

Artigo

Estudo Prospectivo sobre a Obtenção e Incorporação de Nanocristais de Celulose em Filmes Biodegradáveis**Costa, S. S.;*** **Silva, R. P. D.;** **Alves, A. R. C.;** **Guarieiro, L. L. N.;** **Machado, B. A. S.***Rev. Virtual Quim.*, 2016, 8 (4), 1104-1114. Data de publicação na Web: 29 de julho de 2016<http://rvq.sbq.org.br>**Prospective Study on the Collection and Incorporation of Cellulose Nanocrystals in Biodegradable Films**

Abstract: In recent years, several research groups have reported new techniques for forming nanocellulose from different natural sources and for the incorporation of these polymeric materials. The objective of this work was to technological prospecting mapping process to obtain nanocrystals, main sources and implementing them in biodegradable films. It was observed that the United States stands out as the largest holder of technology of interest.

Keywords: Nanocelulosicas fibers; nanocellulose; patents; composites; polymeric materials.

Resumo

Nos últimos anos, vários grupos de pesquisa têm relatado novas técnicas para a formação de nanocelulose a partir de diferentes fontes naturais e a incorporação destas em materiais poliméricos. O objetivo deste trabalho foi realizar um mapeamento de prospecção tecnológica de processo para obtenção de nanocristais, principais fontes e aplicação dos mesmos em filmes biodegradáveis. Foi observado que os Estados Unidos se destaca como maior detentor da tecnologia de interesse.

Palavras-chave: Fibras nanocelulósicas; nanocelulose; patentes; compósitos; materiais poliméricos.

* SENAI CIMATEC, Faculdade de Tecnologia, Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia, Área Tecnológica de Alimentos e Bebidas, CEP 41650-010, Salvador-BA, Brasil.

✉ samanthas@fieb.org.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20160079](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20160079)

Estudo Prospectivo sobre a Obtenção e Incorporação de Nanocristais de Celulose em Filmes Biodegradáveis

Samantha S. Costa,^{a,*} Rejane P. D. Silva,^a Aline R. C. Alves,^a Lilian L. N. Guarieiro,^b Bruna Aparecida S. Machado^a

^a SENAI CIMATEC, Faculdade de Tecnologia, Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia, Área Tecnológica de Alimentos e Bebidas, CEP 41650-010, Salvador-BA, Brasil.

^b SENAI CIMATEC, Faculdade de Tecnologia, Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia, Área Mobilidade, CEP 41650-010, Salvador-BA, Brasil.

* samanthas@fieb.org.br

Recebido em 29 de julho de 2016. Aceito para publicação em 29 de julho de 2016

1. Introdução
2. Fibras Lignocelulósicas
3. Processos para obtenção dos nanocristais de celulose
4. Aplicações dos nanocristais de celulose em filmes biodegradáveis
5. Metodologia
6. Resultados e Discussão
7. Conclusão

1. Introdução

O aproveitamento de materiais lignocelulósicos tem sido o foco de diversos trabalhos encontrados na literatura. Estes trabalhos têm como objetivo utilizar fibras de celulose como cargas em matrizes poliméricas para melhorar o desempenho mecânico ou as propriedades de barreira destes materiais (propriedades para que o material cumpra sua principal função, que é proteger o produto). Neste contexto, os materiais celulósicos de dimensões nanométricas têm grande potencial de aplicação como reforço em matrizes

poliméricas biodegradáveis devido principalmente a sua fácil obtenção, parcial compatibilidade, baixa massa específica, necessidade de baixas concentrações e boa biodegradabilidade.¹

As fibras lignocelulósicas são excelentes matérias-primas para a química de polímeros e compósitos, o que pode ser comprovado pelo elevado número de patentes nacionais e internacionais e o elevado número de produtos já comercializados. A utilização das fibras lignocelulósicas como reforço em materiais poliméricos é uma atividade econômica em franco desenvolvimento, com conhecimento científico e tecnológico parcialmente transferido ao setor produtivo.

Entretanto, o que vem merecendo mais atenção da comunidade científica é a intensificação da utilização de fibras lignocelulósicas para o desenvolvimento de polímeros e compósitos que aproveitem em sua totalidade as características únicas das várias matrizes lignocelulósicas existentes.² Neste sentido, a celulose se constitui em uma matéria-prima atraente devido a sua fácil obtenção, já que pode ser recuperada de resíduos agroindustriais, os quais são fontes abundantes e de baixo custo.

