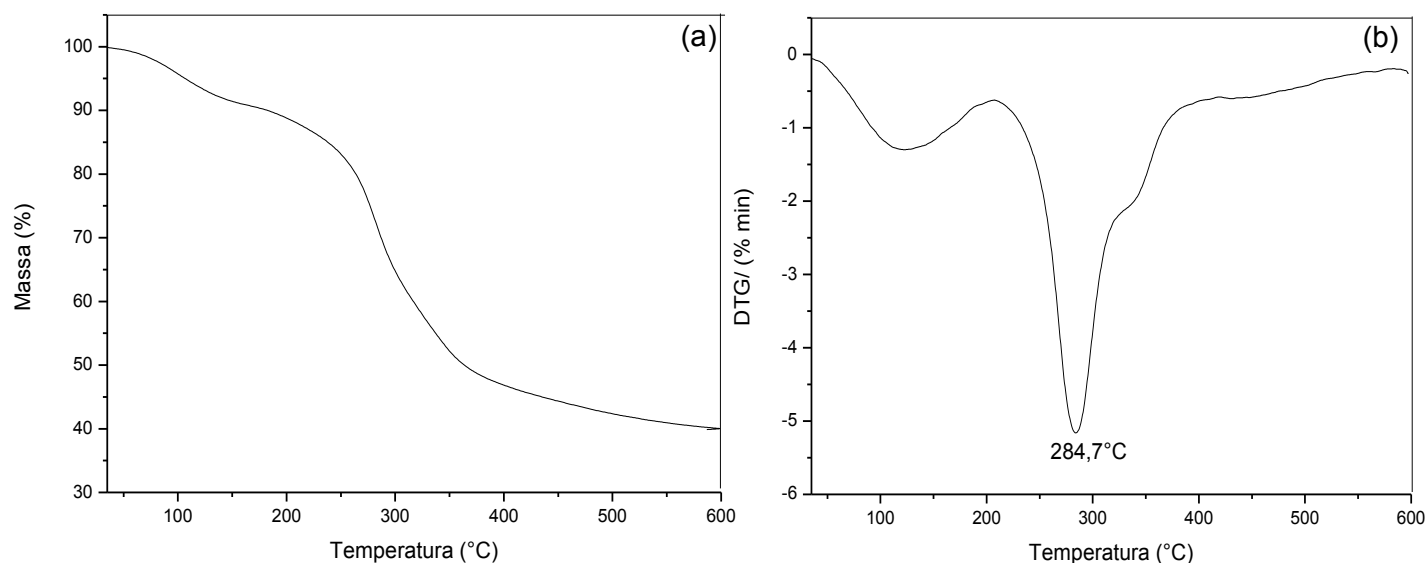
Nos difratogramas de raios X para os filmes de quitosana, apresentados na Figura 19, são observados dois picos em 2θ igual a 9° e outro pico em 2θ igual a $19,7^\circ$. O primeiro pico corresponde a estrutura cristalina da quitosana hidratada e o pico em $19,7^\circ$ espalhamento da fase amorfa.

Figura 19 – Difratoograma de Raios X do filme de QUI.



O perfil do difratograma de raios-x da quitosana é sensível a processamento dos filmes considerando os processos de dissolução, precipitação e secagem. Um dos aspectos que influenciam fortemente é o grau de desacetilação e a massa molar. A quitosana tem um perfil semicristalino proveniente das fortes interações intra e intermolecular, caracterizado pelas ligações de hidrogênio formadas entre os grupos amina, hidroxila, amida e outros grupos funcionais presentes na macromolécula de quitosana. As fortes interações geram regularidade na estrutura polimérica e com isso organização da estrutura cristalina da quitosana. (WLADYMYR et al., 2013). O índice de cristalinidade calculado para o filme de quitosana a partir da relação de áreas entre os picos e a área total sobre a curva dos gráficos foi de aproximadamente 65%. O valor de cristalinidade obtido para o filme de quitosana produzido está coerente com a literatura onde (SIGNINI et al., 2001) apresenta um valor de aproximadamente 68%.

A estabilidade térmica dos filmes de quitosana foi avaliada através das curvas de TGA/DTG. Na Figura 20, sendo possível verificar a primeira perda mássica de -11,93% com uma temperatura de pico na DTG de 114,6 °C referente a volatilização de água da amostra. Entre as temperaturas de 210 e 420 °C a amostra apresenta a maior perda de massa, que foi de -41,48% com uma temperatura de pico na DTG de 284,7 °C, devido a decomposição das unidades acetiladas e desacetiladas do biopolímero. A massa residual da amostra foi de 39,37%.

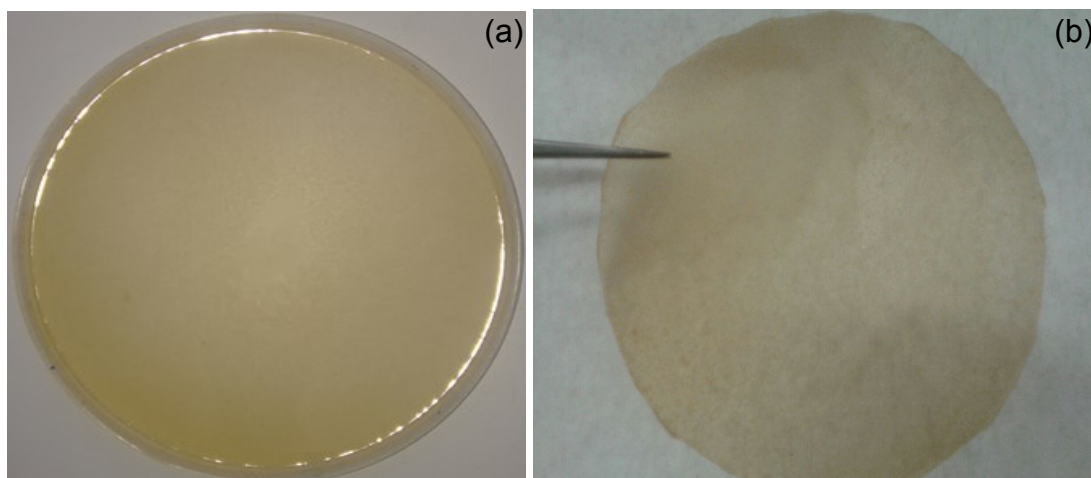
Figura 20 – Curvas de TGA (a) DTG (b) para o filme de QUI.

Uma observação da curva DTG, mostra que a volatilização da água leva ao início na decomposição térmica da quitosana que se inicia na temperatura de 200⁰C. Embora o filme de quitosana apresente baixa estabilidade térmica em comparação às NFC, para finalidade que se deseja deste material na liberação de espécies bioativas, o processo será empregado em temperatura ambiente.

5.3 Produção e caracterização dos nanocompósitos quitosana/NFC

Visando a produção de materiais com propriedades que possam atuar na associação com espécies bioativas e oferecer um controle da matriz e de tortuosidade para o processo de liberação foram preparados nanocompósitos de QUI/NFC em concentrações 0,5% (QUI/NFC_{0,5}), 1% (QUI/NFC₁) e 3% (QUI/NFC₃) de NFC. Os nanocompósitos com as três concentrações de NFC apresentaram a mesma coloração e estão representados pela Figura 21.

