



UNIVERSIDADE FEDERAL
DA GRANDE DOURADOS

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
Área de concentração em Tecnologia Ambiental - *Potencial Tecnológico de
Matérias-primas e de Resíduos Agroindustriais*

MARIVANE TURIM KOSCHEVIC

**MODIFICAÇÕES QUÍMICAS EM FIBRAS E NANOCRISTAIS DE CELULOSE
PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS**
*Modification of fibers and cellulose nanocrystals to application in
biodegradable materials*

DOURADOS

2021

MARIVANE TURIM KOSCHEVIC

Modificações químicas em fibras e nanocristais de celulose para aplicação em materiais biodegradáveis

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental: Área de concentração em Tecnologia Ambiental - *Potencial Tecnológico de Matérias-primas e de Resíduos Agroindustriais* da Universidade Federal da Grande Dourados para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr^a. Sílvia Maria Martelli

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo José Arruda.

Coorientador: Prof. Dr. Alain Dufresne.

DOURADOS

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

K86m Koschevic, Marivane Turim

Modificações químicas em fibras e nanocristais de celulose para aplicação em materiais biodegradáveis [recurso eletrônico] / Marivane Turim Koschevic. -- 2021.

Arquivo em formato pdf.

Orientadora: Sílvia Maria Martelli.

Coorientadores: Eduardo José de Arruda, Alain Dufresne.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2021.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. mercerização/branqueamento. 2. isolamento de nanocristais de celulose. 3. funcionalização. 4. nanopartículas de prata. 5. cloreto de benzalcônio. 6. monômeros de quitosana. 7. materiais antimicrobianos. I. Martelli, Sílvia Maria. II. Arruda, Eduardo José De. III. Dufresne, Alain. IV. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

	<ul style="list-style-type: none"> • • UFGD • 	<ul style="list-style-type: none"> • MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO • EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
---	--	---

ATA DA DEFESA DE **TESE DE DOUTORADO** APRESENTADA PELA ALUNA **MARIVANE TURIM KOSCHEVIC**, DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO “TECNOLOGIA AMBIENTAL”.

Aos 20 dias do mês de janeiro de dois mil e vinte e um, às 09h00, em sessão pública, realizou-se, nas dependências da Universidade Federal da Grande Dourados, a Defesa de Tese de Doutorado intitulada “**Modificações químicas em fibras e nanocristais de celulose para aplicação em materiais biodegradáveis**”, apresentada pela doutoranda **Marivane Turim Koschevic**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, à Banca Examinadora constituída pelos Prof. Dr^a. Sílvia Maria Martelli, Prof. Dr. Jaldair de Araujo e Nobrega, Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão, Prof. Dr. Vitor Augusto Garcia e Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza. Iniciados os trabalhos, a presidência deu a conhecer a candidata e aos integrantes da banca as normas a serem observadas na apresentação da Tese. Após a candidata ter apresentado a sua Tese, os componentes da Banca Examinadora fizeram suas arguições, que foram intercaladas pela defesa da candidata. Terminadas as arguições, a Banca Examinadora, em sessão secreta, passou aos trabalhos de julgamento, tendo sido a candidata considerada APROVADA, fazendo *jus* ao título de **DOUTORA EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**. **Os membros da banca abaixo citados atestam que participaram de forma remota desta defesa de tese, considerando a candidata APROVADA, conforme declaração anexa.** Nada mais havendo a tratar, lavrou-se a presente ata, que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora.

Dourados, 20 de janeiro de 2021.

Prof. Dr^a. Sílvia Maria Martelli (Presidente/Orientador) (participação remota síncrona)

Prof. Dr. Jaldair de Araujo e Nobrega - UFGD (participação remota síncrona)

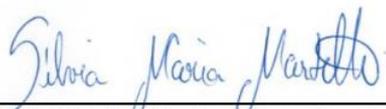
Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão - UFGD (participação remota síncrona)

Prof. Dr. Vitor Augusto Garcia – UFGD-Alimentos (participação remota síncrona)

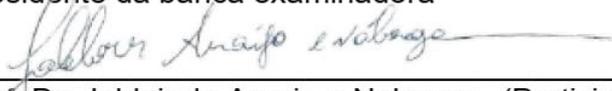
Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza - UFGD-Química (participação remota síncrona)

Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a tese intitulada: “**Modificações químicas em fibras e nanocristais de celulose para aplicação em materiais biodegradáveis**”, de autoria de **Marivane Turim Koschevic**, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.



Prof. Dr^a. Sílvia Maria Martelli - (Participação Remota Síncrona)
Presidente da banca examinadora



Prof. Dr. Jaldair de Araujo e Nobrega - (Participação Remota Síncrona)
Membro Examinador (UFGD)



Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão - (Participação Remota Síncrona)
Membro Examinador (UFGD)



Prof. Dr. Vitor Augusto Garcia - (Participação Remota Síncrona)
Membro Examinador (UFGD)



Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza - (Participação Remota Síncrona)
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 20 de Janeiro de 2021.

À Deus e minha Mãe♥

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus. Às minhas professoras Sílvia e Farayde pela oportunidade de aprendizado sobre esse tema tão envolvente na área de materiais. Ao professor Eduardo por ser uma pessoa iluminada, inspiradora e generosa, com tanto conhecimento e ter compartilhado isso comigo, muito obrigada! Agradeço ao professor Alain Dufresne do Instituto Politécnico de Grenoble pelo acolhimento no meu período de estágio sanduiche, lugar que me proporcionou um imenso crescimento pessoal e profissional, será um tempo sempre lembrado com muito saudosismo. Ao professor Vitor que de última hora tem corrigido meus trabalhos, muito obrigada!

Agradeço a minha família, minha mãe Juraci e minha irmã Marcela por todo apoio, especialmente nas horas difíceis, todo carinho e atenção, todas as palavras de encorajamento e sabedoria, muito agradecida. Ao Nino, meu gatinho, pela companhia diária e nas longas madrugadas. Ao Ivan e sua família pelo apoio.

Agradeço aos amigos que encontrei percorrendo essa caminhada na UFGD/UEMS, cujos quais, compartilhamos alegrias, tristezas, por vezes, moradia física, e a moradia mais importante, em que se habita o coração, Anaíza, Maycon, Marcia, Lais, Guilherme, Thais, Juliana, Taiane, Glaucia e Guilherme, Carlão, Paulo, Amanda e Estefane, Ana Carol, Cleidimar, Eliene, Izamara, Nicele, Eliane, Karol, Chaiane e Renata, a todos vocês meu muito obrigada de coração. Que a vida nos permita novos encontros felizes! E que vocês tenham sempre muita prosperidade.

Aos alunos da professora Sílvia com os quais passei um pequeno tempo, porém muito produtivo, e pude dividir/multiplicar conhecimento, Raísa, Marcello, Leonardo, Karina, Amanda, Tamily, Camila, Bruna e Karine, Fernanda e Tuliana, Gabriela e Bruna, Guilherme, Maria Fernanda, Thiago, Franciele e Ana Carolina, muito obrigada e muito sucesso a vocês.

Agradeço as minhas amigas eternas Bruna, Marilene, Gisele, Natiely, Simone, Vaneza, Jussara e Andressa, desde a graduação sempre estamos torc melhor na vida de cada uma, obrigada pela amizade e que venham muitas muito crescimento pessoal, saudades sempre!

Agradeço aos meus amigos do tempo de sanduiche na França, especialmente a Liliane, amiga de longa data, que por uma surpresa do destino nos encontramos em terras europeias, e foi muito feliz, Lili você foi muito importante na minha adaptação e por você conheci pessoas maravilhosas, que também foram a minha família em

Grenoble, pessoas muito especiais, com lembranças muito especiais, sem palavras para descrever tanto acolhimento e muita saudade Ronaldo, Helen, Lucas, Thierry, Camilla e Fabi, Gabi, Alonso, Katiane e Artur, Paola e Rafael, Luciano, Ricardo, Thiago, Karelli, Priscila, Ligia, Sayonara, Vanuza, foi muito legal ter conhecido todos vocês, fico muito agradecida por ter participado esse tempo da vida de vocês, espero que possamos nos ver em breve! Aos amigos que conheci no laboratório LGP2, os quais pude compartilhar esse espaço tão importante de aprendizado e pluralismo cultural, com todo respeito do mundo, Rim, Ge Zhu, Hanane, Gloria, Ahlem, Malec, Kaoula, Mahboudeh, Ashanly, Lorelai, Manon, Eva, Estelle, Gabriel, Bastien, Benjamin, Maxine, Mostafa, muito obrigada, que vocês tenham uma jornada vitoriosa em seus estudos e na vida.

A CAPES pelas bolsas concedidas (DS e PDSE). A todos os profissionais dos laboratórios os quais frequentei por toda paciência e dedicação, sem vocês essa tese não existiria, muito obrigada! Adriana FCBA/UFGD, Lígia, Mari e Andressa FAEN-UFGD, Maria Giselda – FCA. Agradeço imensamente pelo auxílio na execução de análises ao professor Paulo Bitencourt LATECOM-UTFPR, ao professor Eriton Rodrigo Botero GOA-UFGD, ao professor Heberth Juliano Vieira LECA-UFGD, a professora Kelly Mari Pires de Oliveira - Análises Biológicas-UFGD, professor ao professor Marco Antonio Utrera Martines Química-UFMS. Agradeço a Bertine, Cécile, Stéphane, Maxine LGP2/França por todo apoio operacional e ensinamentos no LGP2. Muito obrigada!

A todos os professores que passaram pelo meu caminho, especialmente do CTA, onde cursei diversas disciplinas, mas também de outras parcerias, sou muito grata por todos os ensinamentos. Serão sempre lembrados com admiração e carinho. Neste momento, só tenho gratidão a oferecer, aos que, pelo nome esquecidos, porém na memória lembrados, muito obrigada. O desenvolvimento dessa pesquisa se tornou possível, pela união de diversas mãos que se entrelaçaram e se apoiaram para fazer todos os desdobramentos necessários. Obrigada a todos que contribuíram para o encerramento desse ciclo tão árduo, porém gratificante.

Muitíssimo Obrigada♥.

*“Voici mon secret. Il est très simple: on ne voit bien
qu’avec le cœur. L’essentiel est invisible pour les
yeux.”*

Antoine de Saint-Exupéry, 1943.

RESUMO

A celulose é um biomaterial natural e abundante, com imensos potenciais para estudos e aplicações em diversos ramos da engenharia. Este estudo, aborda a natureza das fibras lignocelulósicas em distintas etapas. Em uma primeira etapa foram investigadas as propriedades físico-químicas e térmicas de fibras celulósicas de taboa (*Typha domingensis*), casca de coco babaçu (*Attalea ssp.*), Casca de coco Barú (*Dipteryx alata*), casca de castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*), casca de soja (*Glycine max*) e vagem de amendoim (*Arachis hypogaea*), antes e após o processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio. Após, estas fibras branqueadas foram submetidas a hidrólise ácida para a obtenção de nanocristais de celulose (CNC) caracterizados morfologicamente. Em uma segunda etapa, as fibras branqueadas de taboa foram modificadas quimicamente pelo reagente de Tollens para a deposição de nanopartículas de prata (AgNp's) na superfície das fibras e com sais quaternários de amônio comerciais (PolyCLBZ 50®, PolyQuat 08® e PolyBac QT 80® da POLYORGANIC® Tecnologia LTDA, São Paulo, Brasil), para conferir propriedades antimicrobianas a esses materiais. Em uma terceira etapa, foram investigadas a obtenção de novos materiais, biocompósitos e bionanocompósitos funcionais. Diversos filmes finos foram preparados por *casting* em matriz de carboximetilcelulose (CMC), com adição de fibras de taboa branqueada, e fibras modificadas com nanopartículas de prata e cloreto de benzalcônio comercial, bem como filmes foram confeccionados em matriz de carboximetilcelulose, com a adição de nanocristais isolados de fibras de taboa, modificados com monômeros de quitosana e cloreto de benzalcônio comercial. Como resultados, obteve-se com a purificação das fibras uma maior disponibilidade de celulose, a partir destas fibras purificados obteve-se nanocristais com aspecto L/d médio de 23,36 nm. As fibras de taboa branqueadas e modificadas com cloreto de benzalcônio comercial expressaram atividade antimicrobiana, bem como os biocompósitos e bionanocompósitos foram obtidos com sucesso. A espessura dos filmes de CMC foi de 0,026 mm; com a adição de fibras 0,2 mm e com a adição de CNC 0,028 mm. Todos os filmes foram manuseáveis. O aspecto visual para CMC foi homogêneo transparente e brilhante, enquanto CMC com fibras tornou-se opaco, já com a adição de nanocristais continuou transparente, porém levemente turgido. A MEV mostrou a homogeneidade em CMC e heterogeneidade nos espécimes com fibras e nanocristais. O ângulo de contato dinâmico, aumentou em geral para as amostras contendo fibras e nanocristais com e sem modificação. A resistência à tração e o módulo de Young diminuíram para as amostras com fibras e nanocristais, enquanto houve um ganho na tensão na ruptura. A atividade antimicrobiana foi confirmada para as amostras que continham as fibras com nanopartículas de prata com halos médios de 7,5 mm contra *S. aureus* (ATCC 25923), *E.coli* (ATCC 25922) e *S. enteritidis* (ATCC 13076) e fibras e nanocristais contendo cloreto de benzalcônio com halos de 9,5 mm e 12 mm, respectivamente, contra *S. aureus*, *E.coli*, *S. enteritidis* e *S. typhimurium* (ATCC 14028). Assim, os materiais investigados apresentam grande potencial para uso como reforço para biocompósitos/bionanocompósitos e revestimentos em diversas aplicações de engenharia.

Palavras-chave: mercerização/branqueamento; isolamento de nanocristais de celulose; modificações químicas; nanopartículas de prata; cloreto de benzalcônio; monômeros de quitosana; ângulo de contato; materiais antimicrobianos.

ABSTRACT

Cellulose is a natural and abundant biomaterial, with immense potential for studies and applications in various fields of engineering. This study addresses the nature of lignocellulosic fibers in different stages. In a first step, the physicochemical and thermal properties of cellulosic fibers of cattail (*Typha domingensis*), babassu coconut (*Attalea ssp.*), Barú coconut husk (*Dipteryx alata*), Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) husk, soybean husk (*Glycine max*) and peanut pods (*Arachis hypogaea*), were investigated, before and after the hydrogen peroxide bleaching process. Afterwards, these bleached fibers were subjected to acid hydrolysis to obtain morphologically characterized cellulose nanocrystals (CNC). In a second step, the bleached cattail fibers were chemically modified by Tollens reagent for the deposition of silver nanoparticles (AgNp's) on the surface of the fibers and with commercial quaternary ammonium salts (PolyCLBZ 50®, PolyQuat 08® and PolyBac QT 80 ® from POLYORGANIC® Technology LTDA, São Paulo, Brazil), to provide antimicrobial properties to these materials. In a third step, the obtaining of new materials, biocomposites and functional bionanocomposites were investigated. Several thin films were prepared by casting in a carboxymethylcellulose (CMC) matrix, with the addition of bleached board fibers, and fibers modified with silver nanoparticles and commercial benzalkonium chloride, as well as films were made in a carboxymethylcellulose matrix, with the addition of isolated nanocrystals from cattail fibers, modified with chitosan monomers and commercial benzalkonium chloride. As a result, it was obtained with the purification of the fibers a greater availability of cellulose, from these purified fibers, nanocrystals with an average L/d aspect of 23.36 nm were obtained. Cattail fibers bleached and modified with commercial benzalkonium chloride expressed antimicrobial activity, as well as biocomposites and bionanocomposites were successfully obtained. The thickness of the CMC films was 0.026 mm; with the addition of 0.2 mm fibers and with the addition of 0.028 mm CNC. All movies were manageable. The visual aspect for CMC was homogeneous transparent and shiny, while CMC with fibers became opaque, as the addition of nanocrystals remained transparent, but slightly turbid. SEM showed homogeneity in CMC and heterogeneity in specimens with fibers and nanocrystals. The dynamic contact angle increased in general for samples containing fibers and nanocrystals with and without modification. Tensile strength and Young's modulus decreased for samples with fibers and nanocrystals, while there was a gain in stress at break. The antimicrobial activity was confirmed for the samples containing the fibers with silver nanoparticles with average halos of 7.5 mm against *S. aureus* (ATCC 25923), *E. coli* (ATCC 25922) and *S. enteritidis* (ATCC 13076) and fibers and nanocrystals containing benzalkonium chloride with 9.5 mm and 12 mm halos, respectively, against *S. aureus*, *E. coli*, *S. enteritidis* and *S. typhimurium* (ATCC 14028). Thus, the investigated materials have great potential for use as reinforcement for biocomposites/bionanocomposites and coatings in various engineering applications.

Keywords: mercerization/bleaching; isolation of cellulose nanocrystals; chemical modifications; silver nanoparticles; benzalkonium chloride; chitosan monomers; contact angle; antimicrobial materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura e organização desta tese.....	26
Figura 2 - Fotografias de diferentes classes de fibras naturais, resíduos agrícolas. .	29
Figura 3 - MEV de uma fibra taboa branqueada e representações esquemáticas de macro fibrila e micro fibrila de planta.	30
Figura 4 - Reação da fibra de celulose com hidróxido de sódio.	32
Figura 5 - Reação decomposição recorrente no processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio.	32
Figura 6 - Esquema da extração de nanocelulose de biomassa lignocelulósica.	33
Figura 7 – Busca de termos na plataforma <i>Science Direct</i>	34
Figura 8 - A estrutura química da celulose, numerada pelos átomos de carbono presentes na unidade de anidroglicose de celulose.....	35
Figura 9 - Esquema idealizado a partir da obtenção de materiais lignocelulósicos, com ênfase nas características microestruturais da fibra, como a presença de microfibras, celulose, cristalinas e amorfas, e regiões intermediárias que são hemicelulose e lignina.....	36
Figura 10 - Polimorfos de celulose e como eles podem ser obtidos.	37
Figura 11 - Estruturas cristalinas da celulose I β e da celulose II: a) projeção da célula unitária (UC) ao longo do plano a – b; b) projeção da UC paralela ao (100) plano da rede (celulose I) e ao (010) plano da rede (celulose II).	38
Figura 12 - Esquema composto por fibras de celulose, revelando as regiões cristalinas e amorfas e as estruturas remanescentes após a hidrólise ácida dos materiais denominados nanocristais de celulose.....	40
Figura 13 - (A) Vários nanocristais de celulose com química de superfície distinta extraídos por diferentes processos; (B) Procedimentos gerais para preparar nanocristais de celulose por hidrólise ácida.	41
Figura 14 – A) Taboa na natureza B) Taboa seca utilizada neste estudo.....	42
Figura 15 - A) Babaçu na natureza B) Babaçu utilizada neste estudo.	42
Figura 16 - A) Barú na natureza B) Barú utilizado neste estudo.	43
Figura 17 - A) Castanheira na natureza B) Castanha do Pará utilizada neste estudo.	44
Figura 18 - A) Soja na natureza B) Soja seca utilizada neste estudo.....	44
Figura 19 - A) Amendoim na natureza B) Amendoim seco utilizada neste estudo....	45

Figura 20 - Cloreto de benzalcônio estrutura.	46
Figura 21 – Possíveis etapas de reação no processo de Tollens para obtenção de nanopartículas de prata.....	48
Figura 22 - Estrutura química da quitosana e oligossacarídeo de quitosana. A:Quitosana B: Quitosana oligossacarídeo.....	50
Figura 23 - Desempenho, competitividade, equilíbrio de sustentabilidade e aplicações de biocompósitos.	52
Figura 24 - Aplicações biomédicas da nanocelulose.....	53
Figura 25 - Estrutura química da carboximetilcelulose de sódio.	55
Figura 26 - Estrutura esquemática de (A) bactéria (B) diferença entre a membrana celular das bactérias gram-positivas e gram-negativas.....	57
Figura 27 - Estratégias utilizadas para preparar superfícies antimicrobianas. Esquerda: Estratégias baseadas na imobilização de grupos repelentes. À direita: Estratégias baseadas na liberação/imobilização de compostos antimicrobianos	58
Figura 28 – Síntese das análises realizadas em cada etapa deste estudo.....	62
Figura 29 – Síntese das etapas de mercerização e branqueamento.	63
Figura 30 – Síntese do processo de extração dos nanocristais de celulose empregado com as fibras previamente branqueadas neste estudo.	64
Figura 31 – Modelo CIELAB®, para expressar os parâmetros referentes a cor.	65
Figura 32 – Estrutura química típica simplificada do cloreto de benzalcônio.	69
Figura 33 - As letras a, b, c, d, e e f, apresentam as amostras estudadas, conforme recebidas. A primeira sequência a.1, b.1, c.1, d.1, e.1 e f.1 apresenta as amostras após trituração em moinho de facas (malha 100). A terceira sequência a.3, b.3, c.3, d.3, e.3 e f.3 mostram as fibras após o processo de branqueamento com peróxido alcalino. A segunda sequência a.2, b.2, c.2, d.2, e.2 e f.2 apresentam micrografias SEM para amostras sem tratamento. Quarta sequência a.4, b.4, c.4, d.4, e.4 e f.4, micrografias SEM são observadas para as amostras tratadas.	82
Figura 34 – (A) espectros de FTIR de amostras e (B) difração de raios-X de amostras. CTF = fibras de taboa; BBF = fibras de babaçu; BRF = fibras de Barú; BNF = fibras de casca de noz do Brasil; SBF = fibras de vagem de soja; PNF = fibras de vagem de amendoim.....	85
Figura 35 - (A) curvas TG e (B) DTG das amostras. CTF = fibras de taboa; BBF = fibras de babaçu; BRF = fibras de Barú; BNF = fibras de casca de noz do Brasil; SBF = fibras de vagem de soja; PNF = fibras de vagem de amendoim.	89

Figura 36 - Síntese visual das características químicas das fibras utilizadas para o isolamento de CNCs.	92
Figura 37 - Espectros de FTIR para as amostras: A) fibras sem tratamentos e branqueadas; B) nanocristais de celulose das fibras branqueadas.	94
Figura 38 - Micrografias TEM dos diferentes CNCs.	98
Figura 39 - Morfologia estrutural dos CNCs.	99
Figura 40 - Variação do potencial Zeta em relação às mudanças de pH das amostras CNCs.	103
Figura 41 - EDS - amostra 02. CB + AgNp's. a) fibra inicial; b) identificação de partículas de prata; c) identificação de partículas de oxigênio; d) identificação de partículas de carbono.	105
Figura 42 – Imagens SEM de amostras de fibras com as modificações químicas. .	106
Figura 43 - Espectros FTIR das amostras.	107
Figura 44. Termogramas A) curvas TG e (B) DTG das amostras de fibras modificadas.	109
Figura 45 - As letras a, b, c e d representam cada microrganismo utilizado neste experimento, seguidas dos números de 1 a 7 que representam as amostras de fibras funcionalizadas padronizadas em círculos de 6 mm de diâmetro.	112
Figura 46 – MEV e MET das amostras de fibras e nanocristais modificadas.	115
Figura 47 - Aspecto visual dos filmes de CMC com as fibras de taboa modificadas e não modificadas e com o nanocristais de celulose, modificados e não modificados.	117
Figura 48 – MEV dos filmes de CMC incorporados com fibras e nanocristais de celulose modificados.	118
Figura 49 - Imagens da análise superfície de ângulo de contato dinâmico, para o solvente água destilada, com ênfase para o tempo 5 segundos.	121
Figura 50 - Estruturas químicas dos materiais utilizados para as formulações dos filmes. Matriz: A) Carboximetilcelulose sódica; B) glicerol. Reforço: C) Fibras de celulose (taboa); D) Nanocristais de celulose. Modificações químicas aplicadas aos reforços: E) Nanopartículas de prata; F) Cloreto de benzalcônio comercial; G) Oligossacarídeo lactato de quitosana.	123
Figura 51 – A) FTIR obtida para as diferentes amostras de filmes. B) Curvas DSC dos materiais produzidos.	124
Figura 52 - Curvas DMA para as amostras de filmes.	128

Figura 53 - Curvas TensãoxDeformação dos materiais produzidos.....	130
Figura 54- Imagens da análise do perfil de susceptibilidade antimicrobiano em disco-difusão. As letras a, b, c e d representam cada microrganismo utilizado neste experimento, seguidas dos números de 1 a 8 que representam as amostras de filmes padronizadas em círculos de 4 mm de diâmetro.....	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição das amostras de nanocristais modificadas.....	70
Tabela 2 - Descrição das amostras de filmes biocompósitos e bionanocompósitos ativos elaborados.	72
Tabela 3 - Composição química e parâmetros de cor das fontes de fibra antes e após os tratamentos.....	78
Tabela 4 - Composição química média, propriedades cristalinas e térmicas de algumas fibras naturais de acordo com a literatura.....	79
Tabela 5 - Principais vibrações na região FTIR observada em fibras naturais.....	87
Tabela 6 - Índice de cristalinidade determinado (CI%), início da temperatura (Tonset), temperatura de degradação (Tmax) e massa residual.....	90
Tabela 7 - Breve descrição dos nanocristais de celulose (CNCs).....	92
Tabela 8 - Índice de cristalinidade, razão L/d nm e potencial Zeta de alguns nanocristais de celulose de acordo com a literatura.....	96
Tabela 9 - Dados de tamanho de nanopartículas obtidos da amostra TEM e DLS...	99
Tabela 10 - Dados obtidos com a análise do zetasizer expressos em valores médios.	102
Tabela 11 - Descrição das amostras com método de obtenção e referências.....	104
Tabela 12 - Início da temperatura determinada de degradação (Tonset), temperatura de degradação (Tmax) e massa residual.	110
Tabela 13 - Perfil de suscetibilidade das fibras modificadas contra <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25923), <i>Escherichia coli</i> (ATCC 25922), <i>Salmonella typhimurium</i> (ATCC 14028) e <i>Salmonella enteritidis</i> (ATCC 13076).	111
Tabela 14 - Caracterização inicial dos materiais utilizados.	114
Tabela 15 - pH, espessura.	119
Tabela 16 - Dados da análise térmica obtidos pela DSC.	125
Tabela 17 - Modulo de Young, tensão máxima na ruptura e resistência a tração...	130
Tabela 18 - Perfil de suscetibilidade de <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25923), <i>Escherichia coli</i> (ATCC 25922), <i>Salmonella typhimurium</i> (ATCC 14028) e <i>Salmonella enteritidis</i> (ATCC 13076) contra os materiais elaborados.	135

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Cálculo do Croma.....	65
Equação 2 – Cálculo do h^*	65
Equação 3 – Cálculo da variação de cor (ΔE^*).....	65
Equação 4 – Cálculo do índice de cristalinidade (%)	66
Equação 5 – Cálculo de rendimento na obtenção dos CNCs	67
Equação 6 – Típica reação de Tollens	69
Equação 5 – Cálculo do percentual de fibra em detergente ácido.	168
Equação 6 – Cálculo do percentual de lignina permanganato de potássio.	170
Equação 7 – Cálculo do percentual de celulose.....	170
Equação 8 – Cálculo do percentual de cinzas.....	170

LISTA DE ABREVIações, SIGLAS E SÍMBOLOS

ΔT /g	Varição de temperatura em Joule por grama.
°C	Graus celsius
μm	Micrometros
ABTS	1- (1,1-dimethylethyl) 4-ethyl ester
AgNO ₃	Nitrato de prata
AgNPs	Nanopartículas de prata
ANOVA	Análise de variância
ATCC	<i>American Type Culture Collection</i>
BbBF: CNC	Nanocristais de celulose de fibra de babaçu branqueadas
BBF	Fibra de casca de coco babaçu
BC	Cloreto de benzalcônio
BnBF: CNC	Nanocristais de celulose de fibra Castanha do Pará branqueadas
BNF	Fibra de casa de castanha do Pará
BrBF: CNC	Nanocristais de celulose de fibra de Barú branqueadas
BRF	Fibra de casca de Barú
C*	Croma
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CB + AgNPs	Fibra de taboa branqueada com nanopartículas de prata
CB + PBacQT	Fibra de taboa branqueada com Cloreto de benzalcônio 10%
CB + PCLBZ	Fibra de taboa branqueada com Cloreto de benzalcônio 4%
CB + PQT 85°C	Fibra de taboa branqueada com Cloreto de benzalcônio 8%
CB + PQuat08	Fibra de taboa branqueada com Cloreto de benzalcônio 8%
CB	Fibras de taboa branqueadas
CBC	Fibras de taboa branqueadas
CBF: CNC	Nanocristais de celulose de fibra de taboa branqueadas
CERMAV	Centre de recherches sur les macromolécules végétales
CI	Índice de cristalinidade
CMC	Carboximetilcelulose
CNC	Nanocristais de celulose
CNCs	Nanocristais de celulose
COS	Oligossacarídeos de quitosana
CrI	Índice de cristalinidade

CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
CTF	Fibras de Taboa
d.nm	Diâmetro por nanômetro
DMA	Análise dinâmico mecânica
DPPH	2,2-difenil-1-picril-hidrazil
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratório Diferencial
DTG	Termogravimetria derivativa
E'	Módulos de armazenamento
E''	Módulo de perda
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
I3S	Instituto de Investigação e Inovação em Saúde
KBr	Brometo de potássio
kd	Quilo Dalton
KOH	Hidróxido de potássio
L	Luminosidade
L/d	Largura por diâmetro
LGP2	Laboratoire Génie des Procédés Papetiers
LPer	Lignina Permanganato de potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mL	Mililitro
mm	Milímetros
Mpa	Mega Pascal
mV	milivolt
N	Nitrogênio
NaCMC	Carboximetilcelulose sódica
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₄ NO ₃	Nitrato de amônio
nm	Nanômetros
NPs	Nanopartículas
PDSE	Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior

pH	Potencial hidrogeniônico
PnBF: CNC	Nanocristais de celulose de fibra de amendoim branqueadas
PNF	Fibra de casca de vagem de amendoim
QAC	Sais quaternários de amônio
SbBF: CNC	Nanocristais de celulose de fibra de soja branqueadas
SBF	Fibra de casca de vagem de soja
tan δ	Tangente delta
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TEMPO	Oxidante radical TEMPO - 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl
TG	Termogravimetria
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tm	Temperatura de fusão
Tmax	Temperatura máxima
Tonset	Temperatura <i>onset</i>
UFGD	Universidade Federal da Grande Dourados
θ	Ângulo de contato
CMC [1%]	Filme de carboximetilcelulose
CMC+CB [1%]	Filme de carboximetilcelulose com fibras de taboa branqueadas
CMC+CBAgNPs [1%]	Filme de carboximetilcelulose com fibras de taboa branqueadas impregnadas com nanopartículas de prata
CMC+CBNC [0,1%]	Filme de carboximetilcelulose com nanocristais de taboa branqueadas
CMC+CBPQ 08 [2%]	Filme de carboximetilcelulose com fibras de taboa branqueadas impregnadas com cloreto de benzalcônio (PolyQuat08® comercial)
CMC+ CBNC+PQ08®[0,2%]	Filme de carboximetilcelulose com nanocristais de taboa branqueadas modificados com cloreto de benzalcônio (PolyQuat08® comercial)
CMC+CBNC+Quitosana [0,2%]	Filme de carboximetilcelulose com nanocristais de taboa branqueadas modificados com monômeros de quitosana

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVO	28
1.1.1	Objetivo Geral	28
1.1.2	Objetivos Específicos	28
2	REVISÃO DE LITERATURA	29
2.1.1	Fibras lignocelulósicas	29
2.1.2	Mercerização e branqueamento de fibras lignocelulósicas	31
2.1.3	Nanocristais de celulose	33
2.1.4	Taboa, Babaçu, Barú, Castanha do Pará, Soja e Amendoim.....	41
2.1.5	Modificações físico-químicas em fibras e nanocristais de celulose .	45
2.1.5.1	<i>Modificações com sais quaternários de amônio – Cloreto de benzalcônio</i>	<i>45</i>
2.1.5.2	<i>Modificações com nanopartículas de prata</i>	<i>47</i>
2.1.5.3	<i>Monômeros de Quitosana</i>	<i>50</i>
2.1.6	Biocompósitos e bionanocompósitos.....	51
2.1.7	Carboximetilcelulose	54
2.1.8	Propriedades funcionais - Atividade antimicrobiana	56
3	MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1	Materiais.....	61
3.2	Métodos.....	62
3.2.1	Pré-tratamento das fibras (tratamento alcalino e alcalino/peróxido de hidrogênio) e obtenção dos nanocristais de celulose	62
3.2.1.1	<i>Caracterização das fibras antes e após o pré-tratamento</i>	<i>64</i>
3.2.1.2	<i>Caracterização dos nanocristais de celulose</i>	<i>66</i>
3.2.1.2.1	Análise de rendimento.....	66
3.2.1.2.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...	67
3.2.1.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	67

3.2.1.2.4	Medições de tamanho de partícula.....	68
3.2.1.2.5	Carga de Superfície.....	68
3.2.2	Modificações dos materiais de partida.....	68
3.2.2.1	<i>Modificações nas fibras com reagente de Tollens – incorporação das nanopartículas de prata.....</i>	<i>68</i>
3.2.2.2	<i>Modificações nas fibras com soluções de sais de amônio quaternário</i>	<i>69</i>
3.2.2.3	<i>Modificações nos nanocristais com sais de amônio quaternário e monômeros de quitosana.....</i>	<i>70</i>
3.2.3	Caracterização dos materiais modificados.....	70
3.2.4	Obtenção dos compósitos e bionanocompositos.....	72
3.2.4.1	<i>Caracterização dos biocompositos e bionanocompositos.....</i>	<i>73</i>
3.2.4.1.1	Aspecto visual e espessura.....	73
3.2.4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	73
3.2.4.1.3	Medidas de ângulo de contato.....	73
3.2.4.1.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)...	74
3.2.4.1.5	Propriedades térmicas.....	74
3.2.4.1.6	Propriedades mecânicas.....	74
3.2.5	Teste de susceptibilidade aos microrganismos.....	75
3.2.6	Análise estatística.....	76
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4.1.1	Influência do tratamento peróxido alcalino em novas fontes de fibras naturais para obtenção de nanocristais de celulose.....	77
4.1.1.1	<i>Composição química, morfologia e cor das fibras in natura e mercerizada/branqueadas.....</i>	<i>77</i>
4.1.1.2	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (XRD) e propriedades térmicas.....</i>	<i>84</i>
4.1.1.3	<i>Caracterização inicial, análise de rendimento e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos nanocristais de celulose</i>	<i>91</i>
4.1.1.4	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....</i>	<i>95</i>

4.1.1.5	<i>Carga de superfície</i>	100
4.1.2	Atividade antimicrobiana de fibras de taboa (<i>Typha domingensis</i>) branqueadas e impregnadas com nanopartículas de prata e cloreto de benzalcônio.....	104
4.1.2.1	<i>Características iniciais, morfologia e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</i>	104
4.1.2.2	<i>Propriedades térmicas e avaliação da atividade antimicrobiana das fibras</i> 109	
4.1.3	Filmes ativos de carboximetilcelulose com fibras naturais e nanocristais de celulose modificados.....	114
4.1.3.1	<i>Características iniciais.....</i>	114
4.1.3.2	<i>Características dos filmes</i>	116
4.1.3.2.1	Aspecto visual, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de ângulo de contato.....	116
4.1.3.2.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), propriedades térmicas, termomecânicas (DMA) e mecânicas	122
4.1.3.2.3	Teste de susceptibilidade aos microrganismos	134
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	139
	REFERÊNCIAS.....	143
	APÊNDICE A – Metodologia para determinação de FDA, LPer, Celulose e Cinzas. 168	

1 INTRODUÇÃO

A ciência do desenvolvimento de novos materiais tem se expandido amplamente nas últimas décadas. Observamos uma gama de estudos envolvendo matérias primas biodegradáveis (BENHAMOU *et al.*, 2014; DUFRESNE, 2011a, 2012a, 2017; FERREIRA; CRUZ; FANGUEIRO, 2018; GÓMEZ-FLORIT *et al.*, 2020; HAN, 2005; KIBAR; US, 2013; KLEMM *et al.*, 2005; KRISHNA *et al.*, 2018; LAU *et al.*, 2018; MOHANTY; MISRA; DREAL, 2001; PÉREZ; SAMAIN, 2010; PINTO *et al.*, 2009; PLACKETT, 2011; RAMOS; VALDÉS; GARRIGÓS, 2016; RATHORE; PRADHAN, 2017; SANJAY *et al.*, 2018, 2019; SANTOS *et al.*, 2017; SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009a; SEOANE *et al.*, 2016; SIQUEIRA *et al.*, 2013; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

Nas últimas décadas, as fibras naturais têm recebido cada vez mais atenção como alternativa às fibras sintéticas, tanto em pesquisas acadêmicas quanto em diversos setores (ALI *et al.*, 2012; DUFRESNE, 2013b; FIORE *et al.*, 2016; FIORE; SCALICI; VALENZA, 2014; INDRAN; RAJ; SREENIVASAN, 2014; LAU *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2012; MAACHE *et al.*, 2017; PICKERING; EFENDY; LE, 2016; PINHEIRO; MORALES; MEI, 2014; RASHID *et al.*, 2016; SANJAY *et al.*, 2018; SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009b; WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003).

As fibras vegetais podem ser encontradas naturalmente na diversidade ambiental de cada região, ou podem ser derivadas de resíduos agrícolas que são gerados nos processos de produção de alimentos, têxteis, madeira, entre outros, têm como principal componente químico na estrutura a celulose (DUFRESNE, 2013b). Esses resíduos orgânicos também são uma fonte de carbono e outros materiais, produtos químicos úteis, especialmente para a produção de "materiais verdes" (KARIMI *et al.*, 2014; SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009b; SENTHAMARAIKANNAN; KATHIRESAN, 2018).

Considera-se que as fibras vegetais podem oferecer vantagens na indústria de materiais poliméricos. Inicialmente pelas suas propriedades específicas como baixa densidade, e excelente resistência a solventes e temperatura, são atóxicas e não abrasivas e podem ser utilizadas para as mais diversas aplicações tecnológicas desde a sua disponibilidade e processo de tratamento. Em segundo lugar seu preço, baixo custo de obtenção em comparação com outras matrizes, terceira

biodegradabilidade e como quarto critério capacidade de reciclagem (BETTAIEB *et al.*, 2015a; BOUMEDIRI *et al.*, 2019; CASTANET *et al.*, 2016; DUFRESNE, 2013b; FARUK *et al.*, 2012; LAU *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2012; MAACHE *et al.*, 2017; PASQUINI *et al.*, 2010; PICKERING; EFENDY; LE, 2016; R *et al.*, 2011; SANJAY *et al.*, 2018, 2019; VÄISÄNEN *et al.*, 2016; VÄISÄNEN; DAS; TOMPPU, 2017; VIJAY *et al.*, 2019).

As fibras naturais são compostas principalmente de celulose, hemiceluloses e componentes não celulósicos (lignina, pectina e cera) (DUFRESNE, 2013b; KLEMM *et al.*, 2011). Tratamentos como mercerização e branqueamento buscam aumentar as propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas das fibras por meio da eliminação de componentes não celulósicos (BELOUADAH; ATI; ROKBI, 2015; DUFRESNE, 2013b; GODARA, 2019; SANJAY *et al.*, 2018, 2019; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010; SOOD; DWIVEDI, 2018).

Obtidos a partir das mais variadas fontes vegetais, os nanocristais de celulose (CNC) são nanopartículas rígidas em forma de bastão, que podem ser obtidas por hidrólise ácida de materiais celulósicos (fibras de polpas) (AKHLAGHI *et al.*, 2015; BITINIS *et al.*, 2013; PENG *et al.*, 2011). Podem ter uma razão de aspecto elevada de cerca de 50-500 nm de comprimento e 3-5 nm de largura (MOON *et al.*, 2011), ou em casos específicos, de 1-100 nm de diâmetro e dezenas a centenas de nanômetros (LAM *et al.*, 2012; LEUNG *et al.*, 2013), esta propriedade é diversificada de acordo com a matriz celulósica e o processo pelo qual as estruturas cristalinas desejadas são obtidas. Propriedades químicas como biocompatibilidade, biodegradabilidade, abundância de grupos hidroxila superficiais e ausência de toxicidade, além de suas propriedades físicas robustas, como resistência mecânica, ampla área superficial, são fatores que levam a diversas oportunidades interessantes e diversificadas de aplicações (AKHLAGHI *et al.*, 2015; DUFRESNE, 2011a; HOU *et al.*, 2016; KAN, 2013; MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014; PENG *et al.*, 2011)

A utilização da celulose é uma área em constante expansão, não somente para a produção de *commodities* de grande volume, como têxteis e papel, mas também para a descoberta de novos materiais de alto valor agregado, como as fibras funcionalizadas e elementos de reforço à base de fibras naturais para materiais compósitos (BELGACEM; GANDINI, 2005; GANDINI; BELGACEM, 2011), biocompósitos e nanocopositos.

Modificações superficiais em fibras naturais são amplamente estudadas e tem apresentado resultados promissores em diversos campos de pesquisa. Cruz e Fanguero fizeram uma revisão bibliográfica acerca das modificações em fibras naturais (CRUZ; FANGUEIRO, 2016). Como exemplos, citam-se o estudo de Kulpinski *et al.*, (2012), que obteve fibras de celulose luminescentes (KULPINSKI *et al.*, 2012). Xiao *et al.*, (2017) desenvolveu uma estratégia fácil para a preparação de fibras de celulose funcionalizadas com alcinos com reatividade de clique (XIAO *et al.*, 2017). Sabzalian; Alam; Van De Ven, (2014) investigaram por meio da aplicação de processos químicos a transformação de fibras de celulose hidrofílicas em fibras hidrofóbicas não higroscópicas (SABZALIAN; ALAM; VAN DE VEN, 2014). Li *et al.*, (2015) prepararam fibras de nanocompósito de celulose/prata embebendo as fibras de celulose em solução aquosa de AgNO_3 , que foi aquecida a 80°C por 24 h para sintetizar nanopartículas de Ag *in situ*, neste estudo o experimento antibacteriano revelou excelente atividade antibacteriana das fibras nanocompósitos de celulose contra *Staphylococcus aureus* (LI *et al.*, 2015). Na vanguarda, Lazić *et al.*, 2020, desenvolveram nanopartículas de prata revestidas com dextrana para melhorar a barreira e propriedades antimicrobianas controladas de filmes de nanocelulose usados em embalagens de alimentos (LAZIĆ *et al.*, 2020).

Aplicações em compósitos e nanocompositos, para o uso de fibras naturais e nanocristais de celulose são relatadas na literatura por diversos autores (DUFRESNE, 2013a; FERREIRA *et al.*, 2018; KARGARZADEH *et al.*, 2018; NASROLLAHZADEH *et al.*, 2021), especialmente na indústria de embalagens (ORTIZ *et al.*, 2018; PEREDA *et al.*, 2014; REICHERT *et al.*, 2020).