As metodologias de obtenção de nanomateriais celulósicos procura aproveitar as estruturas fibrosas e cristalinas já presentes na fibra celulósica natural para o isolamento de materiais, como os nanocristais de celulose, cuja obtenção depende das condições experimentais do processo utilizado. A composição destes materiais varia de acordo com a fonte natural utilizada. Assim, há diversas particularidades presentes no processo de obtenção destes nanomateriais, como a quantidade de lignina, hemicelulose e açúcares presentes na fibra, o tamanho das regiões cristalinas e as condições experimentais para seu isolamento. Diante disso, a depender da aplicação do material, as características citadas anteriormente devem ser analisadas.³

2. Fibras Lignocelulósicas

Os principais componentes das fibras lignocelulósicas são: celulose, hemicelulose e lignina (Figura 1). Além destes componentes são encontrados compostos inorgânicos e orgânicos (pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros compostos). As fibras vegetais típicas são constituídas de 40-50% de celulose, 20-30% de hemicelulose e 20-28% de lignina, além de outras substâncias em menores teores.²

Cada fibra lignocelulósica tem uma estrutura de camadas complexas, constituída por uma parede primária fina, depositada

durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária. A parede secundária é constituída por três camadas (S1, S2 e S3), em que a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas.^{2,4}

A celulose é o biopolímero natural mais abundante, renovável e biodegradável. A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose, que as quais contêm seis grupos hidroxilas livres, responsáveis pelas interações inter e intramoleculares. Devido a essas ligações de hidrogênio, há uma forte tendência na celulose de formar cristais insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos.^{2,5}

A celulose possui regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (altamente ramificadas e desordenadas). Materiais gasosos, água e outros líquidos podem penetrar facilmente nas fibrilas e nas microfibrilas devido aos inúmeros capilares e pequenos orifícios encontrados nas regiões amorfas da parede celular. O próprio polímero é acessível à água e a agentes químicos através das regiões amorfas e através da superfície das regiões cristalinas. A região cristalina é envolta por uma região amorfa, resultante da má formação da estrutura, devido à alteração no processo de cristalização.⁵

O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento, influenciando diretamente na obtenção dos nanocristais e na forma que se apresentam. O teor de umidade das fibras, assim como as condições de armazenamento e o tempo decorrido após a extração das mesmas, também interfere no grau de cristalinidade da celulose, e conseqüentemente, na obtenção dos nanocristais.⁶

A hemicelulose é um carboidrato complexo, de peso molecular inferior ao da

celulose, constituída de uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molar (entre 25000 a 35000), os quais estão em estreita associação com a celulose e com a lignina nos tecidos vegetais. Consiste de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico.⁴ Sua estrutura é definida como amorfa e a principal diferença entre a celulose e a hemicelulose é que esta última tem ramificações com cadeias curtas laterais constituídas por diferentes açúcares, além de ser facilmente hidrolisável. A hemicelulose é o componente responsável pela biodegradação, absorção de umidade e degradação térmica da fibra.⁷

A lignina é o segundo polímero mais abundante na natureza depois da celulose e está presente na parede celular, conferindo suporte estrutural, impermeabilidade e resistência contra ataques microbianos e estresse oxidativo. Estruturalmente, a lignina é um heteropolímero amorfo, insolúvel em água e opticamente inativo, que consiste de unidades de fenilpropanos unidos por diferentes tipos de ligações. É um polímero amorfo, de composição química complexa, que confere firmeza e rigidez estrutural ao conjunto de fibras de celulose, atuando como um agente permanente de ligação entre as células.⁷

As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, a qual apresenta um grande número de interligações. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no

interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre suas cadeias e os constituintes da celulose e da hemicelulose.^{4,5}

As três substâncias podem ser consideradas compósitos naturais, constituídos principalmente de fibrilas de celulose incorporadas em uma matriz de lignina. 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 natural está relacionada com a natureza da celulose e sua cristalinidade.⁸

As fibras lignocelulósicas são provenientes de recursos renováveis e existe uma grande diversidade de espécies que ainda não foram exploradas em todo o seu potencial, principalmente os rejeitos agrícolas e industriais. Vários processos agroindustriais de transformação geram resíduos como a casca de arroz, do beneficiamento do mesmo, o bagaço e palha de cana, da produção de açúcar e álcool, a palha de soja, o sabugo de milho e o algodão, e da fiação de fibras têxteis.⁶

A Figura 1 apresenta imagens obtidas através da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de nanocristais de celulose obtidos a partir da fibra de licuri e de coco. Os nanocristais obtidos a partir da fibra do licuri (Figura 1A) consistem de fibrilas na forma individual e agregada, enquanto que os obtidos a partir da fibra de coco (Figura 1B) consistem, principalmente, de fibrilas individuais e alguns agregados.