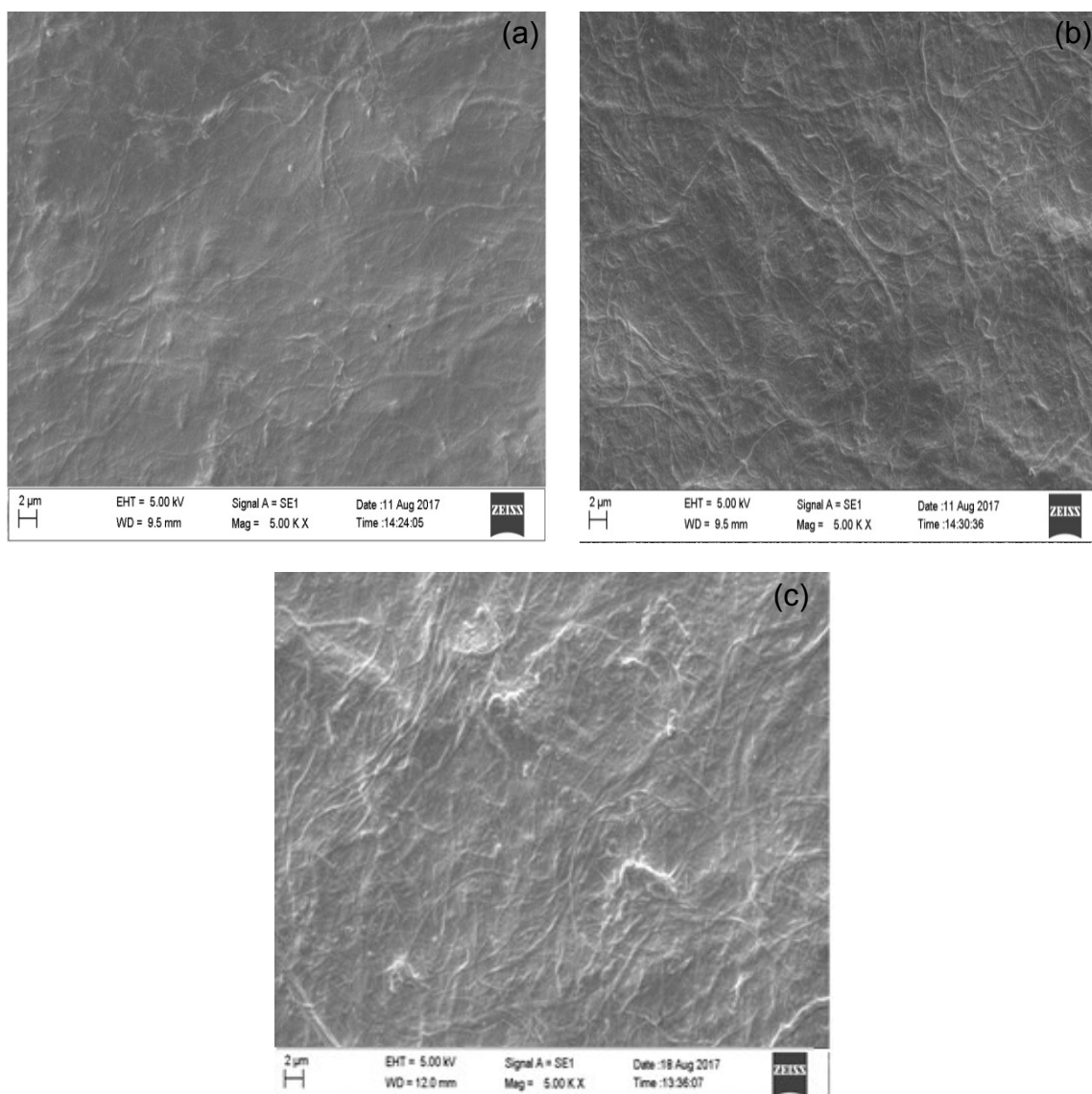
Figura 21 – Fotografias dos nanocompósitos QUI/0,5%, 1% e 3% NFC (a) preparação dos filmes na etapa de evaporação do solvente; (b) filmes produzidos.



Os filmes apresentam aspecto uniforme, denso e opaco. Os filmes são fáceis de manusear. A associação das nanofibras de celulose aos filmes de quitosana foi investigada por espectroscopia na região do infravermelho e morfologia dos filmes por microscopia eletrônica de varredura (MEV), de acordo com o apresentado nas Figuras 22 e 23.

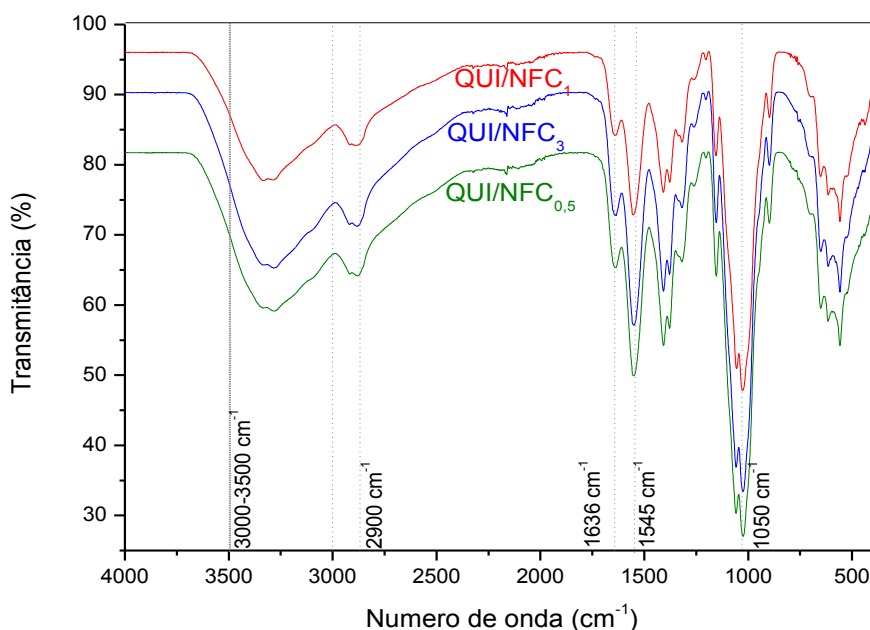
Nas microscopias foi possível observar a presença das fibras na matriz de quitosana nas amostras com maior porcentagem de NFC. Para menores concentrações de NFC a presença da matriz se torna predominante e a visualização das fibras menos significativa. Os biocompósitos apresentam estrutura intermediária entre os filmes de NFC e QUI, onde as nanofibras de celulose podem ser observadas como fios homogeneamente dispersos na matriz de QUI. A orientação ao acaso das nanofibras é resultado da boa dispersão na matriz de quitosana, sendo este efeito também observado nos filmes com maior concentração de QUI. Estes resultados indicam que existe boa compatibilidade entre a fase dispersa (NFC) e a matriz de QUI com a produção de um biocompósito homogêneo nas proporções estudadas.

Figura 22 – Microscopia Eletrônica de Varredura nos nanocompósitos (a) QUI/NFC_{0,5}; (b) QUI/NFC₁; (c) QUI/NFC₃.



A formação do biocompósito e suas principais propriedades podem ser investigadas por espectroscopia na região do infravermelho. Esta técnica permite a avaliação das interações entre a fase dispersa e a fase contínuas na mistura produzida além de dar indícios a respeito da compatibilidade do sistema.

Figura 23 – Espectros na região do infravermelho para os nanocompósitos QUI/NFC.



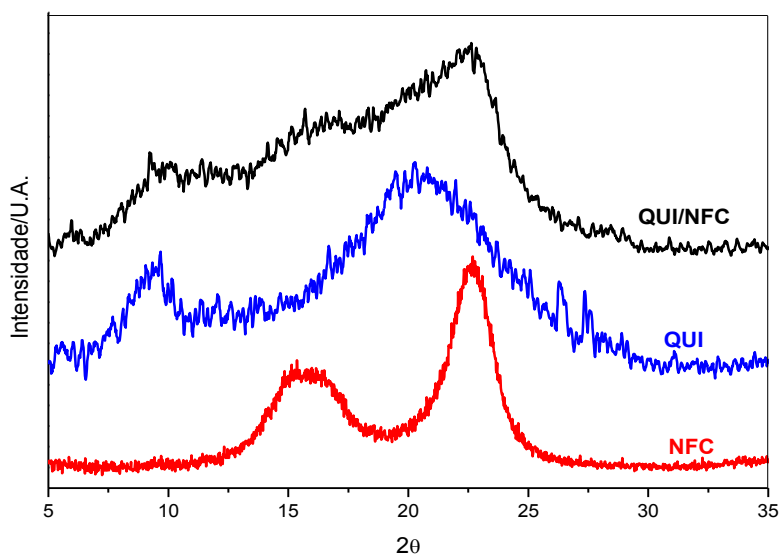
O espectro na região do infravermelho para o biocompósito apresenta o mesmo conjunto de bandas observadas na quitosana predominantemente (matriz) e as bandas mais intensas presentes nas NFC. Este aspecto pode ser comprovado pela presença de uma banda intensa em 1050 cm^{-1} , característica da estrutura celulósica, proveniente da deformação axial simétrica da ligação C-O-C, e a bandas em 1545 cm^{-1} (deformação angular da ligação N-H), característica da estrutura da quitosana, proveniente de ligação da amida presente na estrutura, que sofre um pequeno deslocamento em decorrência das interações entre as NFC e a quitosana.