Em última tendência, no que tange a saúde pública e os efeitos patogênicos causadas por alguns microrganismos, existe uma necessidade crescente pela obtenção de materiais antibacterianos, uma vertente com diversas áreas de aplicação, como em dispositivos médicos, materiais hospitalares, equipamentos cirúrgicos, aplicações higiênicas domésticas, têxteis, embalagens de alimentos e armazenamento (GOLDADE; VINIDIKTOVA, 2017) alguns estudos reportam especialmente modificações de materiais celulósicos com antibacterianos (MUÑOZ-BONILLA; FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2012; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, 2016). Para este fim, substâncias como nanopartículas metálicas (prata, cobre) sais quaternários de amônio, quitosana, entre outras, podem ser utilizadas (REN; LIANG, 2016).

Essa tese intitulada modificações químicas em fibras e nanocristais de celulose para aplicações em materiais biodegradáveis, apresenta um recorte de um grande universo e necessitou fragmentar-se em três etapas para facilitar a compreensão da temática proposta - Figura 1.

Figura 1 - Estrutura e organização desta tese.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Destaca-se que partes da primeira e segunda etapa, bem como a integralidade da última foram realizados durante o período de estágio sanduíche no Instituto Politécnico de Grenoble – França (CAPES/BR: Marivane Turim Koschevic/Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior - PDSE - Edital nº. 47/2017 - Seleção 2018. Número do processo: 8881.189683/01/2018).

Com a crescente necessidade de aproveitamento dos recursos renováveis existentes apoiados no desenvolvimento tecnológico na área de materiais sustentáveis, o Brasil possui uma grande variedade de fibras de espécies nativas e resíduos agroindustriais, como taboa (*Typha domingensis*), casca de coco babaçu (*Attalea ssp.*), casca de coco Barú (*Dipteryx alata*), casca de castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*), vagem de soja (*Glycine max*) e vagem de amendoim (*Arachis hypogaea*).

Alguns estudos relatam o uso dessas fibras, como a taboa para obtenção de compósitos (BAJWA *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2019), carvão ativado (HAN *et al.*, 2019; SHI *et al.*, 2010) e nanocristais de celulose (BARRAGÁN *et al.*, 2019; CÉSAR *et al.*, 2015). Cascas de coco babaçu usadas para obter celulose de alta pureza, acetato de celulose e compósito celulose-sílica (AMARAL *et al.*, 2019). Extração de fibras dietéticas por métodos enzimáticos de vagem de soja (QI *et al.*, 2011) e nanocristais de celulose e sua aplicação como reforço em borracha natural, relatando resultados positivos para este uso (FLAUZINO NETO *et al.*, 2016b). Além disso, sobre a atividade antioxidante, polifenóis, flavonoides e aminoácidos em cascas de amendoim (ADHIKARI *et al.*, 2019) e propriedades físicas de pelotas de casca de amendoim (FASINA, 2008). Para fibras de casca de coco Barú e casca de noz do Brasil, não foram encontradas referências.

Em síntese, a primeira etapa desta pesquisa buscou explorar suas características morfológicas e físico-químicas das fibras de taboa, casca de coco babaçu, casca de coco barú, casca de castanha do Pará, vagem de soja, e vagem de amendoim, antes e depois do tratamento alcalino/peróxido de hidrogênio. Na sequência, foram isolados, extraídos e caracterizados nanocristais destas fibras branqueadas, a fim de ampliar seu potencial de valor agregado.

Durante a segunda etapa deste estudo, preconizou-se a obtenção de fibras de taboa branqueadas com atividade antimicrobiana, por meio da investigação de processos físico-químicos de incorporação de nanopartículas de prata e impregnação de sais quaternários de amônio comerciais, estratégias de modificações que surgem como alternativas promissoras para a obtenção de materiais sustentáveis e funcionais.

Na terceira etapa deste estudo, investigou-se a obtenção de novos materiais biocompósitos e bionanocompósitos funcionais. Foram preparados diversos filmes finos, por *casting*, em matriz de carboximetilcelulose (CMC), com a adição de fibras de taboa branqueadas, e fibras modificadas com nanopartículas de prata e cloreto benzalcônio comercial, bem como, foram produzidos filmes em matriz de carboximetilcelulose, com a adição de nanocristais isolados a partir das fibras de taboa, e nanocristais de celulose modificados com monômeros de quitosana e cloreto de benzalcônio comercial.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo Geral

Caracterizar seis fontes de fibras naturais existentes de plantas/árvores/frutos nativos e com grande produtividade no Brasil, selecionar uma fibra com potencial para a modificação química e incorporação de ativos antimicrobianos, extrair nanocristais de celulose das fibras estudadas, selecionar uma fonte de nanocristais e modificar quimicamente para obter materiais antimicrobianos, após, aplicar as fibras e nanocristais modificados para a obtenção de materiais poliméricos biodegradáveis.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ❖ Caracterizar, *in natura* e após o processo de mercerização e branqueamento, as fibras de taboa, casca de coco babaçu, casca de coco barú, casca castanha do Pará, vagem de soja e vagem de amendoim, por meio de análises físico-químicas, térmicas, mecânicas e morfológicas.
- ❖ Extrair das fibras nanocristais de celulose e caracterizá-los por meio de análises físicas, químicas e morfológicas;
- ❖ Modificar quimicamente as fibras branqueadas e nanocristais de taboa incorporando agentes antimicrobianos, por meio da utilização de sais quaternários de amônio comerciais, prata e monômeros de quitosana.
- ❖ Caracterizar as fibras e os nanocristais modificados através de análises físico-químicas, térmicas, mecânicas, morfológicas e atividade antimicrobiana.
- ❖ Elaborar materiais com as fibras e nanocristais desenvolvidos, em matriz de carboximetilcelulose.
- ❖ Caracterizar os materiais obtidos por meio de análises físico-químicas, térmicas, mecânicas, morfológicas e antimicrobianas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1.1 Fibras lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas (plantas lenhosas e não lenhosas) são consideradas uma excelente matéria-prima para a produção de diversos materiais, o que pode ser verificado nas patentes e produtos relacionados. As fibras naturais lignocelulósicas podem ser geralmente classificadas com base na origem da planta: (1) fibra ou caule, (2) folha, (3) semente ou fruto, (4) grama e (5) fibras de palha. Alguns exemplos, podem ser observados na Figura 2. Em todo o mundo, mais de 2.000 espécies de plantas de fibra úteis foram relatadas. Plantas lenhosas e não lenhosas podem ser referidas como biocompósitos celulares hierárquicos criados pela natureza, nos quais hemicelulose/lignina, ceras/extrativos e oligoelementos servem como materiais de matriz, enquanto micro fibrilas de celulose semicristalina atuam como reforço (DUFRESNE, 2013a; SHANKARAN, 2018).

Figura 2 - Fotografias de diferentes classes de fibras naturais, resíduos agrícolas.

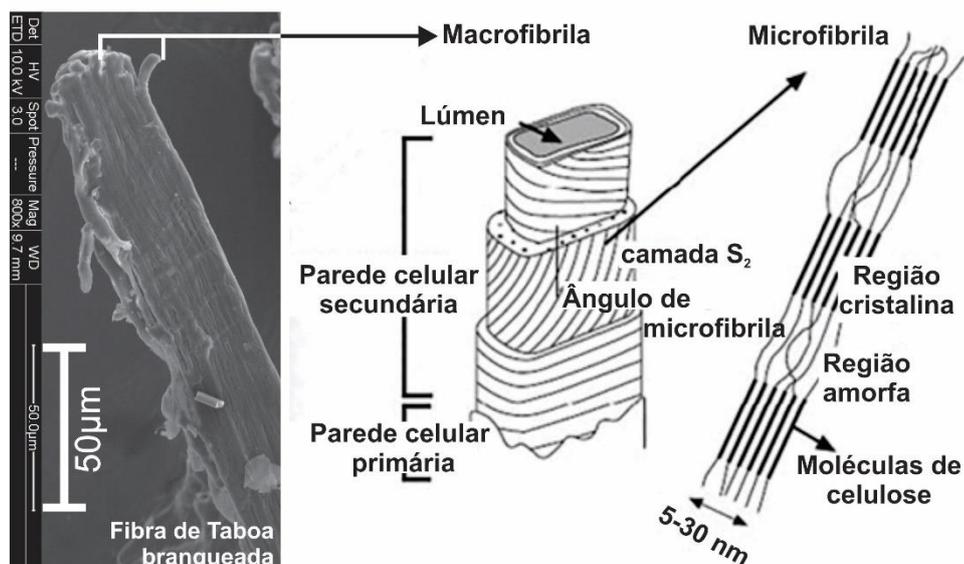


Fonte: (PANDEY *et al.*, 2015).

Em relação ao desenvolvimento tecnológico vinculado ao uso de fibras naturais, propõe-se como futuras aplicações dos materiais deste estudo sua utilização na produção de biocompósitos poliméricos, funcionalização e obtenção de nanocristais de celulose a partir de fibras branqueadas. Aplicações como essas são relatadas na literatura por vários autores (ABRAHAM EBEN ANDREWS *et al.*, 2020; AMARAL *et al.*, 2019; AMROUNE *et al.*, 2015; BETTAIEB *et al.*, 2015a; BLEDZKI; GASSAN, 1999; DUFRESNE, 2011a, 2013b; FARUK *et al.*, 2012; GODARA, 2019; JEYAPRAGASH; SRINIVASAN; SATHIYAMURTHY, 2020; KARGARZADEH *et al.*, 2015; KARTHI *et al.*, 2020; KHAN; SAEED; KHAN, 2019; KLEMM *et al.*, 2011; LE TROEDEC *et al.*, 2008; MAACHE *et al.*, 2017; NEGAWO *et al.*, 2019; NG *et al.*, 2015; ORTIZ *et al.*, 2018; OWOLABI *et al.*, 2020; PASQUINI *et al.*, 2010; SANJAY *et al.*, 2018; SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009b; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010; VÄISÄNEN *et al.*, 2016; VÄISÄNEN; DAS; TOMPPPO, 2017).

As fibras naturais têm estruturas complexas na visão microscópica - Figura 3, observa-se que, um núcleo de lúmen é envolvido por diferentes camadas de parede celular com diferentes orientações de micro fibrilas, que dão resistência à fibra sujeita a diferentes cargas. Semelhante a outros sistemas de camadas, o ângulo micro fibrilar governa a resistência à tração das fibras naturais (LAU *et al.*, 2018).

Figura 3 - MEV de uma fibra taboa branqueada e representações esquemáticas de macro fibrila e micro fibrila de planta.



Fonte: Adaptado de (LAU *et al.*, 2018).

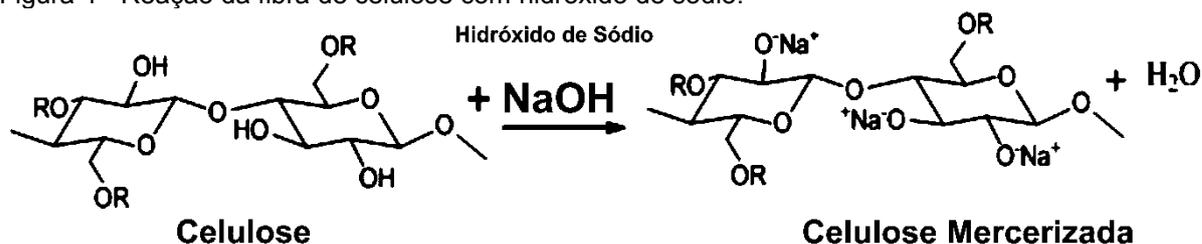
O uso de fibras naturais na produção de polímeros renováveis pode permitir a solução de muitos problemas ambientais. Ecoeficiência, sustentabilidade, química verde e ecologia industrial modulam o desenvolvimento de novos produtos, processos e materiais. Polímeros biodegradáveis e seus derivados, a cada ano podem estabelecer uma base para um catálogo de produtos eco eficientes e sustentáveis, capazes de competir e capturar mercados atualmente dominados por produtos cuja matéria-prima é o petróleo (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002).

A indústria, os consumidores e os governos podem exigir produtos feitos a partir de recursos sustentáveis, renováveis, biodegradáveis e não petrolíferos e com riscos ambientais mínimos para a saúde e segurança animal e humana. Nesse contexto, a celulose é um dos biomateriais naturais mais abundantes, obtido a partir de diversas fontes de recursos renováveis, como plantas, madeiras, bactérias, entre outras. Esta matéria-prima é utilizada pela humanidade como material de engenharia por muitos anos, e seu uso continua até os dias de hoje, conforme observado por suas inúmeras aplicações na indústria (CARLMARK; LARSSON; MALMSTRÖM, 2012; DE CASTRO *et al.*, 2016; DUFRESNE, 2012, 2013; LIU *et al.*, 2016; LIZUNDIA; MEAURIO; VILAS, 2016; MOON *et al.*, 2011; PÉREZ; SAMAIN, 2010; RATNER; ZHANG, 2020; TANG, 2016; ZHANG *et al.*, [s.d.] ZHANG; VINEY, 2020).

2.1.2 Mercerização e branqueamento de fibras lignocelulósicas

Para a purificação de materiais celulósicos, e posterior extração de nanocristais de celulose, uma primeira etapa é essencial, na qual é possível utilizar o tratamento alcalino (também chamado de mercerização/branqueamento), envolvendo a imersão das fibras de celulose em solução aquosa concentrada de hidróxido de sódio (NaOH) (ou solução aquosa concentrada de KOH) que promove intumescimento intracristalino, seguido de lavagem com água e recristalização. O processo visa promover melhorias nas propriedades físico-químicas e estruturais do material celulósico natural, esse tratamento promove a remoção de outros componentes, como substâncias alcalinas solúveis, como lignina e hemicelulose (BAJPAI, 2015; DUFRESNE, 2013a; NG *et al.*, 2015; PÉREZ; SAMAIN, 2010). A reação para fibras de celulose tratadas com NaOH pode ser observada na Figura 4.

Figura 4 - Reação da fibra de celulose com hidróxido de sódio.

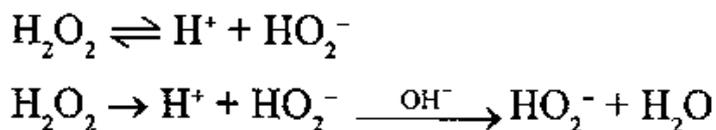


Fonte: (K. KAUSHIK; KUMAR; KALIA, 2013).

Após o tratamento alcalino com hidróxido, um pequeno teor de lignina permanece presente nas fibras de celulose, o que poderia dificultar a extração do CNC, bem como, poderia resultar em baixa adesão superficial do material com a matriz polimérica e fibras naturais, uma vez que a lignina é um composto químico de difícil remoção nas fibras lignocelulósicas, sem a sequência de mercerização. É necessária uma fase complementar de branqueamento, esse processo remove o material de cimentação (moléculas interfibrilares), e a lignina residual remanescente após o tratamento alcalino das fibras, essa etapa também pode ser conhecida como deslignificação. Soluções químicas aquosas contendo clorito de sódio (NaClO_2) em condições ácidas ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) podem ser utilizadas para este propósito (NG *et al.*, 2015).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um produto químico ecologicamente correto usado para reações de oxidação, processos de branqueamento em indústrias de papel, celulose e têxteis, tratamento de águas residuais, tratamento de exaustão de ar e para várias aplicações de desinfecção. Decompondo-se para produzir apenas oxigênio e água, o peróxido de hidrogênio é um dos produtos químicos mais limpos e versáteis disponíveis (BAJPAI, 2015) – Figura 5. Foi descoberto em 1818. O mecanismo de branqueamento de fibras com peróxido, normalmente ocorre, pela adição de álcali ou pelo aumento da temperatura.

Figura 5 - Reação decomposição recorrente no processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio.



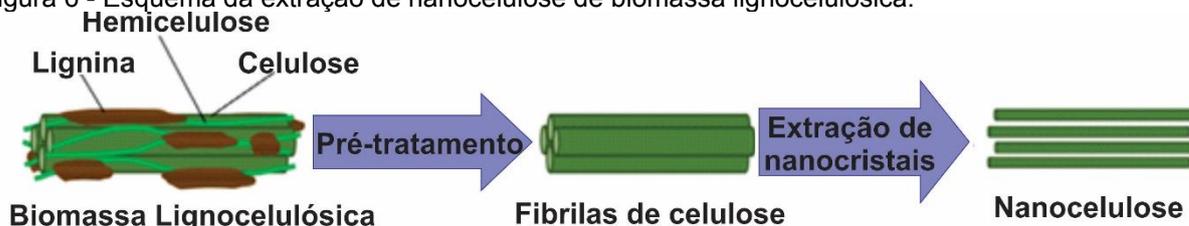
Fonte:(KARMAKAR, 1999).

O peróxido de hidrogênio libera íon peridroxila (HO_2^-) em meio aquoso e se comporta quimicamente como um ácido dibásico fraco. O peridroxil é altamente instável e na presença de substância oxidável (impurezas coloridas), se decompõe e ocorre a ação de branqueamento (KARMAKAR, 1999). O hidróxido de sódio ativa o peróxido de hidrogênio porque o H^+ é neutralizado pelo álcali, o que é favorável à liberação de HO_2^- .

2.1.3 Nanocristais de celulose

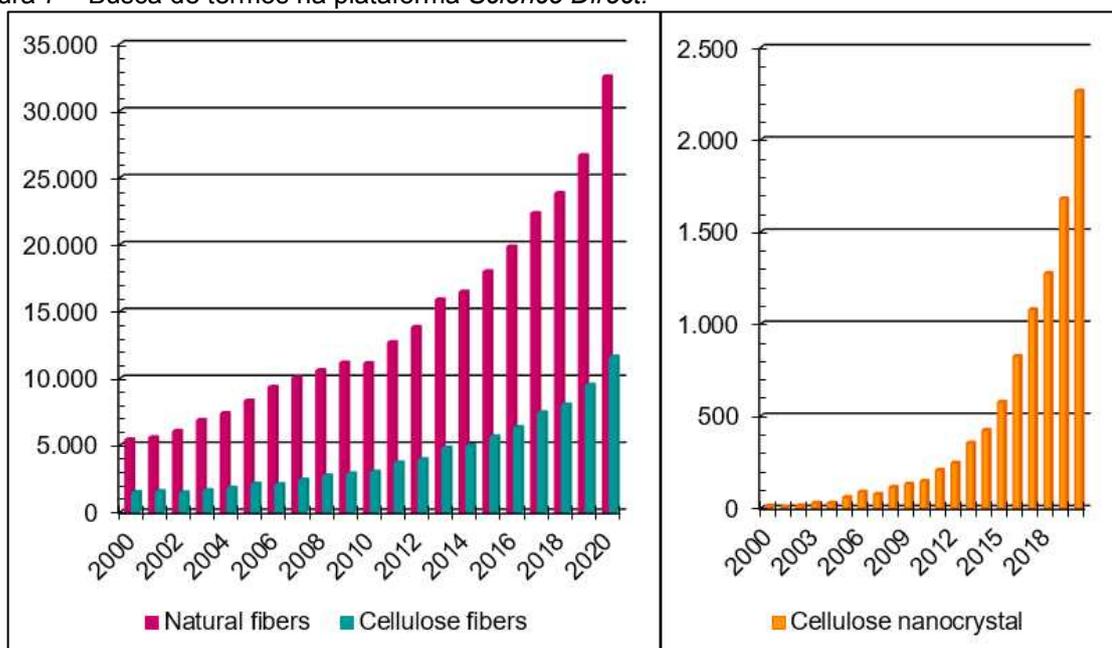
Pelas excelentes propriedades das fibras celulósicas e possibilidade de futuras aplicações, o estudo da extração da nanocelulose da biomassa lignocelulósica é muito atraente, principalmente para a extração a partir do uso de resíduos agrícolas. A Figura 6 mostra, o esquema da extração de nanocelulose da biomassa lignocelulósica que consiste em duas etapas principais. Em primeiro lugar, os componentes não celulósicos, tais como lignina, hemicelulose e outros compostos, são removidos pelo pré-tratamento. E posteriormente os nanocristais são isolados por diversos métodos, que serão abaixo citados.

Figura 6 - Esquema da extração de nanocelulose de biomassa lignocelulósica.



Fonte:(PHANTHONG *et al.*, 2018).

A Figura 7 mostra a evolução no número de publicações dos últimos 20 anos, consultada através da plataforma *Science direct* com busca pelas palavras chaves *Natural fibers*, *Cellulose fibers* e *Cellulose nanocrystals*, termos em inglês para fibras naturais, fibras celulósicas e nanocristais de celulose, observa-se um acentuado aumento de pesquisa nesses patamares.

Figura 7 – Busca de termos na plataforma *Science Direct*.

Quantidade em mil publicações.

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Constata-se que, menos da metade das publicações para 2020 em temas de fibras naturais referem-se a fibras de celulose, contudo, seu aumento em relação aos últimos anos é evidente. Ainda, observa-se que chega à marca de 2.263 publicações envolvendo o termo nanocristais de celulose. Certamente, constata-se que a temática está em alta e com amplo potencial para desenvolvimento científico e tecnológico.

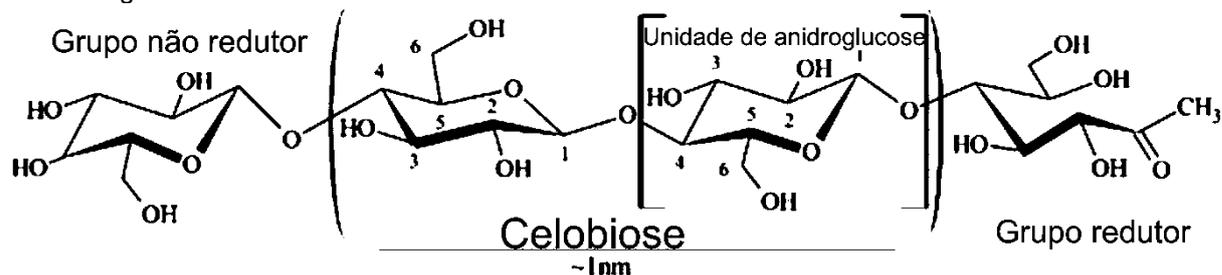
A pesquisa da celulose aumentou nas últimas décadas - Figura 7, um dos primeiros estudos relatando suspensões estáveis de tamanho coloidal de cristais celulósicos por hidrólise com ácido sulfúrico foi realizado por Rånby em 1951 (KAR; PANDEY; RANA, 2015; RÅNBY, 1951), assim como, o uso de nanocristais e nanocelulose na produção de materiais e suas aplicações (FLAUZINO NETO *et al.*, 2016a; KALLEL *et al.*, 2016; NG *et al.*, 2015) e também na preparação e caracterização de estruturas de nanocristais de celulose funcionalizadas com vários agentes (AKHLAGHI *et al.*, 2015; BOUJEMAQUI *et al.*, 2015; GUIBAL *et al.*, 2013; MOON *et al.*, 2011; NG *et al.*, 2015; PENG *et al.*, 2011) entre outros.

Materiais cuja matéria-prima é a celulose oferecem oportunidades únicas devido à sua biodegradabilidade, obtenção por fontes renováveis, baixo custo, altas propriedades mecânicas, baixa densidade, estabilidade química e disponibilidade global (AZZAM *et al.*, 2010; CHEN, 2015; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; SHANG *et*

al., 2013), ainda, pode ser processado a partir de diversas fontes de biomassa (LAM *et al.*, 2012). O nome celulose, designa que é o açúcar (a “ose”) das células, a “unidade de glicose” é a unidade repetitiva de uma cadeia polimérica estendida (PÉREZ; SAMAIN, 2010).

A estrutura química da celulose é construída a partir de um polímero de carboidrato que consiste em unidades reiteradas, como anidroglicose (AGU) com três grupos hidroxila e D-glicopiranoose, que dão à molécula um alto grau de funcionalidade - Figura 8 (HEINZE; LIEBERT, 2012; NG *et al.*, 2015; PATEL; DUTTA; LIM, 2020; PENG *et al.*, 2011; PÉREZ; SAMAIN, 2010). Além disso, a celulose pode ser definida como uma cadeia linear de moléculas de glicose em um anel, e possui uma conformação plana em forma de faixa, sendo constituída por dois anéis anidroglicose ($C_6H_{10}O_5$) (CARLMARK; LARSSON; MALMSTRÖM, 2012; MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014; MOON *et al.*, 2011).

Figura 8 - A estrutura química da celulose, numerada pelos átomos de carbono presentes na unidade de anidroglicose de celulose.



Fonte: (KOSCHEVIC *et al.*, 2018).

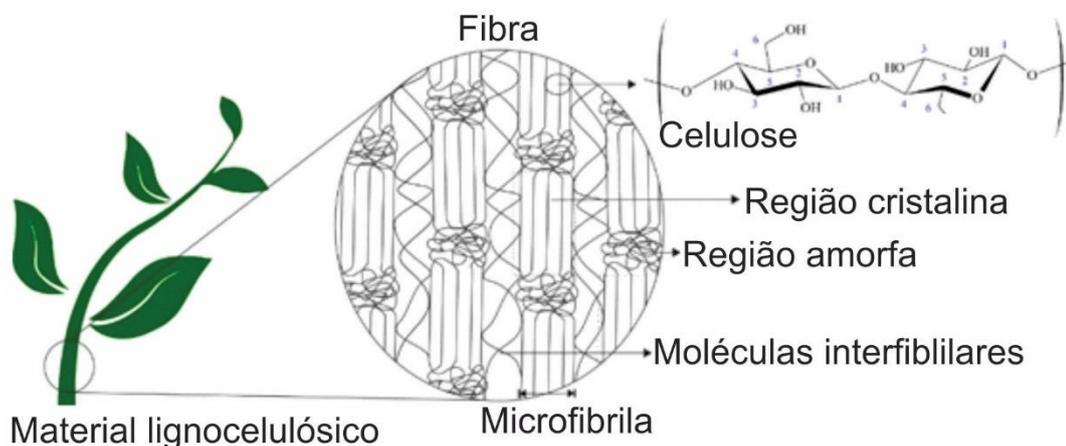
Em bases vegetais, como a madeira de árvores maduras, o teor de celulose é da ordem de 35–50%, ainda, nas partições secundárias das fibras de algodão há cerca de 94% de celulose pura (PÉREZ; SAMAIN, 2010). A informação da estrutura molecular da celulose é de suma importância, pois, elucida as propriedades específicas da polpa, como hidrofobicidade, quiralidade, biodegradabilidade e elevada funcionalidade (PENG *et al.*, 2011). Além disso, considera-se que, para a celulose nativa o grau de polimerização (GP) é determinado pela fonte de origem obtida, e não está bem definido (PÉREZ; SAMAIN, 2010).

A estabilidade da molécula de celulose é estabelecida por ligações de hidrogênio entre as cadeias dos grupos hidroxila e os átomos de oxigênio presentes no anel das moléculas adjacentes, o que resulta em uma cadeia de celulose de

configuração estrutural linear. No processo de biossíntese, as forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio intermoleculares entre grupos hidroxila e átomos de oxigênio de moléculas adjacentes, podem promover o empilhamento paralelo de múltiplas cadeias de celulose que formam as fibrilas primárias que se agregam em microfibrilas maiores. Os grupos hidroxila livres na macromolécula de celulose podem formar várias ligações de hidrogênio, intra e inter moleculares, que são feitas de vários arranjos cristalinos ordenados. A ligação de hidrogênio torna a celulose, um polímero relativamente estável e leva as fibrilas a uma alta rigidez (CARLMARK; LARSSON; MALMSTRÖM, 2012; MOON *et al.*, 2011; NG *et al.*, 2015; PATEL; DUTTA; LIM, 2020; PÉREZ; SAMAIN, 2010; RAMOS; VALDÉS; GARRIGÓS, 2016).

Celulose nativa é o principal constituinte das paredes celulares e inclui os domínios amorfo e cristalino. As regiões amorfas têm densidade menor quando comparadas às regiões cristalinas, portanto, quando as fibras de celulose são tratadas com ácido forte, as ligações químicas das regiões amorfas se rompem e os cristalitos individuais são dispersos na solução - Figura 9 (PENG *et al.*, 2011).

Figura 9 - Esquema idealizado a partir da obtenção de materiais lignocelulósicos, com ênfase nas características microestruturais da fibra, como a presença de microfibrilas, celulose, cristalinas e amorfas, e regiões intermediárias que são hemicelulose e lignina.



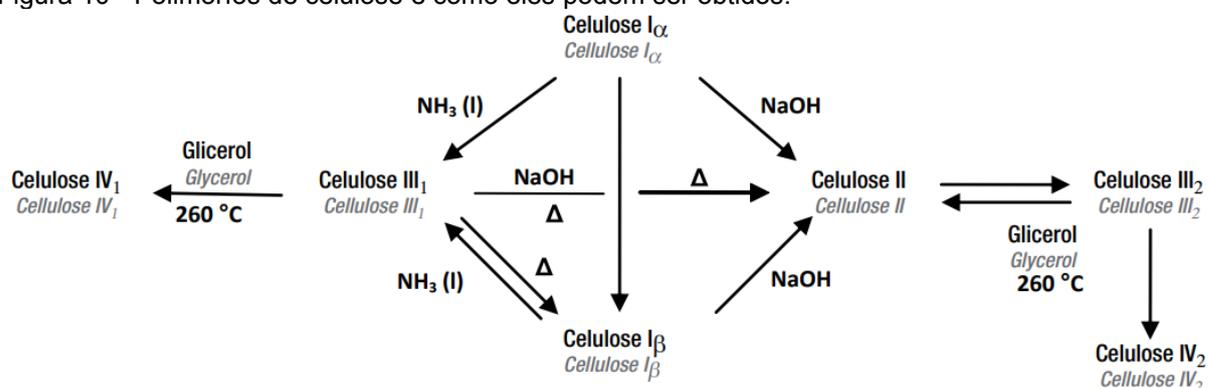
Fonte: (KOSCHEVIC *et al.*, 2018).

A celulose apresenta polimorfismo bem conhecido, e suas estruturas são classificados da seguinte forma: Celulose I: sua forma nativa, possui dois alomorfos I α (metaestáveis) encontrados em algas e bactérias, e I β (estáveis) encontrados em plantas e animais marinhos. Celulose II: quando a celulose I passa pelo processo de regeneração ou mercerização, suas cadeias poliméricas podem ser cristalizadas em feixes de forma antiparalela e possui uma rede mais estável que a celulose I, portanto

apresenta um processo irreversível. Celulose III: possui dois polimorfos que são dependentes da fonte, celulose III_I e celulose III_{II}. Ambos apresentam um padrão de difração de raios-X quase idêntico e sua diferença está em seus espectros infravermelhos. Celulose IV: possui dois polimorfos que são dependentes da fonte, celulose IV_I e celulose IV_{II}, e a diferença está na polaridade destas moléculas (LAVOINE *et al.*, 2012).

Ainda, a unidade de repetição da celulose, ou celobiose, inclui seis grupos hidroxila e três átomos de oxigênio. Portanto, muitas possibilidades de vários sistemas de ligações de hidrogênio resultam da presença de seis doadores de ligações de hidrogênio e nove receptores de ligações de hidrogênio. Por causa dos diferentes arranjos mútuos dos anéis de glucopiranosose e da possibilidade de mudanças conformacionais dos grupos hidroximetil, as cadeias de celulose podem exibir diferentes conformações de cristal, assim, a celulose existe em várias modificações cristalinas, diferindo nas dimensões da célula unitária e, possivelmente, na polaridade da cadeia (DUFRESNE, 2012b). As transições possíveis entre os diferentes polimorfos de celulose são apresentadas esquematicamente na Figura 10.

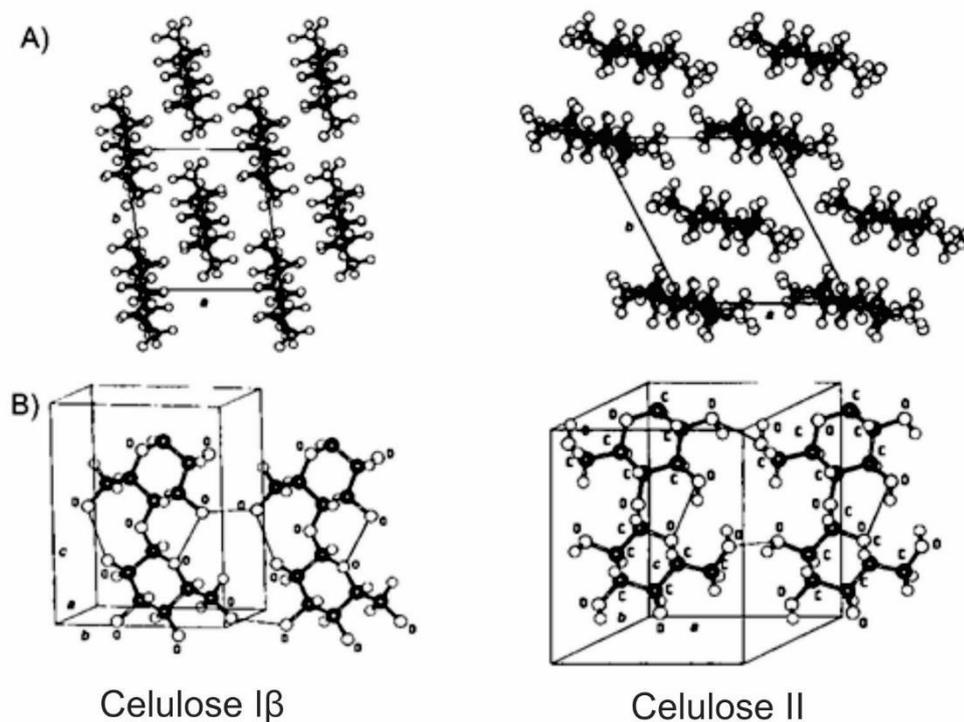
Figura 10 - Polimorfos de celulose e como eles podem ser obtidos.



Fonte:(DE JESUS SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

A Figura 11 mostra uma representação esquemática da estrutura do cristal de celulose I_β. Na vista lateral das cadeias centrais de uma célula unitária, duas ligações de hidrogênio intramoleculares de reforço são observadas (Figura 11B). A celulose I é considerada termodinamicamente menos estável, contudo, a celulose pode ocorrer em outras estruturas cristalinas (celulose II, III e IV), das quais a celulose II (Figura 11) é a estrutura mais estável de relevância técnica (KLEMM *et al.*, 2011).

Figura 11 - Estruturas cristalinas da celulose I β e da celulose II: a) projeção da célula unitária (UC) ao longo do plano a – b; b) projeção da UC paralela ao (100) plano da rede (celulose I) e ao (010) plano da rede (celulose II).



Fonte:(KLEMM *et al.*, 2011)

Dentre as diferentes formas de obtenção de nanopartículas de celulose a partir de matérias-primas celulósicas, o isolamento pode ocorrer em duas fases, como citado anteriormente, a primeira é um tratamento de pré-purificação e homogeneização do material original para o posterior tratamento, a segunda etapa, envolve três abordagens básicas para a obtenção das nanopartículas, que são compostas por hidrólise ácida e/ou hidrólise enzimática e tratamento mecânico (DUFRESNE, 2012a, 2013a; MOON *et al.*, 2011).

Os nanocristais de celulose (CNC) são nanopartículas rígidas em forma de bastão, que podem ser obtidas por hidrólise ácida de materiais celulósicos, são classificados em uma nova classe de nanomateriais em expansão (AKHLAGHI *et al.*, 2015; BITINIS *et al.*, 2013; PENG *et al.*, 2011). Comparado com as fibras de celulose, o CNC possui muitas vantagens, como dimensão em nanoescala, alta resistência mecânica e módulo de elasticidade específico, além de grande área superficial e propriedades ópticas distintas, entre outras. Considera-se que essas incríveis propriedades físico-químicas e diversas perspectivas de aplicação, têm conquistado

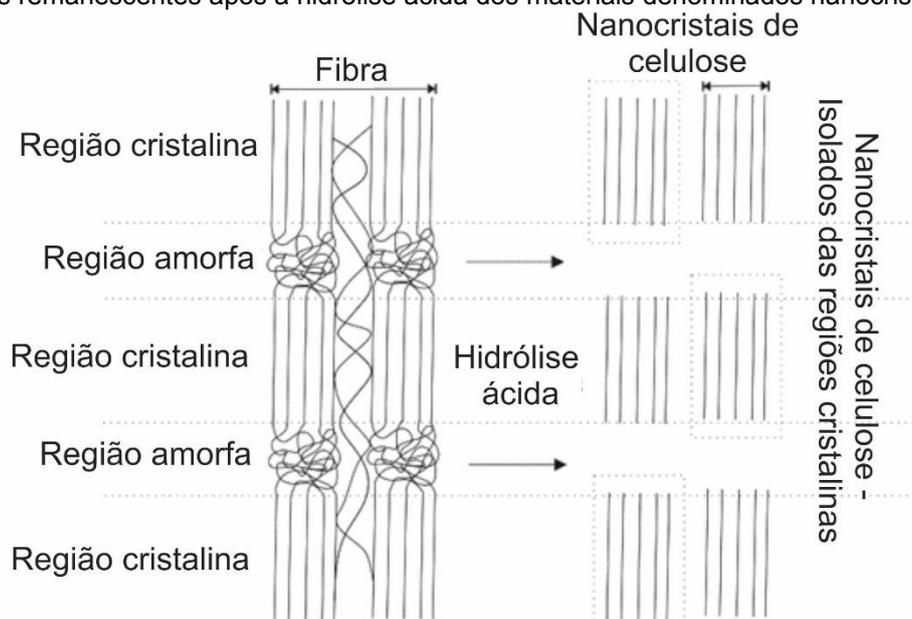
o interesse de cientistas e industriais pela aplicabilidade deste novo material (MALVIYA *et al.*, 2020; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018; PENG *et al.*, 2011)

Os termos, nanofios, microcristais de celulose, whiskers de celulose e celulose nanocristalina, podem ter uma razão de aspecto elevada, de cerca de 50-500 nm de comprimento e 3-5 nm de largura (DUFRESNE, 2012a; MOON *et al.*, 2011) ou em casos específicos, de 1-100 nm de diâmetro e dezenas a centenas de nanômetros (LAM *et al.*, 2012; LEUNG *et al.*, 2013), esta propriedade é diversificada de acordo com a matriz celulósica e o processo pelo qual as estruturas cristalinas desejadas são obtidas. Propriedades químicas como biocompatibilidade, biodegradabilidade, abundância de grupos hidroxila superficiais e ausência de toxicidade, além de suas propriedades físicas robustas, como resistência mecânica, ampla área superficial, são fatores que levam a diversas oportunidades interessantes e diversificadas de aplicações deste material (AKHLAGHI *et al.*, 2015; DE CASTRO *et al.*, 2016; DUFRESNE, 2012a, 2013a; HOU *et al.*, 2016; KAN, 2013; MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014; PENG *et al.*, 2011).

A flexibilidade de aplicação desses materiais pode ser justificada pela estrutura química de sua natureza e superfície, obtida e compatível com componentes hidrofóbicos e hidrofílicos. Dentro da matriz da nanocelulose podem ser encontradas nanopartículas opticamente ativas que, quando modificadas, adquirem propriedades de incorporação de moléculas opticamente relevantes por meio de ligações covalentes (ABITBOL *et al.*, 2016).

A hidrólise ácida ou o tratamento com ácido é o principal método usado para produzir celulose nanocristalina, que é o menor bloco de estrutura liberado da fibra de celulose original - Figura 12. A morfologia do CNC deriva das condições pré-estabelecidas no processo de hidrólise ácida e da estrutura de origem da celulose nativa. Basicamente, as propriedades finais do CNC são influenciadas por fatores como o tipo de ácido usado para hidrólise, a temperatura e o tempo de reação submetido, e a fonte de material celulósico (DUFRESNE, 2012a; MALVIYA *et al.*, 2020).

Figura 12 - Esquema composto por fibras de celulose, revelando as regiões cristalinas e amorfas e as estruturas remanescentes após a hidrólise ácida dos materiais denominados nanocristais de celulose.

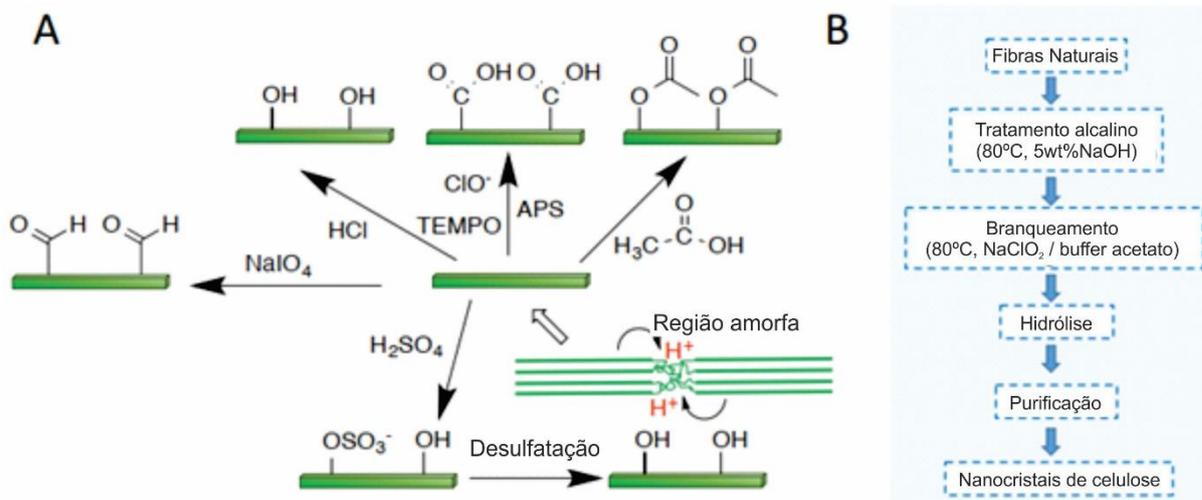


Fonte: (KOSCHEVIC *et al.*, 2018; MOON *et al.*, 2011).

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é o reagente mais comum usado para produzir CNCs, embora outros ácidos minerais concentrados, como ácido clorídrico (HCl), ácido bromídrico (HBr) e ácido fosfórico (H_3PO_4) também possam ser empregados neste procedimento (KAN, 2013; MOON *et al.*, 2011). Na preparação e obtenção de CNCs, uma característica muito importante é observada quando o ácido sulfúrico (H_2SO_4) é utilizado, os nanocristais adquirem cargas negativas na superfície devido à formação de grupos éster sulfato no tratamento com o ácido, esta propriedade conferida aumenta a estabilidade das nanopartículas em soluções aquosas, fato não observado com o uso de ácido clorídrico (HCl) (DUFRESNE, 2012a; PENG *et al.*, 2011; RAMIRES; DUFRESNE, 2012).

Os procedimentos típicos para a produção de CNC estão resumidos na Figura 13. As fibras de celulose são submetidas a tratamento com ácido forte em condições controladas de temperatura, agitação e tempo. Em seguida, a suspensão resultante é diluída com água, lavada e centrifugada várias vezes. A suspensão é então dialisada, com água destilada, para remover produtos químicos que não reagiram. Etapas adicionais, como centrifugação, filtração, secagem por pulverização ou secagem por congelamento, são usadas para preparar o produto CNC seco final.