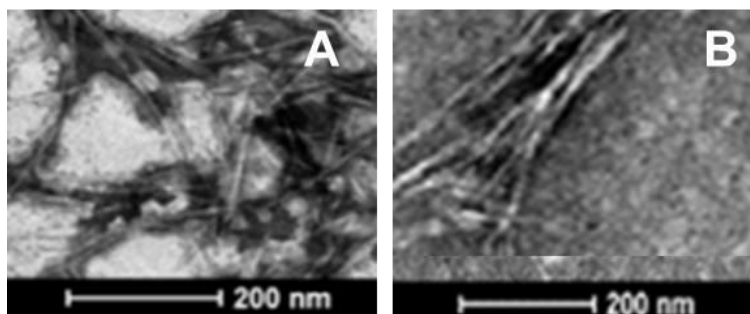


Figura 1. Imagens MET de nanocristais de celulose obtidos a partir da fibra de licuri (A)⁹ e de coco (B)¹⁰

3. Processos para obtenção dos nanocristais de celulose

Para obtenção da nanocelulose, são necessárias etapas que visem o rompimento das cadeias e, conseqüentemente, a remoção da hemicelulose, lignina e de outros componentes que podem estar presentes na fibra. Dessa forma, o processamento da fibra pode interferir diretamente na estrutura das nanofibras obtidas.^{11,12}

Algumas formas de obtenção, vários tipos de equipamentos e também combinações de tratamentos químicos e enzimáticos já foram experimentados para a produção de nanocelulose. Dentre estes, pode-se citar o *electrospinning* (eletrofiação), hidrólise ácida e enzimática, sonicação, refinação e ultrassom.⁸

A obtenção de celulose, a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos cujo principal objetivo é o isolamento das fibras de celulose. Isto é realizado por meio do desmembramento do complexo lignina-celulose-poliose, por técnicas de pré-tratamento e deslignificação, sem a destruição das fibrilas celulósicas, método esse usualmente conhecido por polpação. Nesse método, a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por métodos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou por combinações destes, dependendo do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo.⁵

Existem diversos tratamentos químicos que são utilizados na etapa de polpação, para remoção da hemicelulose e da lignina das fibras vegetais. O mais empregado é o tratamento alcalino, onde a fibra é imersa em solução de NaOH, sob forte agitação. Dependendo das condições reacionais, a remoção pode ser desde branda até a degradação. Fatores como concentração da solução, proporção fibra/solução, tempo de exposição e temperatura podem interferir nos resultados.¹³

Outro tratamento comumente utilizado, principalmente pelas indústrias de papel, é o branqueamento. Nesse processo, utiliza-se peróxido de hidrogênio na fibra, previamente tratada com solução alcalina, na etapa de polpação. Com isso, ocorre a remoção dos componentes que conferem a cor natural à fibra. Vários fatores podem interferir nos resultados como o uso de outra solução em parte com o peróxido, a concentração das soluções, o tempo de exposição e a temperatura utilizada no processo.²

Destaca-se que esses procedimentos visam obter as cadeias de celulose pura para posterior obtenção dos nanocristais, apesar de algumas pesquisas indicarem que a remoção da hemicelulose pode ser opcional. Estudos realizados indicam que é possível a obtenção de nanofibrilas a partir de polpa celulósica, com a presença ou ausência destes polissacarídeos. A presença de hemiceluloses pode facilitar a obtenção de nanofibrilas durante o tratamento mecânico da polpa e aumentar as propriedades físicas

de nanocompósitos. No processo de secagem, a presença de hemiceluloses impede a formação de ligações de hidrogênio irreversíveis entre as microfibrilas impedindo seu contato direto.¹⁴