Observa-se uma pequena mudança no perfil da banda atribuída ao estiramento das ligações O-H e N-H. Na região entre 1700 a 1500 cm^{-1} praticamente não se observam mudanças no espectro e as bandas aparecem praticamente na mesma posição, pequenos desvios são observados para maior número de onda. Este aspecto indica que no processo de mistura para as composições analisadas a presença das NFC não modifica de forma significativa as interações já existentes, e o pequeno deslocamento observado pode indicar a mudança nas interações intermoleculares possivelmente no padrão das ligações de hidrogênio, aspecto que pode ser também sugerido devido a mudança do perfil da banda entre 3500 a 2800 cm^{-1} .

A Figura 24 apresenta os difratogramas de raios-X para os filmes de NFC,

QUI e para o nanocompósito QUI/NFC. Os filmes de NFC e QUI apresentam os perfis típicos esperados para cada um dos polímeros. Para NFC são observados os picos em 2θ $14,7^\circ$, $16,0^\circ$ e $22,6^\circ$, padrão de raios-X típico de celulose. O grau de cristalinidade encontrado para a NFC a partir da relação de Segal foi de 77%, conforme já visto anteriormente. Para a QUI, são observados os picos por volta de 10° e 20° . O perfil do difratograma evidencia um material semicristalino, porém este apresenta baixo grau de cristalinidade, aspecto que pode ser constatado através do perfil de difração deste em comparação a NFC.

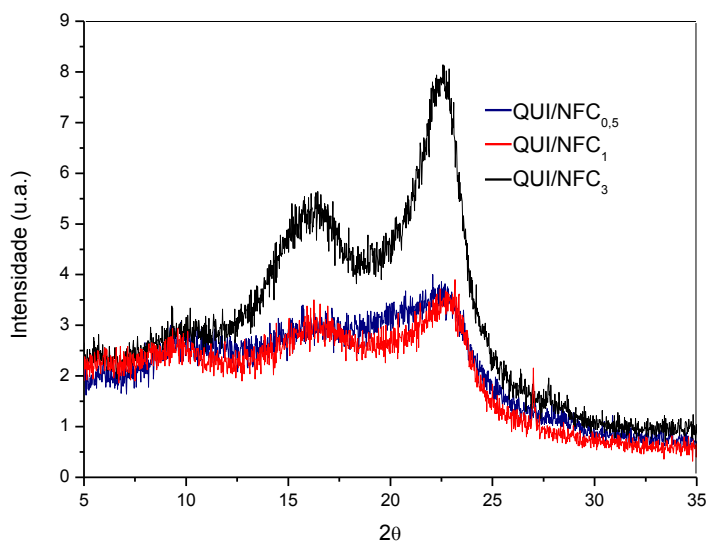
Figura 24 – Difratogramas de Raios X do filme de Nanofibra de Celulose (NFC), Quitosana (QUI), Nanocompósito (QUI/NFC).



Os difratogramas obtidos na análise de raios X dos nanocompósitos quitosana/NFC para todas as concentrações estão apresentados na Figura 25. Os nanocompósitos apresentam um perfil de difração de raios X onde observa-se a contribuição de ambos os polímeros.

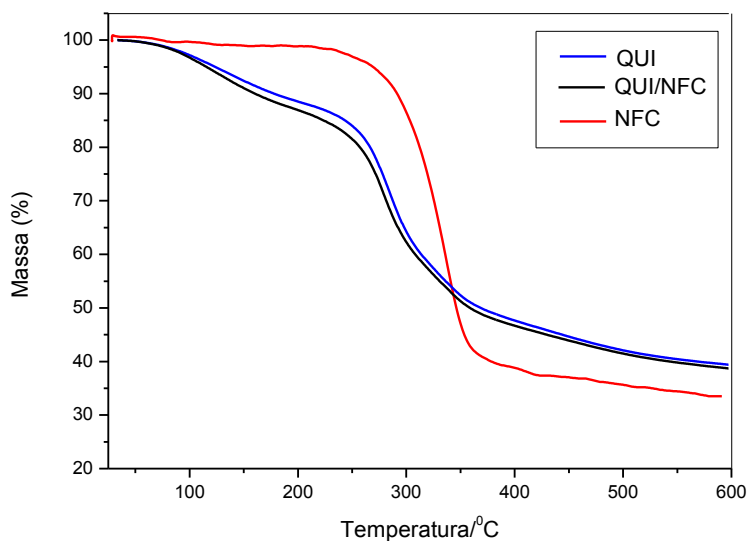
Pode ser observado um pequeno alargamento dos picos em resposta a dispersão das NFC, entretanto, pode-se dizer que adição das NFC não altera de forma significativa o padrão de difração de raios-X da matriz de QUI.

Figura 25 – Difratoigramas de Raios X dos filmes de nanocompósitos QUI/NFC.



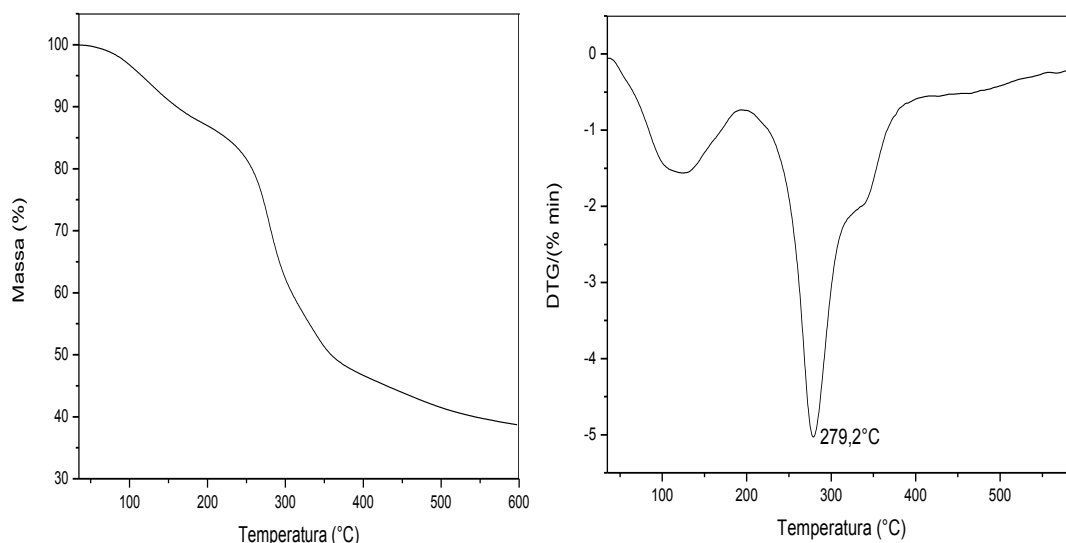
A estabilidade térmica dos filmes e nanocompósitos pode ser avaliada por termogravimetria, conforme apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Curva termogravimétrica para os filmes de Nanofibra de Celulose (NFC), Quitosana (QUI), Nanocompósito (QUI/NFC).



Para o nanocompósito, QUI/NFC, observa-se um perfil semelhante a matriz de QUI, aspecto que indica que as NFC de celulose estão uniformemente dispersas na matriz. Estes aspectos podem ser melhor detalhados na Figura 27, na qual a curva termogravimétrica apresenta a curva TG, DTG e todos os processos de perda de massa avaliados.