Figura 13 - (A) Vários nanocristais de celulose com química de superfície distinta extraídos por diferentes processos; (B) Procedimentos gerais para preparar nanocristais de celulose por hidrólise ácida.



Fonte:(TANG, 2016).

Diferentes ácidos podem levar a diferenças significativas na dispersão e estabilidade coloidal do CNC. Por exemplo, o CNC derivado da hidrólise do ácido sulfúrico se dispersa facilmente na água devido à abundância de grupos éster de sulfato carregados negativamente na superfície do CNC, enquanto a solução aquosa de CNC produzida a partir da hidrólise do ácido clorídrico exibiu estabilidade coloidal inferior. Eles também exibem diferença significativa na estabilidade térmica e comportamento reológico. Além disso, com a combinação de hipoclorito de sódio e TEMPO, os grupos hidroxila na superfície do CNC pode ser convertidos em grupos carboxila, o que oferece oportunidades para modificações adicionais (TANG, 2016).

2.1.4 Taboa, Babaçu, Barú, Castanha do Pará, Soja e Amendoim

A macrófita taboa (*Typha domingensis*) - Figura 14 que é considerada uma herbácea perene e emergente (APFELBAUM, 1985), que se desenvolve em toda a América tropical e subtropical espontaneamente. Principalmente encontrados em riachos, lagos, pântanos, rios, reservatórios, valas, lagoas de água doce, canais e outras áreas de água rasa, geralmente lugares inundados, podem formar uma população densa e difícil de controlar, ainda podendo rapidamente habitar áreas perturbadas (particularmente aqueles nutrientes enriquecidos, como o fósforo). E,

assim, reduzir a biodiversidade local e a produtividade dos sistemas de zonas úmidas (BAJWA *et al.*, 2015; BERRY *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2015).

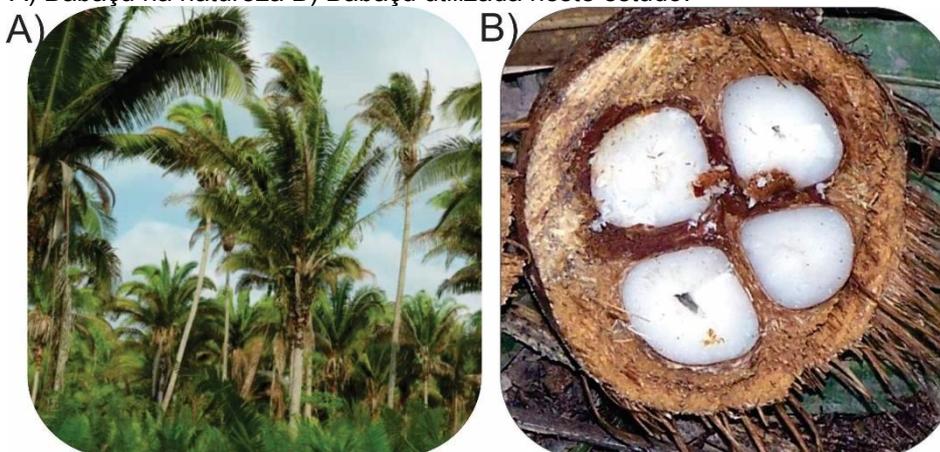
Figura 14 – A) Taboa na natureza B) Taboa seca utilizada neste estudo.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A palmeira babaçu (*Attalea ssp.*, *Orbignya sp.*, *O. phalerata*, *O. martiana* ou *O. oleifera*) - Figura 15, pode ser considerada uma planta que apresenta muitos potenciais e atividades econômicas derivadas de seu cultivo, devido à sua grande extensão territorial (13 para 18 milhões de hectares em 279 municípios localizados em 11 estados) com destaque para a cadeia produtiva do babaçu. Com alta representatividade para a planta, na atividade extrativista do Brasil, ainda as fibras de exocarpo de coco babaçu pode ser utilizadas para a produção de recipientes para cultivo de samambaias, estofados, embalagens, potes, pratos, murais, entre outras aplicações (CARRAZZA; CRUZ E ÁVILA; SILVA, 2012) apresentando grande potencial de reutilização.

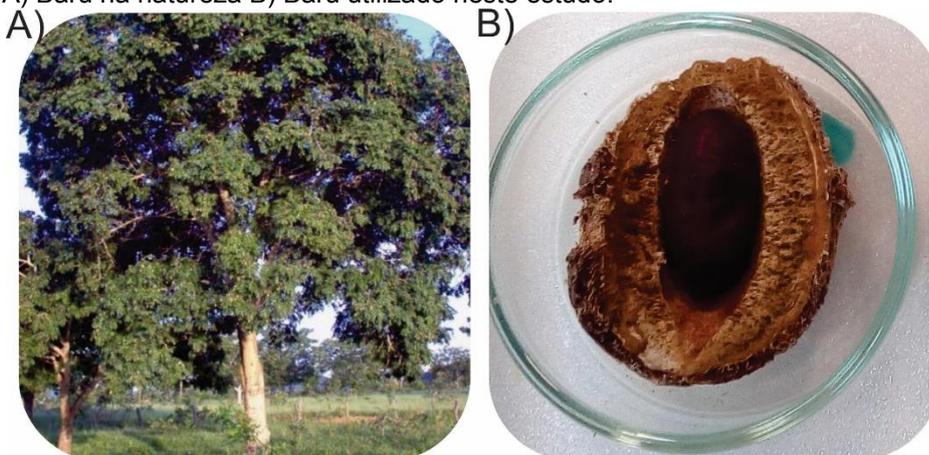
Figura 15 - A) Babaçu na natureza B) Babaçu utilizada neste estudo.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Conhecida popularmente em diferentes regiões do Brasil como barueiro, barujo, cumbaru, cumarurana, cacau ou nozes, a árvore Barú (*Dipteryx alata*) - Figura 16, é uma espécie que ocorre principalmente nas áreas mais férteis do Cerrado (savana). Uma árvore de até 15 m de comprimento. Seu castanheiro, Barú está entre as 10 espécies nativas do bioma mais promissor para cultivo, devido ao alto índice de germinação que suas sementes apresentam, ao bom estabelecimento de mudas, de fixação de nitrogênio e seu grande potencial lenhoso, alimentar, oleoso, medicinal, paisagístico, e na recuperação de áreas degradadas, é enfatizado que tanto a polpa quanto a semente podem ser comestíveis. A castanha de Barú possui um resíduo lenhoso localizado entre a polpa e a semente, que pode ser utilizado na confecção de artesanato ou na produção de carvão, ácido pirolenhoso e outros ácidos voláteis (CARRAZZA; CRUZ E ÁVILA, 2010).

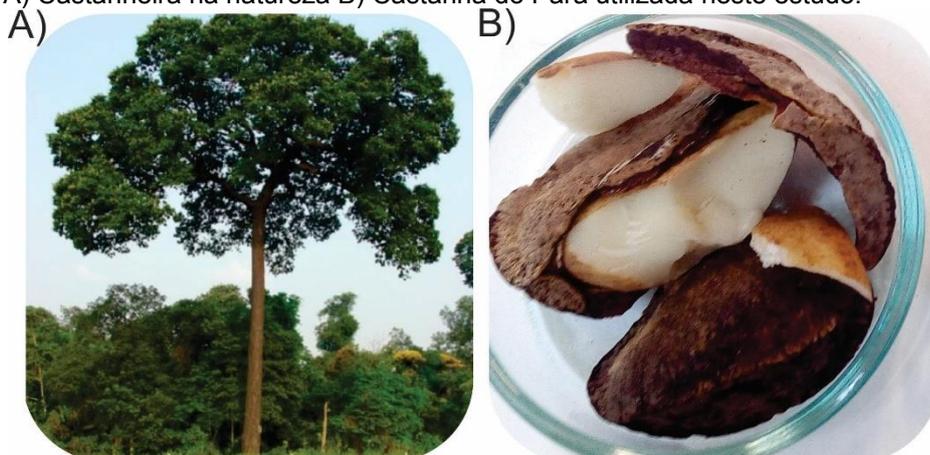
Figura 16 - A) Barú na natureza B) Barú utilizado neste estudo.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*) - Figura 17, é originária da região amazônica (Pará, Amazonas, Acre, Peru, Bolívia, Venezuela, Guiana), também conhecida como Castanha do Brasil. É uma castanheira intimamente relacionada à cultura tradicional de árvores das populações da Amazônia. Sua castanha possui alto valor econômico como produto extrativo florestal e não impede o seu plantio com fins de reflorestamento tanto em lavouras puras quanto em sistemas consorciados (CHAVES, 2007). O resíduo casca de castanha do Brasil, não possui características de valor agregado comercial, porém, existem estudos sobre a combustão desse resíduo para geração de energia (FARIAS, 2012).

Figura 17 - A) Castanheira na natureza B) Castanha do Pará utilizada neste estudo.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Com grande produtividade existente no Brasil, a soja (*Glycine max*) - Figura 18, apresentou uma produtividade de mais de 114,8 milhões de toneladas produzidas na safra 2018/19, dos quais a contribuição do estado de Mato Grosso do Sul foi superior a 8,5 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2019). Entre os usos da soja, o óleo e a proteína são seus principais geradores de renda, portanto, pouca atenção é dada às aplicações da vagem de soja, muito pouco dela é usada como fonte de fibra para gado e, assim, as quantidades de vagem de soja tornam-se volumosas pilhas de resíduos.

Figura 18 - A) Soja na natureza B) Soja seca utilizada neste estudo.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 19 - A) Amendoim na natureza B) Amendoim seco utilizada neste estudo.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Originário da América do Sul, o cultivo do amendoim (*Arachis hypogaea*) - Figura 19, no Brasil, apresenta números expressivos, sendo uma das principais oleaginosas cultivadas tanto que, nas duas safras de 2018/19 foram registradas mais de 434,6 mil toneladas (CONAB, 2019). A fração da casca do amendoim pode representar 30% da produção de grãos e sua principal utilização é como combustível para caldeiras e/ou ração para gado. Considerada um resíduo agroindustrial, a casca do amendoim se constitui em um recurso abundante e acessível para o desenvolvimento de novos produtos, a exemplo cita-se o estudo de Gatani et al.,(2013) que investigou a utilização de resíduo da casca do amendoim na fabricação de painéis aglomerados (GATANI *et al.*, 2013).

2.1.5 Modificações físico-químicas em fibras e nanocristais de celulose

2.1.5.1 Modificações com sais quaternários de amônio – Cloreto de benzalcônio

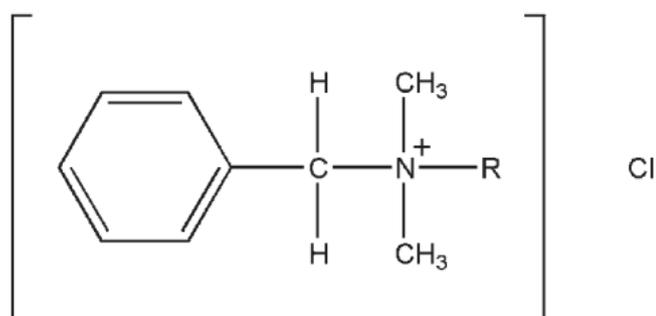
Os surfactantes catiônicos com grupos alquil longos e grupos de amônio quaternário são agentes de desinfecção bem conhecidos (BORSA, 2012). Os polímeros catiônicos foram investigados intensivamente para desenvolver materiais antimicrobianos eficientes. Desde 1980, os polímeros com grupos de amônio quaternário têm sido considerados os mais representativos desse grupo de materiais. Esses materiais exercem sua ação com base em sua carga positiva, assim podem interagir com os grupos negativos presentes na membrana bacteriana, destruindo a

membrana celular e evitando sua proliferação (ALFREDO; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, 2017).

Sais quaternários de amônio (QAC) carregam uma carga positiva no átomo nitrogênio (N) em solução. Esses produtos químicos, especialmente grupos alquil longos contendo espécies como cloreto de cetilpiridínio (brometo), têm sido usados como desinfetantes por um longo tempo. Seu efeito é devido a uma ruptura eletrostática da parede celular subsequente à invasão por uma cadeia lipofílica de comprimento específico. O agente não é consumido no processo, portanto, a atividade antimicrobiana é contínua, desde que esse material bioativo esteja aderido à superfície. É improvável que os microrganismos se tornem resistentes a esse tipo de ataque, pois isso envolveria uma modificação importante de sua estrutura de parede celular (BORSA, 2012).

O cloreto de benzalcônio (BC) - Figura 20, é um dos fármacos mais comumente usados para fins antimicrobianos, que é frequentemente encontrado em produtos de limpeza clínica, alimentar e doméstica. BC é um composto de amônio quaternário eficaz na inibição de uma variedade de micróbios, como bactérias, fungos e leveduras. Quando adicionado a materiais em seu estado original, o BC pode atribuir aos materiais propriedades antimicrobianas, o que é uma abordagem fácil para desenvolver esse tipo de material (WANG *et al.*, 2020).

Figura 20 - Cloreto de benzalcônio estrutura.



R= mistura de alquilas: *n*-C₈H₁₇ para *n*-C₁₈H₃₇; possivelmente *n*-C₁₂H₂₅ (dodecil), *n*-C₁₄H₂₉ (tetradecil) e *n*-C₁₆H₃₃ (hexadecil)

Fonte:(ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009).

Quando grupos aniônicos (caso do éster sulfato – obtenção de CNC via hidrólise por ácido sulfúrico) são introduzidos na estrutura da celulose, eles aumentam a capacidade de ligação dos QAC com a molécula da celulose (BORSA, 2012).

As aplicações para materiais funcionalizados com quaternários são diversas, podendo-se citar o estudo de He *et al.*, (2014) que preparou aerogéis de nanofibras de celulose funcionalizadas com amônio quaternário para remoção rápida de Cr (VI) da água, o aerogel altamente poroso com grande área de superfície específica, permitiu a remoção rápida e eficaz de cromo (Cr (VI)) da água contaminada. Onde, com apenas 1 g de aerogel, mais de 99% de Cr (VI) em 1 L de solução de 1 mg/L pode ser removido em 50 min (HE *et al.*, 2014).

Ainda, Almeida e Silva *et al.*, (2020) estudaram a sinergia de revestimentos de polímero biodegradável com sais de amônio quaternário que intercedem na função de barreira contra contaminação bacteriana e desidratação de ovos. Como resultados os autores obtiveram que os complexos quaternários de amônio da 1ª (QAC 1ª) e 5ª (QAC 5ª) gerações + quitosana apresentaram atividade biológica contra a formação de biofilme por *Salmonella enteritidis*. Um efeito sinérgico foi encontrado nas mesmas concentrações para QAC 1º e QAC 5º, que mostraram uma ligeira melhora na atividade em conjunto com quitosana (ALMEIDA E SILVA *et al.*, 2020).

Bondurant *et al.*, (2020), avaliaram um desinfetante para mãos com cloreto de benzalcônio (BZK), na redução da contaminação bacteriana transitória da pele por *Staphylococcus aureus* em profissionais de saúde, os resultados indicaram que houve uma diminuição significativa no *S. aureus* transitório nas pontas dos dedos dos profissionais de saúde na semana de uso de desinfetante para as mãos BZK em comparação com a semana de uso de desinfetante para mãos com etanol 70% (BONDURANT *et al.*, 2020).

2.1.5.2 Modificações com nanopartículas de prata

A prata é o mais conhecido dos vários metais pesados tóxicos para os microrganismos. Primordialmente, era usada para tornar a água potável e, durante séculos, para o tratamento de ferimentos cutâneas, entre outros. Além de aplicações médicas e higiênicas, tecidos contendo prata também podem ser usados para prevenir a biodegradação e para purificação de águas residuais (BORSA, 2012).

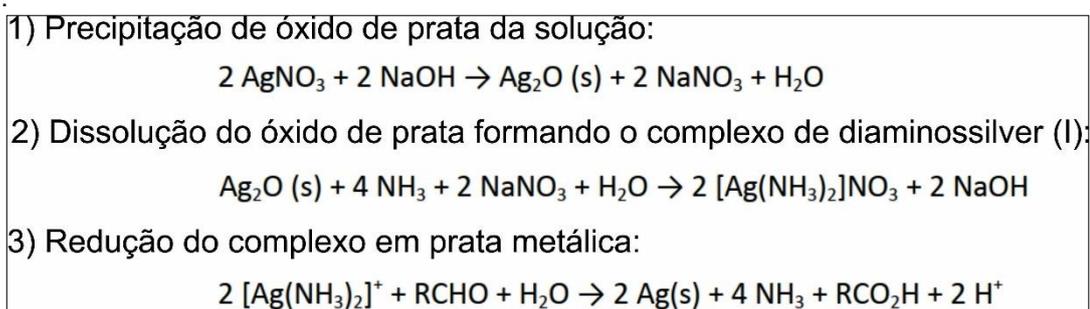
Prata e outros metais (e seus íons) podem ser ligados às fibras celulósicas por vários métodos. O sal de prata foi incorporado à fibra de celulose-gel usada para cicatrização de feridas (NEWMAN *et al.*, 2006). NPs de prata incorporados em uma matriz de polímero (AgNP/nanocopositos de polímero) são candidatos muito atraentes

como materiais antimicrobianos e têm sido amplamente empregados em embalagem de alimentos na preservação de sua vida útil. O princípio desses materiais é baseado na liberação controlada de AgNPs da matriz polimérica que pode ser controlada e permite que o material permaneça ativo contra microrganismos por longos períodos de tempo (ALFREDO; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, 2017).

A incorporação de NPs inorgânicos em polímeros é uma das abordagens mais extensas para fabricar materiais antimicrobianos funcionais. O aspecto chave é que a combinação de NPs inorgânicos com polímeros orgânicos leva a nanocompositos com propriedades que podem combinar as vantagens de seus componentes. Assim, as propriedades dos materiais híbridos orgânicos/inorgânicos resultantes dependem em grande parte das contribuições individuais de ambas as fases, mas também do papel das interfaces internas (BORSA, 2012).

Nanopartículas de prata são bem conhecidas por suas propriedades catalíticas e antimicrobianas. Por este motivo, podem ser usadas, como aditivos em polímeros com propriedades antibacterianas, uma das formas de obtenção é através da reação modificada de Tollen's como exemplificada na Figura 21. Que consiste no uso de uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) reagindo com hidróxido de sódio (NaOH) e amônia (NH_3), na presença de um açúcar redutor, está precipita em forma de AgNPs.

Figura 21 – Possíveis etapas de reação no processo de Tollens para obtenção de nanopartículas de prata.



Fonte: (MICHALCOVÁ *et al.*, 2018).

O mecanismo exato do efeito antimicrobiano da prata ainda é desconhecido. Vários mecanismos foram sugeridos para prata, íons de prata e NPs de prata. A prata se liga à parede celular bacteriana e à membrana celular e inibe o processo de respiração. Quando os íons de prata penetram na célula bacteriana, a molécula de DNA se transforma em uma forma condensada e perde sua capacidade de replicação,

levando à morte celular. NPs de prata são muito pequenas e têm áreas de superfície extremamente grandes. Elas se prendem à membrana celular, penetram na bactéria, interagem com proteínas contendo enxofre e compostos contendo fósforo e atacam a cadeia respiratória. As NPs liberam íons de prata nas células bacterianas, o que aumenta sua atividade bacteriana. Os efeitos antimicrobianos das NPs de prata dependem de seu tamanho, forma e concentração (RAI; YADAV; GADE, 2009a). A aglomeração de NPs diminui fortemente a atividade antimicrobiana (KLEMENČIČ *et al.*, 2010).

Hasan *et al.*, (2018) propuseram a preparação de enxertos nanobiocompositos de quitosana, carboximetilcelulose e nanowhiskers de celulose modificada com nanopartículas de prata para aplicações de engenharia de tecido ósseo, como resultados relataram que os materiais exibiram adsorção de proteína suficiente e capacidade de mineralização que é essencialmente necessária para a adesão, proliferação e regeneração do tecido ósseo das células dos osteoblastos, bem como excelente atividade antimicrobiana, ainda apoiaram o crescimento das células saudáveis (HASAN *et al.*, 2018).

Volova *et al.*, (2018), estudaram as propriedades antibacterianas de filmes de compósitos de celulose com nanopartículas de prata e antibióticos, como resultados, descobriu-se que os filmes de compósitos celulose bacteriana (BC) têm estrutura, propriedades físico-químicas e características de superfície diferentes, e seu comportamento em relação à microflora patogênica e cultura de células de fibroblastos difere dependendo do tipo de agente antibacteriano neles contido e sua concentração no compósito. O método de difusão-disco e o método de cultura em frasco agitado usados neste estudo mostraram que todos os compósitos experimentais tinham atividade antibacteriana pronunciada contra *E. coli*, *Ps. eruginosa*, *K. pneumoniae* e *St. aureus*, e os compostos BC/antibióticos foram mais ativos do que os BC/AgNp. *S. aureus* foi o mais suscetível ao efeito dos compósitos (VOLOVA *et al.*, 2018a).

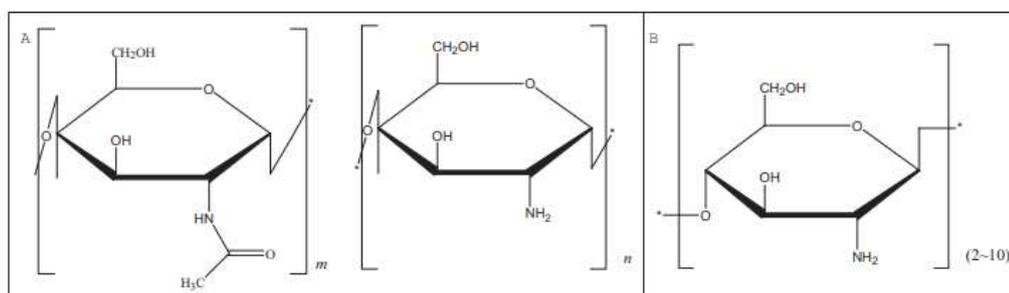
Por fim, He *et al.*, (2021) em seu estudo sobre nanocristais de celulose/carboximetilcelulose immobilizando nanopartículas de prata como um revestimento eficaz para melhorar a barreira e as propriedades antibacterianas do papel para aplicações em embalagens de alimentos, constatou que a amostra CMC/CNC@AgNPs 7% exibiu 1,26 vezes de aumento na resistência à tração, 45,4% de redução em WVP, 93,3% de redução na permeabilidade ao ar, bem como, as melhores atividades antibacterianas contra *E.coli* e *S.aureus* em comparação com

papel não revestido. Além disso, a taxa de liberação cumulativa de AgNPs de papel revestido reduziu significativamente devido ao efeito de imobilização de CNC em AgNPs. O papel revestido CMC/CNC@AgNPs foi usado para embalar morangos em condições ambientais. Os resultados mostraram que o papel revestido pode manter a melhor qualidade dos morangos em comparação com os morangos não embalados e estender a vida útil dos morangos para 7 dias (HE *et al.*, 2021).

2.1.5.3 Monômeros de Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo linear que consiste em unidades 2-amino-desoxi- β D-glucana (1,4) ligadas, derivadas da desacetilação alcalina da quitina - Figura 22 (ALFREDO; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, 2017; BAKSHI *et al.*, 2020). Como resultado, a quitosana é um polícatión cuja densidade de carga depende do grau de desacetilação e do pH. Mais interessante, as cargas positivas contidas na quitosana oferecem propriedades antibacterianas contra uma ampla variedade de microrganismos.

Figura 22 - Estrutura química da quitosana e oligossacarídeo de quitosana. A: Quitosana B: Quitosana oligossacarídeo.



Fonte:(ZOU *et al.*, 2016).

A quitosana é um antimicrobiano muito versátil com atividade demonstrada contra várias bactérias. No entanto, a atividade depende muito do pH. Como consequência, os NPs de quitosana são ineficazes em pH <6, provavelmente devido à ausência de grupos amino protonados (ALFREDO; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, 2017). A quitosana pode ser processada em várias formas farmacêuticas, incluindo géis, filmes e revestimentos (ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009).

Em condições ligeiramente ácidas (pH 5,3), a quitosana é protonada, enquanto os grupos carboxila e fosfato da superfície bacteriana são aniônicos e oferecem locais potenciais para ligação eletrostática. A quitosana reage tanto com as

paredes celulares quanto com as membranas celulares. Danos às membranas celulares causam vazamento de enzimas e nucleotídeos de diferentes localizações celulares (BORSA, 2012).

A quitosana e oligossacarídeos (COS) têm atraído interesses consideráveis por causa de suas atividades biológicas e aplicações potenciais nas indústrias alimentícia, farmacêutica, agrícola e ambiental. Avanços recentes destacaram os benefícios do COS para a saúde, incluindo anti-hipertensivo, redução do colesterol no sangue e efeitos anti-infecciosos e antitumorais. Embora tenha havido um aumento nos estudos das atividades biológicas do COS, nenhum tipo de quitosana ou COS exerce todas as bioatividades mencionadas acima. Além disso, diferentes produtos de quitosana têm diferentes estruturas e propriedades físico-químicas, o que pode resultar em novas bioatividades ou novas descobertas em compostos bioativos conhecidos (ZOU *et al.*, 2016).

O oligossacarídeo lactato de quitosana, ou seja um oligossacarídeo funcional, é um polímero alcalino natural de glucosamina, obtido por hidrólise química e enzimática da quitosana (ZOU *et al.*, 2016), ainda considerado como uma alternativa antibiótica na produção animal (CHANG; LU; LAN, 2020).

2.1.6 Biocompósitos e bionanocompósitos

Historicamente, considera-se que o uso de polímeros naturais foi substituído por polímeros sintéticos por volta do século XX, com o surgimento de diversos polímeros sintéticos produzidos a partir da exploração de petróleo, que apresentavam baixo custo de produção. Contudo, desde as últimas décadas, mais atenção tem sido dada ao uso de polímeros naturais e lignocelulósicos. Os motivos incluem: aumento do interesse em minimizar o impacto ambiental dos polímeros sintéticos no meio ambiente, visto que são recursos finitos provenientes da extração de petróleo, assim, materiais renováveis diminuem a necessidade do uso de sintéticos. Entre outros fatores que contribuem para esta mudança, está a maior disponibilidade de dados qualitativos e quantitativo das propriedades físico-químicas e morfologia de materiais naturais, como as fibras lignocelulósicas, por meio do uso de modernos instrumentos, conseqüentemente, um melhor conhecimento de sua relação propriedade-estrutura. Certamente, o compêndio desses fatores aumentou a compreensão e estudos para o desenvolvimento de novos materiais, como os biocompósitos (ESPINO-PÉREZ *et al.*,

2013; IMAN; MAJI, 2015; MISONON *et al.*, 2014; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002; SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009a).

Materiais 'verdes' podem ser considerados o futuro, existem enormes oportunidades na implantação de novos produtos de base biológica, mas, o verdadeiro desafio é criar produtos sustentáveis de base biológica, com o apoio de novas regulamentações ambientais e de interesse para a sociedade. Essa perspectiva tem levado à busca de novos produtos e procedimentos que sejam compatíveis com o meio ambiente, consoante a incorporação de recursos biológicos em materiais compósitos, seja capaz de reduzir a dependência das reservas de petróleo (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002). Partindo da percepção de que os recursos naturais não renováveis tendem à escassez surge a necessidade de buscar recursos em fontes renováveis, como é o caso das fibras vegetais, que são derivadas de plantas vivas renováveis e sustentáveis, portanto, o século atual pode ser chamado de século celulósico, pois existem vários estudos usando recursos vegetais renováveis para alcançar produtos ecológicos (FARUK *et al.*, 2012; IMAN; MAJI, 2015; PÉREZ; SAMAIN, 2010).

A Figura 23 fornece um esquema de uma abordagem sinérgica que requer combinações de uso de uma fibra natural eficiente, tratamento de matriz, e uma técnica de processamento adequada para garantir o projeto e a produção de biocompósitos com o nível desejado de desempenho para várias aplicações. Estes, são fatores que influenciam a competitividade e a sustentabilidade dos biocompósitos.

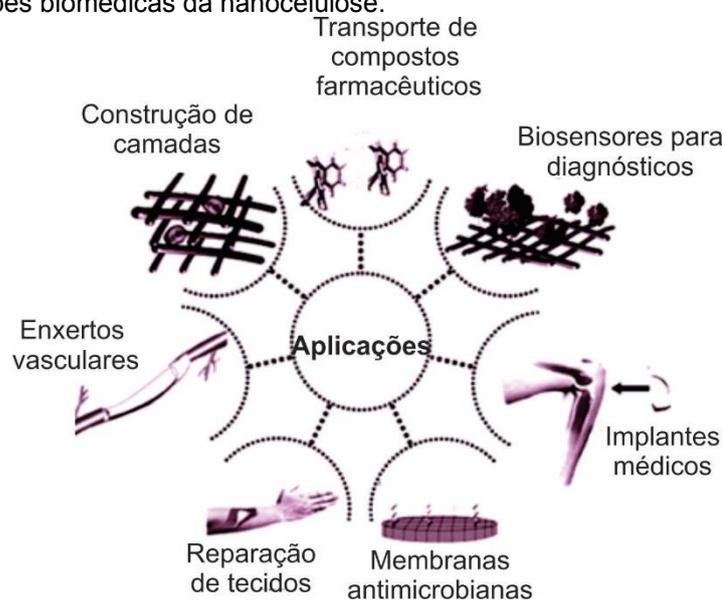


Fonte: (PANDEY *et al.*, 2015).

A substituição de plásticos convencionais por polímeros degradáveis, particularmente para aplicações de curta duração, como embalagens, descartáveis em cirurgias ou higiene, é de grande interesse para diferentes indivíduos na atuação socioeconômica (da indústria de plásticos ao cidadão). O potencial dos polímeros biodegradáveis e, mais especificamente, dos polímeros derivados de recursos agrícolas, como os polissacarídeos, há muito é reconhecido (DUFRESNE, 2012a).

Compósitos à base de nanocelulose incluindo agentes antimicrobianos, possuem aplicações especiais, conforme apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Aplicações biomédicas da nanocelulose.



Fonte:(MISHRA; SABU; TIWARI, 2018)

Os materiais compostos (compósitos) são materiais de engenharia feitos de dois ou mais constituintes com propriedades mecânicas significativamente diferentes, que permanecem separados e distintos dentro da estrutura acabada. Existem duas categorias de materiais constituintes: matriz e reforço. É necessária pelo menos uma parte de cada tipo. A matriz envolve e apoia os reforços, mantendo suas posições relativas. Os reforços conferem propriedades físicas (mecânicas e elétricas) especiais para melhorar as propriedades da matriz. Um sinergismo produz propriedades materiais indisponíveis em materiais de ocorrência natural. Devido à grande variedade de matrizes e reforços disponíveis, o potencial de projeto para compósitos é enorme (DUFRESNE, 2013a).

Na obtenção de materiais compósitos, também é importante mencionar o uso de plastificantes, que são moléculas adicionados aos polímeros para reduzir a fragilidade, pois aumentam o volume livre entre as cadeias poliméricas, diminuindo as forças intermoleculares e, assim, aumentando a flexibilidade e extensibilidade dos polímeros (KIBAR; US, 2013).

Diversos estudos sobre materiais (GUNNING *et al.*, 2013; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002; PEREIRA *et al.*, 2014; RHIM *et al.*, 2014; VOLOVA *et al.*, 2018a) e revisões de literatura (BOUSFIELD *et al.*, 2018; GHOLAMPOUR; OZBAKKALOGLU, 2020; GODARA, 2019; IKSAL, 2020; JEYAPRAGASH; SRINIVASAN; SATHIYAMURTHY, 2020; KARGARZADEH *et al.*, 2017; MOON *et al.*, 2011; OWOLABI *et al.*, 2020; PICKERING; EFENDY; LE, 2016; SHARMA *et al.*, 2019; VÄISÄNEN *et al.*, 2016) podem ser citados na área de compósitos e nanocopositos.

2.1.7 Carboximetilcelulose

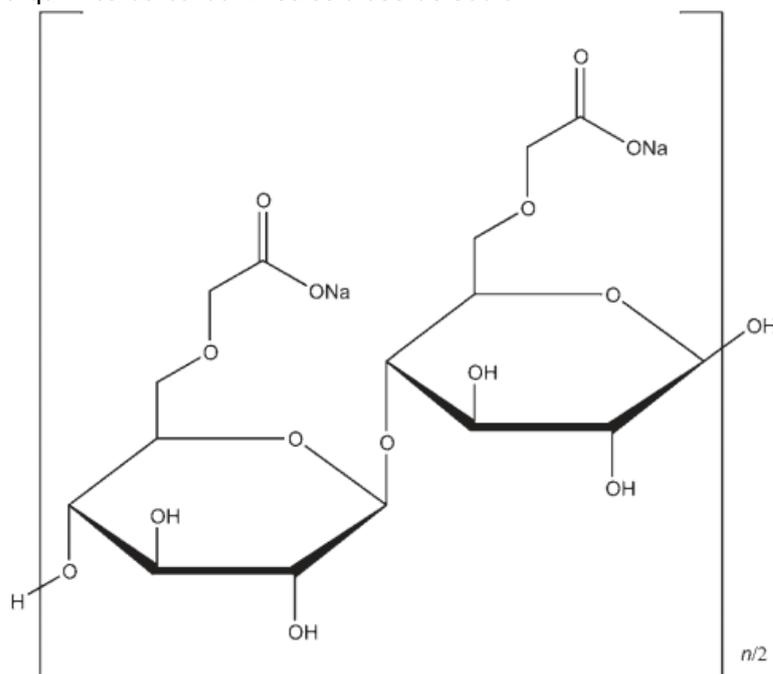
A carboximetilcelulose de sódio (CMC) é um dos produtos mais importantes dos éteres de celulose. Devido ao fato de que a forma ácida da CMC tem baixa solubilidade em água, é geralmente preservada como carboximetilcelulose de sódio (NaCMC), amplamente utilizada em muitas indústrias como glutamato monossódico. A CMC pode ser usada como agente floculante, quelante, emulsionante, espessante, agente de retenção de água, colagem e material formador de filme. Também, é amplamente aplicada em áreas como eletrônica, pesticidas, couro, plásticos, impressão, cerâmica e indústria química de uso diário. Além disso, devido às suas excelentes propriedades, ampla aplicação e campos potenciais de desenvolvimento, a CMC tem amplas perspectivas de aplicação (CHEN, 2015).

A carboximetilcelulose sódica (NaCMC) - Figura 25 é um éter de celulose aniônico solúvel em água, que normalmente é fabricado em grandes quantidades por meio da eterificação da celulose alcalina ativada com ácido cloroacético (PÉREZ *et al.*, 2017). Amplamente utilizada em formulações farmacêuticas orais e tópicas, principalmente por suas propriedades de aumento de viscosidade. A NaCMC também pode ser usada como um aglutinante e desintegrante de comprimidos e para estabilizar emulsões (ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009).

Diversos estudos evidenciando aplicações de CMC podem ser encontrados na literatura (ANTONOVA; KAMENEVA, 2019; BAYRAMGIL, 2017; BLANCO *et al.*,

2018; DUFRESNE, 2012a; EL-NAHHAL *et al.*, 2017; EL MIRI *et al.*, 2015; HASAN *et al.*, 2018; KONERU; DHARMALINGAM; ANANDALAKSHMI, 2020; KOWALCZYK *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2020b, 2020a; OJIJO; SINHA RAY, 2013; RAMÍREZ *et al.*, 2012; RAMLI; WONG, 2011; SASSO *et al.*, 2011; SIQUEIRA; BOTARO; NOVACK, 2014; WAHID *et al.*, 2020; WONG; RAMLI, 2014)

Figura 25 - Estrutura química da carboximetilcelulose de sódio.



Estrutura mostrando DS=1.0 referente ao grau de substituição.

Fonte:(ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009).

Como exemplo, cita-se o estudo de Li *et al.*, (2020), que elaboraram filmes comestíveis de amido de mandioca(CS)/carboximetilcelulose (CMC) incorporados com bactérias de ácido láctico (LAB) para estender a vida útil da banana, e obteve que devido à interação intermolecular entre os probióticos e a matriz CS/CMC, as taxas de transmissão de vapor de água e luz foram reduzidas, bloqueando efetivamente a água e a luz para prevenir a deterioração da oxidação lipídica nas embalagens de alimentos, ainda, a vida útil da banana melhorou qualitativamente com 2% de filme composto de LAB adicionado e sua aplicação em embalagens de alimentos foi afirmada (LI *et al.*, 2020b).

Akhtar *et al.*, (2018) produziram e caracterizaram filmes antioxidantes e antimicrobianos baseados em CMC enriquecidos com polissacarídeos de casca de grão de bico, como resultados, os filmes exibiram potenciais efeitos antioxidantes

sobre os radicais livres DPPH e ABTS. Ainda, os resultados de DSC mostraram que a temperatura de transição vítrea aumentou significativamente ($p < 0,05$) de 82,68 para 90,39°C em comparação com o controle de 78,21°C. A estabilidade térmica de todos os filmes foi melhorada, indicando que os filmes podem ser usados como materiais biocompósitos para embalagens de produtos alimentícios (AKHTAR *et al.*, 2018).

Das mais diversas aplicações, Antonova e Kameneva (2019) estudaram a formação da estrutura de filmes de carboximetilcelulose porosa para o desenvolvimento de materiais com propriedades antifricção, observou-se os filmes porosos apresentaram poros abertos ordenados com os tamanhos de 600-800 nm. A termo destruição dos filmes começa à temperatura de 311°C de acordo com dados de calorimetria de varredura. Os autores concluem que, novos materiais compostos porosos, na perspectiva de matrizes de *buffer* para a criação de revestimentos antifricção foram obtidos, e o preenchimento dos poros com grafite pirolítica como lubrificante facilita o aumento da vida útil do revestimento e permite reduzir o coeficiente de atrito da superfície protegida em 40% (ANTONOVA; KAMENEVA, 2019).

2.1.8 Propriedades funcionais - Atividade antimicrobiana

A atitude dos consumidores em relação à higiene e estilos de vida ativos criou um mercado para materiais antimicrobianos, estes, podem ser usados desde filtros de ar, componentes em carros, móveis domésticos, higiene pessoal, embalagens, entre outros. Após a descoberta da penicilina, antibióticos muito eficazes poderiam ser usados contra bactérias, contudo, existe um problema global de resistência aos medicamentos, portanto, os agentes antimicrobianos estão se tornando importantes novamente (BORSA, 2012). Em termos de saúde pública, o recente aumento da resistência de determinados microrganismos patogênicos ao uso de antibióticos mitigou a maioria dos benefícios de seu uso. Nesse contexto, materiais antibacterianos são uma alternativa interessante para driblar essa resistência aos fármacos convencionais (ALFREDO; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, 2017).

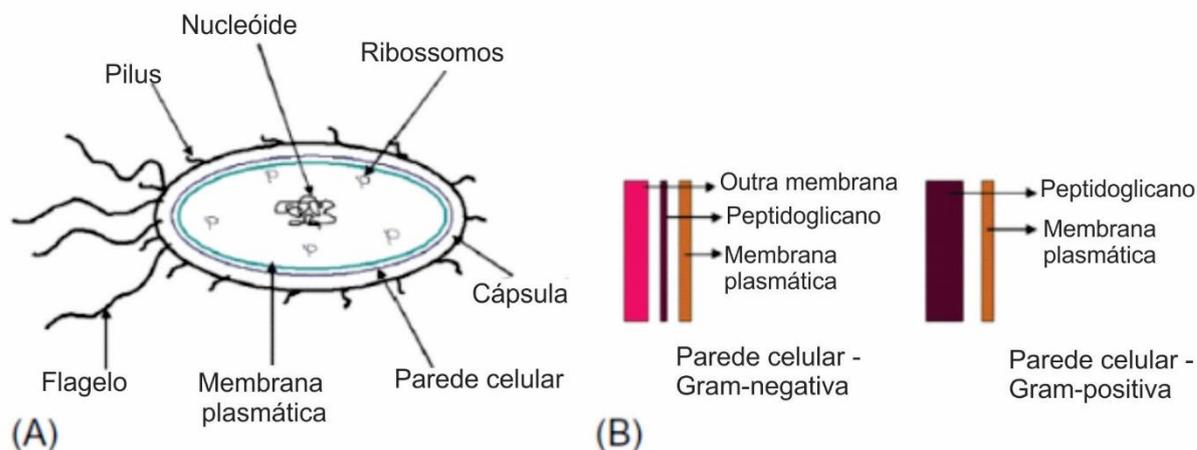
Devido ao surto de doenças infecciosas causadas por diferentes bactérias patogênicas e ao desenvolvimento de resistência aos antibióticos, as empresas farmacêuticas e os pesquisadores estão em busca de novos agentes antibacterianos. No cenário atual, materiais em nanoescala são amplamente investigados devido à sua

alta área de superfície para relação de volume e as propriedades químicas e físicas únicas (RAI; YADAV; GADE, 2009a).

Vários produtos químicos podem ser usados para preparar materiais antimicrobianos como: NPs de prata, compostos quaternários de amônio (QACs) e quitosana, estes parecem ser os tipos mais estudados (BORSA, 2012).

A atividade que afeta as bactérias é conhecida como antibacteriana e a que afeta os fungos é chamada de antimicótica. Os agentes antimicrobianos inibem o crescimento (-estático) ou matam (-cida) dos microrganismos (BORSA, 2012). As células bacterianas Gram-positivas e Gram-negativas têm uma carga líquida negativa na superfície da parede celular devido à presença de ácidos teicóicos e fosfolipídios - Figura 26 (TIMOFEEVA; KLESHCHEVA, 2011). A diferença entre essas duas classificações (gram-positiva e gram-negativa) está na parede celular, como observado na Figura 26.

Figura 26 - Estrutura esquemática de (A) bactéria (B) diferença entre a membrana celular das bactérias gram-positivas e gram-negativas



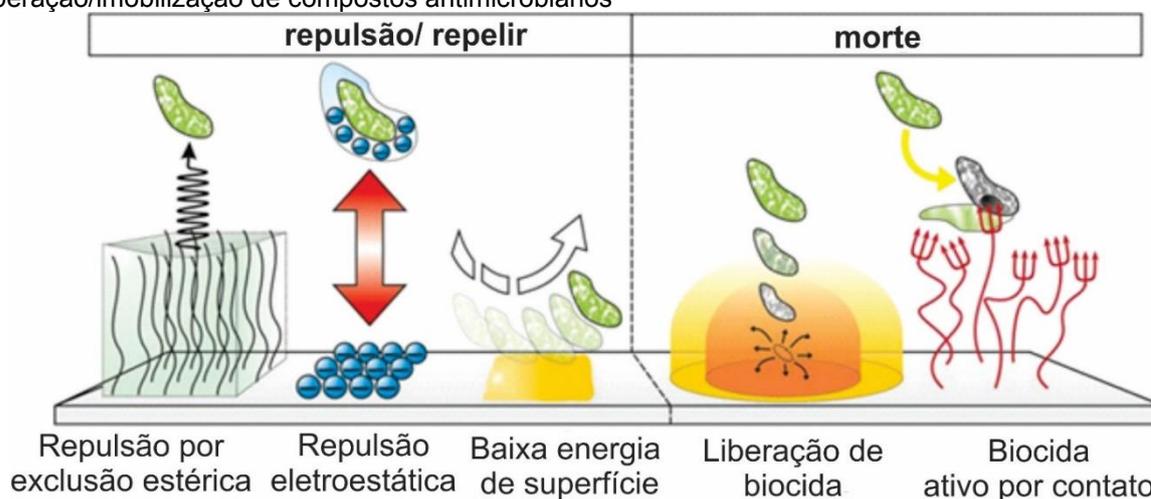
Fonte:(ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009).