O principal processo para o isolamento dos nanocristais de celulose a partir de fibras naturais é baseado na hidrólise ácida. No tratamento ácido, os íons hidrônio atacam as regiões amorfas ou não-cristalinas das nanofibras, liberando as regiões cristalinas, que por possuírem maior resistência ao ataque ácido permanecem intactas.⁸ O ácido sulfúrico é o ácido mais comumente utilizado, pois gera uma solução coloidal estável

provocada pela repulsão eletrostática entre os nanocristais, causada pela carga superficial negativa obtida a partir da substituição dos grupos hidroxila por grupos sulfatos, após hidrólise. Com o emprego do ácido sulfúrico, os nanocristais não precipitam nem floculam. Alguns fatores podem determinar o tamanho, o rendimento e a qualidade dos nanocristais obtidos, como o ácido utilizado, a concentração do ácido e o tempo e temperatura de hidrólise adotados.¹³ A Tabela 1 apresenta diferentes parâmetros para obtenção de nanocristais de celulose de diferentes fontes de fibras naturais, empregando-se a hidrólise ácida.

Tabela 1. Concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação, empregados em diferentes estudos para obtenção de nanocelulose de diferentes fontes de fibras naturais

Matéria-prima	Concentração H ₂ SO ₄	Temperatura	Tempo de Reação
Fibra de algodão ⁵	65%	55°C	60 min
Fibra de licuri ⁹	56%	55°C	30 min
Fibra de coco ¹⁰	64%	50°C	15 min
Polpa de eucalipto ¹¹	64%	50°C	20 min
Palha de arroz ¹⁵	64%	45°C	45 min
Casca de coco verde ¹³	64%	45°C	120 min
Resíduo de bambu ¹⁶	64%	45°C	130 min
Fibra de juta ¹⁷	47%	45°C	3 horas
Resíduo da serraria de eucalipto ¹⁸	65%	55°C	60 minutos
Casca de uva ¹⁹	65%	45°C	30 min

4. Aplicações dos nanocristais de celulose em filmes biodegradáveis

Inúmeros estudos já evidenciaram o potencial de utilização dos nanocristais extraídos de fibras naturais, em matrizes poliméricas, sobretudo as biodegradáveis. Nanocompósitos a base de amido e glicerol, adicionados de 0,3% de nanocelulose foram

elaborados por *casting*.¹⁰ Os filmes ainda foram ativados com extrato de erva-mate, verificando-se o efeito protetor da embalagem, durante vida de prateleira do azeite de dendê. Os filmes mantiveram-se íntegros durante todo o período de armazenamento, contribuindo para aumentar a vida de prateleira do produto.

Em outro estudo¹¹ os autores incorporaram nanocristais de celulose

obtidos a partir da polpa de eucalipto, em blendas poliméricas a base de amido de mandioca, sacarose e açúcar invertido, produzidas por extrusão. A adição de 0,3% de nanocelulose aumentou significativamente ($p < 0,05$) a resistência mecânica dos filmes, além de reduzir sua solubilidade à água.

O efeito da concentração de nanocelulose de algodão em filmes de matriz glicerol-amido plastizado nas propriedades de resistências térmica, mecânica e à água é também foco de alguns estudos.¹⁹ Concentrações de nanocelulose variando de 0% a 30% podem reforçar filmes com nanocelulose e apresentar as seguintes características: aumento de 2,5 para 7,8 Mpa na resistência e aumento de 36 para 301 Mpa no o módulo de *Young*, além de um aumento da resistência dos filmes à água.

No estudo²⁰ realizado com nanocelulose de algodão em filmes com matriz glicerol-proteína de soja termoplástica, para avaliar as propriedades de resistências térmica, mecânica e à água, foi observado um crescimento na resistência do filme de 5,8 Mpa (0% de nanocelulose) para 8,1 MPa (30% de nanocelulose). Em relação ao módulo de *Young*, foi observado um aumento de 44,7 MPa para 133,2 Mpa, para as mesmas concentrações.

Uma tendência semelhante foi encontrada para filmes com nanocelulose de fibras de cânhamo como material de reforço em matriz de amido termoplástico.²¹ Os filmes foram confeccionados com o objetivo de avaliar suas propriedades térmicas, de resistência e higroscopicidade. Filmes mais hidrofóbicos, com maior cristalinidade, foram apresentados por aquelas matrizes com maiores concentrações de nanocelulose em sua composição. A resistência aumentou de 3,9 MPa para 11,5 MPa quando o teor de nanocelulose passou de 0% para 30% em peso. Para as mesmas concentrações de nanocelulose, o módulo de *Young* aumentou de 31,9 MPa para 823,9 Mpa.