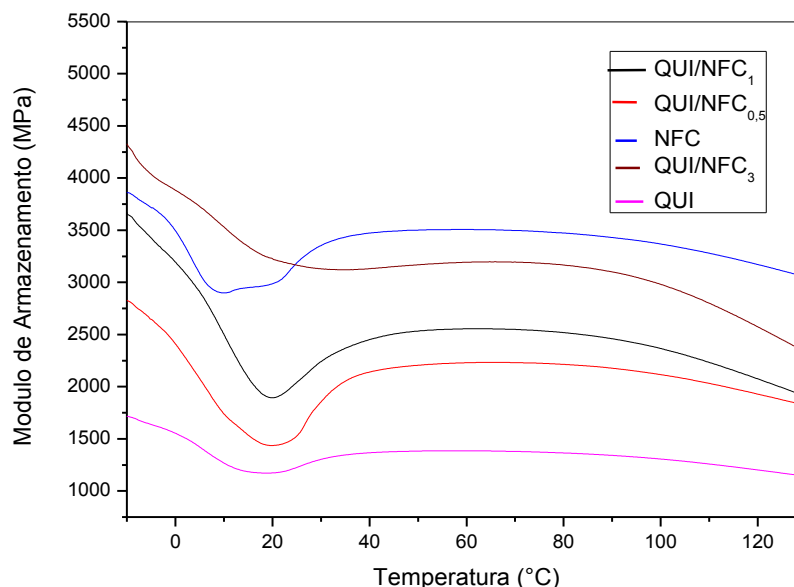
Figura 27—Curva termogravimétrica para o filme de nanocompósito QUI/NFC_{0,5}.



A partir da curva termogravimétrica apresentada na Figura 27, é possível verificar dois eventos de perda de massa para o nanocompósito quitosana/NFC. O primeiro evento associado a uma perda de massa de -12,94% tem o pico DTG centrado em 124,3 °C, refere-se a eliminação de água da amostra. O segundo evento térmico com uma perda de massa -48,35% com uma temperatura de pico na DTG de 279,2 °C está atribuído à degradação do polímero. Podemos observar que a temperatura de decomposição dos filmes de quitosana comparada com a temperatura para os filmes dos nanocompósitos varia minimamente de 284,7 °C para 279,2 °C, sendo assim a estabilidade térmica dos novos materiais não é comprometida.

Na Figura 28 observa-se a evolução das curvas de E'' , obtidas na análise de DMTA, medidas como função da temperatura para os filmes de NFC, quitosana e para os nanocompósitos com as três diferentes concentrações de NFC (QUI/NFC_{0,5}, QUI/NFC₁ e QUI/NFC₃) para avaliar o seu desempenho mecânico enquanto agente de reforço nos filmes nanocompósitos.

Figura 28 – Dados de DMTA obtidos para os filmes de NFC, QUI e para os filmes nanocompósitos QUI/NFC_{0,5}, QUI/NFC₁, e QUI/NFC₃.



A partir dos dados de DMTA reportados no gráfico acima podemos comprovar o potencial das NFC utilizadas como reforço em matrizes poliméricas, pois comparando-se as curvas em uma mesma temperatura observa-se uma melhora nas propriedades mecânicas (E'') dos nanocompósitos com maior concentração de NFC. Analisando-se a um temperatura aproximada de 25°C o nanocompósito com maior concentração de NFC (QUI/NFC₃) apresentou um valor de módulo 3.160 MPa, o que representa uma melhora de 60% superior ao da matriz pura (QUI) que corresponde a 1.271 MPa.

5.4 Avaliação do fluxo e permeação de vapor de água através dos filmes de nanofibras de celulose (NCF), Quitosana (QUI) e nanocompósitos NFC/QUI

A Tabela 2 apresenta o fluxo e permeação ao vapor de água para os filmes NFC, QUI e para os nanocompósitos com diferentes proporções de NFC. Os resultados de permeação ao vapor de água mostram que os filmes de quitosana e NFC apresentam valores de permeação dentro da mesma ordem de grandeza que diferem muito pouco entre si devido a estrutura química dos polímeros que apresentam como principais interações intermoleculares ligações de hidrogênio.

Tabela 2 – Resultados dos testes de permeação ao vapor de água.

Amostra	Espessura (mm)	$J/10^{-3}$ (g h⁻¹ cm⁻²)	J (g dia⁻¹ m⁻²)	$Pw/10^{-9}$ (g mm/h cm² KPa)
QUI	0,045	1,49	357,6	8,31
NFC	0,025	1,61	386,4	5,01
QUI*	-----	-----	305,0	-----
QUI/NFC _{0,5}	0,051	1,30	312,0	8,22
QUI/NFC ₁	0,069	0,890	213,6	7,62
QUI/NFC ₃	0,088	0,607	145,7	6,63

*WILES et al., 2011.

Os filmes preparados com maior quantidade de quitosana apresentam um aumento no fluxo e permeação do vapor de água. Este resultado já era esperado uma vez que a quitosana é um polímero hidrofílico assim como as NFC de celulose que também apresentam elevado fluxo e permeação ao vapor de água. Comparando com os dados da literatura filmes de quitosana apresentam um fluxo de cerca de 305 g de água por dia por m², sendo os valores obtidos neste trabalho da mesma ordem grandeza.

Os nanocompósitos, tanto com 1% de quitosana quanto para 2% de quitosana, com maior porcentagem de NFC apresentam um decréscimo no fluxo de água através dos filmes. Uma possível explicação para este fato é que as NFC oferecem um efeito de barreira que levam a diminuição do fluxo. O aumento do teor de quitosana 2% leva a um aumento da permeação ao vapor de água devido a um efeito de hidrofiliabilidade da matriz.

A presença das NFC modifica a matriz e oferece um caminho para o controle do fluxo e da permeação de espécies bioativas, sendo um aspecto importante a ser aproveitado destes sistemas.

A presença das NFC nos filmes, também leva a uma redução do grau de inchamento da matriz, conforme os dados apresentados na Tabela 3.

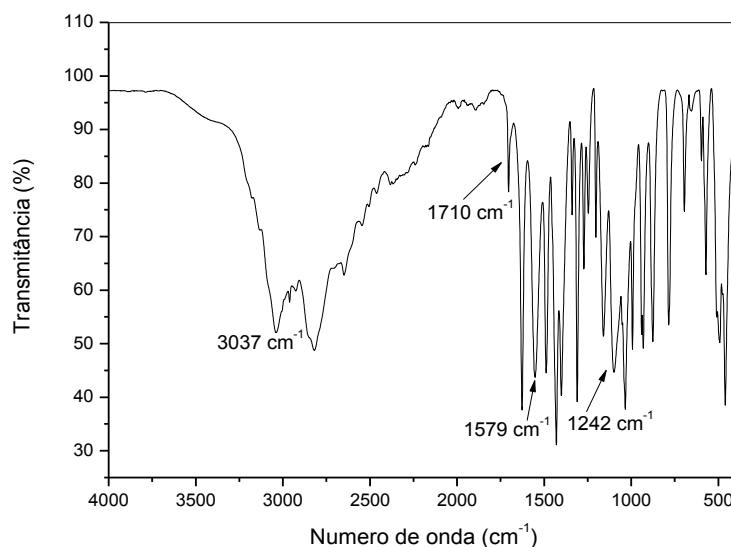
Tabela 3 – Grau de Inchamento para os filmes de QUI, NFC e para os nanocompósitos.

Amostra	Espessura inicial (mm)	Espessura final (mm)	Grau de inchamento (%)
QUI	0,049	0,127	646,55
NFC	0,031	0,037	193,67
QUI/NFC _{0,5}	0,057	0,096	267,08
QUI/NFC ₁	0,072	0,116	195,22
QUI/NFC ₃	0,094	0,170	113,76

Observa-se que o grau de inchamento apresenta valores superiores para filmes de quitosana, o inchamento leva ao aumento da porcentagem de água no filme e uma mudança na estrutura do filme que leva a acomodar ainda mais moléculas de água. Este fenômeno não é observado para as NFC que embora tenha natureza hidrofílica, apresenta elevado grau de cristalinidade e menor alteração de sua morfologia em comparação a QUI. A formação do nanocompósito agrega as propriedades de ambos os polímeros. Neste sentido, com a inserção das NFC observa-se um decréscimo do grau de inchamento e um controle do inchamento da matriz de quitosana, o menor grau de inchamento ocorre com a inserção de 3% de NFC nos filmes de quitosana. Este aspecto pode ser confirmado através do aumento da proporção de quitosana nos filmes que gera um aumento no grau de inchamento.