Os micróbios em geral têm sua estratégia especial para sobreviver em qualquer superfície (BORSA, 2012). Normalmente, as infecções se originam quando as bactérias aderidas a uma superfície crescem, se multiplicam e, finalmente, formam um biofilme. Uma vez que esse processo ocorre, a maioria das estratégias atuais não consegue remover o biofilme formado, que é ainda mais resistente aos antibióticos do que as células isoladas precursoras. Como consequência, existem duas maneiras diferentes para prevenir a infecção. A primeira estratégia envolve a inibição da adesão bacteriana matando o microrganismo em solução antes de sua adesão à superfície.

A segunda alternativa requer a modificação do material empregado, usando porções bactericidas que impedem a adesão bacteriana ou inibem o crescimento (ALFREDO; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, 2017).

A modificação de superfície é fundamental para obter essa propriedade, porque polímeros comuns, também conhecidos como *commodities*, não apresentam atividade antimicrobiana. Normalmente, os materiais resistentes a infecções foram construídos modificando a composição química da superfície usando várias abordagens. Alguns dos métodos mais investigados, incluem acabamento de superfícies de material com antimicrobianos, surfactantes e revestimentos. Primeiro, as superfícies podem ser modificadas usando grupos de repulsão. Nesses sistemas, as células bacterianas podem ser repelidas por diferentes forças, como repulsão eletrostática, baixa energia de superfície ou repulsão estérica de exclusão. A segunda alternativa é a imobilização/liberação de compostos antimicrobianos capazes de matar bactérias em contato com a superfície do material - Figura 27 (HAN, 2005; SEDLARIK, 2013; TIMOFEEVA; KLESHCHEVA, 2011).

Figura 27 - Estratégias utilizadas para preparar superfícies antimicrobianas. Esquerda: Estratégias baseadas na imobilização de grupos repelentes. À direita: Estratégias baseadas na liberação/imobilização de compostos antimicrobianos



Fonte:(SIEDENBIEDEL; TILLER, 2012).

Um parâmetro importante no projeto de polímeros antimicrobianos é a anfifilicidade (ou seja, o hidrofílico/equilíbrio hidrofóbico). A anfifilicidade afeta não apenas o antimicrobiano final, mas também a seletividade na presença das células, pois está relacionada à maneira como o polímero interage com a membrana celular. A porção hidrofílica é tipicamente carregada positivamente, enquanto a porção

hidrofóbica é tipicamente uma cadeia alquila. Foi proposto que, quando esses materiais interagem com as membranas celulares, a carga positiva interage com a superfície da membrana carregada negativamente, enquanto a parte hidrofóbica interage com a porção lipídica. Considerando essas características particulares, espera-se que os materiais contendo compostos catiônicos interajam adequadamente com as células dos microrganismos (ALFREDO; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, 2017).

O teste de susceptibilidade antimicrobiana pode ser feito por uma variedade de técnicas. O método mais utilizado no Brasil é a disco-difusão (ANVISA, 2020; SADER; PIGNATARI, 1994; WEINSTEIN, 2018). Este é um teste que produz um resultado qualitativo, como a classificação dos organismos como suscetíveis, intermediários ou resistentes, em relação a um antibiótico conhecido e padronizado.

É bem conhecido que, a maioria dos agentes antimicrobianos, como halogênios, fenóis, sais de amônio, nanopartículas de prata, metais de transição e seus óxidos, enzimas antimicrobianas, entre outros, são pequenos em tamanho e forma. Portanto, a entrega bem-sucedida desses agentes ativos é uma tarefa desafiadora para alcançar melhores efeitos. Esses agentes possuem cargas diferentes em sua superfície e atacam a superfície da membrana citoplasmática dos microrganismos após a liberação por um transportador. Portanto, é necessário escolher uma molécula adequado para a entrega de agentes antimicrobianos com alta eficiência. Vários biomateriais, incluindo polímeros naturais e sintéticos, são aplicados para esse fim. Devido à presença de uma superfície carga, relação de aspecto elevada e biocompatibilidade superior, CNCs podem ser materiais ideais para a entrega de agentes antimicrobianos (PATEL; DUTTA; LIM, 2020).

Entre as opções para obtenção de materiais antimicrobianos, ainda, pode-se citar a adsorção do agente ativo em fibras (por exemplo, íons, pequenas moléculas, coloides, nanopartículas, desenvolvimento de NPs na fibra pelo método sol-gel); pré-tratamentos da superfície para melhoria da adsorção, e a aplicação de material antimicrobiano polimérico como revestimento de superfície fina (BORSA, 2012).

Na literatura vários autores citam a obtenção de materiais antimicrobianos (BELEKOV *et al.*, 2020; BORSA, 2012; BUFFET-BATAILLON *et al.*, 2012; GHARIBZAHEDI; MOHAMMADNABI, 2017; HE *et al.*, 2021; HÉQUET *et al.*, 2011; ILIĆ *et al.*, 2009; LAÇIN, 2014; LI *et al.*, 2017, 2015; LOMATE; DANDI; MISHRA, 2018; PLACKETT, 2011; PURWAR, 2018; RAI; YADAV; GADE, 2009a; ROMANI;

PRENTICE-HERNÁNDEZ; MARTINS, 2017; TANG *et al.*, 2015; VARGHESE; MITTAL, 2017; VARTIAINEN; VÄHÄ-NISSI; HARLIN, 2014)

Mohamed *et al.*, (2019) elaboraram novos filmes compostos naturais como materiais de embalagem com propriedades aprimoradas. Os filmes de goma-laca (*shellac*) e/ou gelatina com carboximetilcelulose mostrou boa melhoria nas propriedades mecânicas e físicas, homogeneidade, transparência, propriedades de alongamento e propriedades antimicrobianas e alta melhoria na permeabilidade ao vapor. Especialmente os resultados obtidos em atividade antimicrobiana indicaram que diferentes tipos de filmes compósitos apresentam diferentes eficiências em relação ao crescimento microbiano, sendo dependente da proporção de goma-laca (*shellac*). Os autores concluíram que o estudo abre as portas para a utilização de materiais de filmes compostos naturais baseados na mistura de goma laca e/ ou gelatina com CMC para a produção de filmes ecologicamente corretos, de baixo custo, sustentáveis, bem como usaram um método amigável ao meio ambiente, uma vez que não foram utilizados produtos químicos nocivos e são materiais baratos para utilizar como embalagem (MOHAMED *et al.*, 2019).

Farias *et al.*, (2014) desenvolveram e caracterizaram filmes multicamadas de polianilina (PANI), dióxido de titânio (TiO₂) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) para potenciais aplicações antimicrobianas, que resultaram em um fino filme base de PANI, TiO₂ e CTAB preparado pela técnica de automontagem, cujo qual, mostrou-se um novo material promissor pelas propriedades elétricas, ópticas e eletrocromicas conferidas pela polianilina e pelas propriedades antimicrobianas atribuídas ao TiO₂ e CTAB. Os autores, ainda indicaram o potencial para aplicações tecnológicas de revestimentos bactericidas para filtros de ar condicionado (FARIAS *et al.*, 2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

As fibras naturais utilizadas neste estudo são derivadas de plantas/árvores/frutos nativas como: taboa, casca de coco babaçu, casca de coco Barú, casca castanha do Pará, vagem de soja e vagem de amendoim, obtidas diretamente de produtores de Mato Grosso do Sul - Brasil em julho de 2016. As amostras foram secas em estufa a 50°C por 24h e trituradas em moinho de facas com malha >100 e, armazenadas em recipientes plásticos.

Os reagentes utilizados nos tratamentos químicos como hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 50%) foram adquiridos da Dinâmica® Grau analítico. Para a extração dos nanocristais utilizou-se ácido sulfúrico 92% (REVOL®). Os nanocristais de celulose foram dialisados em membrana de diálise Spectra/Por® MWCO:6-8kD.

Para a elaboração do reagente de Tollens utilizou-se nitrato de prata (AgNO₃), nitrato de amônio (NH₄NO₃), dextrose em grau analítico adquiridos da Merck Co®.

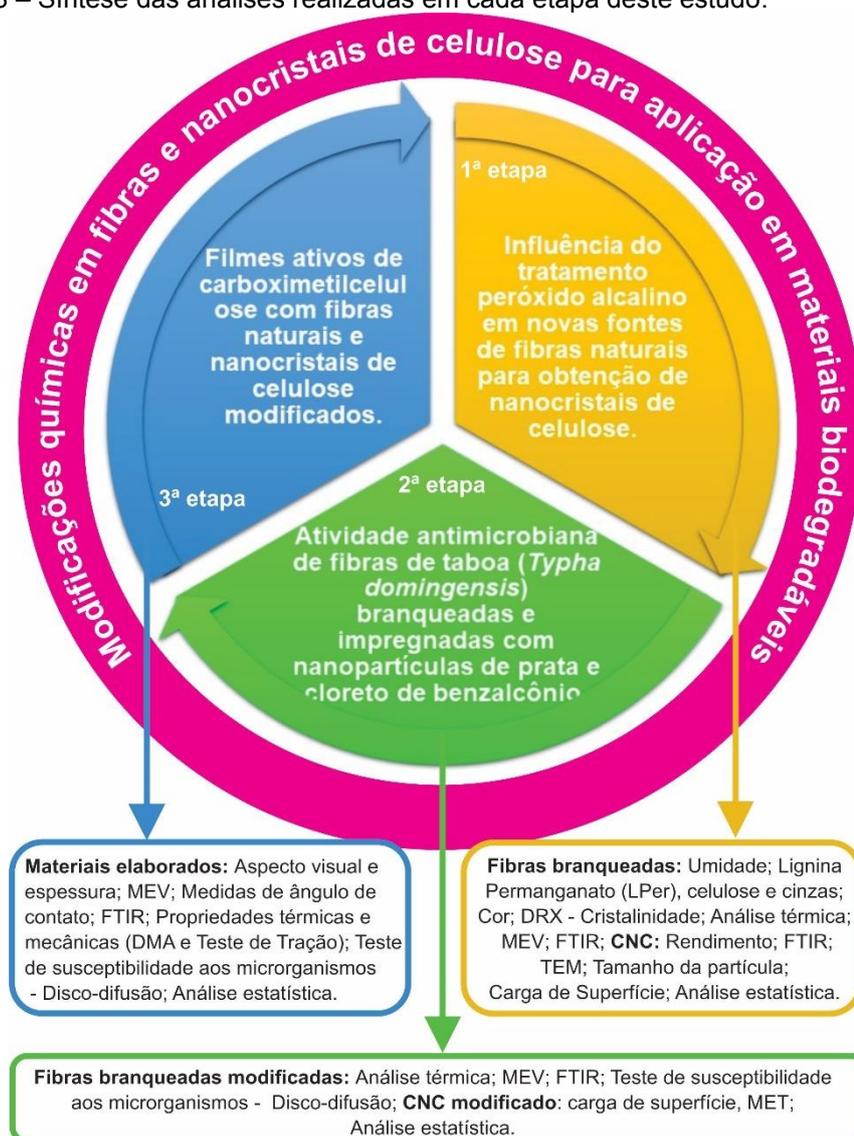
Os compostos quaternários de amônio comerciais utilizados foram doados pela empresa POLYORGANIC® Technology LTDA (São Paulo, Brasil). Cujos nomes comerciais são: PolyCLBZ 50®, PolyBac QT 80® e PolyQuat 08®, ambos obtidos a partir de ácidos graxos do óleo de coco de alta pureza através de reações com cloreto de benzila, seguindo rígidas especificações da farmacopéia internacional. De acordo com a fabricante o produto PolyCLBZ 50® possui uma concentração de 50% de princípio ativo, o restante representado por solvente e água. O produto PolyBac QT 80®, possui um peso molecular de 353,90 g/mol, sal de amina 1,0% máximo e concentração de 80% de princípio ativo. O produto PolyQuat 08® é uma solução contendo Cloreto de dodecil dimetil benzil amônio, solvente e água, 80% em concentração, que possui um peso molecular de 340,0g/mol, com uma distribuição de cadeia (Típica) em 70% C₁₂ e 30% C₁₄ (POLYORGANICTECNOLOGIALTDA, 2012, 2014a, 2014b).

Para a análise antimicrobiana de disco-difusão utilizou-se ágar caldo *Brain hearth infusion* (BHI) Muller Hinton (MH) da Sigma Aldrich® (BAUER *et al.*, 1966).

3.2 MÉTODOS

Na Figura 28, está contida a síntese das análises realizadas para cada etapa desta pesquisa.

Figura 28 – Síntese das análises realizadas em cada etapa deste estudo.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

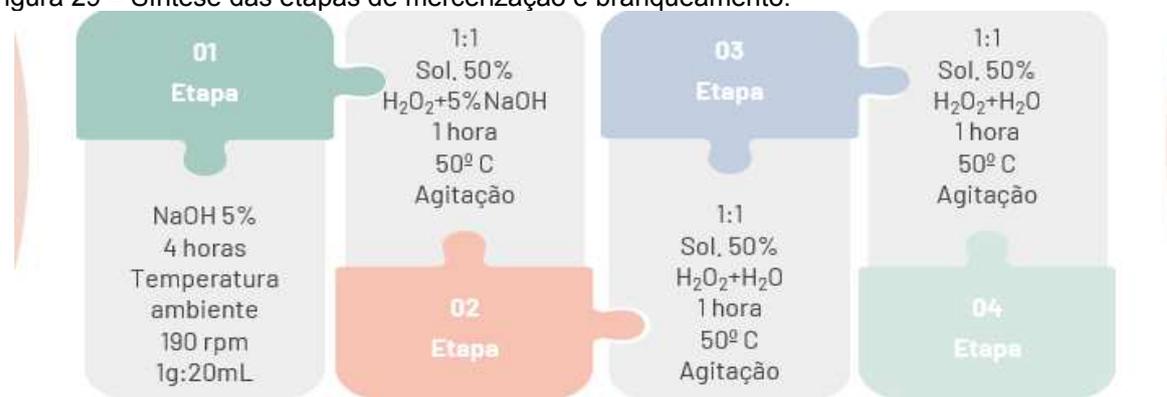
3.2.1 Pré-tratamento das fibras (tratamento alcalino e alcalino/peróxido de hidrogênio) e obtenção dos nanocristais de celulose

A mercerização e o branqueamento das fibras naturais é um processo importante para a purificação do material celulósico, pois, entre outros benefícios,

aumenta a disponibilidade de moléculas de celulose para interação com os agentes ativos utilizados.

O primeiro tratamento é realizado em solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) a 5% na proporção 1:20 g.mL⁻¹ por 4 horas sob agitação de 190 rpm em *shaker* à temperatura ambiente. Posteriormente, as fibras foram lavadas em água até pH neutro e secas em estufa com circulação de ar por 24 horas a 50 °C (NEGAWO *et al.*, 2019; VIJAY *et al.*, 2019). A etapa de branqueamento posterior foi realizada em solução alcalina/peróxido de hidrogênio na proporção de 1:20 g.mL⁻¹ de solução. Esta solução foi preparada na proporção de 1:1 com 50% de peróxido de hidrogênio e 5% de hidróxido de sódio a 50 °C sob agitação contínua por 1 hora. Após, as fibras foram lavadas em água até pH neutro e secas em estufa de circulação de ar a 50 °C por 24 horas. Com a fibra seca, foram realizadas a terceira e a quarta etapas contendo apenas o peróxido de hidrogênio oxidante na proporção de 1:1 e água destilada sob agitação a 50°C por 1 hora. Após esse processo, as fibras foram lavadas com água destilada e novamente secas em estufa com circulação de ar a 50°C por 24 horas, a seguir armazenadas em recipientes plásticos para posteriores etapas - Figura 29.

Figura 29 – Síntese das etapas de mercerização e branqueamento.



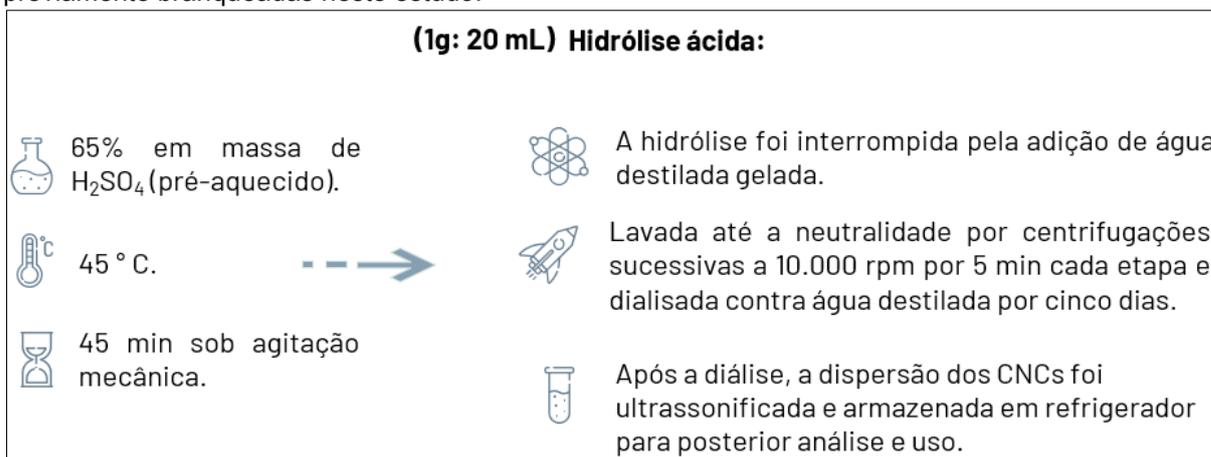
Após cada etapa, foram lavadas até pH neutro e secas em estufa com circulação de ar a 50°C 24 horas;

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Os CNCs foram preparados por hidrólise em ácido sulfúrico de acordo com a literatura (EL-WAKIL *et al.*, 2015; LIN, 2016). A fibras previamente mercerizadas e branqueadas foram adicionadas a solução de 65% em peso de H₂SO₄ (pré-aquecido) a realizada a 45 °C durante 45 min sob agitação mecânica (1g de fibras para 20 mL de solução ácida). A suspensão foi diluída com água destilada gelada para interromper a hidrólise e lavada até a neutralidade por centrifugações sucessivas a

10.000 rpm (rotação por minuto) por 5 min cada etapa e dialisada com água destilada durante cinco dias. Após a diálise, a dispersão dos CNCs foi ultrassonificada e armazenada em refrigerador para posterior análise e uso – Figura 30.

Figura 30 – Síntese do processo de extração dos nanocristais de celulose empregado com as fibras previamente branqueadas neste estudo.



Fonte: Adaptado de (LIN, 2014; LIN; DUFRESNE, 2013) - Elaborado pela autora (2021).

3.2.1.1 Caracterização das fibras antes e após o pré-tratamento

A umidade foi fornecida de acordo com o método proposto por perda por secagem (umidade) - Secagem direta em estufa a 105°C (LUTZ, 2008). O teor de fibra em detergente ácido, lignina Permanganato (LPer), celulose e cinzas das fibras foi quantificado de acordo com metodologia adaptada de (SILVA; QUEIROZ, 2006) - APÊNDICE A – Metodologia para determinação de FDA, LPer, Celulose e Cinzas. pelo laboratório de nutrição animal da UFGD, anteriormente empregado em outros estudos (ARAKI *et al.*, 2017; GOES *et al.*, 2014, 2019).

Os parâmetros de cor foram determinados pelo colorímetro Hunterlab (Colorquest II, Faifax, EUA), seguindo o método HUNTERLAB. Os parâmetros L, a * e b * foram determinados para cada formulação em triplicado. Os parâmetros C * (Chroma) e h* foram calculados usando - Equação 1, Equação 2, Equação 3. (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013). A diferença de cor foi calculada entre as amostras antes e depois do tratamento. Na Figura 31 é possível observar o esquema a qual se representa a obtenção da cor das amostras.

Equação 1 – Cálculo do Croma

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (1)$$

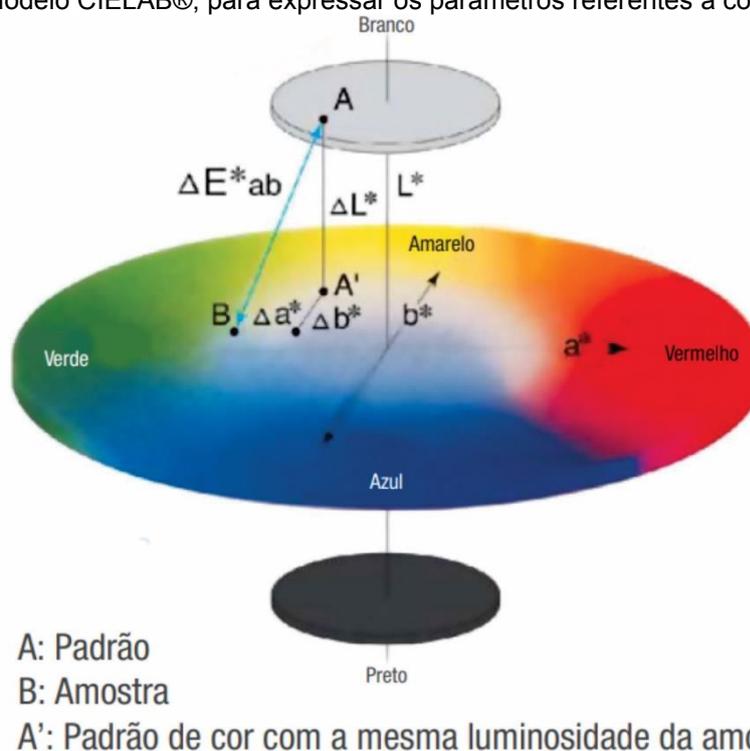
Equação 2 – Cálculo do h^*

$$h^* = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (2)$$

Equação 3 – Cálculo da variação de cor (ΔE^*)

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}} \quad (3)$$

Figura 31 – Modelo CIELAB®, para expressar os parâmetros referentes a cor.



Fonte: adaptado de HunterLab. <<https://www.hunterlab.com/en/>>. 2021.

O teste de difração de raios X foi realizado em um difratômetro com radiação $K\alpha$ de cobre, tensão 40 kV, corrente 40 mA, varredura de 0,05 ($2\theta/5$ seg) a valores 2θ entre 5 e 50. Posteriormente avaliou o grau de cristalinidade da fibra componentes de matéria-prima e branqueada. Este teste foi realizado no Laboratório de Química da UFMS - Campo Grande - MS. A cristalinidade de todas as amostras foi determinada e o índice de cristalinidade (Crl) percentual foi calculado por um método empírico usando a Equação 4:

Equação 4 – Cálculo do índice de cristalinidade (%)

$$CrI\% = \left(\frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right) \times 100 \quad (4)$$

onde I_{002} é a intensidade máxima do pico de difração de rede (cerca de $2\theta = 22^\circ$ celulose I - celulose nativa) e I_{am} é a intensidade espalhada pela parte amorfa da amostra (cerca de $2\theta = 16^\circ$) (SEGAL *et al.*, 1959).

Os dados da temperatura de início (Tonset) e da temperatura máxima de degradação (Tmax) foram obtidos por meio de análise térmica. Amostras de fibra de aproximadamente 6 mg foram colocadas na porta de amostra de platina e submetidas a uma faixa de temperatura de 50 a 600°C a uma taxa de aquecimento (β) de 20°C.min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 20mL/min. O equipamento utilizado foi o Analisador Térmico Simultâneo (STA6000, PerkinElmer®, Estados Unidos da América), as análises foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas e Combustíveis-LATECOM da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira.

As análises da morfologia das fibras naturais e branqueadas foram realizadas em MEV. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO 440 ZEISS/LEICA (Leo 440i, *Electron Microscopy/Oxford*, Cambridge, Inglaterra). As amostras foram colocadas em um suporte de alumínio, coberto com uma fina camada de material condutor (ouro), utilizando *Coating System* MED 020 BAL-TEC (modelo K450, Sputter Coater EMITECH, Kent, Reino Unido).

A análise foi realizada no Laboratório de Ótica da UFGD, utilizando-se espectrofotômetro modelo FT/IR-4100 tipoA (JASCO, Japão), transmissão em tablet KBr. Os espectros foram registrados de 4.000 a 600 cm⁻¹ de números de onda com uma resolução de 2 cm⁻¹ e 100 varreduras.

3.2.1.2 Caracterização dos nanocristais de celulose

3.2.1.2.1 Análise de rendimento

Uma quantidade específica de suspensão CNC foi colocada em placas de Petri para serem secas em estufa a 50°C por 24h. O rendimento do CNC foi calculado usando a Equação 5, conforme descrito por (XIAO *et al.*, 2019).

Equação 5 – Cálculo de rendimento na obtenção dos CNCs

$$\text{Rendimento (\%)} = \left(\frac{M_2 - M_3 \times V_1}{M_1 \times V_2} \right) \times 100 \quad (5)$$

Onde: M_1 é a massa de celulose das fibras secas e branqueadas iniciando a reação (g), M_2 é a massa total de CNC seco em estufa com a placa (g), M_3 é a massa da placa de Petri utilizada na pesagem (g), V_1 é o volume total de a suspensão CNC obtida (mL) e V_2 é o volume da suspensão CNC que foi seca (mL).

3.2.1.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os CNCs foram misturados com KBr em uma proporção 1:100 para preparar os pellets comprimidos, e os espectros de absorção foram registrados com instrumento Perkin-Elmer Spectrum One, na faixa de 600-4.000 cm^{-1} , uma resolução de 4 cm^{-1} e um total de 16 varreduras para cada amostra. A análise foi realizada no Laboratório de Ciência da Celulose e Papel e Artes Gráficas (LGP2) do Instituto Politécnico de Grenoble – França.

3.2.1.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As gotas de 0,001% (p/v) das suspensões de CNCs foram depositadas em grades de cobre revestidas com carbono e negativamente coradas com 2% (p/v) de acetato de uranila, montados em um porta-espécimes Gatan 626. Após introdução no microscópio, o suporte foi resfriado com nitrogênio líquido e o corpo de prova foi observado em baixa temperatura (-180°C) sob baixa iluminação. Todos os espécimes foram observados com um microscópio crioelétrico de transmissão Philips CM200 (FEI Company, Eindhoven, Holanda) operando a 10 kV. As imagens foram obtidas com uma câmera TVIPS TemCam F216. As dimensões médias dos CNCs foram determinadas a partir das imagens TEM, por meio da medida do comprimento e a largura das partículas com auxílio do software livre ImageJ®, aleatoriamente para 20 espécimes para amostra. A análise foi realizada no Centro de Pesquisa de Macromoléculas Vegetais (CERMAV) do Instituto Politécnico de Grenoble – França.

3.2.1.2.4 Medições de tamanho de partícula

O analisador de tamanho de nanopartículas nano-Zetasizer comercial (Zetasizer NanoZS VASCO™, Malvern, França) foi utilizado para a caracterização da suspensão de nanopartículas baseado no Dynamic Light Scattering (DLS). A suspensão foi diluída para uma concentração de 0,1% em peso, subsequentemente ultrassonificadas em banho ultrassônico durante 15 minutos e foi injetado cerca de 3 mL na célula do nano-Zetasizer. Comprimento de onda analisado foi 657 nm a 25°C. O tamanho foi medido após atingir valores estáveis.

3.2.1.2.5 Carga de Superfície

O potencial ζ das suspensões de CNCs foi determinado por um Zetasizer (Zetasizer, DTS0230, Malvern Instruments). As amostras foram diluídas em tubos falcon (15mL) com água miliQ e agitadas em vortex antes da análise. As medidas de pH, condutividade (mS/cm), mobilidade ($\mu\text{mcm/Vs}$), tamanho médio (d.nm), poli dispersão e Potencial zeta ζ (mV) foram obtidas com a variação de pH de 4 -9, por meio de gotejamento. A análise foi realizada no Instituto de Investigação e Inovação em Saúde (I3S), Universidade do Porto – Portugal.

3.2.2 Modificações dos materiais de partida

3.2.2.1 *Modificações nas fibras com reagente de Tollens – incorporação das nanopartículas de prata*

O reagente de Tollens foi preparado com base na metodologia proposta por Montarez, et. al., (2012) e Michalcová *et al.*, (2018) com adaptações. Primeiro, prepararam-se as soluções de nitrato de prata (0,5M) (AgNO_3), nitrato de amônio (1,5M) (NH_4NO_3) e dextrose (2M) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) foram preparadas. Ambas preparadas à temperatura ambiente e pressão atmosférica. A solução de nitrato de amônio foi utilizada como precursor, na qual a segunda solução de nitrato de prata foi adicionada lentamente até a proporção 1:1 mL, sob agitação (500 rpm).

Inicialmente, houve a formação de um precipitado marrom, definido como amina de prata (íon complexo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (reagente de Tollens), que desapareceu

após a completa mistura das soluções. Em seguida, foram adicionados 3mL da solução de dextrose, e a solução de Tollens foi aquecida a 100°C. Após, foram adicionados 10g de fibra de taboa branqueada, que permaneceu em agitação constante (500rpm) a 100°C por 60 minutos. Ao final do processo, a fibra, inicialmente branca, apresentava um tom marrom-avermelhado. Com a adição de dextrose (grupo aldeído) o reagente de Tollens oxida o grupo aldeído a ácido carboxílico e, ao mesmo tempo, induz a redução da prata, em prata metálica, depositada nas fibras. A reação fundamental envolvida no processo pode ser simplificada na Equação 6.

Equação 6 – Típica reação de Tollens



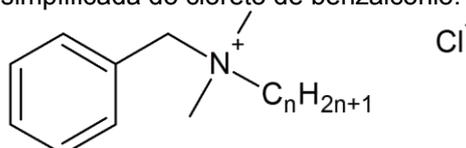
Fonte: (YIN *et al.*, 2002).

Em seguida, as fibras foram lavadas com 500 mL de água destilada e secas em estufa com circulação de ar a 50°C por 24 horas. Após a síntese, os efluentes gerados foram acidificados com ácido diluído antes do descarte, para evitar a formação de nitreto de prata explosivo (MICHALCOVÁ *et al.*, 2018; MONTAZER *et al.*, 2012).

3.2.2.2 Modificações nas fibras com soluções de sais de amônio quaternário

As soluções comerciais de quaternários utilizados possuíam como princípio ativo o cloreto de dodecil dimetil benzil amônio (cloreto de benzalcônio), solvente e água, com peso molecular de 340 g/mol. Após o processo de branqueamento, as fibras secas foram imersas em diferentes soluções contendo sais de amônio quaternário - Figura 32.

Figura 32 – Estrutura química típica simplificada do cloreto de benzalcônio.



$n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$

Fonte: (ÁLVAREZ-ROS, 2018).

As soluções foram preparadas com as seguintes concentrações de princípio ativo: 03.PolyCLBZ 50® [4%], 04.PolyQuat 08® [8%] e 05.PolyBac QT 80® [10%], 06.PolyQT 08® [8%]. Em frascos reagentes de vidro, as soluções 03, 04 e 05 foram aquecidas a 50°C, enquanto a solução 06 foi aquecida a 85°C, após, adicionadas as fibras de taboa branqueadas [1g para cada 50 mL] e os frascos foram fechados, 03, 04 e 05 permaneceram imersas e sob agitação magnética (500 rpm) constante durante 24 horas, enquanto a solução 06 permaneceu nas condições anteriores por 6 horas (Adaptado de HE *et al.*, 2014; WEI *et al.*, 2011). Após todo processo de imersão, as fibras foram lavadas com 500 mL de água destilada e secas em estufa durante 24 horas a 50°C. Posteriormente armazenadas em recipientes plásticos para futuras análises.

3.2.2.3 Modificações nos nanocristais com sais de amônio quaternário e monômeros de quitosana

A metodologia empregada para a obtenção de nanocristais modificados com sais de amônio quaternário e monômeros de quitosana pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 - Descrição das amostras de nanocristais modificadas.

5.CNC+ Quitosana	Solução de CNC de taboa previamente ultrassonificada por 10 mim	Adição de lactato de oligossacarídeo de Quitosana	1g/L; - 70°C - agitação - 3 horas; A seguir, a amostra foi dialisada por 3 dias e armazenada em geladeira até o momento do uso.
6.CNC + PQT [8%] 85°C – 6h	Solução de CNC de taboa previamente ultrassonificada por 10 mim	Adição de PolyQuat 08®	1g/40mL - 2,5 ml PolyQuat 08® - a 85°C -agitação - 3horas; A seguir, a amostra foi dialisada por 3 dias e armazenada em geladeira até o momento do uso.

3.2.3 Caracterização dos materiais modificados

As fibras de taboa branqueadas foram caracterizadas previamente por análise térmica e microscopia eletrônica de varredura:

Amostras de fibra de aproximadamente 4 mg foram colocadas na porta de amostra de platina e submetidas a uma faixa de temperatura de 30 a 600 °C a uma taxa de aquecimento (β) de 10°C.min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 20

mL/min. O equipamento utilizado foi o analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter® (STA449 F3, NETZSCH®, Alemanha), a análise foi realizada no Laboratório de Análises Térmicas da UFGD,

A microestrutura e homogeneidade das fibras modificadas foram observadas usando MEV em um dispositivo denominado Quanta 200 FEI (detector Everhart – Thornley). Antes da observação, as amostras foram revestidas com ouro. As seções foram observadas sob uma tensão de aceleração de 10 kV. Análise realizada no LGP2 do Instituto Politécnico de Grenoble-França.

A amostra contendo nanopartículas de prata foi submetida à microscopia eletrônica de varredura em microscópio Zeiss Supra 35VP com canhão de emissão de elétrons de efeito de campo (FEG-SEM), trabalhando a 3 a 5 keV e ponto 3, acoplado a EDS (energia dispersiva de raios-x detector, EDX ou EDS) com mapeamento 2D trabalhando a 25 keV e ponto 4. No qual pequenos fragmentos da fibra foram fixados em fita de carbono seca em forno a 40°C por 12 horas, posteriormente cobertos por uma fina camada de ouro usando os Balzers Equipamento Sputter Coater SCD 004 por 90 segundos. Imagens 2D são construídas analisando a energia liberada pela emissão de O K α , Ag K α e Ca K α . Nas imagens, cores falsas são atribuídas aos elementos para distingui-los.

Os nanocristais obtidos e modificados foram caracterizados previamente por meio da análise de carga de superfície (zeta potencial) e microscopia eletrônica de transmissão:

Zeta potencial em um zeta-medidor (Zetasizer, DTS0230, Malvern Instruments), as amostras foram diluídas em tubos falcon (15mL) com água miliQ e agitadas em vortex antes da análise. Aferiu-se o pH, tamanho médio (d.nm), poli dispersão e Potencial zeta ζ (mV) com a variação de pH de 4 -9, por meio de gotejamento. A análise foi realizada no Instituto de Investigação e Inovação em Saúde (I3S), Universidade do Porto – Portugal.

Os espécimes foram observados com um microscópio crioelétrico de transmissão Philips CM200 (FEI Company, Eindhoven, Holanda) operando a 10 kV. Gotas de suspensão de whiskers de celulose foram depositadas em grades de microscópio eletrônico revestidas de carbono e coradas negativamente com solução de acetato de uranila. A análise foi realizada no Centro de Pesquisa de Macromoléculas Vegetais (CERMAV) do Instituto Politécnico de Grenoble – França.

3.2.4 Obtenção dos compósitos e bionanocompósitos

Na Tabela 2 são observadas as descrições das soluções filmogênicas dos biocompósitos e bionanocompósitos produzidos neste estudo.

Tabela 2 - Descrição das amostras de filmes biocompósitos e bionanocompósitos ativos elaborados.

Código	Produto / Solução / Obtenção	Descrição do filme
1.CMC [1%]	Carboximetilcelulose de sódio (CMC) Mw~90.000 (Sigma-Aldrich).	Solução filmogênica preparada com 1g de CMC para 100ml de água destilada + glicerol 10% em relação à massa de CMC.
2.CMC+CB [1%]	Fibras de taboa branqueadas controle (CB) foram obtidas por tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino com 1g: 20mL a 50°C - agitação por 1 hora, diversas vezes, lavadas em água destilada e seco em estufa a 50°C 24 horas. Armazenar em sacos plásticos até o uso (Koschevic <i>et al.</i> , 2017)	Solução filmogênica preparada com 1g de CMC para 100ml de água destilada + glicerol 10% em relação à massa de CMC. Nesta solução foi adicionado 1g de fibra CBC.
3.CMC+CBAg NPs [1%]	As fibras de taboa com nanopartículas de prata (CBSAgNPs) foram preparadas por imersão de CB no reagente de Tollens (1g: 10mL) 100°C - Agitação - 1 hora; Lavadas em água destilada e seco em estufa a 50°C 24 horas. Armazenar em sacos plásticos até o uso. Adaptado de (Michalcová <i>et al.</i> , 2018; Montazer <i>et al.</i> , 2012)	Solução filmogênica preparada com 1g de CMC para 100ml de água destilada + glicerol 10% em relação à massa de CMC. Nesta solução foi adicionado 1g de fibra de CBAgNPs.
4.CMC+CBPQ 08 [2%]	Taboa branqueada + PolyQuat 08® (CBPQ08) foi preparada por imersão de CB em solução de ingrediente ativo a 8% 85°C – 6h (1g: 50mL). Lavado em água destilada e seco em estufa a 50°C 24 horas. Armazenar em sacos plásticos até o uso. Adaptado por (He <i>et al.</i> , 2014).	Solução filmogênica preparada com 1g de CMC para 100ml de água destilada + glicerol 10% em relação à massa de CMC. A esta solução foi adicionado 2g de fibra CBPQ08.
5.CMC+CBNC [0,1%]	Nanocristais de fibras de taboa branqueadas (CBNC) foram obtidos por hidrólise ácida com ácido sulfúrico 65% em massa de H ₂ SO ₄ (pré-aquecido), 45°C - 45 min sob agitação mecânica (1g: 20 mL). A suspensão foi lavada por centrifugações sucessivas até a neutralidade e dialisada contra água destilada por cinco dias. Adaptado de (Lin, 2014; Lin & Dufresne, 2013).	A solução formadora de filme foi preparada dissolvendo-se CMC 1g: 100mL em solução de CBNC [1g/L] + glicerol a 10% em relação à massa de CMC.
6.CMC+CBNC +Quitoasana [0,2%]	Em uma solução de CBNC [1g/L] previamente preparada e ultrassonificada por 10 minutos, 1g/L de lactato de oligossacarídeo de quitosana (Sigma-Aldrich) ((C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₉) _n) (Mn 5.000) foi adicionado e aquecido a 70°C sob agitação durante 3 horas. A seguir, a amostra foi dialisada por 3 dias e armazenada em geladeira até o momento do uso.	A solução filmogênica foi preparada dissolvendo-se CMC em solução CNC+Quitosana[1g/L] na proporção 1g:100ml. Adicionado glicerol a 10% em relação à massa de CMC.
7.CMC+ CBNC+ PQ08®[0,2%]	Em uma solução de CBNC [1g/L] previamente preparada e ultrassonificada por 10 minutos, para 97,5mL de CBNC [1g/L] foram adicionados 2,5 ml da solução contendo sais quaternários de amônio PolyQuat08® e aquecidos a 85°C sob agitação por 2 horas. Após, a amostra foi dialisada por 3 dias e armazenada em geladeira até o momento do uso.	A solução filmogênica foi preparada dissolvendo a CMC em CBNC+PQuat08 [2,5%] na proporção 1g: 100ml. Adicionado glicerol a 10% em relação à massa de CMC.

Posteriormente, todas as soluções da Tabela 2 foram aquecidas a 50 °C com agitação durante 2 horas. Ao final, foram ultrassonificadas 10 min. Depois de resfriado, vertido 23 g em placas de Petri de 90 mm x 15 mm. Secas em capela de fluxo laminar com temperatura ambiente (~25°C) por 48 horas. Os filmes foram obtidos pelo processo de *casting*, secagem por evaporação de solvente (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993).

3.2.4.1 Caracterização dos biocompositos e bionanocompositos

3.2.4.1.1 Aspecto visual e espessura

O aspecto visual e tátil dos filmes foi observado em relação a homogeneidade das amostras, bem como, a possibilidade de manuseio para removê-los das placas. Materiais sem essas características foram rejeitados. Quanto a e espessura dos filmes, as medidas foram tomadas aleatoriamente em locais diferentes cerca de 10 medições para cada amostra, em três amostras diferentes, usando um micrômetro Modelo M120 (Adamel Lhomargy, Roissy en Brie, França).

3.2.4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura dos novos materiais foi observada usando microscopia eletrônica de varredura em um dispositivo denominado Quanta 200 FEI (detector Everhart – Thornley). Antes da observação, as amostras foram revestidas com ouro. As seções foram observadas sob uma tensão de aceleração de 10 kV. Análise realizada no LGP2 do Instituto Politécnico de Grenoble-França.

3.2.4.1.3 Medidas de ângulo de contato

O ângulo de contato dinâmico da gota de água destilada nos materiais foi medido com um medidor de ângulo de contato baseado em vídeo automatizado OCA20 (Data Physics Instruments GmbH, Filder stadt, Alemanha). Mudanças na forma da gota ao longo do tempo foram registradas e calculadas para cada amostra. Todas as medições foram realizadas a 25°C e 58% de UR. Foram realizadas três

medições por filme. A análise foi realizada no Laboratório de Ciência da Celulose e Papel e Artes Gráficas (LGP2) do Instituto Politécnico de Grenoble – França.

3.2.4.1.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção foram registrados com instrumento Perkin-Elmer Spectrum One (Spectrum 100N FTNIR Spectrometer, PerkinElmer, USA), na faixa de $600-4.000\text{ cm}^{-1}$, por meio de leitura direta, em uma resolução de 4 cm^{-1} e um total de 16 varreduras para cada amostra. A análise foi realizada no Laboratório de Ciência da Celulose e Papel e Artes Gráficas (LGP2) do Instituto Politécnico de Grenoble – França.

3.2.4.1.5 Propriedades térmicas

O comportamento térmico dos materiais foi investigado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) com um instrumento analisador DSC Q100 V9.0 Build 275 (TA Instruments, USA). As condições de análise foram: atmosfera de nitrogênio com taxa de fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, faixa de temperatura de $30-350^{\circ}\text{C}$, massa de amostra de cerca de 6 mg, usando painéis de alumínio hermeticamente fechadas.