De forma geral, a incorporação de nanocristais de celulose, obtidos de diferentes fontes, melhoram as propriedades

térmicas, mecânicas e de barreira dos filmes elaborados com matrizes biodegradáveis, sendo, portanto, um aditivo bastante promissor para a área de polímeros.

Neste contexto, vários estudos comprovam o potencial de utilização dos nanocristais de celulose obtidos a partir de fibras naturais como reforço em matrizes poliméricas, principalmente, as biodegradáveis.² Assim, o objetivo deste trabalho foi obter informações a respeito das melhores condições de processo para obtenção dos nanocristais, principais fontes e aplicação dos mesmos em filmes biodegradáveis, bem como avaliar os estudos científicos e patentes publicados/depositados nos últimos anos sobre a tecnologia de interesse.

5. Metodologia

Para o desenvolvimento do trabalho foi realizada uma prospecção tecnológica abordando tópicos relevantes sobre o tema de interesse. A prospecção foi realizada através da pesquisa em artigos científicos relacionados à obtenção dos nanocristais de celulose e à produção dos filmes biodegradáveis, e através de documentos de patentes referentes ao tema abordado. A estratégia de busca combinou os campos da Classificação Internacional de Patentes (B82Y30/00 e B82Y40/00), nas quais os documentos relativos a esta tecnologia estão classificados, associada a um conjunto de palavras-chave (nanocelulose, nanocristais de celulose, whiskers de celulose, nanowhiskers, filmes biodegradáveis, nanocompósitos, polímeros biodegradáveis) que representam as formas com as quais esta tecnologia poderia ser identificada nos documentos. A pesquisa foi realizada na base de dados *online* do escritório europeu Espacenet (EP - <http://www.epo.org/searching/free/espacenet.html>), o qual abrange patentes depositadas e publicadas em mais de 90 países, incluindo os pedidos de patentes depositadas no Brasil no Instituto Nacional de

Propriedade Industrial (INPI), além das patentes depositadas nos escritórios norte americanos (*United States Patent and Trademark Office - USPTO*) e as depositadas via *Patent Cooperation Treaty (PCT)*. O período de 2003 a 2014 foi utilizado como filtro na busca. O estudo foi realizado por meio de coleta, tratamento e análise das informações extraídas dos documentos identificados.

6. Resultados e Discussão

A partir do levantamento na base de patentes, foi possível identificar a evolução anual do depósito, os principais países depositantes, bem como, os tipos de depositantes. A Figura 2 apresenta a evolução anual do número de depósitos de patentes relacionadas à obtenção e incorporação de nanocristais de celulose em filmes biodegradáveis. A primeira patente identificada no estudo foi depositada em 2003. Observa-se que, entre os anos de 2008 e 2012, foram depositados os maiores números de documentos de patentes relacionadas com o tema. Para o ano de 2013, o número encontrado não representa o

total de invenções verdadeiramente depositadas, tendo em vista o período de sigilo para a publicação dos documentos nas bases de patentes (18 meses).

A prospecção tecnológica realizada sobre o desenvolvimento dos filmes biodegradáveis²² demonstrou acentuado crescimento na proteção desta tecnologia a partir da década de 90, associado ao crescimento da preocupação ambiental, aos incentivos governamentais e políticas mundiais que incentivem a racionalização do uso das embalagens sintéticas. Nesse período, os estudos revelavam que os filmes biodegradáveis eram frágeis e menos resistentes que os sintéticos, sendo de difícil utilização, sobretudo para indústria de alimentos. As tecnologias para incorporação dos nanocristais de celulose nos filmes biodegradáveis começaram a ser desenvolvidas no século 21, a partir do ano de 2003 (Figura 2), refletindo o interesse de desenvolvimento de filmes biodegradáveis resistentes e mais competitivos aos sintéticos. A maior parte das patentes encontradas sobre o tema reportam formas e métodos de obtenção e extração dos nanocristais de celulose de diferentes fontes naturais.