5.5 Incorporação do Herbicida

Neste trabalho foi realizado o estudo da incorporação da espécie bioativa glifosato. A incorporação desta espécie foi avaliada por espectroscopia na região do infravermelho. Para tanto a Figura 29 apresenta o espectro na região do infravermelho do herbicida glifosato e a Tabela 4 apresenta as principais atribuições.

Figura 29 – Espectro na região do infravermelho do herbicida glifosato.

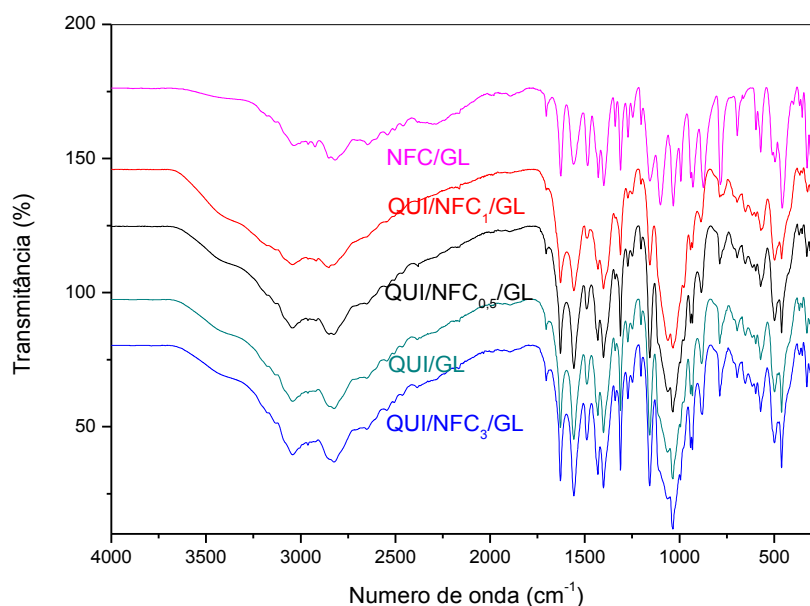
Considerando a estrutura química do glifosato observa-se nitidamente a presença das bandas atribuídas ao estiramento das ligações O-H de ácido carboxílico e ligadas ao grupo fosfato. As principais atribuições estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho do glifosato e seus respectivos modos vibracionais.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3560-3000	Estiramento ou deformação axial de O-H de ácidos carboxílicos
1710 e 1760	Estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos saturados.
1380 e 1460	Deformação angular simétrica e assimétrica da ligação C- H de grupos metila.
1300-1250	Deformação axial simétrica da ligação C-O de ácidos carboxílicos.
1220-1020	Aminas alifáticas
1580-1495	Deformação angular da ligação N-H
1245-1242	Deformação axial da ligação P=O de compostos organofosforados
1108-1104	Deformação axial da ligação P-O

A incorporação do herbicida nos nanocompósitos e nos filmes de quitosana e NFC foi confirmada através da análise dos espectros de infravermelho de ATR, os quais estão apresentados na Figura 30. O espectro do herbicida apresenta perfil complexo, resultado da presença de vários grupos funcionais. Estas bandas apresentam uma contribuição que pode ser observada nos compósitos, fato que mostra nitidamente a incorporação do herbicida nas matrizes.

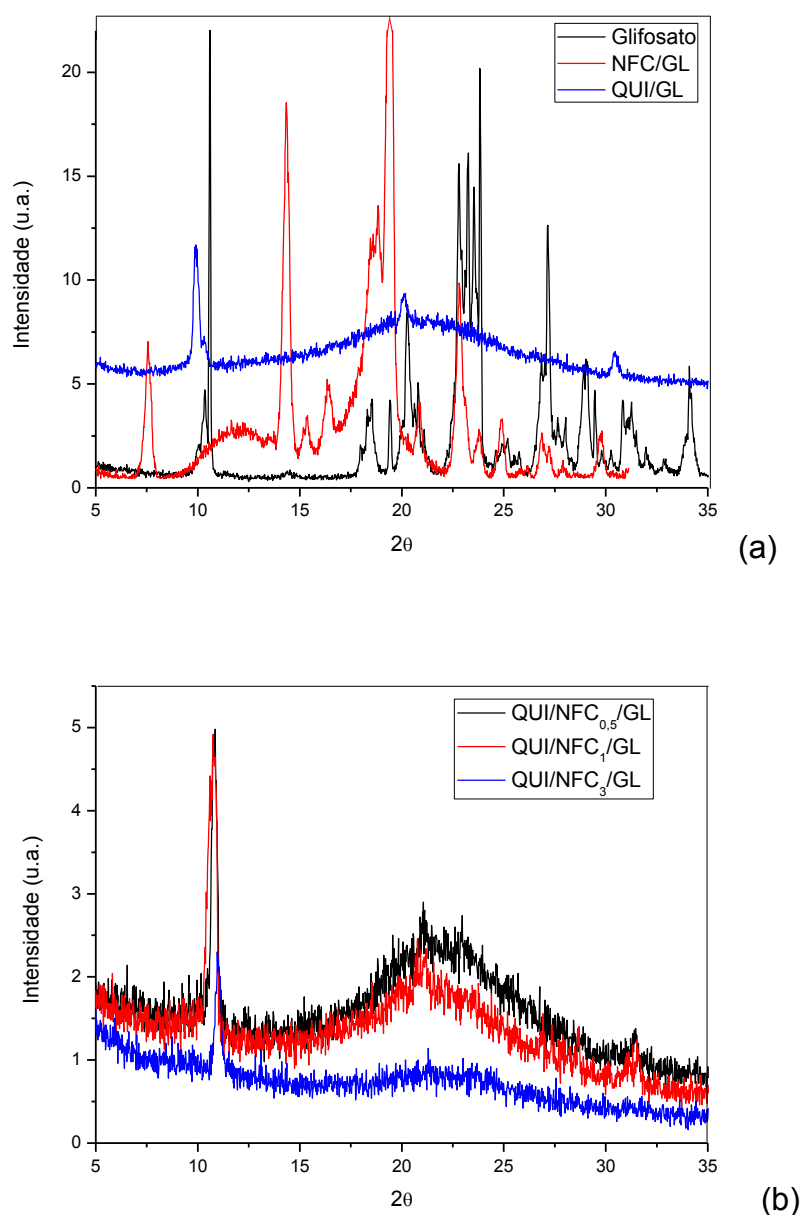
Figura 30 – Espectros na região do infravermelho dos filmes de NFC e QUI incorporados com glifosato, bem como os nanocompósitos com a presença do herbicida.



Observa-se nitidamente que o herbicida foi incorporado a todos os filmes e compósitos a partir da presença das bandas do herbicida nos espectros de quitosana e NFC. Entretanto é importante verificar que a incorporação nas NFC puras parece ter ocorrido de forma superficial uma vez que o espectro apresentado mostra nitidamente o perfil do herbicida e pouco do perfil da matriz. O efeito contrário foi observado na incorporação do glifosato nos filmes contendo quitosana, onde ambos perfis são observados. Esta observação possivelmente indica que o glifosato se adsorve superficialmente as NFC e se distribui e dissolve na matriz de quitosana.

Na Figura 31 são apresentados os difratograma de raios-x para o herbicida e para os nanocompósitos com herbicida incorporado.