3.2.4.1.6 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram investigadas através da medição de análise mecânica dinâmica (DMA) e teste de tração, para os parâmetros de resistência à tração, módulo de Young e o alongamento na ruptura utilizando um equipamento RSA3 (TA Instruments, USA) trabalhando no modo de tração.

A DMA foi performada com os seguintes parâmetros: As amostras foram aquecidas de -10 a 200°C para amostras de CMC e nanocristais e -10 a 300°C para CMC e fibras de taboa, com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, frequência de 1 Hz, amplitude de 0,05%, e altura de gap inicial de 10 mm. Os módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') e o fator de perda $\tan \delta = (E'' / E')$ foram medidos em função da temperatura. As dimensões da amostra foram de cerca de 30 mm (comprimento) por 5 mm (largura) e medida a espessura no momento para cada espécime.

Para a análise de tração, as medidas foram realizadas em temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), com distância entre os grampos de 10 mm, velocidade da cruzeta de $0,6 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ nos primeiros 250s, a seguir $1,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ até 2.000s e, por fim, $3 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ até o intervalo; cinco réplicas foram testadas para cada filme. As dimensões dos espécimes retangulares eram de cerca de 30 mm de comprimento, 5 mm de largura e a espessura foi medida antes de cada análise. A espessura do filme foi medida com precisão de 0,001 mm com micrômetro Modelo M120 (Adamel Lhomargy, Roissy en Brie, França).

3.2.5 Teste de susceptibilidade aos microrganismos

Para analisar a atividade antimicrobiana das fibras após a modificação, bem como dos filmes elaborados, utilizou-se o teste de disco-difusão (BAUER *et al.*, 1966), no qual foram testadas as espécies padrão de patógenos como *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Salmonella enteritidis* (ATCC 13076) e *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028). É um teste que produz um resultado qualitativo, como a classificação dos organismos em resistentes, intermediários ou suscetíveis, quando analisados contra os antibióticos convencionais (ANVISA, 2005; SADER; PIGNATARI, 1994; WEINSTEIN, 2018).

Os microrganismos foram reativados em caldo BHI (Brain hearth infusion) por 24 h em estufa a 37°C , semeados em ágar Muller Hinton (MH), e incubados por mais 24 h a 37°C , para obtenção das culturas puras. O teste é realizado aplicando um inóculo bacteriano de aproximadamente $1-2 \times 10^8 \text{ CFU/mL}$ à superfície de uma grande placa de ágar Mueller-Hinton (150 mm de diâmetro), na qual até 12 discos podem ser colocados na superfície do ágar inoculado. Posteriormente, as placas são incubadas por 16–24 h a 35°C . Os resultados são obtidos por meio da formação de zonas de inibição de crescimento em torno de cada um dos discos utilizados e medidas com precisão de milímetro. O diâmetro da zona está relacionado à suscetibilidade do isolado e à taxa de difusão do agente ativo no ágar (JORGENSEN; FERRARO, 2009).

Para o teste de disco-difusão das fibras modificadas, padronizaram-se discos de 6 mm de diâmetro obtidos pela compactação mecânica das fibras em um molde metálico. Para o teste de disco-difusão dos filmes, padronizaram-se discos de 4 mm de diâmetro recortados com o auxílio de um perfurador para biópsia com êmbolo (Miltex, USA).

3.2.6 Análise estatística

O software Statistica 7.0® (StatSoft), foi utilizado para calcular a análise de variância (ANOVA) aplicado o teste de Tukey para determinar diferenças entre as propriedades dos materiais no intervalo de confiança de 95%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.1 Influência do tratamento peróxido alcalino em novas fontes de fibras naturais para obtenção de nanocristais de celulose.

4.1.1.1 *Composição química, morfologia e cor das fibras in natura e mercerizada/branqueadas*

Celulose, hemicelulose e lignina são intrinsecamente responsáveis pelas características do comportamento estrutural das fibras naturais, portanto, é de fundamental importância determinar a quantidade desses componentes. A qualidade e o rendimento celulósico das fibras naturais dependem do tipo de planta, variedade cultivada, solo e condições climáticas durante o crescimento (DUFRESNE, 2013b).

A caracterização química revelou a proporção de cada componente das fibras, os dados foram corrigidos para o teor de umidade de cada amostra (~7%). Conforme visto na Tabela 3, o principal efeito desse tratamento foi a remoção parcial de lignina/hemicelulose, reduzindo a porcentagem de fibra em detergente ácido para todas as amostras e reduzindo a porcentagem de LPer para taboa (CTF) e casca de coco babaçu (BBF) conseqüentemente, o aumento dos percentuais de celulose é observado em média de 32%, valor significativo, indicando o aumento da disponibilidade de celulose após o tratamento. Esse comportamento era esperado, pois o tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) dissolve parcialmente o excesso de constituintes amorfos da lignina, traços de celulose, hemicelulose e cera presentes nas fibras (VIJAY *et al.*, 2019). O percentual de minerais (cinzas) diminuiu em média 42%, exceto para a amostra da vagem de soja (SBF), cujo percentual aumentou, isso pode ser justificado pelo acúmulo de minerais devido ao processo agrícola utilizado no cultivo, como o uso de fertilizantes, pesticidas e outros insumos (ARTUZO *et al.*, 2018).

Tabela 3 - Composição química e parâmetros de cor das fontes de fibra antes e após os tratamentos

Amostras	Composição Química				Análise de cor				
	FDA) \diamond (% em massa)	L.Per.† (% em massa)	Celulose (% em massa)	Cinza (% em massa)	L*	b*	C*	h*	ΔE
Taboa: NT	38,98 \pm 0,23 ^a	16,50 \pm 2,41 ^a	39,78 \pm 1,58 ^b	4,74 \pm 0,94 ^a	7,5 \pm 0,09 ^a	21,5 \pm 0,14 ^a	23,2 \pm 0,03 ^a	0,33 \pm 0,01 ^a	28,5 \pm 0,61 ^d
Taboa: BR	32,97 \pm 2,51 ^b	8,80 \pm 0,51 ^b	56,70 \pm 1,61 ^a	1,53 \pm 0,38 ^b	0,7 \pm 0,08 ^b	17,5 \pm 0,14 ^b	17,6 \pm 0,15 ^b	0,04 \pm 0,01 ^b	
Casca de coco babaçu: NT	26,09 \pm 1,69 ^a	8,02 \pm 0,03 ^a	63,60 \pm 0,39 ^b	2,28 \pm 1,33 ^a	11,8 \pm 0,2 ^a	24,8 \pm 0,88 ^a	27,5 \pm 0,87 ^a	0,45 \pm 0,01 ^a	37,8 \pm 1,28 ^c
Casca de coco babaçu: BR	22,43 \pm 1,45 ^b	6,11 \pm 0,76 ^b	70,08 \pm 1,51 ^a	1,38 \pm 0,65 ^a	-2,5 \pm 0,17 ^b	25,2 \pm 0,28 ^a	25,4 \pm 0,28 ^b	-0,10 \pm 0,01 ^b	
Casca de coco Barú: NT	32,27 \pm 0,97 ^a	13,82 \pm 0,22 ^a	49,05 \pm 1,30 ^b	4,85 \pm 0,55 ^a	10,7 \pm 0,16 ^a	26,0 \pm 0,21 ^b	28,1 \pm 0,16 ^b	0,39 \pm 0,01 ^a	42,9 \pm 0,77 ^b
Casca de coco Barú: BR	12,98 \pm 0,53 ^b	14,37 \pm 1,20 ^a	70,69 \pm 0,52 ^a	1,95 \pm 0,49 ^b	4,8 \pm 0,32 ^b	50,6 \pm 0,29 ^a	50,9 \pm 0,29 ^a	0,10 \pm 0,01 ^b	
Casca de castanha do Pará: NT	20,25 \pm 1,77 ^a	7,22 \pm 1,35 ^b	70,35 \pm 2,94 ^a	2,18 \pm 0,26 ^a	10,7 \pm 0,28 ^a	13,7 \pm 0,39 ^b	17,4 \pm 0,46 ^b	0,66 \pm 0,01 ^a	48,1 \pm 0,26 ^a
Casca de castanha do Pará: BR	19,13 \pm 0,42 ^a	10,12 \pm 0,38 ^a	69,73 \pm 0,42 ^a	1,03 \pm 0,50 ^b	-0,3 \pm 0,06 ^b	24,3 \pm 0,24 ^a	24,4 \pm 0,24 ^a	-0,02 \pm 0,01 ^b	
Vagem de soja: NT	39,36 \pm 1,80 ^a	17,98 \pm 1,24 ^a	38,01 \pm 0,68 ^b	4,64 \pm 1,67 ^a	6,9 \pm 0,8 ^a	22,1 \pm 0,10 ^a	23,2 \pm 0,12 ^a	0,30 \pm 0,01 ^a	30,4 \pm 0,78 ^d
Vagem de soja: BR	23,35 \pm 0,53 ^b	17,06 \pm 3,87 ^a	53,18 \pm 0,93 ^a	6,43 \pm 2,40 ^a	0,3 \pm 0,4 ^b	22,5 \pm 0,32 ^a	22,5 \pm 0,32 ^a	0,02 \pm 0,01 ^b	
Vagem de amendoim: NT	26,06 \pm 2,38 ^a	12,06 \pm 0,30 ^b	56,77 \pm 0,69 ^b	5,10 \pm 2,83 ^a	10,5 \pm 0,14 ^a	26,8 \pm 0,34 ^a	28,9 \pm 0,33 ^a	0,37 \pm 0,01 ^a	22,1 \pm 0,80 ^e
Vagem de amendoim: BR	14,67 \pm 2,38 ^b	13,08 \pm 0,40 ^a	71,83 \pm 0,20 ^a	1,70 \pm 0,29 ^a	4,8 \pm 0,40 ^b	26,1 \pm 0,40 ^a	26,6 \pm 0,47 ^b	0,18 \pm 0,01 ^b	

NT: Não tratadas; BR: Branqueadas. \diamond Partes de compostos solúveis em solução ácida (ácido sulfúrico 0,5 mol. L⁻¹) constituintes da parede celular vegetal, como ceras, pectina, parte da lignina e hemicelulose. †Lignina permanganato. As mesmas letras na mesma coluna não mostram diferença estatística (p > 0,05).

Tabela 4 - Composição química média, propriedades cristalinas e térmicas de algumas fibras naturais de acordo com a literatura.

De acordo com a literatura								
Fonte	Métodos	L (%)	Cel (%)	Cinz (%)	CI (%)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Referência
Fibras de algodão		-	82,7	-	-	-	-	(BLEDZKI; GASSAN, 1999; DUFRESNE, 2013b)
Fibras de juta	-	11,8	64,4	-	-	-	-	
Fibras de sisal		9,9	65,8	-	-	-	-	
Fibras de sisal	-	-	-	-	-	230	370	(FIORE <i>et al.</i> , 2016)
Fibra de <i>Phoenix dactylifera</i>	Cromatografia (HPAEC)	27	33,5	6,5	-	-	-	(BENDAHOU <i>et al.</i> , 2007)
Palmeira Rachis de <i>Phoenix dactylifera</i>	TAPPI T222-03-75	14	44	2,5	-	-	-	
Capim dourado (<i>Syngonanthus nitens</i>)	Holocelulose, celulose e hemicelulose TAPPI T257 om-85), lignina (TAPPI T222 om-88), cinzas (TAPPI T211 om-85) CI (%) por Buschle-Diller e Zeronian 1992.	6,5	67	1,2	70,1	-	-	(SIQUEIRA <i>et al.</i> , 2010)
Hastes de rosa	Toribio-Cuaya <i>et al.</i> , (2014) método analítico. CI (%) em OriginPro 219b	-	26	-	19,8	188		(VENTURA-CRUZ; FLORES-ALAMO; TECANTE, 2020)
<i>Tridax procumbens</i> - Sem tratamento	Análise química pelos métodos de Kushner e Hoffer.	3	32	0,71	34,46	197	250-330	(VIJAY <i>et al.</i> , 2019)
<i>Tridax procumbens</i> - Tratado com alcalino		2,1	45	0,49	40,85	223	280	
<i>Lygeum spartum</i> fibra	CI (%) Segal <i>et al.</i> , 1959	-	-	-	46,19	220	338,7	(BELOUADAH; ATI; ROKBI, 2015)
<i>Juncus effus</i> L.	CI (%) Segal <i>et al.</i> , 1959	-	-	-	33,4	220	-	(MAACHE <i>et al.</i> , 2017)
<i>Arundo donax</i> L.	Método de celulose de Mwaikambo e Ansell (2001). Lignina e cinzas ASTM D1106-96 e ASTM E1755-01.	17,2	43,59	1,9	-	275	320	(FIORE; SCALICI; VALENZA, 2014)
Fibras de kenaf (<i>Hibiscus cannabinus</i> v36)	Cellulose TAPPI 203 om 93. Klason-lignin - TAPPI 222 om 88 - Hemicelulose - Wise, Murphy, & d'Addieco, 1946.	12,9	61,2	-	62,9	-	325	(KARIMI <i>et al.</i> , 2014)

		CI (%) Segal <i>et al.</i> , 1959						
Fibra C (<i>C. lanjouwensis</i>)		27,2	37,1	-	54	-	349	(FERREIRA <i>et al.</i> , 2019)
Fibra M (<i>M. tomentosum</i>)	Celulose, hemicelulose e lignina por Van Soest <i>et al.</i> , 1991.	5,4	67,3	-	63	-	356	
Fibra T (<i>T. micrantha</i>)		26,4	49,8	-	67	-	350	
Fibras de casca de arroz não tratadas	Celulose e hemicelulose TAPPI T203 OS-74	23	35	25	46,8	-	-	(JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012)
Fibras de casca de arroz Alcalina	Lignina - TAPPI T222 OS-83.	21	57	-	50,2	-	-	
Fibras de cascas de arroz branqueadas	CI (%) Segal <i>et al.</i> , 1959	-	96	-	56,5	-	-	
CGFs não tratados <i>Coccinia grandis. eu</i>	Celulose por Kurschner e Hoffer (1993) Hemicelulose por Agu <i>et al.</i> , (2014)	15,61	62,35	4.388	52,17	213,4	351,6	(SENTHAMARAIKANAN; KATHIRESAN, 2018)
CGFs 5% NaOH tratados	Lignina - método APPITA P11s-78 (Anyakora, Mudiare, Chibudike, & Adeyoju, 2011) CI (%) Segal <i>et al.</i> , 1959	11,32	68,47	7,845	56,64	220,6	360,1	
Palma de feixes vasculares	CI (%) Segal <i>et al.</i> , 1959	-	-	-	47,82	230	-	(BOUMEDIRI <i>et al.</i> , 2019)
Palmeira com fios de fibra		-	-	-	56,68	220	-	
Palha de arroz	Holocelulose * (TAPPI T257 om-85), lignina Klason (TAPPI T222 om-88)	15,40	68,10 *	14,50	31	-	-	(ADEL <i>et al.</i> , 2016)
Palha de arroz branqueada crua		3,17	90,05 *	6,16	49	-	-	
Caule do algodão	Conteúdo de cinzas (TAPPI T 211 om-02)	25,75	71,00 *	2,93	53	-	-	
Caule de algodão branqueado	CI (%) Segal <i>et al.</i> , 1959	5,35	92,54 *	1.02	58	-	-	

*O termo "holocelulose" inclui celulose e hemicelulose em materiais lignocelulósicos.

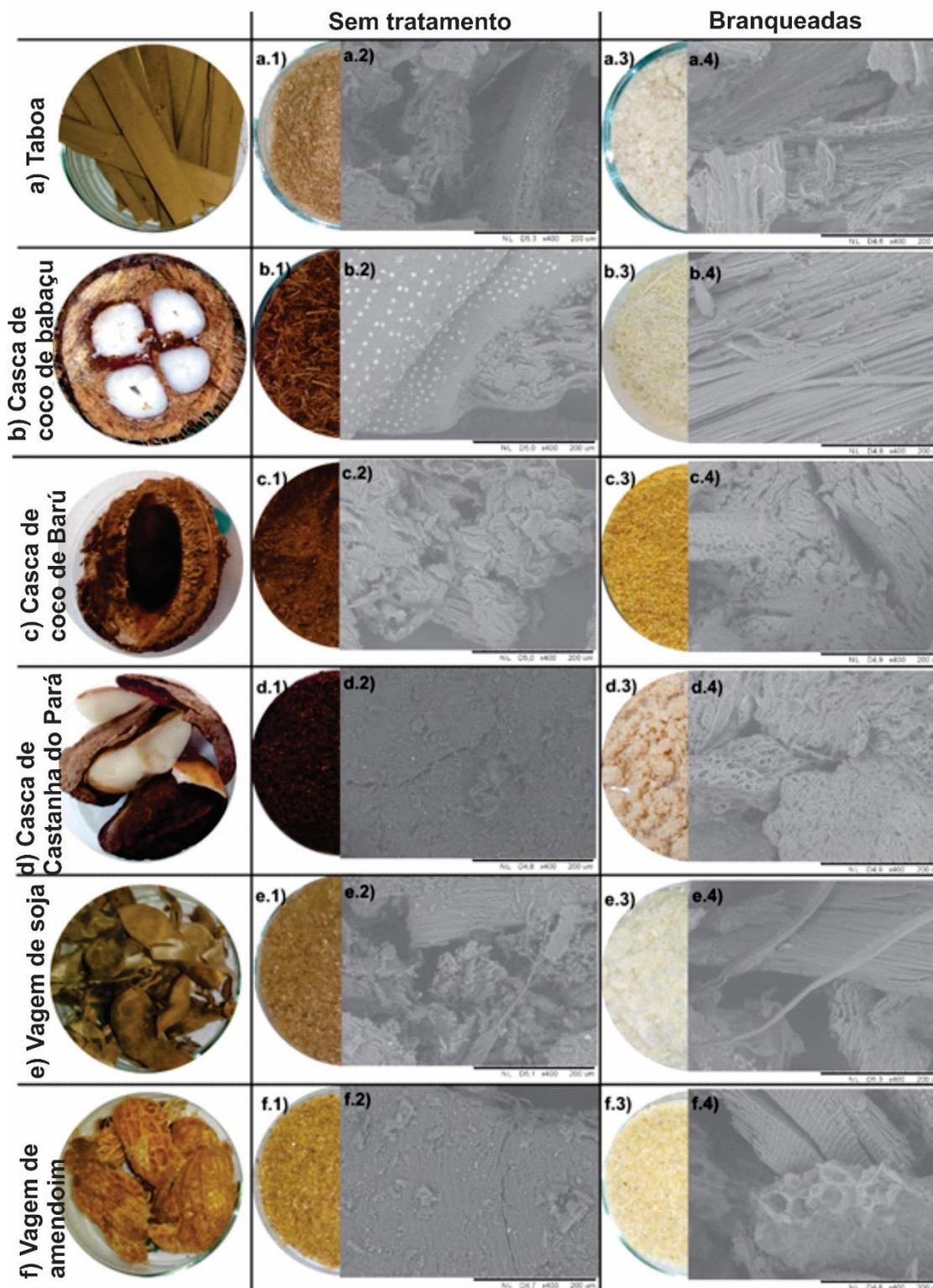
A Tabela 4 mostra alguns valores médios para celulose e cinzas de lignina em fibras naturais, relatados na literatura, observa-se que as fibras deste estudo apresentam percentuais semelhantes, considerando as diferentes metodologias de obtenção dos resultados. Senthamaraikannan & Kathiresan (2018), obtiveram um aumento nos valores de celulose das fibras naturais de *Coccinia grandis. L* de 62% nas fibras não tratadas para 68% nas fibras após tratamento alcalino (NaOH), também diminuição no teor de lignina de 15% em fibras não tratadas para 11% após o tratamento (SENTHAMARAİKANNAN; KATHIRESAN, 2018).

O conteúdo de celulose é um componente importante quando as fibras naturais são usadas como reforço em compósitos poliméricos, pois é uma fração altamente cristalina do material. Nesse contexto, é importante utilizar pré-tratamentos para a remoção de lignina e hemiceluloses (branqueamento) antes de usar as fibras como reforço em compósitos poliméricos (FERREIRA *et al.*, 2019).

Os tratamentos alcalinos e com peróxidos (branqueamento) são estratégias eficazes para a remoção de impurezas das fibras naturais e podem melhorar sistematicamente as propriedades destes materiais. Pela composição da Figura 33 é possível observar o aspecto das fibras antes e após o tratamento químico, também imagens de MEV, mostrando as dimensões das mudanças no nível estrutural das fibras. Figura 33 a, b, c, d, e, e f ilustram as diferentes fontes de fibras, como foram obtidas. Após o clareamento - Figura 33 a.3, b.3, c.3, d.3, e.3 e f.3, essas fibras apresentaram uma mudança física na cor visível de marrom para amarelo claro/marfim/branco, confirmada pelos dados obtidos na análise de cor - Tabela 3.

As micrografias obtidas após o tratamento de mercerização/branqueamento - Figura 33 a.4, b.4, c.4, d.4, e.4 e f.4, mostram as fibras com menor rugosidade e menor teor de sólidos agregados superficialmente. Há maior homogeneidade de superfície quando comparada às fibras antes do clareamento - Figura 33 a.2, b.2, c.2, d.2, e.2 e f.2. Essa homogeneidade se deve à remoção de polissacarídeos de baixa massa molar, impurezas inorgânicas (minerais), proteínas, alcaloides além da remoção parcial da lignina. Também pode ser notado que a integridade da superfície das microfibras foi preservada após a etapa de branqueamento. Essas mudanças corroboram com relatos na literatura de estudos semelhantes com outras matrizes lignocelulósicas (AMROUNE *et al.*, 2015; KARIMI *et al.*, 2014; LASSOUED *et al.*, 2018; VIJAY *et al.*, 2019).

Figura 33 - As letras a, b, c, d, e e f, apresentam as amostras estudadas, conforme recebidas. A primeira sequência a.1, b.1, c.1, d.1, e.1 e f.1 apresenta as amostras após trituração em moinho de facas (malha 100). A terceira sequência a.3, b.3, c.3, d.3, e.3 e f.3 mostram as fibras após o processo de branqueamento com peróxido alcalino. A segunda sequência a.2, b.2, c.2, d.2, e.2 e f.2 apresentam micrografias SEM para amostras sem tratamento. Quarta sequência a.4, b.4, c.4, d.4, e.4 e f.4, micrografias SEM são observadas para as amostras tratadas.



Alguns sulcos com maior evidência observada ao longo da direção longitudinal das fibras tratadas - Figura 33 a.4, b.4, c.4, d.4, e.4 e f.4 podem induzir permeabilidade ao ar, higroscopicidade ou mesmo excelente ação capilar, conforme relatado por Vijay et. al., (2019) em seu estudo sobre a caracterização de novas fibras celulósicas de *Tridax procumbens* natural e tratadas com álcalis. Observa-se também a presença de cavidades que podem melhorar a ancoragem mecânica, como, por exemplo, melhorar a qualidade da interface matriz/fibra, quando essas fibras são utilizadas para aplicação na obtenção de biocompósitos (MAACHE et al., 2017)

Também na Tabela 3, pode-se observar a análise de cor dos parâmetros L, a* e b* determinados para cada amostra. O valor a* caracteriza a região de coloração de vermelho (+ a*) a verde (-a*), o valor de b* indica a faixa de cores de amarelo (+ b*) a azul (-b*), o valor de L nos dá a luz que varia de branco (L = 100) a preto (0) (SILVA et al., 2020). De acordo com a análise da variação da cor, houve um aumento considerável em L e, o brilho das amostras apresentou tendência ao branco (L = 100).

As medições de cor foram feitas antes e depois do processo de branqueamento, portanto, verificou-se que para o amendoim o L variou de 54,75 na amostra não tratada a 76,04 após o branqueamento. Para a fibra de babaçu inicialmente, L era de 49,63 e 84,52 após o branqueamento. Para a fibra de Barú, inicialmente, L obteve de 47,77 a 82,39 após o tratamento. A vagem de soja apresentou L inicial de 55,82, depois de 85,52. As fibras da taboa que inicialmente apresentavam L de 65,85, aumentaram para 90,63 após o tratamento. Os valores citados confirmam as mudanças de cor obtidas pelas amostras. A origem da cor das fibras naturais pode ser atribuída principalmente à lignina, um composto de estrutura amorfa e cor marrom escuro (ASHTER, 2018), assim, de acordo com os dados apresentados, sabe-se que o tratamento aplicado remove componentes solúveis em álcali das fibras lignocelulósicas de forma eficaz, promovendo maior disponibilidade de celulose.

Em relação ao parâmetro C*, observou-se que em geral as fibras branqueadas de taboa, babaçu, vagem de soja e vagem de amendoim reduziram o parâmetro C*, em comparação com as amostras não tratadas, pois este parâmetro está relacionado à intensidade da cor, os resultados indicam que o processo de branqueamento ocasionou redução na intensidade da cor, possivelmente relacionada à concentração de pigmentos presentes nas fibras. Essa redução na intensidade da

cor corrobora o que foi visto visualmente na Figura 33 (a.3, b.3, e.3, f.3). Todas as fibras apresentaram redução significativa no ângulo de matiz após o tratamento aplicado, porém, em geral apresentavam coloração avermelhada. O maior ΔE foi observado para a amostra de casca de castanha do Brasil, possivelmente relacionado à maior intensidade de cor observada na amostra não tratada. As análises mostraram as mudanças estruturais nas fibras antes e depois de serem submetidas ao tratamento alcalino e ao branqueamento, essas mudanças ainda são discutidas com base no FTIR, espectros de DRX e análises térmicas desses materiais.

4.1.1.2 *Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (XRD) e propriedades térmicas*

A espectroscopia FTIR envolve a interação de energia e matéria, registrando a magnitude da energia absorvida e comparando-a com o banco de dados disponível, grupos funcionais podem ser identificados e a estrutura química da amostra pode ser identificada (KARIMI *et al.*, 2014). Todas as amostras de fibras não tratadas e tratadas com peróxido alcalino foram caracterizadas para entender o efeito do tratamento na estrutura química.

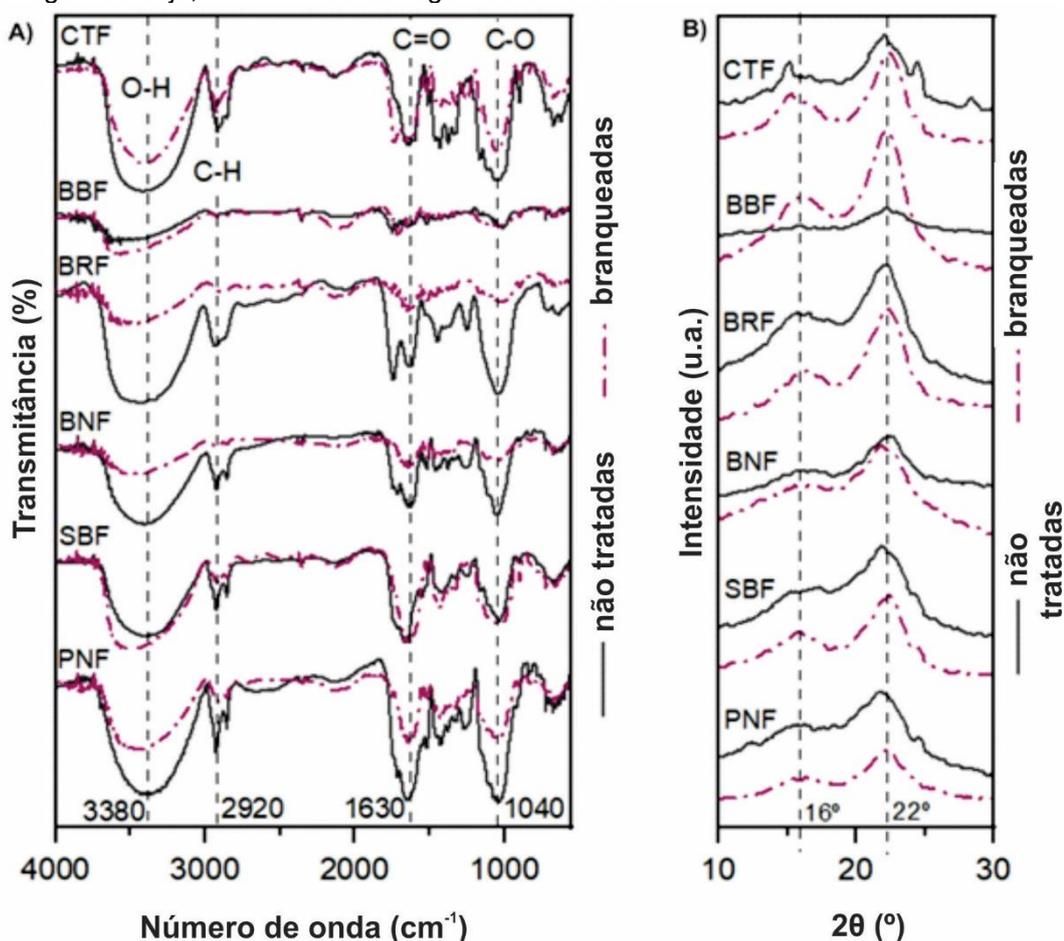
A Figura 34A descreve os espectros de IV obtidos, os picos de absorção específicos foram listados na Tabela 5, bem como, algumas referências baseadas na literatura pertinente e atribuições para esses dados, para corroborar com este trabalho. As estruturas químicas da celulose, lignina e hemicelulose são semelhantes à distribuição dos grupos funcionais - na Tabela 5, entretanto, foi possível identificar a redução dos sinais de intensidade relacionados a essas estruturas após o processo de branqueamento.

Inicialmente, uma grande banda é observada em torno de 3.380 cm^{-1} , atribuída aos grupos hidroxila (OH). Esta região foi persistente para todas as amostras, não tratadas e tratadas. Os picos duplos em 2.920 cm^{-1} e 2.849 cm^{-1} estão associados a grupos (CH_2) de lignina e hemicelulose (KARIMI *et al.*, 2014). Este pico mostrou uma redução significativa na intensidade para as amostras tratadas. O número de onda em torno de 1.780 cm^{-1} e 1.630 cm^{-1} corresponde aos grupos carbonila ($\text{C} = \text{O}$) das estruturas de lignina e hemicelulose ou alongamento aromático ($\text{C} = \text{C}$) simétrico da lignina. Essa região foi reduzida nas amostras tratadas com fibras de taboa (CTF), soja (SBF) e amendoim (PNF) e não foi registrada nas fibras de barú

(BRF) e casca de castanha do Pará (BNF), indicando a eficácia da remoção parcial de lignina e hemicelulose após tratamentos químicos.

O pico em torno de 1.433 cm^{-1} corresponde aos grupos (CH_2) da celulose. As fibras não tratadas apresentam uma pequena protuberância em 1.246 e 1.250 cm^{-1} que pode ser atribuída à presença do grupo fenólico (VIJAY *et al.*, 2019) porém, essa região é reduzida após o processo de branqueamento. Justifica-se pelo fato de que o tratamento alcalino dissolve certa quantidade do grupo fenol confirmando as alterações na estrutura química das fibras.

Figura 34 – (A) espectros de FTIR de amostras e (B) difração de raios-X de amostras. CTF = fibras de taboa; BBF = fibras de babaçu; BRF = fibras de Barú; BNF = fibras de casca de noz do Brasil; SBF = fibras de vagem de soja; PNF = fibras de vagem de amendoim.



Transmitância em unidade arbitrária.

O número de onda em torno de 1.030 cm^{-1} corresponde ao grupo de estiramento do CO na celulose (MAACHE *et al.*, 2017) e também da lignina (JAYARAMUDU; GUDURI; RAJULU, 2010; KARIMI *et al.*, 2014). Essa banda foi reduzida para as amostras tratadas com amendoim (PNF), casca castanha do

Pará(BNF) e barú (BRF) e manteve-se expressiva nas amostras soja (SBF), babaçu (BBF) e taboa (CTF), comportamento também relatado por SenthamaraiKannan & Kathiresan, (2018), e indica a redução de lignina e hemicelulose nas fibras tratadas (SENTHAMARAIKANNAN; KATHIRESAN, 2018).

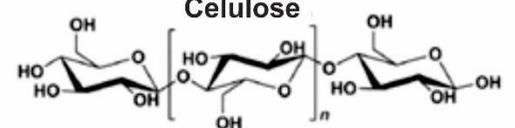
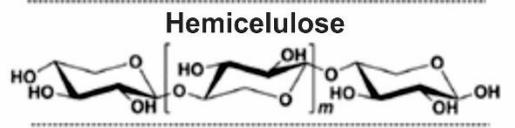
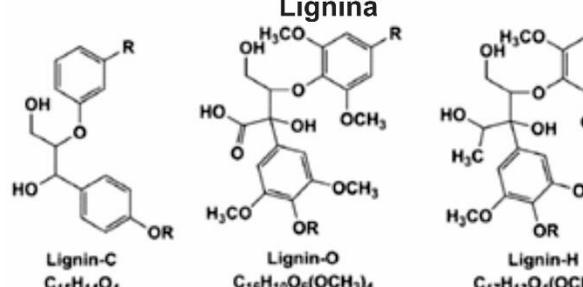
O pequeno pico em torno de 677 cm^{-1} corresponde à ligação C-OH fora do plano na molécula de celulose. Com base na análise de FTIR, os resultados comprovaram a existência dos componentes principais (celulose, hemicelulose e lignina) nas diferentes fibras deste estudo, porém, alguns picos são mais evidentes nas amostras sem tratamento, o que comprova a influência do peróxido alcalino na remoção parcial de lignina, hemicelulose, ceras dos materiais estudados. Amroune *et al.*, (2015) já observaram espectros semelhantes aos encontrados neste estudo em sua pesquisa sobre fibras extraídas de ramos de frutos de palmeira (*Phoenix dactylifera L.*) e submetidas a tratamento alcalino com diferentes concentrações de NaOH em temperatura ambiente (AMROUNE *et al.*, 2015).

O mecanismo de ação da purificação da celulose pelo uso de peróxido de hidrogênio, ocorre devida liberação íon peridroxila (HO_2^-) em meio aquoso e se comporta quimicamente como um ácido dibásico fraco. O peridroxil é altamente instável e na presença de substância oxidável (impurezas coloridas), se decompõe e ocorre a ação de branqueamento (KARMAKAR, 1999). O hidróxido de sódio ativa o peróxido de hidrogênio porque o H^+ é neutralizado pelo álcali, o que é favorável à liberação de HO_2^- .

Para determinar a cristalinidade das fibras e o efeito do tratamento com peróxido alcalino, foi realizada difratometria de raios X (DRX). A Figura 34B mostra os difratogramas DRX obtidos para fibras não tratadas e tratadas, em sequência. O índice de cristalinidade calculado de acordo com (SEGAL *et al.*, 1959) - Tabela 6.

Na Figura 34B todas as amostras de difratogramas mostraram comportamento típico de materiais semicristalinos, uma ampla rampa definida como uma região amorfa em 2θ igual a 16° corresponde ao plano cristalográfico (101), seguido pelo pico cristalino em 2θ igual a $22,5^\circ$ correspondente ao plano (002) referente à celulose nativa (celulose I) (DUFRESNE, 2013b).

Tabela 5 - Principais vibrações na região FTIR observada em fibras naturais.

Posição da banda neste trabalho (cm ⁻¹)	Faixa de número de onda (cm ⁻¹)	Possíveis atribuições	Referências	Estruturas químicas
3380	3600-3100	Alongamento OH ligado a hidrogênio	Celulose	<p>Celulose</p> 
2971 - 2854	2950-2854	Vibração de alongamento CH	Celulose / Hemicelulose / Lignina	<p>Hemicelulose</p> 
1780 - 1630	1740-1600	Aromático C = C alongamento simétrico	Hemicelulose / Lignina	<p>Lignina</p> 
1630	1630	Alongamento C = O	Ácido carboxílico e éster	
1433	1430	Flexão simétrica CH ₂	Celulose	
1246 - 1250	1243	Vibração de alongamento de CO	Grupo acetil na lignina	
1030	1055 -1025	Aromático	Lignina	
677	670 - 620	Ligação C-OH fora do plano	Celulose	

(ADEL *et al.*, 2016; AMROUNE *et al.*, 2015; BELOUADAH; ATI; ROKBI, 2015; FIORE; SCALICI; VALENZA, 2014; KARIMI *et al.*, 2014; LE TROEDEC *et al.*, 2008; SPINACÉ *et al.*, 2009; VENTURA-CRUZ; FLORES-ALAMO; TECANTE, 2020; VIJAY *et al.*, 2019)

(ZHOU; BROADBELT; VINU, 2016)

O tratamento químico realizado nas fibras naturais pode afetar a cristalinidade da celulose (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012). Como esperado, as magnitudes do pico cristalino e o índice de cristalinidade calculado aumentaram após o tratamento de branqueamento, pois removeu parte da lignina amorfa e da hemicelulose. Os valores de cristalinidade aumentaram aproximadamente 18% para a amostra de fibra de coco babaçu (BBF), enquanto para a amostra de fibra de vagem de amendoim (FNP) houve um aumento de cerca de 140% no valor de cristalinidade. As outras amostras tiveram um aumento médio de 60%.

Os valores de cristalinidade obtidos são semelhantes aos apresentados na literatura para fibras lignocelulósicas - Tabela 4. Além disso, um maior índice de cristalinidade após tratamento químico em fibras naturais foi relatado anteriormente em estudos de (ADEL *et al.*, 2016; SENTHAMARAIKANNAN; KATHIRESAN, 2018).

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para todas as amostras, para investigar o efeito dos tratamentos químicos na decomposição dos materiais e estabilidade térmica através da variação da massa da amostra em relação a temperatura aplicada. Esta é uma questão importante para a adequação das fibras naturais na compatibilidade e desenvolvimento de biocompósitos, uma vez que o processamento de diversos tipos de polímeros termoplásticos requer temperaturas acima de 200°C (FARUK *et al.*, 2012).

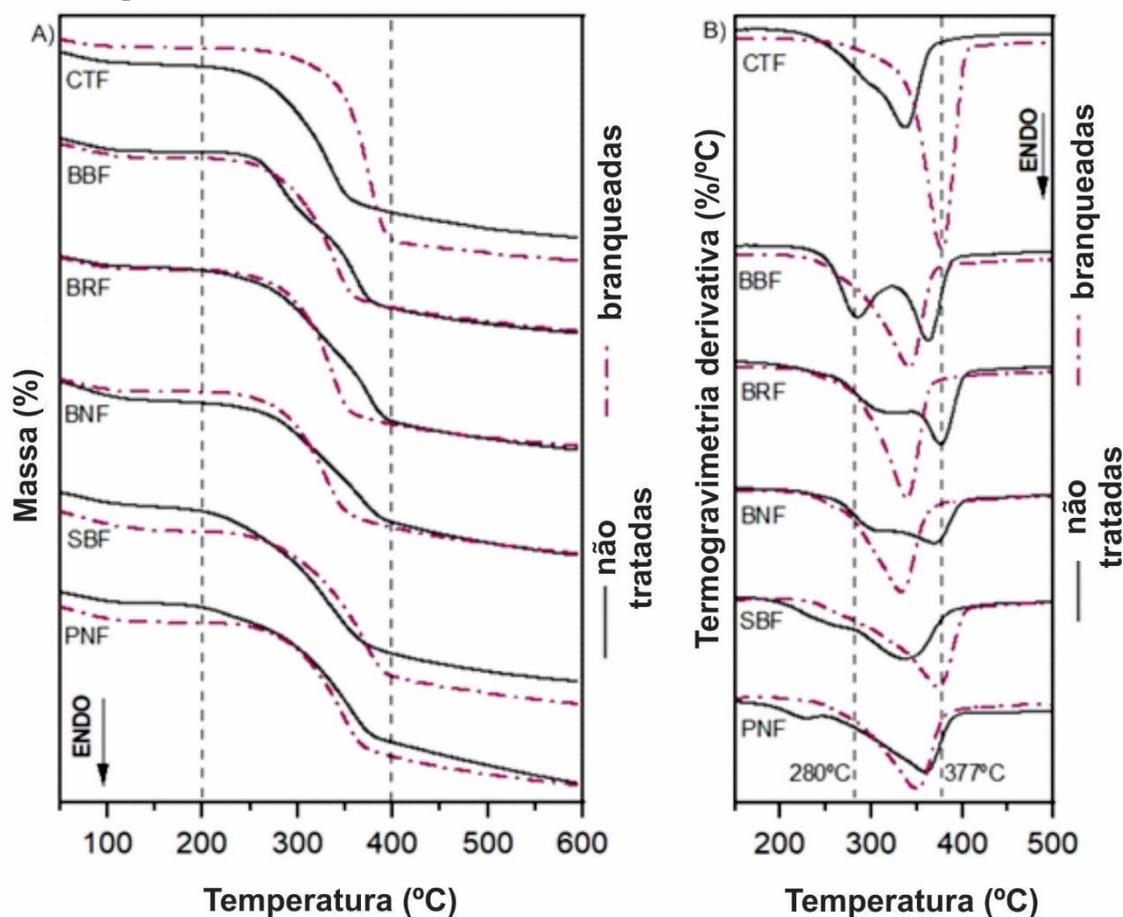
As curvas TGA e TG adquiridas derivadas das doze amostras de fibras não tratadas e branqueadas são mostradas na Figura 35A e B, respectivamente. Os resultados sintetizados para temperatura de início, temperatura máxima de degradação e resíduo a 594°C podem ser vistos na Tabela 5 e a comparação com trabalhos semelhantes na literatura pode ser realizada na Tabela 4.

Para determinar a temperatura inicial de degradação (Tonset), foi utilizado o padrão ASTM E2550, que descreve os métodos para determinar as temperaturas nas quais os materiais começam a se decompor por termogravimetria. Assim, a temperatura inicial (Tonset) foi determinada a partir da curva DTG, considerando a temperatura da primeira inflexão a partir da linha de base (ASTM, 2017).

A decomposição térmica das fibras não tratadas utilizadas neste estudo pode ser caracterizada por três eventos diferentes. O primeiro está relacionado à perda de umidade que ocorreu abaixo de 100°C, mais especificamente em torno de 60°C, com variação média de massa de 6,75%. O segundo é ressentido com um pico na amostra

de babaçu (BBF), e uma espécie de ombro no DTG das demais amostras não tratadas, este evento está associado à decomposição de componentes amorfos (hemicelulose) que variam entre 200°C e 300°C. Sabe-se que a hemicelulose se decompõe antes da lignina e da celulose. A baixa estabilidade térmica da hemicelulose pode ser atribuída à presença de grupos acetil (SHEBANI; VAN REENEN; MEINCKEN, 2008). As amostras branqueadas não apresentaram este evento, confirmando a remoção dos componentes pelo branqueamento. O terceiro evento, ou segundo para as fibras branqueadas, descrito na faixa de 300°C a 400°C, está associado à perda de peso causada pela decomposição térmica da celulose (KARIMI *et al.*, 2014; LASSOUED *et al.*, 2018; MAACHE *et al.*, 2017). Estes resultados seguem a composição química e análise por FTIR e DRX.