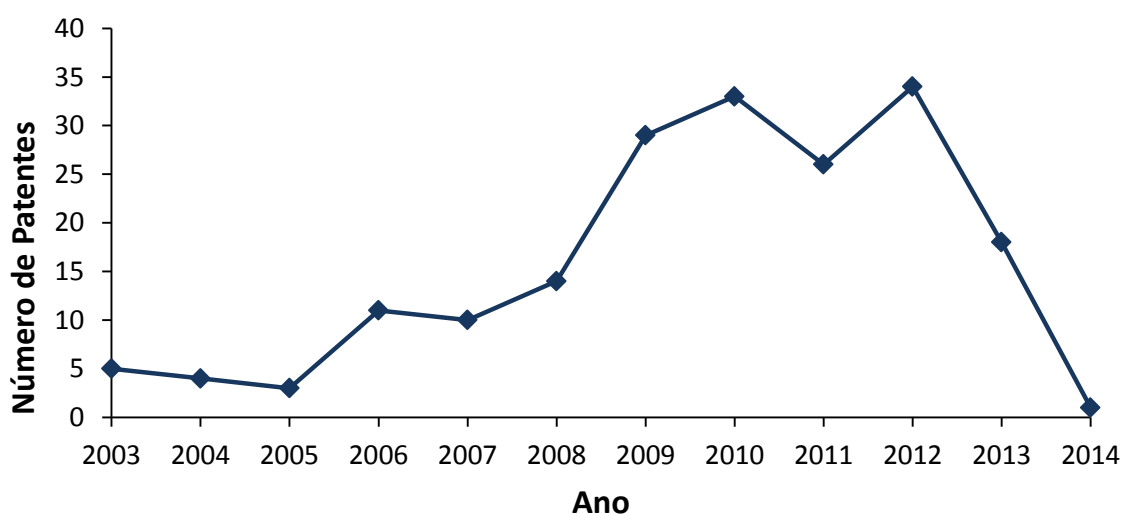


Figura 2. Evolução anual de depósitos de patentes sobre nanocelulose entre 2001 e 2014

Em relação aos países depositantes da tecnologia pesquisada, os Estados Unidos se destaca como o maior detentor desta tecnologia, seguido pela Coréia e Europa (Figura 4). Tais resultados apontam que os países desenvolvidos possuem o domínio da tecnologia pesquisada e se destacam em relação à preocupação ambiental, com leis mais rígidas sobre o uso de materiais plásticos. O Brasil ainda possui poucas

patentes na área, apesar das inúmeras publicações na forma de artigos científicos. O fato de não existirem muitas patentes depositadas no Brasil pode indicar falta de cultura local no depósito de patentes, falta de interesse pelo mercado brasileiro, entre outros aspectos, sendo também necessários mais incentivos que visem aumentar o cenário inovador do país.²²

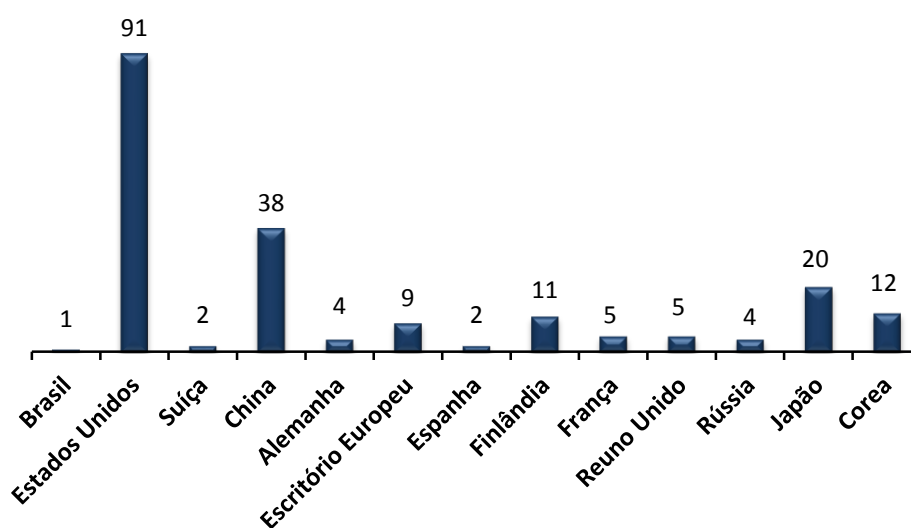


Figura 3. Distribuição de depósitos de patentes sobre nanocelulose por país de origem/região dos depositantes entre 2001 e 2014