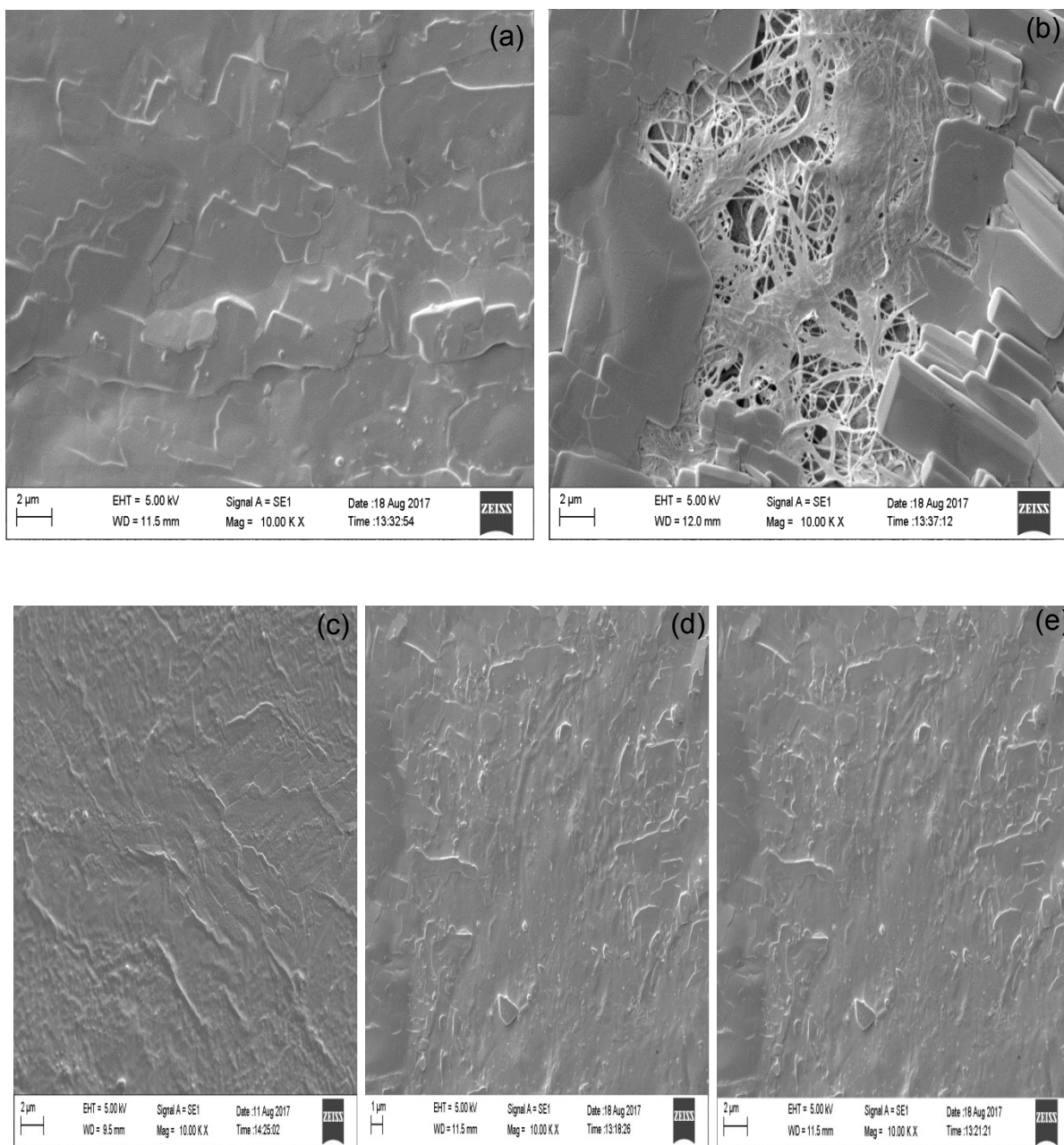
Figura 31 – Difratomogramas de Raios X (a) QUI/GL, NFC/GL e glifosato puro; (b) nanocompósitos QUI/NFC 0,5%, 1% e 3%/GL.



Esse mesmo aspecto observado nos infravermelhos apresentados na Figura 30 são observados nos difratogramas de raios-X. O perfil do padrão de raios-x dos nanocompósitos QUI/NFC não se alteram significativamente o que indica que o Glifosato se dispersa homogeneamente na matriz de Quitosana.

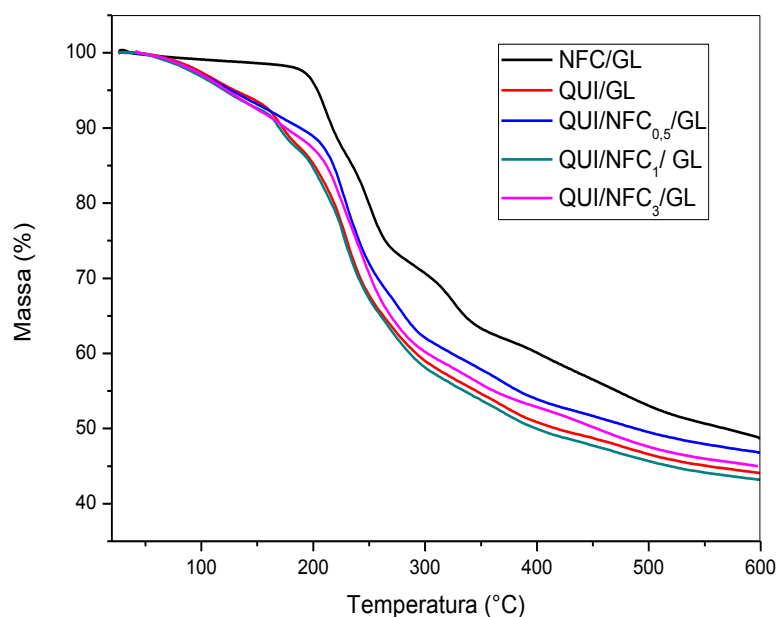
Na Figura 32 podemos comprovar as conclusões observadas acima quanto a interação do herbicida nos filmes de NFC e quitosana a partir das microscopias dos filmes, onde observamos a incorporação superficial do glifosato nas NFC e uma maior distribuição nos filmes de quitosana.

Figura 32 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes de (a) QUI/GL; (b) NFC/GL; (c) nanocompósito QUI/NFC_{0,5}/GL; (d) nanocompósito QUI/NFC₁/GL; (e) nanocompósito QUI/NFC₃/GL.



A Figura 33 apresenta as curvas termogravimétricas dos filmes incorporados com o herbicida, onde pode ser observado que os filmes de NFC pura são mais estáveis termicamente do que os filmes de quitosana e os nanocompósitos, na presença do glifosato.

Figura 33 – Curvas termogravimétricas dos filmes de NFC e QUI incorporados com glifosato, bem como os nanocompósitos com a presença do herbicida.



A interação entre o glifosato e a matriz de quitosana apresenta maior intensidade uma vez que observa-se um nítido decréscimo na estabilidade térmica da matriz. A inserção de NFC aumenta ligeiramente a estabilidade térmica do nanocompósito em relação a QUI/GL. Entretanto o aumento da concentração de Glifosato no compósito.

O efeito da presença do herbicida nas propriedades de transporte de água dos nanocompositos está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados dos testes de permeação ao vapor de água para os filmes incorporados com o herbicida glifosato.

Amostra	Espessura (mm)	m/t (g/h)	$J/10^{-3}$ (g/h cm ²)	$Pw/10^{-5}$ (g mm/h cm ² KPa)
QUI/GL	0,082	0,0164	2,32	5,95
NFC/GL	0,055	0,0186	2,62	4,50
QUI/NFC _{0,5} /GL	0,057	0,0168	2,37	4,22
QUI/NFC ₁ /GL	0,043	0,0170	2,41	3,24
QUI/NFC ₃ /GL	0,058	0,0174	2,15	3,90

Os resultados de permeação ao vapor de água mostram que apesar dos

valores de permeação terem aumentado devido a presença do glifosato nos filmes, as NFC continuam reduzindo os valores de permeação em relação aos filmes de quitosana. É importante observar que o glifosato interage fortemente com a matriz de forma a modificar o perfil do transporte de penetrantes moleculares como a água. Como uma formulação comercial de glifosato é empregada neste trabalho, o glifosato e outros princípios ativos podem estar atuando como plastificante aumentando a flexibilidade da cadeia. Por outro lado, a presença deste também muda sua estabilidade térmica.

A partir dos resultados do grau de inchamento dos filmes com o herbicida, Tabela 6, podemos observar que os únicos filmes que permanecem resistentes em meio aquoso com a presença do glifosato, são os filmes com maior concentração de NFC. Os filmes de quitosana e o nanocompósito com menor concentração de NFC permaneceram intactos somente por 24 horas.