Figura 35 - (A) curvas TG e (B) DTG das amostras. CTF = fibras de taboa; BBF = fibras de babaçu; BRF = fibras de Barú; BNF = fibras de casca de noz do Brasil; SBF = fibras de vagem de soja; PNF = fibras de vagem de amendoim.



Observa-se aumento na quantidade de resíduo - Tabela 6 - para a fibra de babaçu (BBF) e a vagem de amendoim (PNF), nas fibras branqueadas em relação às

não tratadas. As fibras não tratadas de taboa (CTF), castanha-do-brasil (BNF), vagem de soja (SBF) apresentaram redução na quantidade de resíduo, variação devido à presença de cinzas e lignina, que apresentam baixo índice de degradação (KARIMI *et al.*, 2014).

O comportamento térmico já foi relatado anteriormente - Tabela 4, em outros estudos sob diferentes condições de mercerização e branqueamento de fibras naturais (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012; VIJAY *et al.*, 2019), foi relatado, que o tratamento químico como um processo de branqueamento induz um aumento na estabilidade térmica dos materiais. Possivelmente devido à destruição de alguns constituintes, maior exposição de grupos hidroxila que podem interagir e aumentar a coesão entre as cadeias poliméricas.

Tabela 6 - Índice de cristalinidade determinado (CI%), início da temperatura (Tonset), temperatura de degradação (Tmax) e massa residual

Amostras:	CI (%)	Tonset(°C)	Tmax (°C)	Massa residual (558°C) (%)
Taboa: NT	42,30	246,87	336,70	27,75
Taboa: BR	61,35	336,06	377,09	11,67
Casca de coco babaçu: NT	38,34	243,71	283,06 - 360,46	24,85
Casca de coco babaçu: BR	45,49	271,71	339,31	26,42
Casca de coco barú: NT	31,13	252,49	311,46 - 373,84	25,95
Casca de coco barú: BR	52,52	275,60	336,57	25,27
Casca de castanha do Pará: NT	24,28	256,97	304,73 - 367,43	33,09
Casca de castanha do Pará: BR	42,41	275,36	330,48	31,34
Vagem de soja: NT	29,60	203,30	250,99 - 333,62	27,39
Vagem de soja: BR	44,73	281,29	371,52	23,45
Vagem de amendoim: NT	24,17	186,68	225,53 - 350,91	27,05
Vagem de amendoim: BR	58,26	273,33	342,95	28,63

CI (%) obtido pelo método Segal *et. al.*, (1959) utilizando o Software Origin 8.0® para os cálculos.

A temperatura inicial de degradação - Tabela 6, das fibras tratadas quimicamente (branqueadas) para todas as amostras foi superior à das fibras não tratadas. Os maiores índices de aumento foram para as fibras de taboa (CTF), vagem de soja (SBF) e vagem de amendoim (PNF) com um aumento de 40%. Para as fibras de babaçu (BBF), Barú (BRF) e castanha do Brasil (BNF) o aumento foi em média 9%. Esse fato mostra que o tratamento com peróxido alcalino foi eficaz em melhorar a estabilidade térmica das fibras naturais.

Com base nos resultados, a estabilidade térmica é aumentada pelos tratamentos químicos aplicados. A remoção do constituinte não celulósico da fibra bruta ajudou a tornar a estrutura da celulose mais densa e compacta, além de causar aumento na temperatura de degradação das amostras. Os estudos de caracterização

e purificação de fibras celulósicas obtidas de diferentes fontes de resíduos agrícolas ou industriais e análises de propriedades permitem conhecer detalhes das fibras celulósicas e aumentar o potencial de aplicações tecnológicas, principalmente quando se busca resistência mecânica, estabilidade térmica e óptica do produto ou aplicação.

4.1.1.3 *Caracterização inicial, análise de rendimento e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos nanocristais de celulose*

Na Figura 36 é possível observar uma composição de imagens que mostra a evolução das fibras durante os tratamentos aplicados, bem como, ao final a suspensão de nanocristais obtidas. Uma descrição das amostras com os códigos atribuídos e método de obtenção pode ser observada na Tabela 7. Após os processos de mercerização e branqueamentos as fibras apresentaram aumento do percentual de celulose com médias de 70% para as fibras 02 Babaçu, 03 Castanha do Brasil, 04 Barú e 06 Amendoim, e médias de 55% para as fibras 01 Taboa e 05 Soja.

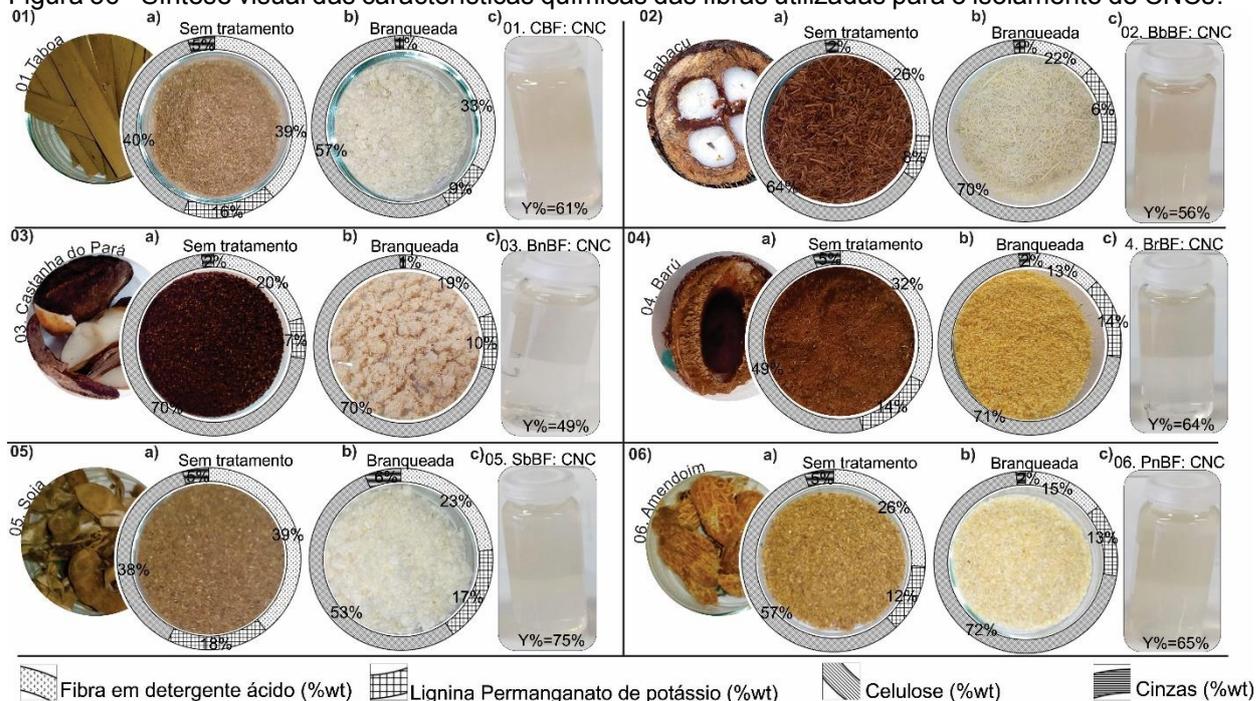
A Figura 36 05 apresenta as fibras de soja, para esta amostra obteve-se um rendimento da hidrólise de 75%, o maior índice obtido. O valor obtido é maior que o reportado na literatura por Flauzino Neto *et al.*, (2013), que obteve em seu estudo rendimento de 55,8% (FLAUZINO NETO *et al.*, 2013).

Os percentuais de rendimento para as amostras da Figura 36 01 Taboa, 04 Barú e 06 Amendoim foram semelhantes, 61%, 64% e 65. A Figura 36 02 Babaçu obteve um rendimento de 56%, e o menor valor amostrado foi para as fibras da Castanha do Brasil com 49% apenas de rendimento - Figura 36 03. Assim, observando os percentuais amostrados, considera-se satisfatória a quantidade de celulose hidrolisada sob as condições deste experimento, considerando a literatura os percentuais são compatíveis com os de outros estudos (ALOTHMAN *et al.*, 2021; RASHEED *et al.*, 2020).

As análises físico-químicas de FTIR das fibras e dos respectivos CNCs foram ilustradas na Figura 37. A e B. A FTIR foi realizada para verificar as mudanças estruturais que ocorrem no material após a hidrólise ácida e confirmar a presença da celulose. Os espectros apresentados são comparados aos das fibras sem tratamento e branqueadas. Os espectros apresentaram absorções típicas dos constituintes

básicos das fibras lignocelulósicas que são celulose, hemiceluloses e lignina (LE TROEDEC *et al.*, 2008).

Figura 36 - Síntese visual das características químicas das fibras utilizadas para o isolamento de CNCs.



Indicadas pela letra a) fibras não tratadas, indicadas pela letra b) fibras após o processo de branqueamento e mercerização com peróxido alcalino, e indicadas pela letra c) suspensões de nanocristais obtido por hidrólise com ácido sulfúrico, de acordo com o método descrito na Tabela 7.

Tabela 7 - Breve descrição dos nanocristais de celulose (CNCs).

Código	Descrição da amostra	Método	Literatura
01. CBF: CNC	Fibra branqueada Taboa (<i>Typha domingensis</i>)	Hidrólise ácida: 45 ° C. 65% em peso de H ₂ SO ₄ (pré-aquecido). 45 min sob agitação mecânica. (1g: 20 mL).	
02. BbBF: CNC	Fibra branqueada Babaçu (<i>Attalea spp.</i>)	A hidrólise foi interrompida pela adição de água destilada fria.	
03. BrBF: CNC	Barú fibra branqueada (<i>Dipteryx alata</i>)	A suspensão foi lavada até a neutralidade por centrifugações sucessivas a 10.000 rpm por 5 min cada etapa e dialisada contra água destilada por cinco dias.	Adaptado de (LIN, 2014; LIN; DUFRESNE, 2013)
04. BnBF: CNC	Fibra branqueada Castanha do Pará (<i>Bertholletia excelsa</i>)	Após a diálise, a dispersão dos CNCs foi ultrassonificada e armazenada em refrigerador para posterior análise e uso.	
05. SbBF: CNC	Fibra branqueada de casca de soja (<i>Glicina max</i>)		
06. PnBF: CNC	Fibra branqueada de casca de amendoim (<i>Arachis hypogaea</i>)		

Como a lignina é composta principalmente por anéis aromáticos, seus picos característicos são encontrados na região da impressão digital ($1.830\text{--}730\text{ cm}^{-1}$), na qual a absorção em torno de 1.605 cm^{-1} é atribuída ao alongamento dos anéis aromáticos em grupos fenólicos (PRADO; SPINACÉ, 2019; SPINACÉ *et al.*, 2009). A remoção de hemiceluloses e lignina após os tratamentos de mercerização e branqueamento é evidente na Figura 36 a)/b) pela alteração da cor e na Figura 37 A) onde os picos em 1.735 e 1.605 cm^{-1} estão ausentes, ou reduziram de intensidade, e desaparecem completamente no espectro da Figura 37B), que contempla apenas os nanocristais. Ainda, confirma-se a ausência/redução da intensidade de picos em torno de 1.523 cm^{-1} (vibração esquelética aromática C-C) (XIAO *et al.*, 2019), possivelmente devido à eliminação de hemicelulose e lignina pelo processo de purificação - Figura 37A). Também o pico em 1.250 cm^{-1} (Figura 37A) corresponde ao alongamento C-O do grupo arila na lignina (LE TROEDEC *et al.*, 2008), foi completamente reduzido/ausentes dos espectros das fibras branqueadas.

Em 1.640 cm^{-1} , observa-se para as amostras de fibra sem tratamento e branqueadas, bem como para a amostra 05 SbFB:CNC uma absorção intensa, atribuída à vibração de flexão OH da água absorvida (LE TROEDEC *et al.*, 2008; NAGALAKSHMAIAH *et al.*, 2015; PRADO; SPINACÉ, 2019; XIAO *et al.*, 2019).

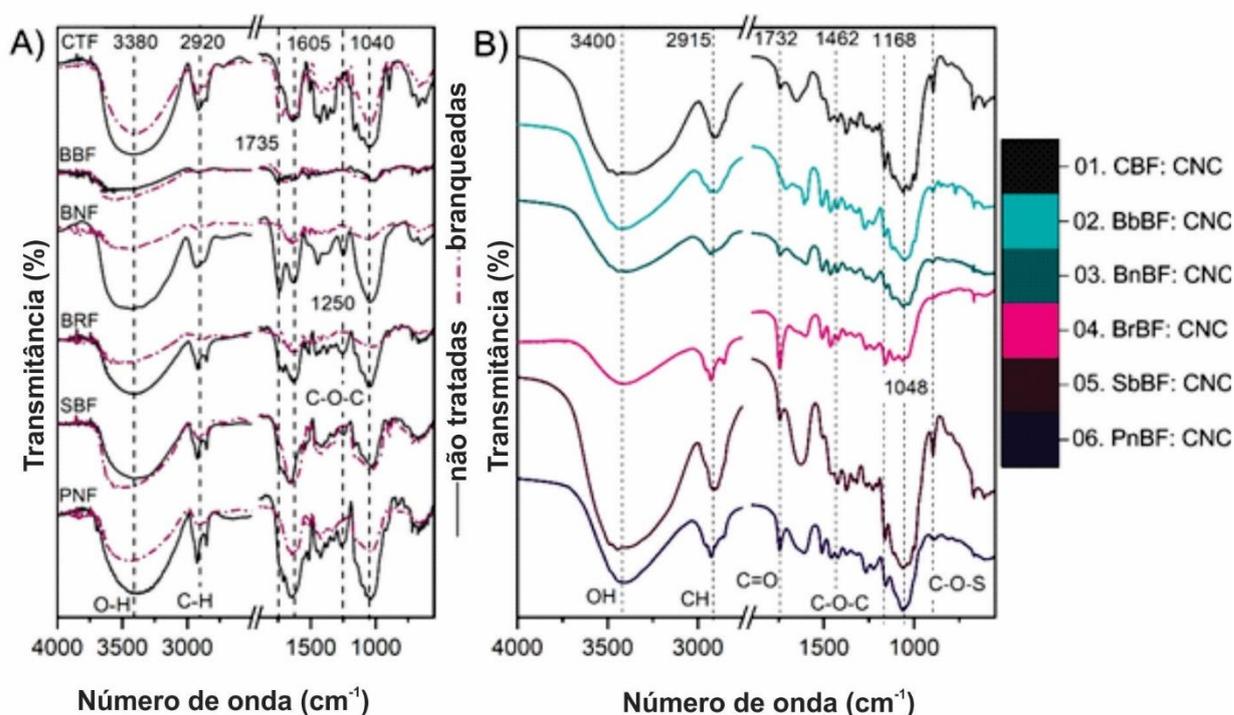
As bandas mais largas em 1.732 cm^{-1} indicavam a vibração das ligações éster e grupos acetil na hemicelulose e lignina (RASHEED *et al.*, 2020) nas fibras in natura e branqueadas e aumentam no caso dos CNCs, indicando novamente a redução de hemicelulose e lignina nas amostras de CNCs. Os picos de absorbância nas regiões de 1.462 cm^{-1} também foram atribuídos às vibrações de alongamento e flexão, respectivamente, dos grupos OH de celulose (NAGALAKSHMAIAH *et al.*, 2015).

Banda larga adicional a 1.048 cm^{-1} relacionada com a vibração do anel piranose C-O-C (NAGALAKSHMAIAH *et al.*, 2015) converge de forma nítida mostrando a presença de grande quantidade de celulose especialmente para as amostras de CNCs. Notam-se ainda diferenças em 1.059 cm^{-1} atribuído ao alongamento C-OH, 1.109 cm^{-1} relacionado ao alongamento glicosídico simétrico C-O-C ou alongamento do anel e 1.316 cm^{-1} associado aos grupos álcool da celulose (PRADO; SPINACÉ, 2019; SPINACÉ *et al.*, 2009). Essas absorções tornam-se mais intensas após o tratamento de branqueamento, devido à maior exposição da celulose.

Os picos proeminentes em 3.400 cm^{-1} e 2.915 cm^{-1} estão fortemente associadas à estrutura da celulose, e ocorrem na região de 3.400 a 3.000 cm^{-1}

atribuídas às fortes vibrações de alongamento OH ligado a hidrogênio decorrentes da ligação de hidrogênio intra e intermolecular; e em $3.000-2.800\text{ cm}^{-1}$ atribuído a CH_2 alongamento simétrico e assimétrico (LE TROEDEC *et al.*, 2008; MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019; NAGALAKSHMAIAH *et al.*, 2015; PRADO; SPINACÉ, 2019; XIAO *et al.*, 2019). Essas bandas observadas em todos os espectros, sugerindo que o componente celulósico das diferentes fibras não foi removido durante o tratamento químico. Ainda essa banda em 3.332 cm^{-1} , indica a refletância da propriedade hidrofílica (RASHEED *et al.*, 2020).

Figura 37 - Espectros de FTIR para as amostras: A) fibras sem tratamentos e branqueadas; B) nanocristais de celulose das fibras branqueadas.



Observa-se que um novo pico apareceu em 820 cm^{-1} no espectro do CNC, que está relacionado à vibração da ligação C-O-S dos grupos sulfato (KIAN *et al.*, 2018; XIAO *et al.*, 2019). Por fim, relatos da eficiência de processos de mercerização e branqueamento também são reportados na literatura por diversos autores (BENDAHOU *et al.*, 2007; CYCLES, 1989; DUFRESNE, 2011b; ILYAS; SAPUAN; ISHAK, 2018; MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019; NG *et al.*, 2015; PRADO; SPINACÉ, 2019; VARGHESE; MITTAL, 2017; XIAO *et al.*, 2019)

4.1.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O tamanho dos nanocristais de celulose isolados de resíduos agrícolas e novas fontes lignocelulósicas varia de acordo com a origem da matéria-prima e as condições de hidrólise ácida. Como exemplos, podemos observar os parâmetros cristalinidade, aspecto médio (L/d) e potencial zeta de diversos autores que foram sintetizados na Tabela 8. Esses valores são típicos para celulose nanocristais, independentemente da fonte de celulose e das condições de crescimento (DUFRESNE, 2013c).

As imagens de TEM apresentaram os nanocristais das diferentes fibras em estruturas individuais em forma de agulha (hastes) e alguns aglomerados Figura 38, confirmando que a preparação dos CNC a partir das fibras branqueadas de taboa, casca de babaçu, casca de castanha do brasil, casca de Barú, vagem de soja e vagem de amendoim foi bem-sucedida. Como observado nas imagens TEM, para todas as amostras, foi possível identificar aglomerados de partículas, esse fato pode ser justificado em virtude do tamanho muito pequeno das nanopartículas e sua alta área de superfície específica que os leva a empilhar uns com os outros por meio de fortes ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals (TRAN, 2006; XIAO *et al.*, 2019).

As variações das dimensões podem estar associadas à destruição de regiões amorfas e até mesmo de regiões cristalinas parciais da celulose, por meio da sua recristalização, que pode ocorrer em virtude da concentração de ácido sulfúrico e demais parâmetros metodológicos de obtenção empregados, como sonificação/temperatura e agitação. Assim, por meio das imagens de TEM foi possível identificar as estruturas cristalinas e amorfas da celulose, comparando os dados ao estudo de Flauzino Neto, *et al.*, (2016), sobre a investigação morfológica e estrutural abrangente de nanocristais de celulose I e II preparados por hidrólise de ácido sulfúrico. Observou-se a formação de nanoestruturas referentes a celulose amorfa do tipo I (cadeias paralelas) e cristalina do tipo II (cadeias antiparalelas), bem como forma de celulose tipo II recristalizada (cadeias tortuosas em forma de fita e perpendiculares ao longo eixo da partícula e paralelas ao seu plano basal) - Figura 39, ainda, a estrutura molecular e cristalina única das partículas tipo II recristalizadas implica que um maior número de extremidades da cadeia de redução que estão localizadas na superfície das partículas, o que pode ser importante para a modificação química subsequente (FLAUZINO NETO *et al.*, 2016a).

Tabela 8 - Índice de cristalinidade, razão L/d nm e potencial Zeta de alguns nanocristais de celulose de acordo com a literatura

De acordo com a literatura					
Fonte	Métodos	CI (%)*	Características		
			L / d (nm)	Poten- cial (mV) ζ	Referência
Bagaço de maçã	Tratamento alcalino (NaOH 6, 9, 12%; 30, 60 e 90 ° C - 30, 135 e 240 min); Solução de branqueamento (NaOCl) (95 ° C - 60 min). Hidrólise de ácido sulfúrico (solução de 45% (97%) - agitação de 50 ° C por 45 min). (1 g / 20 ml)	78	3,5	-30,40	(MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019)
Fibra de bambu	Tratamento alcalino (17% em peso de NaOH- 170 ° C - 90 min); Branqueamento (40% de hipoclorito de sódio - 70-80°C - 700 rpm - 30 min. Hidrólise de ácido sulfúrico (64%, 100 ml - 45 ° C - 45 min).	86,96	6,82	-49	(RASHEED <i>et al.</i> , 2020)
Resíduos fibrosos de pimenta	Tratamento alcalino em uma autoclave (17% em peso de NaOH) e 1% em peso de antraquinona a 170 ° C por 60 min); Branqueamento (solução tampão de ácido acético, clorito aquoso (4% em peso) e aquecido em banho-maria a 80 ° C por 90 min); Hidrólise de ácido sulfúrico (64% em peso 45°C 45 min). O teor de fibra era de 4% em peso.	78,5	26	-	(NAGALAKSHMAI AH <i>et al.</i> , 2015)
<i>Cucumis sativus</i> cascas	Pré-tratamento com ácido (HCl) (solução 1 M - 60 min - 80-85 ° C); Tratamento alcalino (solução de NaOH 1 - 60 min - 80-85 ° C); Branqueamento (solução NaOCl 4% (p / v) - 60 min a 90-95 ° C); Hidrólise de ácido sulfúrico (60% em peso, agitado - 45 min a 45 ° C). 4g: 100 mL	74,1	-	-30	(SAI PRASANNA; MITRA, 2020)
Fibra de tamareira	Primeiro tratamento (solução de clorito de sódio (NaClO ₂) a 10% (p / v) a 70 - 80°C - 1 h); Mercerização (8% (p / v) de hidróxido de sódio (NaOH) - 30 min - 25°C) (2g: 100mL); Solução de hidrólise (ácido sulfúrico / acético (H ₂ SO ₄ / C ₂ H ₄ O ₂) a 10/90, 20/80 e 30/70 (% em peso /% em peso) (5g: 100mL) 40 - 50°C - 1 h).	84,2	16,39	-25,9	(ALOTHMAN <i>et al.</i> , 2021).
Polpa de madeira de eucalipto	Tratamento alcalino (NaOH 20% em peso) - agitação mecânica - 5 h - 25°C, (1g: 30mL). Hidrólise de ácido sulfúrico (64% em peso - 40°C por 20 min).	56	16	-35,7	(FLAUZINO NETO <i>et al.</i> , 2016c)
Palha de alho	Tratamento alcalino (2% em peso de NaOH pré-tratado); Branqueamento (método convencional do clorito); Hidrólise de ácido sulfúrico (65% H ₂ SO ₄ wt - 45°C - 40 min).	68	80	-	(KALLEL <i>et al.</i> , 2016)
Fibras de Kenaf	Tratamento alcalino (solução de NaOH 4% em peso a 80°C por 3 h); Branqueamento (tampão acetato (solução de 2,7 g NaOH e 7,5 mL de ácido acético glacial em 100 mL de água destilada), clorito aquoso (1,7% p / v) e água destilada. 80°C por 4 h); Hidrólise de ácido sulfúrico - Extração ótima (65% - 45°C - 40 mim).	81,8	13,2	-	(KARGARZADEH <i>et al.</i> , 2012)

Resíduos das folhas de copa de abacaxi	Tratamento alcalino (5% NaOH - 90°C - 1 hora); Branqueamento (16% (v / v) H2O2 + 5% NaOH - 55°C - 90 min); Hidrólise de ácido sulfúrico (60% em peso - 45°C - 1 hora).	73	6,3	-29	(PRADO; SPINACÉ, 2019)
Conchas de pistache	Purificado (extrator soxhlet - 1/3 etanol e 2/3 tolueno - durante a noite); Mercerização (NaOH 1 M - 70 ° C - agitação - 30 min); Branqueamento (solução de peróxido de hidrogênio e ácido acético - 60 ° C - agitação - 2 h; Hidrólise de ácido sulfúrico - 150 mL H2SO4 250mL H2O - 20 ° C no final - 50 ° C por 90 min.	66	17	-	(MARETT; ANING; FOSTER, 2017)
Casca de arroz	Mercerização (4% em peso de NaOH - temperatura de refluxo por 2h); Branqueamento (solução tampão de ácido acético, clorito aquoso (1,7% em peso) e água destilada em refluxo (usando um banho de óleo de silicone a 100-130 °C) - 4h); Hidrólise de ácido sulfúrico (50°C usando 10,0 mol L - 1 de H2SO4 (pré-aquecido) - 40 min - agitação. (4g; 100mL - 6g; 100mL)	59	10-15	-	(JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012)
Vagem de soja	Tratamento alcalino (2% (w / w) NaOH por 4 h a 100°C; Branqueamento (tampão de acetato (27 g NaOH e 75 mL de ácido acético glacial, diluído para 1 L de água destilada) e clorito de sódio aquoso (1,7% em peso de NaClO2 em água). - 80 ° C por 4 h); Hidrólise de ácido sulfúrico (60% em peso - 45 ° C - 30 min).	73,5	103	-	(FLAUZINO NETO <i>et al.</i> , 2013, 2016b)
<i>Syngonanthus nitens</i> (Capim Dourado)	Tratamento alcalino (4% (w / w) NaOH- 80°C - 2 h); Branqueamento (tampão acetato, clorito aquoso (1,7% (p / p) em água) e água destilada - 80°C; hidrólise de ácido sulfúrico (65% (p / p) - 50°C - 60 min).	80,5	67	-	(SIQUEIRA <i>et al.</i> , 2010)
Cascas de tomate	Branqueamento (clorito de sódio acidificado (NaClO2) (1,4%, 70 ° C por 24 h. / Adicionar 5% KOH - 24 h e depois aquecido a 90 ° C por 2 h); (hidróxido de sódio livre de cloro/peróxido de hidrogênio (NaOH / H2O2) (1%, 3%, 5% e 8% por 24 h, aquecido a 90 ° C por 5h / 4% H2O2 com o pH ajustado para 11,5 usando NaOH a 45 ° C por 6 h); Hidrólise de ácido sulfúrico (64%, 8,75 mL / g, 45 ° C, 30 min).	-	6,8	-52,4	(JIANG; HSIEH, 2015)
<i>Typha domingensis</i> senescente	Tratamento alcalino / branqueador (Clorito de sódio 5-7% (p / p); NaOH 2% - 80°C - 2 horas); Hidrólise de ácido sulfúrico (34%, 80 ° C, 15 min).	80	5-9,9	-	(CÉSAR <i>et al.</i> , 2015)
<i>Typha domingensis</i> jovem		74	10-14,9	-	
Farelo de trigo	Tratamento alcalino (solução de NaOH a 5% p / v (1:20) - 70 ° C durante 4 h); Branqueamento (solução de NaClO2 a 1,5% (p / v) - 70 ° C); Hidrólise de ácido sulfúrico (64% p / p, agitação a 45 ° C para solução 40 (1:20).	70,32	30,01	-39,8	(XIAO <i>et al.</i> , 2019)

Figura 38 - Micrografias TEM dos diferentes CNCs.

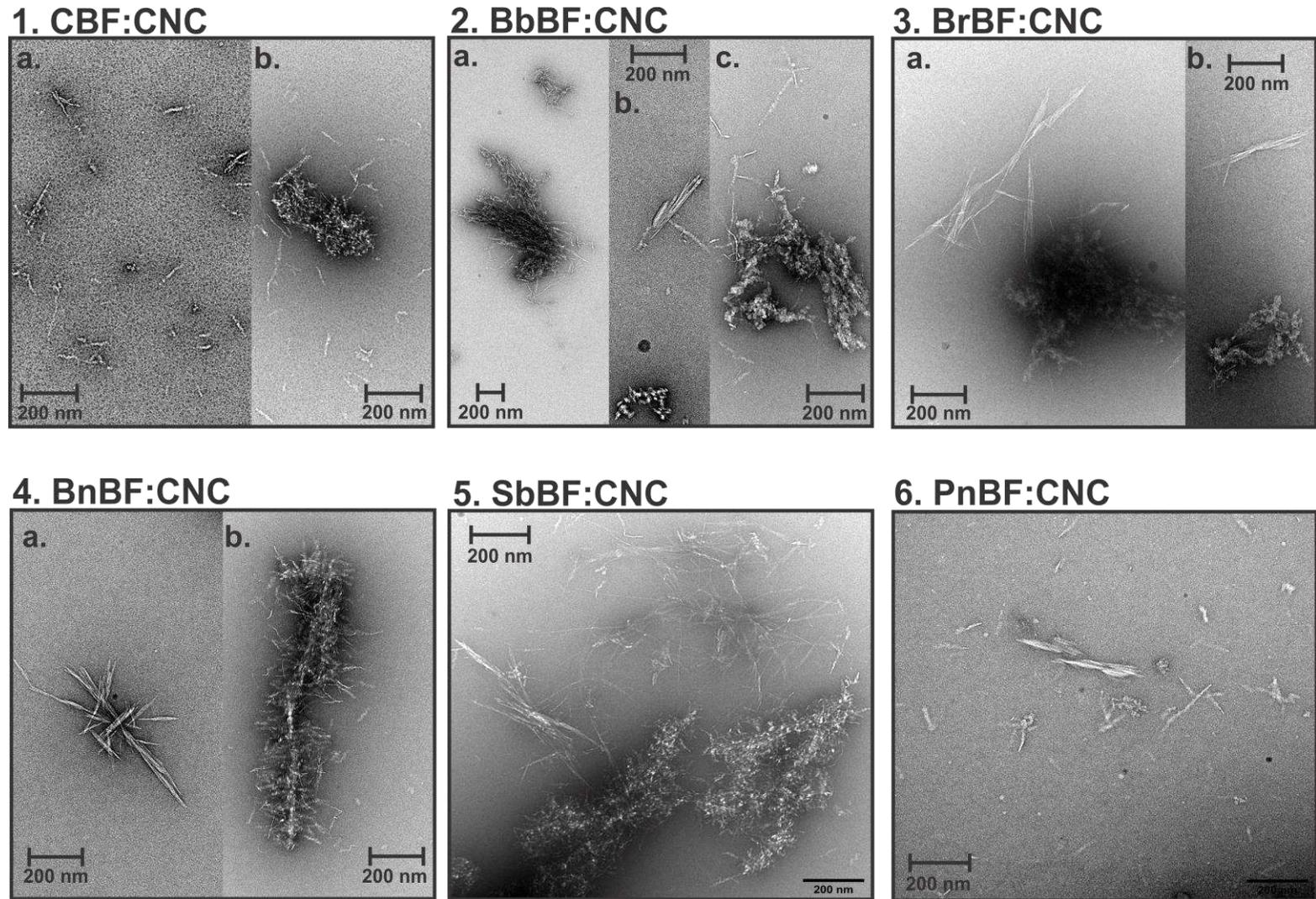


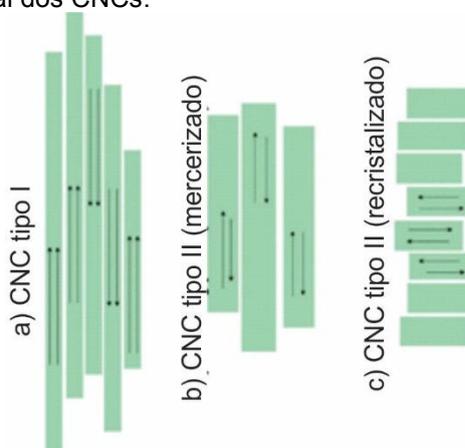
Tabela 9 - Dados de tamanho de nanopartículas obtidos da amostra TEM e DLS.

Amostras	Medidas TEM			Nanosizer (nm)
	L (nm)	d (nm)	L/d (nm)	
01. CBF: CNC	178,80 ^{a, c} ± 113	13,27 ^c ± 3,3	14,53 ^a ± 9	340,37 ^{a, b, c} ± 33
02. BbBF: CNC	110,79 ^a ± 69	6,8 ^a ± 7,6	19,07 ^a ± 7	372,55 ^c ± 28
03. BrBF: CNC	165,47 ^{a, c} ± 58	6,24 ^a ± 2,7	31,22 ^b ± 15	322,08 ^{a, b} ± 20
04. BnBF: CNC	178,33 ^{a, c} ± 72	7,7 ^{a, b} ± 2	24,33 ^{a, b} ± 11	328,33 ^{a, b} ± 16
05. SbbBF: CNC	221,33 ^{b, c} ± 108	8,49 ^{a, b} ± 3,7	30,84 ^b ± 16	313,55 ^a ± 16
06. PnBF: CNC	159,59 ^{a, c} ± 58	11,36 ^{b, c} ± 5,5	18,58 ^a ± 13	352,83 ^{b, c} ± 14

L: comprimento; d: diâmetro. Nm: nanômetros. Letras iguais na mesma coluna indicam que os tratamentos não diferiram significativamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Na Tabela 9 é possível observar os dados obtidos pela técnica nanosizer (DLS). Essa técnica permite a medição do tamanho da partícula esférica em vez de CNCs em forma de agulha. É um método rápido e prático onde a recuperação de dados é fácil. Portanto, os dados obtidos do DLS são usados para determinar a distribuição aproximada do tamanho (MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019). Considerando a análise de Nanosizer, o diâmetro médio das nanopartículas ficou dentro do intervalo de 313-372 nm. O comprimento determinado pelo nano-Zetasizer (Comprimento*) pode ser considerado maior do que o obtido por TEM por meio de análise de imagem digital (ImageJ®). Isso pode ser explicado pela própria técnica. Na verdade, o método nano-Zetasizer considera partículas esféricas cujo diâmetro corresponde ao comprimento (Comprimento*) das nanopartículas. Porém, os valores obtidos com esta técnica não são verdadeiros e, para a determinação da razão de aspecto, é ideal considerar apenas o comprimento obtido pela análise de TEM (BETTAIEB *et al.*, 2015a).

Figura 39 - Morfologia estrutural dos CNCs.



Fonte: FLAUZINO NETO, PUTAUX, *et al.*, (2016).

As distribuições de comprimento (L nm), diâmetro (d nm) e razão de aspecto (L/d nm) dos CNCs, as medidas foram obtidas a partir das imagens de TEM, por meio do tratamento de imagem digital, medidos com o auxílio do Software livre ImageJ®, são observadas na Tabela 9. Os parâmetros L/d são comparados a outros estudos de isolamento de nanocristais de celulose referenciados conforme a Tabela 8.

Conforme a Tabela 9 e Figura 38 -1, nanocristais de fibra de taboa apresentam em média comprimento de 178 nm diâmetro médio de 13,27 nm e um aspecto médio L/d de 15,53 nm, valores semelhantes aos obtidos na literatura por César *et al.*, (2015) para fibras de taboa jovens com L/D médio de 10-14,9 nm (CÉSAR *et al.*, 2015).

Barragán *et al.*, (2019) em seu estudo sobre o isolamento de nanocristais de celulose de *Typha domingensis* denominada *Southern Taboa* usando reator, obteve dimensões de 19,97 nm diâmetro e comprimento de 192,7 nm em média (BARRAGÁN *et al.*, 2019), ligeiramente maiores ao obtidos neste estudo.

Os nanocristais de fibra de babaçu apresentam em média comprimento de 110 nm diâmetro médio de 6,8 nm e um aspecto L/d de 19,073 nm -Figura 38 -2. Na Tabela 9 e Figura 38 - 4, nanocristais de fibra de castanha do Brasil apresentaram em média comprimento de 178 nm diâmetro médio de 7,7 nm e um aspecto médio L/d de 24,33 nm. Já os nanocristais de fibra de casca de amendoim apresentaram em média comprimento de 159 nm diâmetro médio de 11,36 nm e um aspecto médio L/d de 18,58 nm - Figura 38 -6.

Para os nanocristais das fibras de Barú, obteve-se uma média de comprimento de 165 nm diâmetro médio de 6,24 nm e um aspecto médio L/d de 31,22 nm - Figura 38 - 3 e para os nanocristais de fibras de soja obteve-se uma média de comprimento de 221 nm diâmetro médio de 8,49 nm e um aspecto médio L/d de 30,84 nm - Figura 38 -5, para essas duas amostras os valores foram semelhantes aos obtidos por Xiao *et al.*, (2019) para CNC de farelo de trigo (XIAO *et al.*, 2019) - Tabela 8.

4.1.1.5 Carga de superfície

Na Tabela 10 foram sintetizados os valores obtidos para os parâmetros pH médio, condutividade (mS/cm), mobilidade ($\mu\text{mcm/Vs}$) média-Z (d.nm), polidispersão (PDI) e Potencial Zeta ζ (mV). Acerca da condutividade, considera-se o maior valor amostrado para as fibras 6.CNC de fibras de amendoim com 1,13 mS/cm, seguido

pela amostra 1 CNC fibra de taboa, 2 CNC fibra de babassu, 4 CNC fibra de castanha do Brasil, 3 CNC fibra de Barú, com média ζ de 0,7 mS/cm e 5 CNC fibra de soja com o menor valor amostrado 0,43 mS/cm.

O PDI, também se relaciona com a estabilidade de agregação das nanopartículas, assim, obteve-se uma variação média que manteve as amostras no intervalo de 0,27 para o CNC de fibra de casca de soja, seguido por 0,33 para o CNC de fibra de barú, 0,36 para o CNC de fibra de castanha do brasil, 0,38 para o CNC de fibra de casca de amendoim, 0,41 para o CNC de fibra de taboa, e 0,44 para o CNC de fibra de babaçu. Considerando a DPI de nanopartículas, Zhou *et al.*, (2020) estudou a preparação e caracterização de nanocristais de amido de milho e obteve valores de DPI semelhantes aos deste estudo, entre s 0,28–0,52 (ZHOU *et al.*, 2020)

Ao produzir nanopartículas de celulose, a hidrólise das regiões amorfas da celulose com ácido sulfúrico resulta na substituição de alguns dos grupos hidroxila de superfície por grupos sulfato, e causa uma carga negativa das partículas. Esta carga, na superfície da nanocelulose, está diretamente relacionada ao valor do potencial zeta, que foi relatado como um bom indicador de eficiência de hidrólise e é usado para avaliar a estabilidade da suspensão de nanocelulose na fase aquosa (MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019; NADUPARAMBATH *et al.*, 2018a). O uso de ácido sulfúrico durante a hidrólise enxerta grupos sulfato carregados negativamente na superfície dos nanocristais, o que induz a formação de uma camada eletrostática negativa cobrindo o CNC e contribui para estabilizar a suspensão coloidal via forte repulsão eletrostática (XIAO *et al.*, 2019).

O potencial Zeta é um parâmetro crítico para indicar a tendência de estabilidade ou agregação na dispersão. Uma suspensão de nanocelulose é considerada estável quando o valor do potencial zeta é menor que - 30 mV ou maior que 30 mV ou 25 mV, onde as nanopartículas têm carga suficiente para se repelir e, assim, evitar a agregação (MOON *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2019).

Neste estudo, conforme a Tabela 10 os valores obtidos para as suspensões de CNCs em média, conforme a variação de pH variaram de -18 até -24 mV. A amostra com $-18,45 \pm 4,60$ mV foi de CNC de fibra de casca de amendoim, menor valor obtido, seguido da amostra de CNC de fibra de Barú com $-21,97 \pm 2,21$ mV, estatisticamente igual as demais amostras, $-22,24 \pm 2,85$ mV CNC de fibra de taboa, $-22,70 \pm 1,93$ mV CNC de fibra de castanha do Brasil, $-23,59 \pm 1,02$ mV CNC de fibra de babaçu e $-24,02$

$\pm 1,81$ mV CNC de fibra de casca de soja. Assim, as soluções foram consideradas estáveis.

Tabela 10 - Dados obtidos com a análise do zetasizer expressos em valores médios.