Destaca-se que alguns filmes biodegradáveis já são comercializados na Europa para produtos alimentícios, como filmes de amido de milho usados como barreira contra gordura em produtos de confeitaria, embalagens de manteiga e margarina confeccionadas com amido de milho (90%) e ácido polilático (10%), ou ainda, para fins não alimentícios, como sacos de lixo à base de amido de milho e trigo disponíveis nos mercados da Itália, Finlândia e Dinamarca.²³ Por fim, em relação aos tipos de depositantes, a maior parte dos depósitos de patentes relacionados com o tema foi feito por empresas, seguidas das universidades (Figura 4), demonstrando grande interesse industrial no desenvolvimento dessa tecnologia.

Destaca-se que alguns filmes biodegradáveis já são comercializados na Europa para produtos alimentícios, como filmes de amido de milho usados como barreira contra gordura em produtos de confeitaria, embalagens de manteiga e margarina confeccionadas com amido de milho (90%) e ácido polilático (10%), ou ainda, para fins não alimentícios, como sacos de lixo à base de amido de milho e trigo disponíveis nos mercados da Itália, Finlândia e Dinamarca. Por fim, em relação aos tipos de depositantes, a maior parte dos depósitos de patentes relacionados com o tema foi feito por empresas, seguidas das universidades (Figura 4), demonstrando grande interesse industrial no desenvolvimento dessa tecnologia.

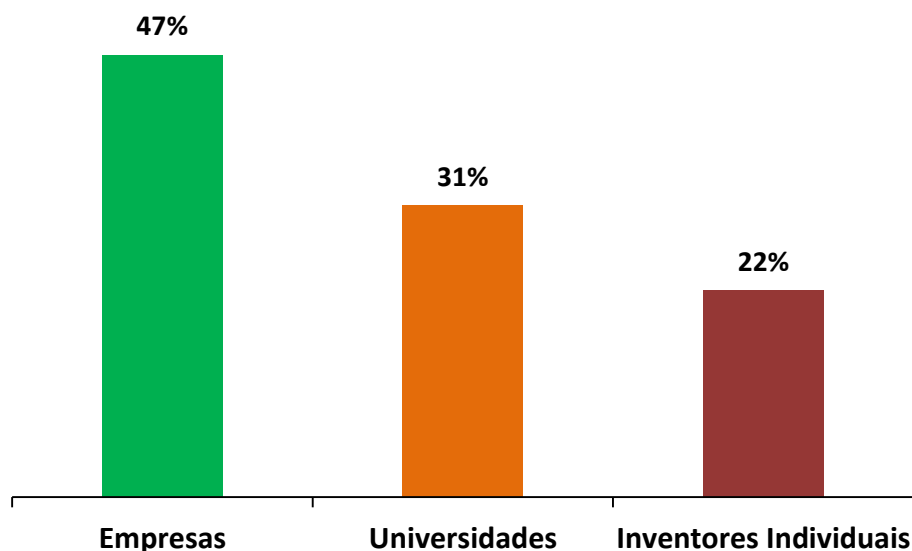


Figura 4. Número de patentes por tipo de depositante

7. Conclusão

A utilização de nanocristais de celulose como nano-reforço em compósitos ou em aplicações de maior complexidade é um assunto que gera interesse substancial, principalmente porque estes nanocristais podem ser desenvolvidos de forma fácil e rápida, empregando-se matérias-primas abundantes ao redor do mundo.

O custo das embalagens biodegradáveis ainda é maior que o das embalagens tradicionais, como as de polietileno. No entanto, o consumidor em geral está mais consciente em relação à preservação do meio ambiente, aceitando muitas vezes preços mais elevados em favor desta preservação. A tecnologia para incorporação dos nanocristais de celulose em filmes biodegradáveis ainda vem sendo explorada, principalmente nos Estados Unidos, que se destaca como maior detentor da tecnologia de interesse.