Tabela 6 – Grau de Inchamento para os filmes de QUI, NFC e para os nanocompósitos com a presença do glifosato.

Amostra	Espessura inicial (mm)	Espessura final (mm)	Grau de inchamento (%)
QUI/GL	0,072	-	Degradou
NFC/GL	0,039	-	Rasgou
QUI/NFC _{0,5} /GL	0,043	-	Degradou
QUI/NFC ₁ /GL	0,057	0,152	918,96
QUI/NFC ₃ /GL	0,061	0,128	603,72

Neste sentido verificamos a importância da matriz na dispersão do herbicida devido as interações polímero-espécie bioativa e da presença das NFC para o controle do processo de inchamento.

6 CONCLUSÕES

Nanocompósitos de quitosana e NFC foram produzidos eficientemente pela dispersão em solução das NFC. Os filmes produzidos apresentam boa trabalhabilidade, boa estabilidade térmica e boa capacidade de inchamento em solução aquosa. As NFC oferecem efeito de barreira considerando a permeação ao vapor de água que diminui com o aumento da porcentagem de NFC, sendo este efeito benéfico na liberação da espécie bioativa. A presença das NFCs, também controla o efeito de inchamento e permitem o controle do processo de liberação que será motivo de estudo posterior. A espécie bioativa, o Glifosato, foi eficientemente incorporada aos filmes de NFC, Quitosana e Nanocompósitos. Observou-se que devido à presença do perfil dos infravermelhos predominante do glifosato nos filmes de NFC puras, que a incorporação da espécie bioativa ocorre por adsorção, já nos filmes de quitosana existe uma contribuição mútua do glifosato e da matriz indicando um processo de melhor dispersão do glifosato. Desta forma, os compósitos apresentam boa interação matriz – glifosato que possibilitará aplicações com tal princípio ativo. Por meio da utilização de nanofibras de celulose neste trabalho, foi agregado valor a um resíduo de biomassa vegetal que provém de um commodity industrial.

7 PROSPECÇÕES FUTURAS

- Preparação dos sistemas de liberação controlada, na forma de membranas e nanopartículas.
- Avaliação do perfil cinético de liberação controlada.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - wheat straw and soy hulls. **Bioresour. Technol.**, Toronto, v. 99, n. 6, p. 1664-1671, 2008.

AMARANTE JÚNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R. Glifosato: Propriedades, Toxicidade, Usos e Legislação. **Quím. Nova**, v. 25, n.4, p.589-593, 2002.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400014>

ARNAUD, T. M. S. **Preparação, caracterização e aplicação de nanocompósitos de quitosana/quantum dots fluorescentes**. 2012. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

ABDI- Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. Nota Técnica Papel e Celulose. Publicação: 2012.
(Em:<<http://www.abdi.com.br/Estudo/caderno%202%20-%20Papel%20e%20celulose.pdf>> Acesso em: 04 de Setembro de 2017).

BENADUCCI, D.; BRANCIFORTI, M. C. Estudo da estabilidade térmica e propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6,6 com nanofibras de celulose. **Matéria**, v. 21, n.4, p.898-905, 2016.
<https://doi.org/10.1590/s1517-707620160004.0083>

BORSOI, C. **Obtenção de nanowhiskers de celulose para aplicação em revestimento polimérico**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CAMPANA FILHO, S. P. et al. Propriedades e Aplicações de Quitosana. **RPQ.**, v.1, n.2, 9-20, 2007.

CANAL RURAL- Soja Brasil. Safra 2016/2017- Plantas daninhas e herbicidas. Publicação: 26/09/2016. (Em: <<http://www.projetosojabrasil.com.br/momento-soja/safra-20162017-plantas-daninhas-e-herbicidas/>> Acesso em: 11 de maio de 2017).

CANAL RURAL- Soja Brasil. Brasil irá ultrapassar os Estados Unidos na produção de soja até 2026. Publicação: 11/07/2017. (Em: <<http://www.projetosojabrasil.com.br/brasil-ira-ultrapassar-os-estados-unidos-na-producao-de-soja-ate-2026/>> Acesso em: 11 de maio de 2017).

CARVALHO, W. et al. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Quím. Nova**, v.32, 2191-2195, 2009.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800033>

CORRÊA, A. C. et al. "Obtaining nanocomposites of polyamide 6 and cellulose whiskers via extrusion and injection molding", **Cellulose**, v. 21, p.311-322, 2014.
<https://doi.org/10.1007/s10570-013-0132-z>

COSTA, S. S. et al. Estudo Prospectivo sobre a Obtenção e Incorporação de Nanocristais de Celulose em Filmes Biodegradáveis. **RVq.**, v.8, p.1104-1114, 2016.

DA CRUZ, J. B. et al. Síntese e caracterização de arcabouços de quitosana com agente antineoplásicos. **Matéria**, v.21, n.1, p.129-140, 2016.
<https://doi.org/10.1590/S1517-707620160001.0012>

DE MORAIS, J. A. et al. Curaua fiber reinforced high-density polyethylene composites: effect of impact modifier and fiber loading. **Polímeros**, v.26, n.2, p.115-122, 2016.
<https://doi.org/10.1590/0104-1428.2124>

DE OLIVEIRA, J. M.; **Síntese e caracterização de nanocompósitos poliméricos reforçados com whiskers de celulose da fibra de licuri**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

DINIZ, J. M. B. F. et al. Hornification - its origin and interpretation in wood pulps. **Wood Sci. Tech.**, v.37, p.489-494, 2004.
<https://doi.org/10.1007/s00226-003-0216-2>

DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: from micro-to nanoscale. **Polímeros**, v. 23, n.3, p.277-286, 2013.

DUNGANI, R. et al. Agricultural Waste Fibers Towards Sustainability and Advanced Utilization: A Review. **Asian J. Plant Sci.**, v.15, p.42–55, 2016.
<https://doi.org/10.3923/ajps.2016.42.55>

FARIA, R., R.; **Simulação computacional da interação de quitosana com o herbicida glifosato para descontaminação ambiental**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia.

FLAUZINO NETO W. P. F. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrialresidue – Soy hulls. **Ind. Crop. Prod.**, v.42, p.480-488, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>

FRÁGUAS, R. M. et al. Preparo e Caracterização de filmes comestíveis de quitosana. **Polímeros**, v.25, p.48-53, 2015.

GHAREHKHANI, S. et al. Basic effects of pulp refining on fiber properties- A review. **Carbohydr. Polym.**, v.115, p. 785-803, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.047>

GEHLEN, L. R.; **Efeito da utilização de fibras lignoceleulósicas (Açaí e Curauá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

GUIMARÃES JÚNIOR, M. et al. Preparation of Cellulose Nanofibrils from Bamboo Pulp by Mechanical Defibrillation for Their Applications in Biodegradable Composites. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v.15, p.1-18, 2015.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10854>

HENRIQUE M. A. et al. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **J. Environ. Manag.**, v.121, p. 202-209, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.054>

HENRIQUE M. A. et al. Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different sources and using different types of acids. **Ind. Crop. Prod.**, v.76, p.128-140, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.048>

HONG J. et al. Preparation and Physical Properties of Polylactide/Cellulose Nanowhisker/Nanoclay Composites. **Polym. Composite**, v.34, n.2, p.293-298, 2013.
<https://doi.org/10.1002/pc.22413>

IBAMA- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002. Dados Atualizados: 06/04/2016. (Em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatoriosde-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>> Acesso em: 05 de Maio de 2017).

IEA- Instituto de Economia Agrícola do Estado de São Paulo. Defensivos Agrícolas: câmbio, importações, e clandestinidade impactam o segmento. Publicação: 06/10/2016. (Em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=14178>> Acesso em: 11 de Maio de 2017).

IBÁ- Indústria Brasileira de árvores. Relatório Anual 2017. Publicação: 2017. (Em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf> Acesso em 04 de Setembro de 2017).

IBÁ- Indústria Brasileira de árvores. Relatório Anual 2016. Publicação: 2016. (Em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf> Acesso em 04 de Setembro de 2017).