Amostras	pH médio	Condutividade (mS / cm)	Mobilidade ($\mu\text{mcm}/\text{Vs}$)	Z-médio (d.nm)	PDI	Potencial zeta ζ (mV)
1. CBF: CNC	6,42 ^a \pm 1,56	0,74 ^c \pm 0,36	-1,74 ^b \pm 0,22	443,46 ^c \pm 69,53	0,41 ^{c,d,e} \pm 0,22	-22,24 ^b \pm 2,85
2. BbBF: CNC	6,51 ^a \pm 1,56	0,72 ^{c,d} \pm 0,40	-1,85 ^b \pm 0,08	448,03 ^c \pm 22,97	0,44 ^{c,e} \pm 0,08	-23,59 ^b \pm 1,02
3. BrBF: CNC	6,36 ^a \pm 1,79	0,63 ^{c,d} \pm 0,31	-1,72 ^b \pm 0,17	345,29 ^a \pm 7,52	0,33 ^{a,b} \pm 0,17	-21,97 ^b \pm 2,21
4. BnBF: CNC	6,44 ^a \pm 1,62	0,71 ^{c,d} \pm 0,33	-1,78 ^b \pm 0,15	346,22 ^a \pm 10,53	0,36 ^{b,d} \pm 0,15	-22,70 ^b \pm 1,93
5. SbBF: CNC	6,41 ^a \pm 1,66	0,43 ^{a,d} \pm 0,21	-1,88 ^b \pm 0,14	352,75 ^a \pm 05,50	0,27 ^a \pm 0,14	-24,02 ^b \pm 1,81
6. PnBF: CNC	5,85 ^a \pm 1,80	1,13 ^b \pm 0,59	-1,45 ^a \pm 0,43	400,71 ^b \pm 10,79	0,38 ^{b,e} \pm 0,43	-18,45 ^a \pm 4,60

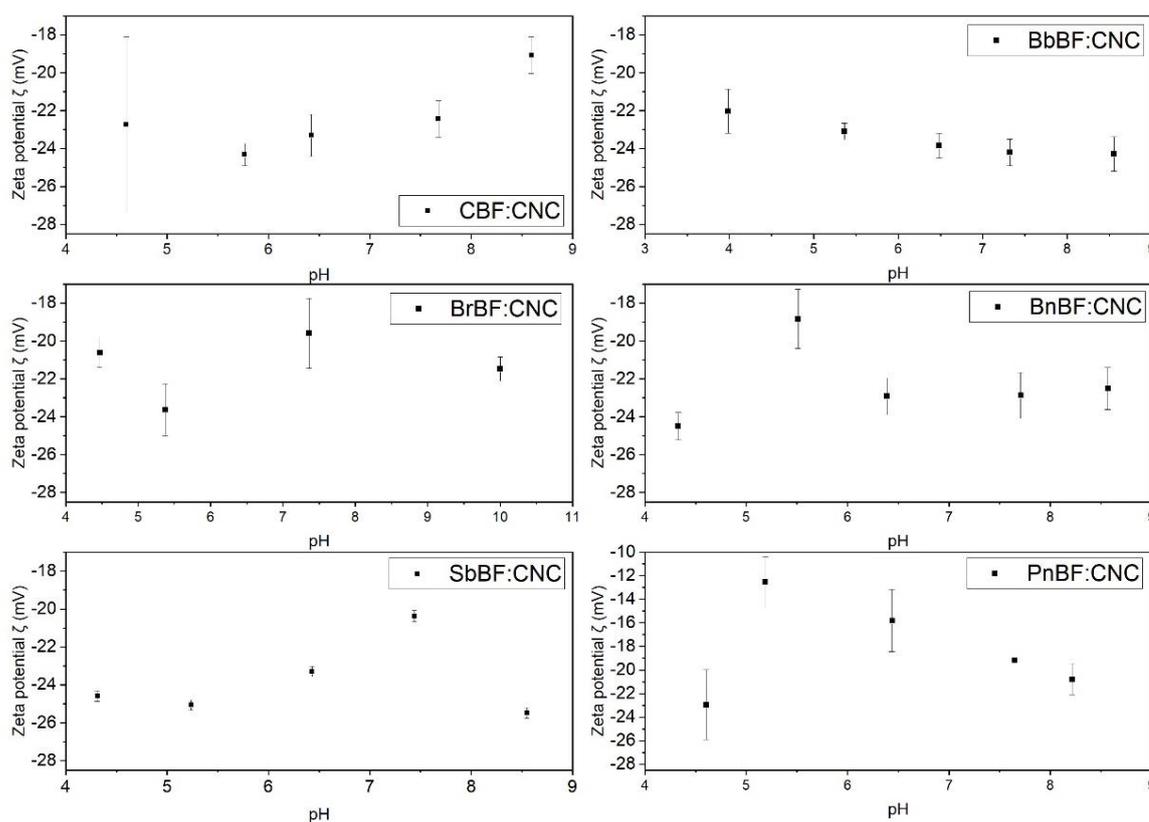
Letras iguais na mesma coluna indicam que os tratamentos não diferiram significativamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Constata-se que como os valores amostrados são superior a -15 mV (valor mínimo para início da aglomeração), a suspensão CNC apresenta boa estabilidade (ZHOU *et al.*, 2012). Já, considerando que os CNCs não possuem valor maior que -30 mV esse fato pode ter influenciado na repulsão mútua que pode não ser suficiente entre as partículas, deixando de exibir estabilidade coloidal (KHOURI, 2010), também contribuindo para a formação de aglomerados, como os observados nas imagens de TEM (Figura 38). A carga superficial mais alta transmite forças repulsivas eletrostáticas ao sistema, evitando a ligação entre nanocristal-nanocristal e, assim, é obtida uma suspensão de nanocelulose uniformemente dispersa (RASHEED *et al.*, 2020).

O estudo de Sai Prasanna & Mitra (2020) com a obtenção de CNC de cascas de *Cucumis sativus*, obteve valores de potencial zeta para CNC45 e da suspensão do CNC45-S10 de $-48,4 \pm 1,3$ mV e $-41,8 \pm 1,0$ mV, considerou-se que o CNC45-S10 apresentou melhor estabilidade do que o CNC45, o que revelou que o tratamento de sonicação aplicado aos CNCs após a hidrólise ácida causou melhor estabilidade de dispersão juntamente com uma redução em seus tamanhos nano. Ainda os autores consideraram que em geral, os valores de potencial zeta inferiores a -30 mV indicam estabilidade coloidal de CNCs em sistemas aquosos, o que pode ser devido à produção de grupos SO_3^- carregados negativamente ligados à cadeia de nanocelulose durante a hidrólise ácida. As cargas negativas encontradas na superfície dos CNCs ocorreram devido a forças repulsivas eletrostáticas, o que resultou na melhoria da potencialidade dos CNCs para se dispersarem livremente nas suspensões (SAI PRASANNA; MITRA, 2020).

Kargarzadeh *et al.*, (2018) em seu estudo com a obtenção de CNC de fibras de kenaf constatou que a amostra preparada aos 20 min apresentou o menor valor negativo (-8,77 mv), e este aumentou com o aumento do tempo de hidrólise, sendo o maior valor (-95,3 mv) observado para o CNC120. Essas descobertas foram atribuídas à presença de uma quantidade maior de grupos sulfato carregados negativamente na superfície dos nanocristais de celulose e um aumento induzido nas cargas superficiais das partículas (KARGARZADEH *et al.*, 2018). Essas propriedades foram consideradas as principais razões para a alta estabilidade de dispersão do CNC preparado por hidrólise de ácido sulfúrico, enquanto o CNC preparado por hidrólise de ácido clorídrico tendia a se agregar devido à falta de forças repulsivas eletrostáticas entre as partículas cristalinas (ARAKI *et al.*, 1998).

Figura 40 - Variação do potencial Zeta em relação às mudanças de pH das amostras CNCs.



A Figura 40, fornece dados do zeta potencial em função das alterações de pH da amostra. É possível perceber para a amostra de CNC de fibra de taboa, quanto maior o valor do pH menor o valor de zeta potencial amostrado. Já para a amostra de CNC de fibras de babaçu, CNC de fibra de soja e CNC de casca de amendoim, o

potencial zeta diminuiu quando o pH foi elevado para o intervalo de 8-9. Para CNC de fibra de Barú, o pH de 7-8 ocasionou o menor valor de zeta, e para a amostra CNC de castanha do Brasil, o intervalo de menor zeta potencial foi em pH 5-6.

Acerca das possíveis aplicações dos nanocristais de celulose, considera-se que o zeta potencial da suspensão é uma propriedade importante para alcançar uma boa dispersão de CNCs como preenchimento de matriz em aplicações de reforço de polímero (ALOTHMAN *et al.*, 2021; NADUPARAMBATH *et al.*, 2018a).

4.1.2 Atividade antimicrobiana de fibras de taboa (*Typha domingensis*) branqueadas e impregnadas com nanopartículas de prata e cloreto de benzalcônio.

4.1.2.1 Características iniciais, morfologia e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Tabela 11 apresenta uma breve descrição das amostras de fibras com síntese de seu processo de obtenção e o código utilizado para sua identificação.

Tabela 11 - Descrição das amostras com método de obtenção e referências.

Código	Amostra	Método de obtenção	Literatura
01. CBC	Controle branqueado de fibras de taboa	Tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino;	(KOSCHEVIC <i>et al.</i> , 2017)
02. CB + AgNPs	Taboa branqueada + nanopartículas de prata	Imersão em Reagente Tollens	Adaptado de (MICHALCOVÁ <i>et al.</i> , 2018; MONTAZER <i>et al.</i> , 2012)
03. CB+ PCLBZ [4%]	Taboa branqueada + PolyCLBZ 50®	Imersão em solução 4% de princípio ativo	
04. CB+ PQuat08 [8%]	Taboa branqueada + PolyQuat 08®	Imersão em solução 8% de princípio ativo	Adaptado de (WEI; YANG; HONG, 2011).
05. CB+ PBacQT [10%]	Taboa branqueada + PolyBac QT 80®	Imersão em solução 10% de princípio ativo	
06. CB+ PQT [8%] 85°C – 6h	Taboa branqueada + PolyQuat 08®	Imersão em solução 8% de princípio ativo	Adaptado de (HE <i>et al.</i> , 2014).

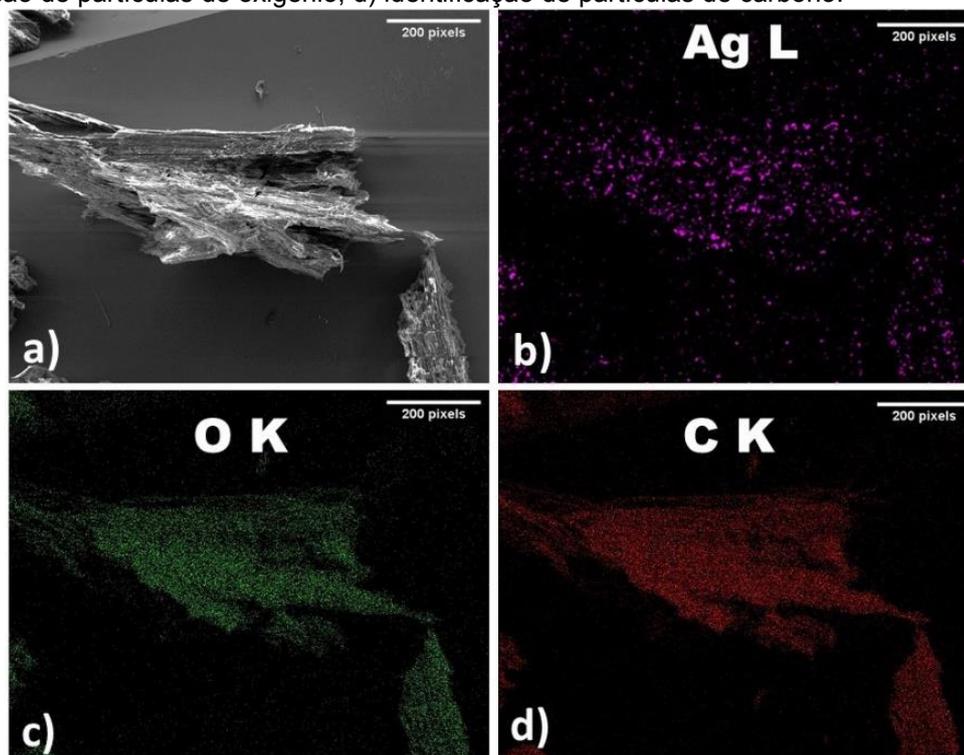
Conforme a Tabela 11 observa-se que as amostras 4. CB+ PQuat08 [8%] e 6. CB+ PQT [8%] 85°C possuem a mesma concentração de princípio ativo, diferindo

apenas no método de obtenção, visto que, a fibra 6 foi obtida com aquecimento a 85°C e 6 horas de imersão sob agitação.

A prata e outros metais (e seus íons) podem ser ligados às fibras celulósicas por vários métodos (BORSA, 2012), como exemplos citam-se a utilização de sal de prata incorporado à curativos com hidro fibras celulósicas usadas para cicatrização de feridas, que apresentou resultados foram promissores, no auxílio da eliminação de agentes patógenos e cicatrização de ferimentos (NEWMAN *et al.*, 2006), bem como, a obtenção de tecidos de algodão acolchoados com solução coloidal de prata nanométrica (LEE; YEO; JEONG, 2003).

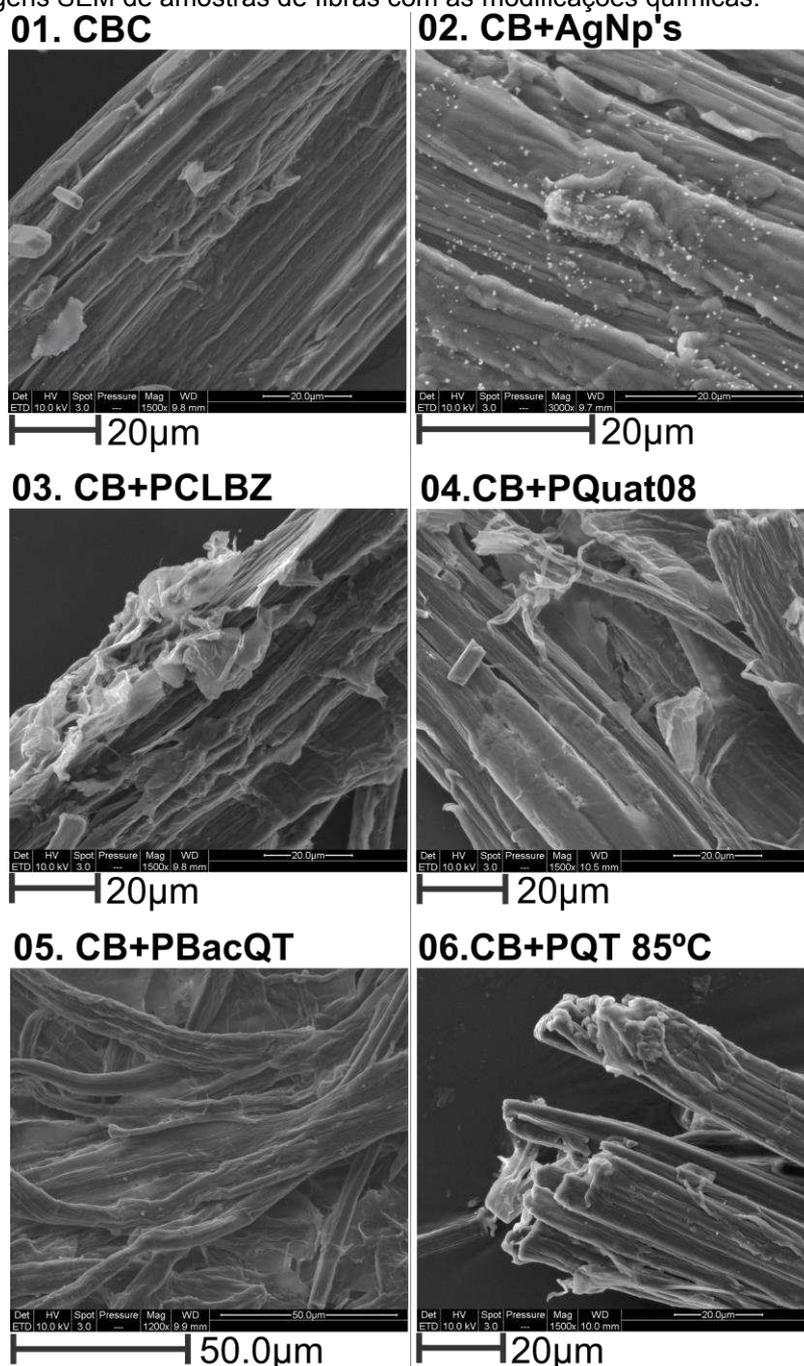
A Figura 42 – 02 observa-se a estrutura esférica das AgNPs, com o auxílio do software ImageJ®, foi possível medir o tamanho destas, cuja área média mede $204\pm 0,06$ nm. No EDS, o raio X, gerado pelos átomos, chega ao detector que o transforma em um sinal elétrico e o software gera a imagem de mapeamento 2D de cada elemento químico. Na Figura 41, é possível observar as imagens radiográficas de EDS da amostra 02.CB + AgNp's, comprovando a presença de prata na superfície da amostra - Figura 42 – 02.

Figura 41 - EDS - amostra 02. CB + AgNp's. a) fibra inicial; b) identificação de partículas de prata; c) identificação de partículas de oxigênio; d) identificação de partículas de carbono.



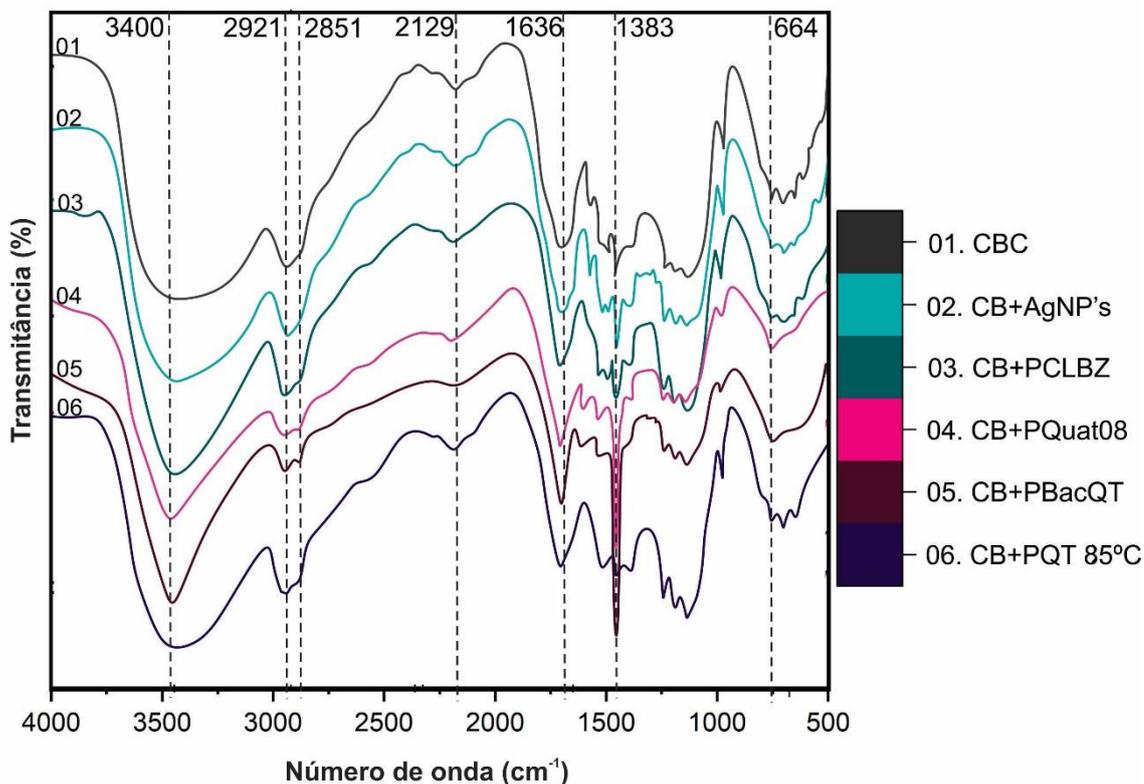
Montazer *et al.* (2012), em seu estudo sobre a síntese direta de nanopartículas de prata pelo reagente de Tollens em tecido de algodão observou a formação de nanopartículas que mediram em média 88 nm (MONTAZER *et al.*, 2012). Assim, a variação do tamanho das nanopartículas está relacionada ao processo de síntese, estudos indicam que menores partículas foram formadas em menores concentrações de amônia (PINGALI; DENG; ROCKSTRAW, 2008; SHARMA; YNGARD; LIN, 2009). O tamanho da nanopartícula é importante, pois influencia diretamente sobre a atividade antimicrobiana.

Figura 42 – Imagens SEM de amostras de fibras com as modificações químicas.



Os espectros de FTIR para as diferentes amostras modificadas e não modificada, estão contidos na Figura 43. O pico mais alargado em torno de 3.400 cm^{-1} para as amostras 01. CBC, 02. CB + AgNPs, 03. CB+ PCLBZ [4%] e 06. CB+ PQT [8%] $85^{\circ}\text{C} - 6\text{h}$ é devido alongamento dos grupos -OH da celulose (AMROUNE *et al.*, 2015), nas amostras 03. CB+ PCLBZ [4%], 04. CB+ PQuat08 [8%] e 05. CB+ PBacQT [10%], ocorreu um estreitamento nesta região indicando que novas interações surgiram decorrentes da imersão em diferentes concentrações de sais quaternário de amônio. A amostra 06. CB+PQT 85% [8%] possui o menor tempo de reação, 6 horas, em comparação as demais amostras, fato que pode justificar a manutenção da presença da região alargada em 3.400 cm^{-1} .

Figura 43 - Espectros FTIR das amostras.



Comparando os espectros das fibras modificadas com quaternário em relação a fibra controle, observa-se a presença do princípio ativo (Cloro de benzalcônio) que foi confirmada por meio da maior definição dos dois picos presentes na região de $2.921 - 2.851\text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída a estiramentos característicos de ligação de alcanos do tipo C-H (CARVALHO; BERTAGNOLLI; SILVA, 2009; LE TROEDEC *et al.*, 2008; VENTURA-CRUZ; FLORES-ALAMO; TECANTE, 2020), evidentes

especialmente nas amostras 04. CB+ PQuat08 [8%] e 05. CB+ PBacQT [10%], além da redução da banda alargada em torno de 3.400 cm^{-1} . Na região de 1.626 cm^{-1} apresenta-se um pico característico de materiais celulósicos que pode ser atribuído a vibração C=C aromática (MAHLTIG; FIEDLER; BÖTTCHER, 2004). Esse pico foi mais intenso nas amostras 04. CB+ PQuat08 [8%] e 05. CB+ PBacQT [10%] tratadas com quaternário de amônio.

Yue *et al.*, (2019) em seu estudo sobre adição e liberação controlada de cloreto de benzilamônio (BAC) em nano-argilas, assim como neste experimento também observou o aparecimento de duas novas bandas na faixa de $2900\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, após a adição do BAC, que também foram atribuídas à vibração de alongamento C – H₂ simétrica e assimétrica do grupo alquil em BAC (YUE *et al.*, 2019).

Na região do número de onda 1.383 cm^{-1} , a amplificação do sinal para as amostras 04. CB+ PQuat08 [8%] e 05. CB+ PBacQT [10%] pode ser atribuída à deformação angular C—H do grupo metila (CH₃), bem como, pode ser definido como região característica de aminas terciárias, intensificada devido a modificação com cloreto de benzalcônio (LIU *et al.*, 2013). A vibração C-O-C da celulose pode ser observada pelo pico proeminente na banda 1.057 cm^{-1} (ADEL *et al.*, 2016). Em 664 cm^{-1} temos picos referentes a C-OH fora do plano referentes a molécula de celulose (LE TROEDEC *et al.*, 2008).

Existem muitos grupos -OH e na fibra de celulose, que pode ser usado para reduzir Ag⁺ em Ag. Após as fibras serem imersas no reagente de Tollens, considera-se que este penetrou nos microporos destas, sendo então reduzidos pelos grupos -OH da celulose a 100° C , e simultaneamente a celulose foi oxidada, fato semelhante foi observado no estudo de Li *et al.*, (2015).

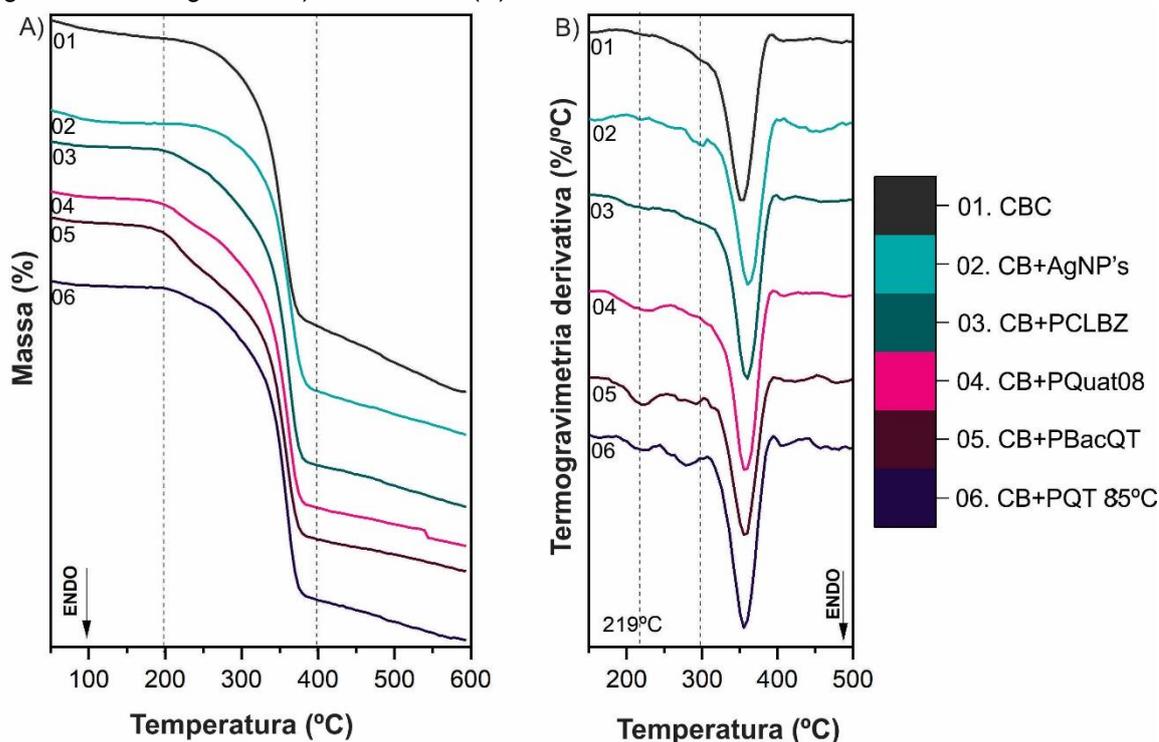
Para a amostra 02. CB+AgNPs não foram identificadas bandas características em seu espectro apenas que apenas permaneceu semelhante a fibra controle 01. CBC. Li *et al.*, (2015) atribuiu a semelhança dos espectros modificados com nanopartículas de prata para a fibra controle a baixa concentração de AgNO₃ que teria oxidado poucas moléculas de celulose foi oxidada mantendo em grande parte a estrutura da celulose.

Com os dados obtidos constata-se que tanto as nanopartículas de prata, quanto as amostras com diferentes concentrações de quaternário de amônio comercial, foram impregnadas com sucesso.

4.1.2.2 Propriedades térmicas e avaliação da atividade antimicrobiana das fibras

As propriedades térmicas de um material são importantes para auxiliar a definir parâmetros como sua limitação de uso. A Figura 44 mostra as curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG) obtidas para as amostras de fibras modificadas e não modificadas.

Figura 44. Termogramas A) curvas TG e (B) DTG das amostras de fibras modificadas.



Os dados obtidos por meio da análise termogravimétrica estão compilados na Tabela 12. Assim, observa-se que a amostra controle 01.CBC possui a maior estabilidade térmica, ou 336°C na Tonset, seguida pela amostra com 02. CB+AgNPs com 326°C, e posteriormente a amostra 03.CB+PCLBZ [4%] e 05. CB + PBacQT [10%] com 321°C, menos estáveis as amostras 04. CB + PQuat08 e 06. CB + PQT 85°C [8%] com 311°C e respectivamente as concentrações de 8% de princípio ativo. Observando as curvas DTG – Figura 44-B, constata-se nas amostras com quaternário, a formação de um primeiro pico em torno de 219°C, com os seguintes valores de perda de massa de cerca de 5% para as amostras 02. CB+AgNPs, 03.CB+PCLBZ e 06. CB + PQT, cerca de 7,5% para a amostra 04. CB + PQuat08 e cerca de 10% para a amostra 05. CB + PBacQT. Outro evento pode ser notado na região de 282°C, com

uma perda de massa de cerca de 10% para a amostra 02. CB+AgNPs, cerca de 14% para a amostra 06. CB + PQT, aproximadamente 17% para a amostra 03. CB+PCLBZ e, 22% para a amostra 05. CB + PBacQT. Esses eventos estão relacionados com a degradação do cloreto benzalcônio nas amostras.

A concentração de quaternário influencia na estabilidade térmica das amostras, para o quesito temperatura máxima de degradação, ainda se considera diferenças metodológicas de obtenção das amostras 04. CB + PQuat08[8%] e 06. CB + PQT 85°C [8%] como a temperatura e o tempo de obtenção diferem na quantidade de resíduos finais amostrados, sendo 5,5% para 3,5%.

Em termos quantitativos quando buscamos compreender melhor a concentração de princípios ativos nas amostras, podemos com o auxílio da massa residual calcular os percentuais de materiais inorgânicos não decompostos e não voláteis presentes nas amostras de AgNPs e cloreto benzalcônio comercial. Assim, na Tabela 12 a última coluna reserva-se para a concentração de sólidos inorgânicos, corrigida em relação a amostra controle 01.CBC.

Tabela 12 - Início da temperatura determinada de degradação (Tonset), temperatura de degradação (Tmax) e massa residual.

Amostras:	T_{onset} (°C)*	T_{max} (°C)	Massa residual (558°C) (%)	[Concentração de sólidos] % em relação a massa inicial
01. CBC	336,06	355,27	00,22	0,07
02. CB + AgNPs	326,26	364	13,26	3,05
03. CB + PCLBZ [4%]	321,42	360,11	02,64	0,70
04. CB + PQuat08 [8%]	311,75	360,11	05,20	1,04
05. CB + PBacQT [10%]	321,42	360,11	05,58	1,11
06. CB + PQT 85°C [8%]	311,75	355,27	03,28	1,23

*T_{onset} (°C) – (ASTM, 2017).

Como estimativa, pode-se afirmar que a amostra 02. CB + AgNPs, possui uma concentração de 3% de AgNPs. Já as amostras com quaternário de amônio, a quantidade de sólidos insolúveis a 558°C varia conforme a concentração e processo de obtenção aplicado. Esses valores podem estar relacionados a pureza dos reagentes utilizados, visto que esses são compostos comerciais.

O perfil de susceptibilidade a microrganismos foi traçado utilizando cepas padronizadas, e por meio da técnica de disco-difusão – Figura 45. Na Tabela 13 é possível verificar os valores de halos de inibição obtidos para as diferentes amostras, bem como seu controle com antibióticos conhecidos. Para o teste de disco-difusão

padronizaram-se discos de 6 mm de diâmetro obtidos pela compactação mecânica das fibras em um molde metálico.

A Figura 45 mostra as zonas de inibição das fibras impregnadas contra *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) (bactéria gram-positiva), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028) e *Salmonella enteritidis* (ATCC 13076) (bactérias gram-negativas) respectivamente.

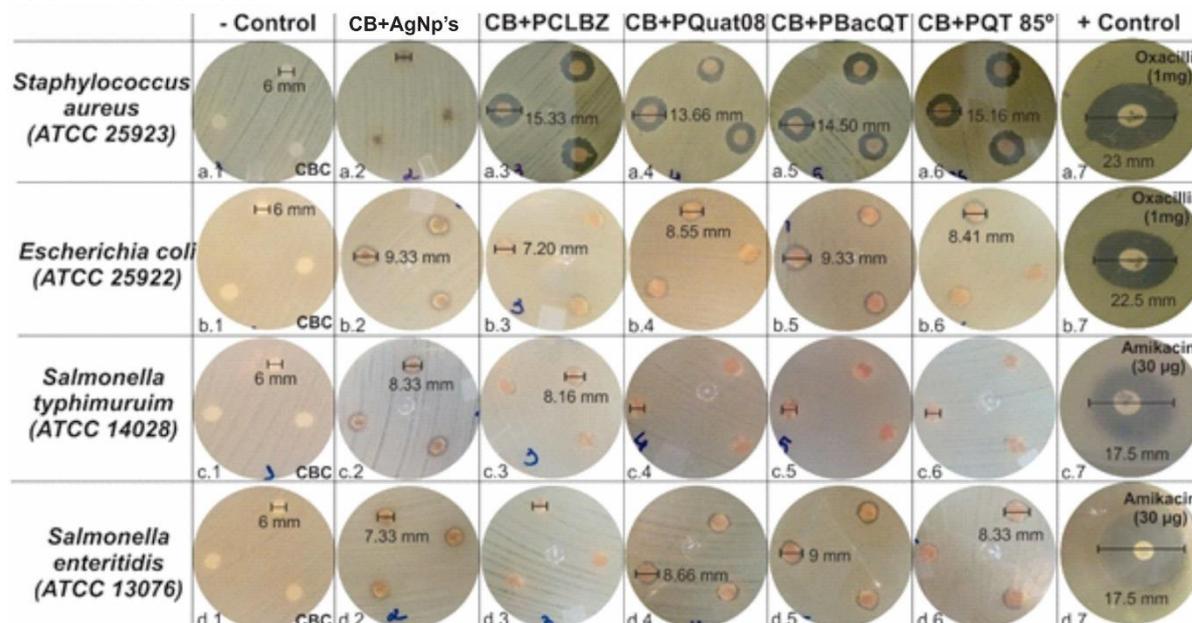
Tabela 13 - Perfil de suscetibilidade das fibras modificadas contra *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028) e *Salmonella enteritidis* (ATCC 13076).

Amostras:	Microrganismos			
	Gram-positivo		Gram-negativos	
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. typhimurium</i>	<i>S. enteritidis</i>
1. Controle Negativo*	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a
2. CB + AgNPs	0 ^a	9,33 ^b ± 0,81	8,33 ^b ± 0,81	7,33 ^b ± 0,57
3. CB + PCLBZ	15,33 ^b ± 0,51	7,20 ^b ± 0,44	8,16 ^b ± 1,94	0 ^a
4. CB + PQuat08	13,66 ^b ± 1,63	8,55 ^b ± 0,80	0 ^a	8,66 ^c ± 0,57
5. CB + PBacQT	14,50 ^b ± 1,22	9,33 ^b ± 1,03	0 ^a	9,00 ^{c, d} ± 0,70
6. CB + PQT 85°C	15,16 ^b ± 0,72	8,41 ^b ± 1,49	0 ^a	8,33 ^{b, c, d} ± 1,15
7. Controle Positivo**	23 ^c ± 4,24	22,5 ^c ± 4,94	17,5 ^c ± 0,70	17,5 ^e ± 0,70

* Controle Negativo: CBC - Controle branqueado de taboa; ** Controle positivo: Oxacilina (1mg) e Amicacina (30µg). Halos ≤ 14mm indicam microrganismos resistentes; 15-19mm indicam microrganismos intermediários e ≥ 20 mm indicam microrganismos suscetíveis (WEINSTEIN, 2018). O teste de Tukey foi aplicado ao nível de 5% de significância para as médias dos tratamentos em relação ao microrganismo. Letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa estatisticamente.

Fibras de taboa branqueadas puras e antibióticos como Oxacilina (1mg) e Amicacina (30µg) foram testadas como amostras de controle, para as amostras de taboa branqueadas, nenhuma zona de inibição apareceu, o que ilustrou que as fibras em questão não tinham atividade antibacteriana. Já os controles positivos apresentaram halos de inibição de cerca de 18,5 mm. A amostra 02.CB+AgNPs, apresentou atividade apenas contra os microrganismos gram-negativos, *E. coli*, *S. typhimurium*, *S. enteritidis*, com halos médios de 8 mm. A amostra 03.CB+PCLBZ, apresentou halos de inibição para as amostras de microrganismos gram-positivos e negativos, com zona de inibição claras para *S. aureus* 15 mm, *E. coli*, 7 mm, e *S. typhimurium*, 8 mm. Já as amostras 04.CB+PQuat08, 05.CB+PBacQT e 06.CB+PQT 85°C, apresentaram halos de inibição contra os microrganismos gram-positivos e negativos, *S. aureus*, valores próximos a 15 mm, e *E. coli*, e *S. enteritidis*, médias de 8,5 mm.

Figura 45 - As letras a, b, c e d representam cada microrganismo utilizado neste experimento, seguidas dos números de 1 a 7 que representam as amostras de fibras funcionalizadas padronizadas em círculos de 6 mm de diâmetro.



Podemos considerar que todas as amostras modificadas deste estudo apresentaram relevante e significativa atividade antibacteriana.

Sais quaternários de amônio carregam uma carga positiva em átomos de nitrogênio (N) que após imersão em solução aquosa pode infligir uma variedade de efeitos negativos sobre os micróbios. O mecanismo de ação baseia-se na absorção destes compostos nas paredes celulares das bactérias que contem fosfato, por meio de uma interação iônica, capaz de penetrar na parede celular e, em seguida, anexar-se à membrana citoplasmática, assim causa a desnaturação de proteínas e resulta no vazamento de componentes intracelulares e a morte de bactérias (REN; LIANG, 2016).

No estudo de Mahltig *et al.*, (2004) foram obtidos materiais de sílica embutidos com camadas de prata, sais de prata e sais biocidas de amônio quaternário (brometo de cetiltrimetilamônio e octenidina) e constatou-se que o crescimento de fungos e bactérias puderam ser inibidos (MAHLTIG; FIEDLER; BÖTTCHER, 2004).

Li *et al.* (2015) fibras de celulose foram tratadas com nanopartículas de prata e testadas a atividade antibacteriana contra cepas de *Staphylococcus aureus* e *E. Coli*, o diâmetro da zona de inibição e as fotos tiradas foram medidos. Constatou-se que com o aumento do conteúdo de nanopartículas de prata e do tamanho das partículas nas fibras compostas, a capacidade antibacteriana aumentou. Contudo, o

halo de inibição obtido para a *E.coli* (21,0 mm) foi menor do que o obtido para *Staphylococcus aureus* (28,5mm) para os outores a prata se tornou antibacteriana por meio da destruição da parede celular bacteriana, considerando que a parede celular dessas duas bactérias era bem diferente. A parede celular de *Staphylococcus aureus* é mais espessa com menos conteúdo de proteína do que a parede celular de *E. coli*, portanto, *Staphylococcus aureus* é mais facilmente afetada (LI *et al.*, 2015).

Contudo, no presente estudo, para a amostra com nanopartículas de prata, não houve halo de inibição para a *Staphylococcus aureus*, entre as justificativas cita-se que os efeitos antimicrobianos das NPs de prata dependem de seu tamanho, forma e concentração (RAI; YADAV; GADE, 2009b).

Son *et al.*, (2006) em seu estudo sobre a transmissão de propriedades antimicrobianas duráveis para tecidos de algodão usando sais de amônio quaternário, testou a atividade antimicrobiana da amostra de algodão tratada contra *Staphylococcus aureus* de acordo com o método de teste AATCC 100-1999, e constatou que o tecido tratado apresentou maior atividade antimicrobiana em comparação com o tecido não tratado (SON *et al.*, 2006).

Pinto *et al.*, (2009) em seu estudo para a obtenção de nanocompósitos de celulose/Ag constatou acerca da atividade antibacteriana realizados para *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* e *Klebsiella pneumoniae* que as nanopartículas de prata presentes nas fibras celulósicas em concentrações tão baixas quanto $5,0 \times 10^{-4}$ percentual em peso tornam esses nanocompósitos materiais antibacterianos eficazes (PINTO *et al.*, 2009).

Por fim, Volova *et al.* (2018) descreve a produção de compósitos de celulose bacteriana (BC) com nanopartículas de prata e antibióticos e compara suas propriedades, o método de difusão em disco e o método de cultura em frasco agitado foram usados e mostraram que todos os compósitos experimentais tinham atividade antibacteriana pronunciada contra *E. coli*, *Ps. eruginosa*, *K. pneumoniae* e *St. aureus*, e os compostos BC/antibióticos foram mais ativos do que os BC/AgNP; *S. aureus* foi o mais suscetível ao efeito dos compósitos BC (VOLOVA *et al.*, 2018b).

4.1.3 Filmes ativos de carboximetilcelulose com fibras naturais e nanocristais de celulose modificados.

4.1.3.1 Características iniciais

Na Tabela 14 é possível observar uma síntese dos resultados anteriormente obtidos para os materiais utilizados neste estudo, considera-se que as fibras branqueadas previamente possuíam bom desempenho térmico, que reduziu quando foram modificadas com nanopartículas de prata e sal quaternário de amônio. Em termos de tamanho das partículas, as fibras CB possuíam dimensões em cerca de 36,6 % >150 μm , 52% = 150 μm , 8,4% = 300 μm , 2,1% = 420 μm e 0,9% = 600 μm . Essa composição foi determinada em agitador de peneiras para análise granulométrica (SPLabor, Brasil).

Tabela 14 - Caracterização inicial dos materiais utilizados.

Amostras	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Massa residual (558°C) (%)	[Concentração de sólidos] % em relação a massa inicial
2.CBranq. [1%]	336,06	355,27	00,22	0,07
3.CB+AgNPs [1%]	326,26	364	13,26	3,05
4.CB+PolyQuat08® [2%]	311,75	355,27	03,28	1,23

Amostras	[] g/L	pH	Z-Médio (d,nm)	PDI	Zeta potencial ζ (mV)
5. CBNC [0.1%]	1,08±0,34	6,42 ^a ±1,56	443,46 ^a ±69,53	0,41 ^a ±0,22	-22,24 ^a ±2,85
6.CBNC+ Quitosana [0.2%]	2,15±0,38	6,32 ^a ±1,41	7.976,78 ^b ±2340	0,60 ^b ±0,25	17,69 ^b ±8,95
7.CBNC+ PQ08®[0.2%]	2,16±0,81	6,30 ^a ±1,69	3.513,89 ^c ±411	0,69 ^b ±0,15	-18,61 ^a ±1,51

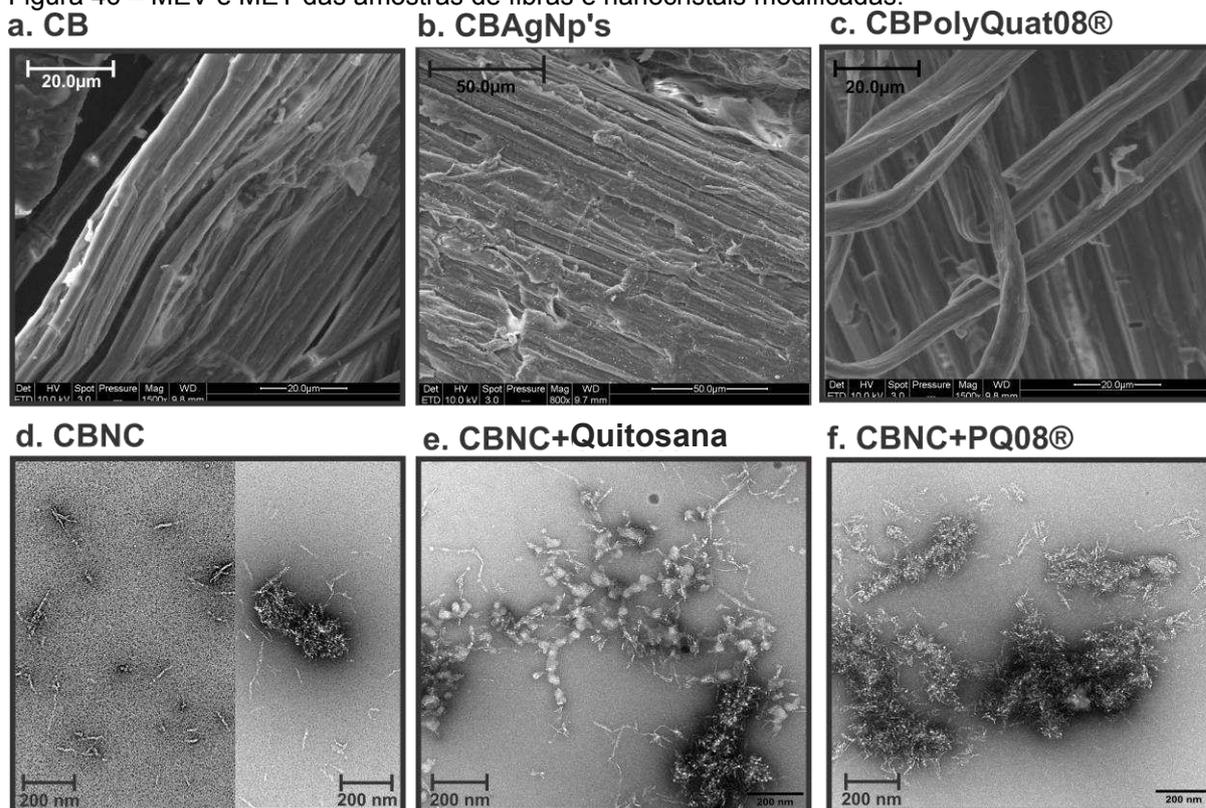
Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença estatística ao nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

As amostras de nanocristais exibiram um rendimento em 1,08 g/L, quando tratadas com monômeros de quitosana esse valor aumentou para 2,15g/L, seguida pela concentração de 2,16 g/L para as amostras modificadas com cloreto de benzalcônio. A análise de zetasizer indicou que na média de pH 6,3, as amostras possuíam diâmetros médios de 443nm para 5.CBNC, 7.976nm para 6.CBNC+ Quitosana, e 3.513nm para 7.CBNC+ PQ08®, indicando que formaram aglomerados de partículas, esses aglomerados podem ser confirmados observando-se as imagens de SEM da Figura 46. E e F. O valor da polidispersão destas partículas foi modificado

após a funcionalização com quitosana e cloreto de benzalcônio, aumentando ligeiramente.