Referências Bibliográficas

- ¹ Oksman, K.; Etang, J. A.; Mathew, P.; Jonoobi, M. Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 146. [CrossRef]
- ² Silva, R.; Haraguchi, S. K.; Muniz, E.C.; Rubira, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas naquímica de polímeros e em compósitos. *Química Nova* **2009**, *32*, 661. [CrossRef]
- ³ Deepa, B.; Abraham, E.; Cherian, B. M.; Bismark, A.; Blaker, J. J.; Pothan, L. A.; Leão, A. L.; Souza, S. F.; Kottaisamy, M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 1988. [CrossRef]
- ⁴ Gabriellii, I.; Gatenholm, P.; Glasser, W. G.; Jain, R. K.; Kenne, L. Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. *Carbohydrate Polymers* **2002**, *43*, 367. [CrossRef]
- ⁵ Carvalho, E. G. L.; Neves, M. T.; Vieira, A. P. B.; Silva, D. J.; Almeida, J. M.; Rodrigues, F. A.; Sousa, R. C. S.; Neto, A. B. M. *Resumos do 45th ABTCP International Pulp and Paper Congress and VII Ibero American Congress on*

- Pulp and Paper Research*, São Paulo, Brasil, **2012**. [[Link](#)]
- ⁶ Prado, K. S.; Spinacé, M. A. S. *Resumos da 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Florianópolis, Brasil, 2011. [[Link](#)]
- ⁷ Samir, M.A.; Aloin, F.; Dufresne, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 612. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Leão, A. L.; Souza, S. F.; Falcone, D.; Caraschi, C. *Resumos do Proceedings of the Second International Conference on Innovative Natural Fibre Composites for Industrial Applications*, Roma, Itália, 2009. [[Link](#)]
- ⁹ Costa, S. S. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Bahia, 2013. [[Link](#)]
- ¹⁰ Machado, B. A. S.; Nunes, I. L.; Pereira, F. V.; Druzian, J. I. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. *Ciência Rural* **2012**, *42*, 1. [[Link](#)]
- ¹¹ Silva, J. B. A.; Pereira, F. V.; Druzian, J. I. Cassava starch-based films plasticized with sucrose and inverted sugar and reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Food Science* **2012**, *77*, 6. [[CrossRef](#)]
- ¹² Lima, M. M. S.; Wong, J. T.; Paillet, M.; Borsali, R.; Pecora, R. Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers. *Langmuir* **2003**, *19*, 24. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Rosa, M. F.; Medeiros, E. S.; Malmonge, J. A.; Gregorski, K. S.; Wood, D. F.; Mattoso, L. H. C.; Glenn, G.; Orts, W. J.; Imam, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers* **2010**, *81*, 83. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Iwamoto, S.; Kentaro, A.; Yano, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1022. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁵ Lu, P.; Hsiesh, Y. L. Cellulose Isolation and core-shell nanostructures of cellulose nanocrystal from chardonnay grape skin. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *87*, 2546. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Visakh, P. M.; Thomas, S.; Oskman, K.; Mathew, A. P.; Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated from bamboo waste: Processing and mechanical/thermal properties, *Composites: Part A* **2012**, *43*, 735. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Das K., Ray D., Bandyopadhyay N. R., Sahoo, S., Mohanty, A. K., Misra, M. Physicomechanical properties of the jute micro/nanofibril reinforced starch/polyvinyl alcohol biocomposite films. *Composites: Part B* **2011**, *42*, 376. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Vieira, A. P. B.; Carvalho, E. G. L.; Neves, M. T.; Silva, D. J.; Almeida, J. M.; Rodrigues, F. A.; Sousa, R. C. S.; Neto, A. B. M. *Resumos do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ*, Búzios, Brasil, 2012. [[Link](#)]
- ¹⁹ Lu, Y.; Weng, L.; Cao, X. Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. *Macromolecular Bioscience* **2005**, *5*, 1101. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁰ Wang, Y.; Cao, X.; Zhang, L. Effects of Cellulose Whiskers on Properties of Soy Protein Thermoplastics. *Macromolecular Bioscience* **2006**, *6*, 6524. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²¹ Cao, X.; Chen, Y.; Chang, P.R.; Stumborg, M.; Huneault, M. A. Green Composites Reinforced with Hemp Nanocrystals in Plasticized Starch. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *109*, 3804. [[CrossRef](#)]
- ²² Machado, B. A. S.; Reis, J. H. O.; Souza, C. O.; Santana, M. C. C. B.; Druzian, J. I. Tendências tecnológicas de embalagens biodegradáveis através da prospecção em documentos de patentes. *Cadernos de Prospecção* **2012**, *5*, 132. [[CrossRef](#)]
- ²³ Haugaard, V. K. Potential food applications of biobased materials. *Starch* **2001**, *5*, 189. [[CrossRef](#)]