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Review: Biofibres and biocomposites. **Carbohydr. Polym.**, v. 71, p.343-364, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>

KERMANI, A. S.; ESFANDIARY, N. Synthesis and Characterization of New Biodegradable Chitosan/PolyvinylAlcohol/Cellulose Nanocomposite. **Adv. Nanop.**, v.5, n.1, p.18-26, 2016.
<https://doi.org/10.4236/anp.2016.51003>

KHALIL, A. H. P. S. et al. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydr. Polym.**, v.87, p.963-979, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.078>

KIZILTAS, A. et al. "Polyamide 6-cellulose composites: effect of cellulose composition on melt rheology and crystallization behavior", **Polym. Eng. Sci.**, v.54, p.739-756, 2014.

<https://doi.org/10.1002/pen.23603>

KLEM, D. et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable raw material. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v.44, n.22, p.3358-3393, 2005.

<https://doi.org/10.1002/anie.200460587>

LEÃO, A. L. **Produção de compósitos não estruturais a base de lignocelulósicos**. 1997. Tese (Doutorado em Ciências Agrônomicas) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1997.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Quím. Nova**, v.32, n.3, p.672-678, 2009.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300011>

LAVORATTI, A. et al. Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber/polyester resin composites. **Carbohydr. Polym.**, v.136, n.2, p.955-963, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.008>

LENGOWSKI, E. C. et al. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, v.41, n.98, 185-194, 2013.

LÓPEZ, F. A. et al. A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v.91, n.2, 633-639, 2008.

<https://doi.org/10.1007/s10973-007-8321-3>

LOREVICE, M. V. et al. Nanocompósito de polpa de mamão e nanopartículas de quitosana para aplicação em embalagens. **Quím. Nova**, v.37, n.6, p.931-936, 2014.

LUDUEÑA L. N. et al, Extraction of Cellulose Nanowhiskers from Natural Fibers and Agricultural Byproducts. **Fiber. Polym.**, v.14, n.7, p.1118-1127, 2013.

<https://doi.org/10.1007/s12221-013-1118-z>

MACEDO, L. C. V. **Estudo da eficiência do pré-tratamento do bagaço de abacaxi com peróxido de hidrogênio alcalino em diferentes granulometrias na obtenção de açúcares redutores totais**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. **J. Chem. Educ.**, v.67, p.938-942, 1990.

<https://doi.org/10.1021/ed067p938>

MOHANTY, S. et al. **Polymer Nanocomposites based on Inorganic and Organic Nanomaterials**. Canadá: Scrivener Publishing LLC, p.215-228, 2015.

<https://doi.org/10.1002/9781119179108>

MONTOYA U. et al., Development of composite films based on thermoplastic starch and cellulose microfibrils from Colombian agroindustrial wastes. **J. Thermoplast. Compos.**, v.27, n.3, p.413-426, 2014.

<https://doi.org/10.1177/0892705712461663>

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chem. Soc. Rev.**, v.40, p.3941-3994, 2011.

<https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>

MOURA, M. A. M. et al. Impacto de Herbicidas sobre os recursos hídricos. **Revis. T. & I. A.**, v.1, p.142-151, 2008.

MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

NECHYPORCHUK, O. et al. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Ind. Cr. Prod.**, v.93, p.2-25, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>

NOGI, M. et al. Optically transparent nanofiber paper. **Adv. Mater.**, v.21, n.16, p.1595-1598, 2009.

<https://doi.org/10.1002/adma.200803174>

OKSMAN, K. et al. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Compos. Part. A- Appl. S.**, v.83, p.2-18, 2016.

PASQUINI, D. et al. Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. **Compos. Sci. and Technol.**, v.68, p.193-201, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.05.009>

PELTONEN, R. K. L. et al. Nanofibrillar cellulose films for controlled drug delivery. **Eur. J. Pharm. Biopharm.**, v.82, p.308-315, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2012.06.011>

PITT, F. D. et al. Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis. **Revista da UNIFEBE**, v.1, n.9, 2011.

POTULSKI, D. C. **Influência da nanocelulose nas propriedades físicas e mecânicas de papel primário e reciclado de Pinus e Eucalyptus**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Forestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

POTULSKI, D. C. et al. Caracterização de nanofilmes de celulose nanofibrilada obtida em diferentes consistências. **Scient. Forest.**, v.44, n.110, p.361-372, 2016.

<https://doi.org/10.18671/scifor.v44n110.09>

RAMOS, L. P. et al. Perspectivas à implementação de projetos de biorrefinaria baseadas no uso de materiais lignocelulósicos. In: AREA, M. C.; PARK, S. W. **Panorama de la industria de celulosa y papel y materiales lignocelulósicos 2016**. São Paulo: Posadas, Universidad Nacional de Misiones, 2017, p. 84-119.

REDDY J. P.; RHIM J-W, Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from garlic skin. **Mater. Lett.**, v.129, p.20-23, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.019>

RIEG, C. E. H. **Consequências da exposição materna à formulação comercial contendo glifosato nos parâmetros bioquímicos e morfológicos em fígado e sangue periférico de ratos imaturos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Farmácia), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ROSA, S. M. L. **Isolamento de Nanocristais de celulose de resíduos agrícolas e emprego em nanocompósitos de Polipropileno**. 2012. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ROHIT. K, DIXIT S. A. Review - Future Aspect of Natural Fiber Reinforced Composite. **Polym. Ren. Resour.**, v.7, n.2, p.43-60, 2016.

SANTOS, A. F. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Quím. Nova**, v. 35, n.5, p.1004-1010, 2012.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>

SAVADEKAR N. R. et al. Preparation of cotton linter nanowhiskers by highpressurehomogenization process and its application in thermoplasticstarch. **Appl. Nanosci.**, v.5, p.281-290, 2015.

<https://doi.org/10.1007/s13204-014-0316-3>

SIGNINI, R. et al. Características e propriedades de quitosanas purificadas nas formas neutra, acetato e cloridrato. **Polímeros**, v.11, n.2, p.58-64, 2001.

<https://doi.org/10.1590/S0104-14282001000200007>

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Quím. Nova**, v.32, n.3, 2009.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300010>

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

SILVA, M. S. et al. Nanopartículas de alginato como sistema de liberação para o herbicida Clomazone. **Quím. Nova**, v.33, n.9, 2010.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000900009>

SILVA, N. L. C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SLAVUTSKY A. M.; BERTUZZI M. A., Water barrier properties of starch films reinforced with cellulosenanocrystals obtained from sugarcane bagasse. **Carbohydr. Polym.**, v.110, p.53-61, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.049>

SONESSO, M. F. C. **Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e polpa Kraft**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SOUZA, S. F. **Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrônomicas) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

SOUZA, S. F. et al. Nanocellulose from Curaua Fibers and their Nanocomposites. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v.522, p.42-52, 2010.

<https://doi.org/10.1080/15421401003722955>

VANHOLME, R. et al. Lignin Biosynthesis and Structure. **Plant Physiol.**, v.153, p.895–905, 2010.

<https://doi.org/10.1104/pp.110.155119>

VIEIRA, J. G. **Produção da metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar usando dois agentes metilantes: sulfato de dimetila e iodometano, para aplicação como aditivo na formulação de argamassas**. 2012. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

WIDIARTO, S. et al., Preparation and Characterization of Cellulose and Nanocellulose from Agro-industrial Waste - Cassava Peel. **Mater. Sci. Eng.**, v.176, n.1, p.1-6, 2016.

WILES, J. L. et al. **Biopolymers: New Materials for Sustainable Films and Coatings**. : Dinamarca: Wiley, p.252, 2011.

WLADYMYR, J. B. S. et al. Desenvolvimento de compósitos a base de quitosana/fosfato de cálcio. **Rev. Eletr. Mater. Proc.**, v.8, p.136-140, 2013.

WOEHL, M. A. **Bionanocompósitos de amido plastificado com glicerol reforçados com nanofibras de celulose bacteriana**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

YANG, D.; ZHONG, L. X.; YUAN, T. Q.; PENG, X. W.; SUN, R. C. Studies on the structural characterization of lignin, hemicelluloses and cellulose fractionated by ionic liquid followed by alkaline extraction from bamboo. **Ind. Crop. Prod.**, v.43, p.141-149, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.024>