Imagens de MEV das fibras podem ser observadas na Figura 46 a, b e c. É possível observar a presença das nanopartículas de pratas depositadas na superfície das fibras de taboa – Figura 46-b. Enquanto a amostra tratada com o sal quaternário de amônio permaneceu com estruturas de filamentos homogêneos semelhantes a fibra controle branqueada. Ainda, a estrutura esférica das AgNPs, foi possível se medida com o auxílio do software livre ImageJ®, cuja área média mediu $204\pm 0,06$ nm. Também com o auxílio do referido software, foi possível determinar o tamanho dos CNCs de taboa, Figura 46-d, que tiveram um aspecto médio de 14,53 nm, compatível com valores obtidos em outro estudo, para este mesmo material (CÉSAR *et al.*, 2015).

Figura 46 – MEV e MET das amostras de fibras e nanocristais modificadas.



As Figuras a, b e c mostram as micrografias MEV das fibras da taboa com e sem funcionalização. Figuras d, e, f. mostram as micrografias SEM de nanocristais de fibras branqueadas de taboa com e sem modificação. Fig. A. Fibra de taboa branqueada. Fig. B. Fibra de taboa branqueada modificada por nanopartículas de prata. Fig. C. Fibra de taboa branqueada modificada com sais de amônio quaternário PolyQuat 08®. Fig. D. Nanocristais de fibra de taboa branqueada. Fig. E. Nanocristais de fibra de taboa branqueada modificados com lactato de oligossacarídeo de quitosana. Fig. F. Nanocristais de fibra de taboa branqueada modificados com sais de amônio quaternário PolyQuat 08®.

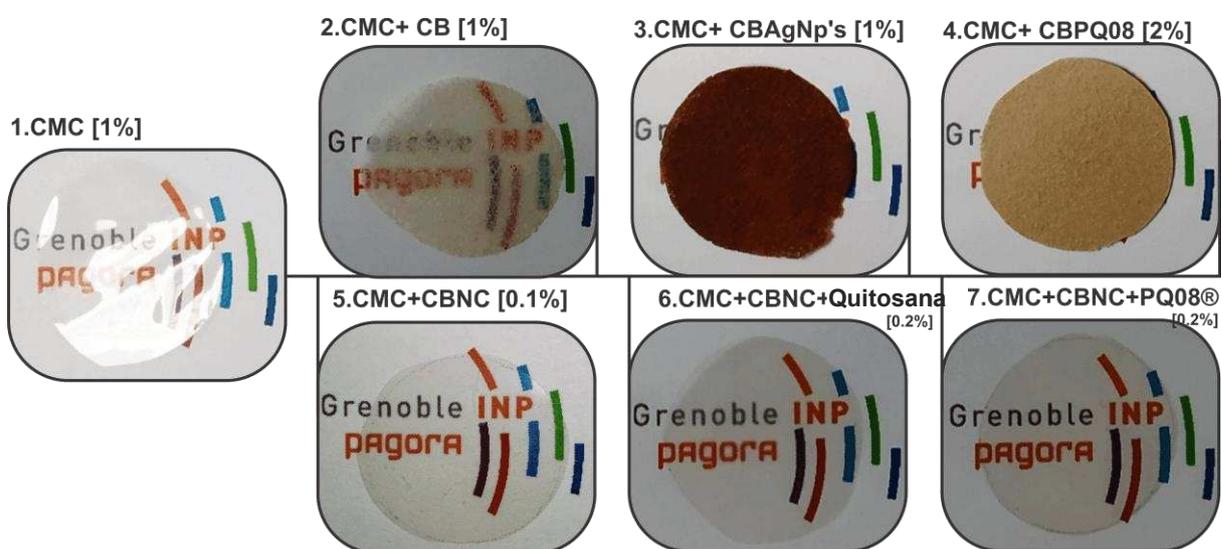
O potencial Zeta é um parâmetro crítico para indicar a tendência de estabilidade ou agregação na dispersão. Uma suspensão de nanocelulose é considerada estável quando o valor do potencial zeta é menor que -30 mV ou maior que 30 mV ou 25 mV, onde as nanopartículas têm carga suficiente para se repelir e, assim, evitar a agregação (MOON *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2019). Conforme observado pelo valor de zeta para as amostras de 6.CBNC+ Quitosana era de 17 mV, estas tenderam a formar aglomerados, que foram observados na Figura 46-e. Para a amostra 7.CBNC+ PQ08® com zeta de -18 mV, também verificou-se a formação de aglomerados porém em menor proporção – Figura 46-f. Na Figura 46-d, é possível observar a celulose em forma de nanopartículas recristalizadas, fato atribuído ao processo de obtenção aplicado (FLAUZINO NETO *et al.*, 2016a).

4.1.3.2 Características dos filmes

4.1.3.2.1 Aspecto visual, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de ângulo de contato

Os filmes obtidos se apresentaram com boa aparência visual, textura homogênea e manuseáveis. O filme de carboximetilcelulose 1% - Figura 47- 1, apresentou transparência e brilho, os filmes de CMC com CNC continuaram transparentes, porém, visualmente foram capazes de distorcer levemente as imagens (desfocar) como se estivessem ligeiramente turgidos e estiveram menos transparentes- Figura 47-5, 6 e 7. O filme CMC com 1% de fibra de taboa branqueada – Figura 47-2, era translúcido, até certo ponto. Já os filmes com fibra de taboa modificadas com nanopartículas de prata – Figura 47- 3 e cloreto de benzalcônio – Figura 47- 4, foram totalmente opacos, e apresentaram coloração marrom e marfim, respectivamente.

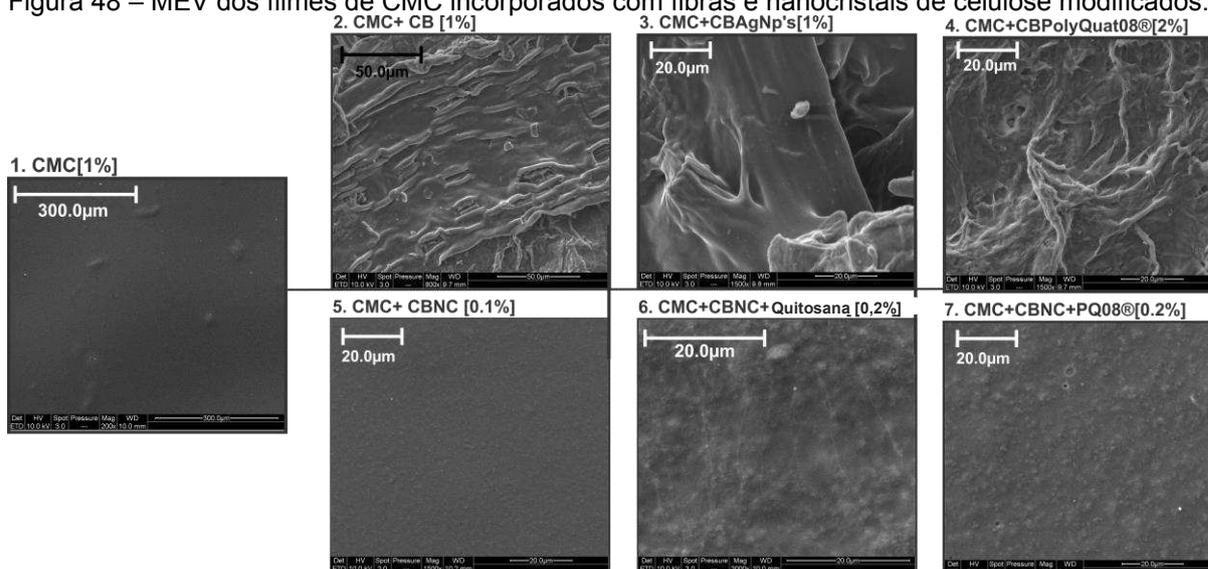
Figura 47 - Aspecto visual dos filmes de CMC com as fibras de taboa modificadas e não modificadas e com o nanocristais de celulose, modificados e não modificados.



A Figura 48 mostra a observação em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os filmes. Todos os filmes possuíam uma microestrutura compacta e densa o que implicaria em uma boa afinidade de todos os componentes presentes na formulação. Na Figura 48-1, confirmou-se a boa homogeneidade da amostra 1.CMC [1%], Na Figura 48-2, 3 e 4 se observam as amostras 2.CMC+ CB [1%], 3.CMC+ CBAgNPs [1%], e 4.CMC+ CBPQ08 [2%], por meio da análise das imagens foi possível verificar a heterogeneidade, porém com uma boa adesão das fibras a matriz polimérica, devidamente recobertas e incorporadas, porém sem direcionamento definido.

Na amostra 5.CMC+CBNC [0,1%] – Figura 48-5, também se destacou a homogeneidade e uma boa dispersão das nanopartículas, haja visto, não se verificou aglomerações, esse fato provavelmente se deva pela baixa concentração, apenas 0,1%, na formulação filmogênica, este valor foi definido em vista da concentração obtida no processo de CNC a partir das fibras de taboa branqueadas. Nos filmes 6.CMC+CBNC+Quitosana [0,2%], e 7.CMC+CBCNC+PQ08® [0,2%] foi perceptível a presença de determinada rugosidade, determinada heterogeneidade, indicado a presença de aglomerados formados pelas nanopartículas e seus agentes modificantes – anteriormente observada na imagem de MEV – Figura 46-E e F.

Figura 48 – MEV dos filmes de CMC incorporados com fibras e nanocristais de celulose modificados.



1. Filme de carboximetilcelulose. 2. Filmes de carboximetilcelulose com fibra taboa branqueada [1%]. 3. Filmes de carboximetilcelulose com fibra de taboa branqueada modificada por nanopartículas de prata [1%]. 4. Filmes de carboximetilcelulose com fibra de taboa branqueada modificada com sais de amônio quaternário PolyQuat 08® [2%]. 5. Filme de carboximetilcelulose com nanocristais de fibra de taboa branqueada [0,1%]. 6. Filmes de carboximetilcelulose com nanocristais de fibra de taboa branqueada modificados com lactato de oligossacarídeo de quitosana [0,2%]. 7. Filmes de carboximetilcelulose com nanocristais de fibra de taboa branqueada modificados com sais de amônio quaternário PolyQuat 08® [0,2%].

Neste estudo utilizou-se baixa concentração de CNC fato que influenciou positivamente a dispersão destas nanopartículas na matriz e não foi visível grandes aglomerações, como em outros estudos, a exemplo relatado no estudo de El-Wakil *et al.*, (2015b) sobre o desenvolvimento de nanocompósitos de glúten de trigo/nanocelulose/dióxido de titânio para embalagem ativas de alimentos, onde a superfície heterogênea ficou clara para WG/CNC 12,5% devido à aglomeração da alta concentração do CNC durante o processamento (EL-WAKIL *et al.*, 2015).

Na literatura, a obtenção de filmes por *casting* é muito comum, e reportam-se muitos estudos com diferentes matrizes e condições experimentais aos quais são relatadas homogeneidade da superfície (COELHO *et al.*, 2020; DUFRESNE; BELGACEM, 2013; ORTIZ *et al.*, 2018; OUN; RHIM, 2016; PEREDA *et al.*, 2014; PG *et al.*, 1828; PLACKETT, 2011; RAMIRES; DUFRESNE, 2012; RAMÍREZ *et al.*, 2012; ROOHANI *et al.*, 2008; SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009a).

O pH das soluções filmogênicas pode ser observado na Tabela 15, bem como a espessura e o ângulo de contato. O pH variou em torno da neutralidade, apenas para a amostra com 2% de fibras de taboa branqueadas impregnadas com cloreto de benzalcônio esse valor elevou-se para 10.

A espessura dos filmes para CMC foi de 0,026 mm, para os filmes com a adição de fibras esse valor passou para em média 0,2 mm. Os filmes com a adição de nanocristais apresentaram média de 0,028 mm, semelhantes ao filme controle. Muitas propriedades estão diretamente associadas a espessura dos materiais, como a solubilidade, permeabilidade, propriedades mecânicas, entre outras (ORTEGA *et al.*, 2017), fato que torna essa propriedade interessante para ser controlada.

Tabela 15 - pH, espessura.

Amostra	pH das sol. filmogênicas	Espessura (mm)
1. CMC[1%]	7,32 ^c ±0,05	0,026 ^a ±0,003
2. CMC+ CB [1%]	6,47 ^b ±0,04	0,208 ^{b.c} ±0,03
3. CMC+ CBAgNPs [1%]	6,08 ^a ±0,06	0,198 ^b ±0,014
4. CMC+ CBPQ08 [2%]	10,37 ^d ±0,28	0,230 ^c ±0,023
5. CMC+CBNC [0,1%]	6,68 ^b ±0,04	0,031 ^a ±0,006
6. CMC+CBNC+Quitosana [0,2%]	7,32 ^c ±0,03	0,028 ^a ±0,003
7. CMC+CBNC+PQ08@ [0,2%]	6,76 ^b ±0,03	0,025 ^a ±0,006

Condés *et al.*, (2018), em seu estudo sobre filmes de proteína de amaranto preparados por moldagem com diferentes concentrações de grânulos de amido ou nanocristais, considerou que a adição destes à matriz proteica não modificou a espessura dos filmes proteicos ($\approx 70 \mu\text{m}$), o que indicaria uma boa associação entre a matriz proteica e o reforço de amido provavelmente devido à mesma origem botânica (CONDÉS *et al.*, 2018).

O comportamento dinâmico do ângulo de contato para uma gota de água destilada na superfície dos materiais é mostrado na Figura 49.

Conforme a literatura, as gotas podem se comportar entre dois extremos: espalhar-se sobre a superfície em contato ou minimizar o contato com a superfície. Isso dependerá das forças intermoleculares que se estabelecem entre as fases. No caso de um líquido polar, em contato com uma superfície polar, ocorrerão interações fortes entre as moléculas do líquido e os grupos também polares da superfície, molhando assim a superfície. Mas, caso o líquido seja apolar e a superfície em contato for polar, não ocorrerão interações fortes entre as moléculas do líquido e a superfície em contato. Como resultado, o líquido tenderá a atingir o estado de menor energia, ou seja, as moléculas do líquido irão interagir com elas mesmas, diminuindo o contato com a superfície, formando uma gota. Assim, para $\theta = 0^\circ$, a superfície é totalmente hidrofílica; para $0^\circ < \theta < 90^\circ$, a superfície é predominantemente hidrofílica; para

$90^\circ < \theta < 180^\circ$, a superfície é predominantemente hidrofóbica e para $\theta = 180^\circ$, a superfície é totalmente hidrofóbica (FOWKES, 1963).

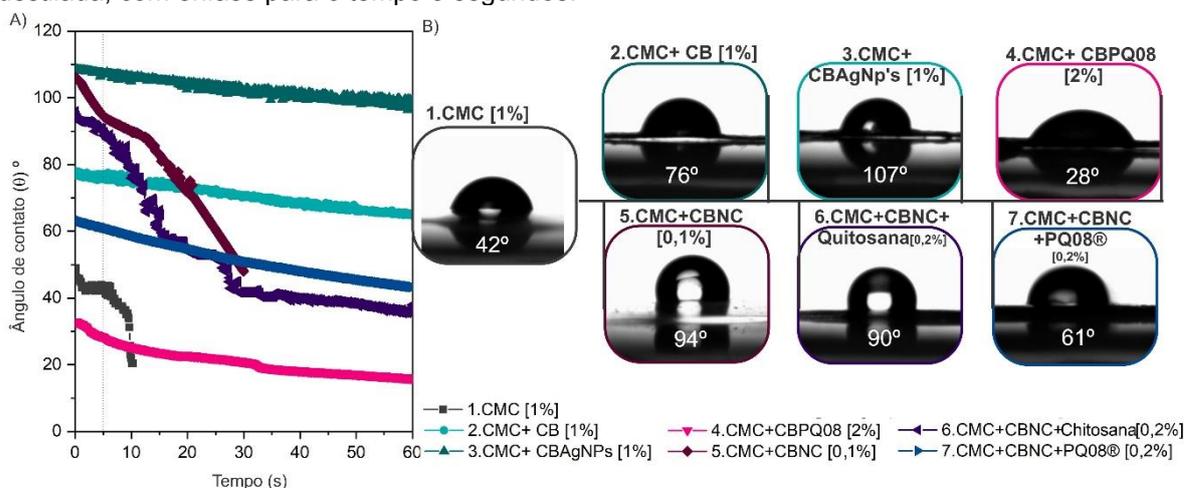
A análise foi performada utilizando água destilada, um solvente polar. O ângulo de contato inicial para a 1. CMC [1%] foi de 42° , considerando essa amostra predominantemente hidrofílica, assim como a amostra 4. CMC+ CBPQ08 [2%], que apresentou θ em 5s de 26° apenas. Ao pensar na amostra 4. CMC+ CBPQ08 [2%], deve-se considerar a sua origem, as fibras branqueadas, possuem uma grande quantidade de grupos carboxílicos, capazes de promover as interações químicas, especialmente com a água, a impregnação com o surfactante catiônico cloreto de benzalcônio, neste caso, atuou como um facilitador dessa interação, que culminou no aumento da hidrofiliidade. Visto que, os surfactantes são compostos que contêm grupos hidrofílicos e hidrofóbicos e diminuem a tensão superficial entre duas fases (LIZUNDIA; MEAURIO; VILAS, 2016).

A amostra 2. CMC+ CB [1%] obteve-se um θ em 5s de 76° mantendo-se estável até o final em 60 segundos, valores maiores do que a matriz de CMC, conforme o gráfico da Figura 49-A. Esse bom desempenho atribui-se a sinergia existente entre os compostos deste material, carboximetilcelulose o plastificante e a fibra branqueada de taboa. O filme 3. CMC+ CBAgNPs [1%] foi de θ em 5 segundos de 107° para θ em 60 segundos de 91° mudando o patamar das amostras com adição de fibras, nesse sistema para predominantemente hidrofóbica, essa mudança deve-se consideravelmente pela adição de nanopartículas de prata – Figura 49-A, B-3. Comportamento anteriormente reportado na literatura por (BAKIRDERE *et al.*, 2015).

Em relação as amostras com nanocristais de celulose, todas apresentaram valores superiores de ângulo de contato em relação a CMC, assim, o filme 5. CMC+CBNC [0.1%] apresentou θ em 5 segundos de 94° , seguido pelos filmes 6. CMC+CBNC+Chitosan [0.2%] e 7. CMC+CBNC+PQ08® [0.2%] com valores de θ 90° e θ 61° final, respectivamente – Figura 49- B-5, 6 e 7. Na literatura, CNC hidrolisado com ácido sulfúrico exibe hidroxila livre e grupos sulfato aniônico inseridos em suas superfícies, o que os torna nanomateriais altamente dispersíveis em água (KASSAB *et al.*, 2019). Contudo sob as configurações das amostras 5. CMC+CBNC [0.1%], 6. CMC+CBNC+Chitosan [0.2%] e 7. CMC+CBNC+PQ08® [0.2%], evidencia-se uma diminuição inicial da hidrofiliidade, comparada a amostra contendo apenas CMC, fato que pode ser justificado pela redução da porosidade da amostra e boa dispersão das nanopartículas, diminuindo assim a penetração por capilaridade. A amostra 5.

CMC+CBNC [0.1%], conforme o gráfico da Figura 49- A, tem molhabilidade registrada até 30 segundos, enquanto para a amostra 7. CMC+CBNC+PQ08® [0.2%], foi possível obter os dados apenas até 10 segundos, após esse intervalo, a amostra estava completamente dissolvida pela água, evidenciando novamente o fato do caráter surfactante do cloreto de benzalcônio, que atuou como facilitador da permeabilidade da água, mesmo com a presença das nanopartículas.

Figura 49 - Imagens da análise superfície de ângulo de contato dinâmico, para o solvente água destilada, com ênfase para o tempo 5 segundos.



B-1. Filme de carboximetilcelulose. 2. Filmes de carboximetilcelulose com fibra taboa branqueada [1%]. 3. Filmes de carboximetilcelulose com fibra de taboa branqueada modificada por nanopartículas de prata [1%]. 4. Filmes de carboximetilcelulose com fibra de taboa branqueada modificada com sais de amônio quaternário PolyQuat 08® [2%]. 5. Filme de carboximetilcelulose com nanocristais de fibra de taboa branqueada [0,1%]. 6. Filmes de carboximetilcelulose com nanocristais de fibra de taboa branqueada modificados com lactato de oligossacarídeo de quitosana [0,2%]. 7. Filmes de carboximetilcelulose com nanocristais de fibra de taboa branqueada modificados com sais de amônio quaternário PolyQuat 08® [0,2%].

A superfície com o menor valor de ângulo de contato inicial foi 4. CMC+CBPQ08 [2%], seguida pela 1. CMC [1%] e pela 7. CMC+CBNC+PQ08® [0.2%], este é um fato esperado, uma vez que a superfície das fibras de celulose contém macromoléculas ricas em grupos OH, as mais capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com a água. Potencializado pela ação surfactante do cloreto de benzalcônio. Ainda para a amostra 1. CMC [1%] outro efeito pode ser notado, que a diminuição do valor do ângulo de contato se deveu a uma penetração por capilaridade devido ao caráter poroso desta amostra. Já na amostra 4. CMC+CBPQ08 [2%] isso não ocorreu, observa-se claramente o espalhamento da água sobre a superfície da amostra.

Youssef *et al.*, (2016), em seu estudo sobre o aumento da vida de prateleira do queijo branco macio egípcio usando um novo filme de bionanocompósito de quitosana/carboximetilcelulose/óxido de zinco, considerou que a adição da nanopartículas de ZnO-NPs garantiu uma afinidade para evitar o espalhamento da gota de água sobre a superfície do filme, resultando em um aumento da hidrofobicidade da superfície (YOUSSEF *et al.*, 2016). Os resultados, como obtidos por El-Wakil *et al.*, (2015b) também indicam que o aumento da quantidade de CNC e nos caso de seu estudo TiO₂ tende a evitar o espalhamento da gota d'água sobre a superfície do filme, resultando em um aumento da hidrofobicidade superficial (EL-WAKIL *et al.*, 2015). Junior de Menezes *et al.*, (2009) também obteve menores valores de ângulo de contato para celulose não tratada (JUNIOR DE MENEZES *et al.*, 2009).

Observando as estruturas dos biocompósitos e bionanocompósitos, constata-se que houve interação significativa entre as propriedades de superfícies dos materiais, houve ganhos nos valores de ângulo de contato, exceto para a amostra 4. CMC+ CBPQ08 [2%], na qual a atuação do surfactante catiônico e a alta concentração de fibras celulósicas contribuiu para o aumento da molhabilidade da amostra.

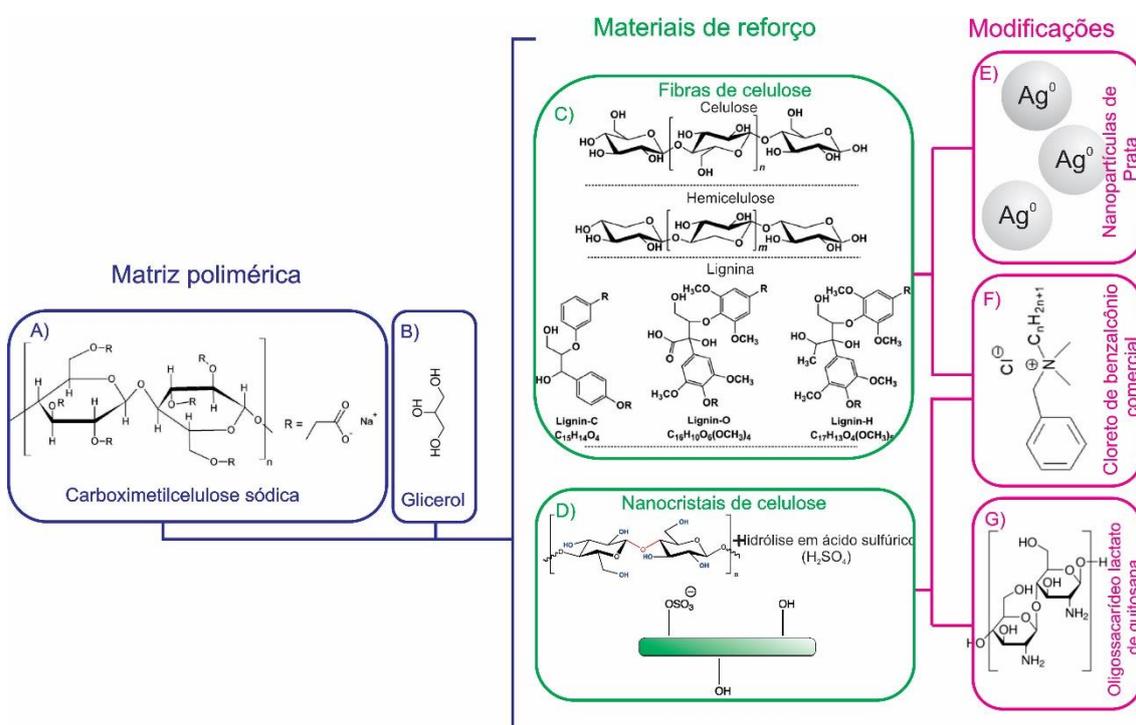
O aspecto visual, espessura, microscopia eletrônica de varredura e ângulo de contato, forneceram importantes informações sobre a morfologia e hidrofobicidade das amostras. Destaca-se que o uso do reforço de fibras e nanocristais modificados e não modificados foi capaz de melhorar as propriedades de molhabilidade do filme CMC[1%].

4.1.3.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), propriedades térmicas, termomecânicas (DMA) e mecânicas

A fim de demonstrar possíveis interações intermoleculares entre os componentes dos sistemas elaborados neste estudo, com suas estruturas apresentadas na Figura 50, medições de espectroscopia FTIR foram realizadas. Os espectros exibem uma forte banda de absorção FTIR – Figura 51-A, em 3.400 cm⁻¹, correlacionadas a vibração do alongamento OH, com forte ponte de hidrogênio intra e intermolecular (KASSAB *et al.*, 2019; NADUPARAMBATH *et al.*, 2018b) e 2.915 cm⁻¹ para o alongamento assimétrico CH₂ da CMC (AKHTAR *et al.*, 2018; YOUSSEF *et al.*, 2016). Ainda, para a 1. CMC [1%], percebe-se claramente bandas em 1.588, 1.412, e 1.027 cm⁻¹, atribuídas as vibrações vibração assimétrica CO (-COO-), vibração

simétrica CO (-COO-), e estiramento axial do CO correspondente aos grupos C-O-C dos grupos éter do polissacarídeo, respectivamente (ANTONOVA; KAMENEVA, 2019). O pico em 1.320cm^{-1} é atribuída à vibração de balanço do CH_2 na celulose (SARAVANAKUMAR *et al.*, 2013).

Figura 50 - Estruturas químicas dos materiais utilizados para as formulações dos filmes. Matriz: A) Carboximetilcelulose sódica; B) glicerol. Reforço: C) Fibras de celulose (taboa); D) Nanocristais de celulose. Modificações químicas aplicadas aos reforços: E) Nanopartículas de prata; F) Cloreto de benzalcônio comercial; G) Oligossacarídeo lactato de quitosana.

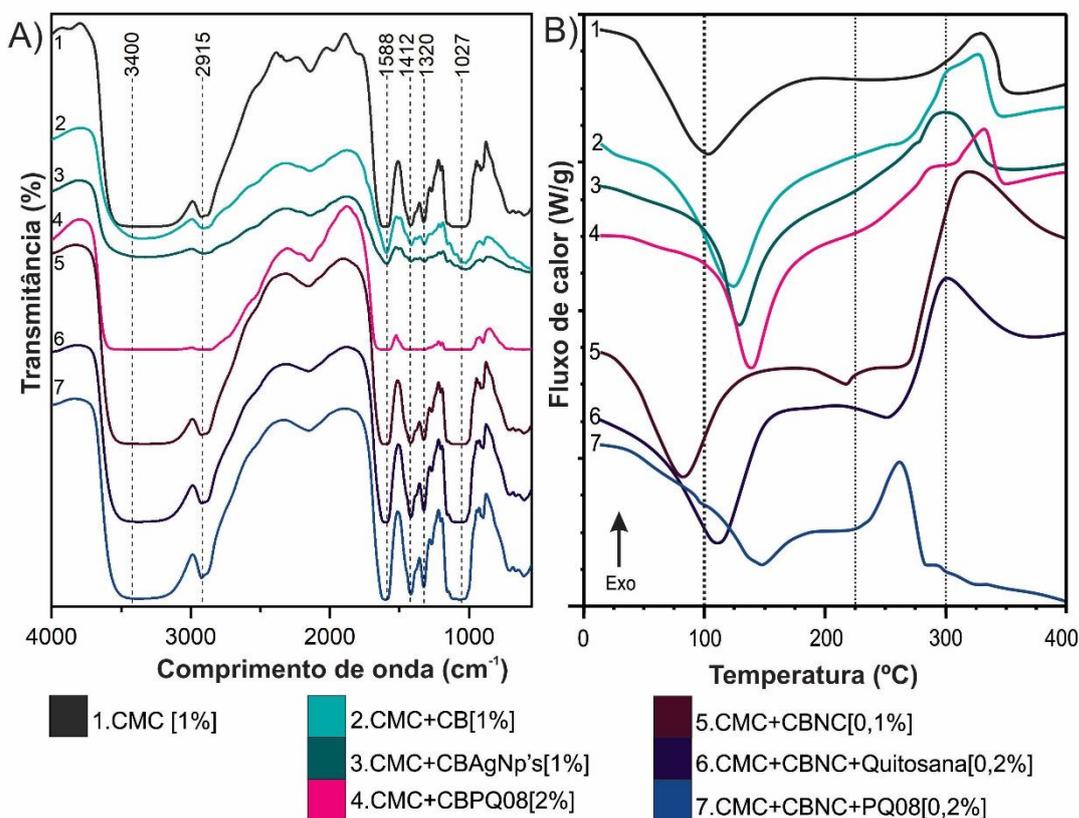


Os espectros das amostras contendo fibras apresentaram as menores intensidades, especialmente 4. CMC+ CBPQ08 [2%], com a maior concentração de fibras. Para 3. CMC+ CBAgNPs [1%] não se identificou bandas características associadas a presença de nanopartículas de prata. Assim como, para 5. CMC+CBNC [0.1%], 6. CMC+CBNC+Quitosana [0.2%] e 7. CMC+CBNC+PQ08@ [0.2%] não se observaram picos característicos para monômeros de quitosana e cloreto de benzalcônio. Contudo, a semelhança com o espectro de 1. CMC[1%] confirma a estrutura de celulose predominante nos filmes.

A análise das propriedades térmicas dos materiais é importante para determinar sua faixa de temperatura de processamento e uso. A análise DSC permite observar mudanças físicas através da absorção e liberação de energia térmica

durante o aquecimento, o que permite a identificação de transições térmicas (BOUMEDIRI *et al.*, 2019).

Figura 51 – A) FTIR obtida para as diferentes amostras de filmes. B) Curvas DSC dos materiais produzidos.



Para polímeros semicristalinos como CMC, três transições térmicas características podem existir: uma transição de fusão para a fração cristalina, uma transição devido à cristalização e uma transição vítrea (T_g) para a fração amorfa. T_g é a temperatura de transição vítrea na qual a propriedade estrutural do material mudou de sólido (estado vítreo) para um estado elástico (AKHTAR *et al.*, 2018).

A Figura 51-B mostra os termogramas de DSC obtidas todos os materiais, apresentando os processos endotérmicos e exotérmicos onde diversas pequenas diferenças podem ser notadas. Na Tabela 16 estão os referidos dados calculados para a análise de DSC.

O filme 1.CMC [1%] apresenta um primeiro pico endotérmico atribuído a T_g em 101,92°C, com entalpia de 178,5 J/g. O pico da temperatura de degradação ocorreu em 329,24°C. A entalpia correspondente calculada pela integração das curvas da Fig. 6-B de DSC para 1.CMC [1%] neste evento foi de 20,83 J/g.

O primeiro pico endotérmico, para as amostras 2.CMC+ CB [1%], 3.CMC+ CBAgNPs [1%] e 4.CMC+ CBPQ08 [2%] foi 102,08°C, 127,14°C e 138,46°C. A entalpia correspondente calculada pela integração das curvas para essas amostras foi de 370,5 J/g, 250,7 J/g e 225,8 J/g, respectivamente, maiores que os valores obtidos para a CMC, esse fato é atribuído a incorporação das fibras celulósicas no material, que influenciam sobre a estabilidade térmica (BETTAIEB *et al.*, 2015b; MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2006; RAFIEIAN *et al.*, 2014). O pico exotérmico da temperatura de degradação ocorreu em 319,36°C, 300,92°C e 331,19 °C, para 2.CMC+ CB [1%], 3.CMC+ CBAgNPs [1%] e 4.CMC+ CBPQ08 [2%], respectivamente, com entalpia correspondente 126,0 J/g, 101,3 J/g e 96,80 J/g.

Tabela 16 - Dados da análise térmica obtidos pela DSC.

Amostra	Pico endotérmico						Pico exotérmico		
	T _i °C	T _p °C	ΔT J/g	T _i °C	T _p °C	ΔT J/g	T _i °C	T _p °C	ΔT J/g
	T _g (°C)			T _m (°C)			Degradação		
1.CMC [1%]	49,59	101,92	178,5	-	-	-	301,84	329,24	20,83
2.CMC+ CB [1%]	48,32	102,08	370,5	-	-	-	274,85	319,36	126,0
3.CMC+ CBAgNPs [1%]	102,5	127,14	250,7	-	-	-	272,62	300,92	101,3
4.CMC+ CBPQ08 [2%]	109,44	138,46	225,8	-	-	-	270,25	331,19	96,80
5.CMC+CBNC [0,1%]	34,18	79,38	244,4	186,27	211,01	14,87	273,34	312,05	55,76
6.CMC+CBNC+Quitosana [0,2%]	54,31	108,51	273,3	215,13	251,06	25,76	285,12	300,72	60,32
7.CMC+CBNC+PQ08® [0,2%]	132,64	149,95	54,97	-	-	-	241,47	262,56	95,95

T_g (°C): temperatura de transição vítrea; T_m (°C): temperatura de fusão; T_i: temperatura inicial; T_p: temperatura no pico; ΔT: variação de temperatura em J/g.

Para as amostras 5.CMC+CBNC [0,1%] e 6.CMC+CBNC+Quitosana [0,2%], o primeiro pico endotérmico foi 79,38 °C e 108,51°C, semelhante ao da amostra contendo apenas carboximetilcelulose, porém, com uma entalpia correspondente calculada pela integração das curvas maior, com valores de 244,4 J/g e 273,3 J/g, respectivamente, valores semelhantes aos das amostras contendo fibras. Em seguida, um comportamento diferente é observado, a formação de um novo evento endotérmico, registrado como T_m, com pico em 211,01°C e 251,06 °C, com uma entalpia calculada de 14,87 J/g e 25,76 J/g, possivelmente atribuído a presença dos nanocristais de celulose, e com uma temperatura maior a amostra 6.CMC+CBNC+Quitosana [0,2%] devido a presença dos nanocristais de celulose modificados com os monômeros de quitosana e suas interações. Este foi considerado o pico da temperatura de fusão (T_m), e está de acordo com a literatura para a CMC

(ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009). O pico exotérmico de degradação é observado em 312,05 °C e 300,72°C associada a uma entalpia média de 57,5 J/g.

A amostra 7.CMC+CBCN+PQ08® [0,2%] apresentou um comportamento totalmente diferente das demais, o primeiro pico endotérmico deslocada para 149,95°C, com uma entalpia de 54,97J/g. O pico exotérmico de degradação foi observado a 262,56°C, com uma entalpia de 95,95J/g, sugere-se que as modificações observadas sejam decorrentes das modificações químicas, especialmente, neste caso da adição de cloreto de benzalcônio.

Para todas as amostras o primeiro evento foi atribuído a uma transição vítrea (Tg) da CMC que ocorre em torno de 100°C, bem como, a desidratação de água absorvida na matriz de filme de polímero (AKHTAR *et al.*, 2018). Como as temperaturas destes produtos se sobrepõem o termograma apresenta uma banda larga (BELAADY *et al.*, 2014). O segundo evento para as amostras 5.CMC+CBNC [0,1%] e 6.CMC+CBNC+Quitossana [0,2%] foi atribuído a temperatura de fusão (média Tm = 231°C).

Todos os valores de Tg (79-149°C) obtidos mostraram uma reação de reticulação, que pode ser devido à adição das fibras e nanocristais na matriz de CMC. Considera-se que a estabilidade térmica dos filmes foi aumentada com a adição dos reforços, conforme mostrado pelo deslocamento do valor de Tg e Tm.

Os picos que apareceram acima de 260°C refletiram o início da destruição do filme composto. Enquanto o pico exotérmico com temperatura inicial em torno de 270°C foi associado com grande degradação, despolimerização e decomposição pirolítica de CMC e estrutura polissacarídica (AKHTAR *et al.*, 2018; BOUMEDIRI *et al.*, 2019; MARTIN *et al.*, 2010; OUN; RHIM, 2017). O componente de celulose microcristalina carboniza-se a 260–270°C (ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009).

Para este estudo, essas pequenas modificações da temperatura de fusão e da temperatura de degradação, indicam que a mobilidade molecular das cadeias amorfas da CMC foi afetada pela presença das fibras e dos nanocristais de celulose, com ou sem modificação. Os resultados indicam que foram observadas alteração nos valores da análise térmica, em função dos diferentes materiais incorporados. Na literatura, outros estudos, com outras matrizes poliméricas, como de Rafieian *et al.*, (2014) e El-Wakil *et al.*, (2015b) não mostraram influência significativa do conteúdo de CNC carboxilado na Tg de filmes de glúten de trigo (EL-WAKIL *et al.*, 2015; RAFIEIAN *et al.*, 2014). Já, Akhtar *et al.*, (2018), obteve resultados semelhantes, em seu estudo

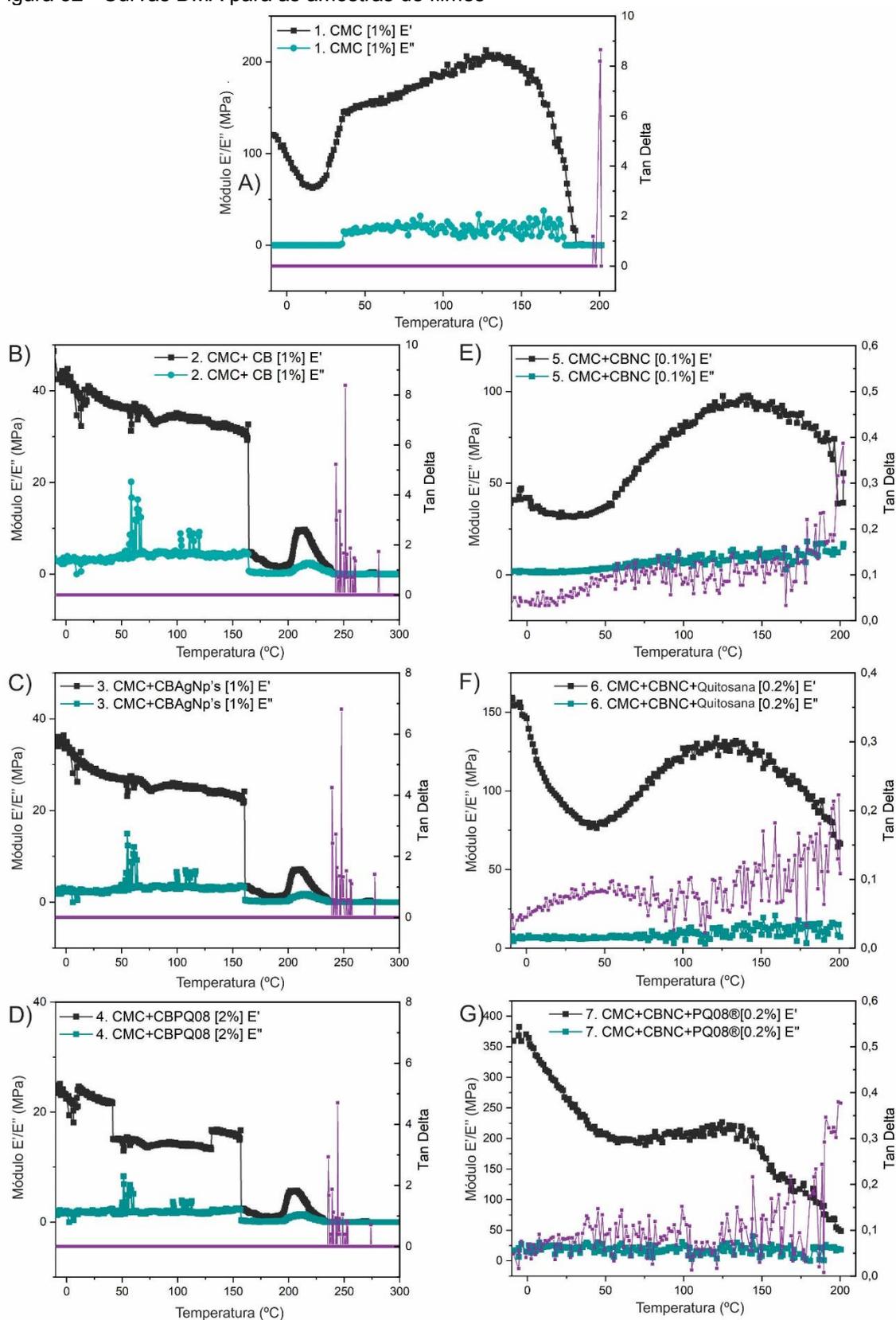
sobre a produção e caracterização de filmes antioxidantes e antimicrobianos baseados em CMC enriquecidos com polissacarídeos de casca de grão de bico (AKHTAR *et al.*, 2018).

Na sequência, a análise termodinâmica, DMA, foi usada para entender melhor a interação entre as partículas e matriz, bem como as mudanças estruturais, da variação de temperatura em relação a tensão/deformação aplicados. Na Figura 52 é possível observar os gráficos obtidos para a DMA das amostras deste estudo. O módulo elástico de armazenamento E' , módulo de perda E'' , e tangente delta ($Tan\delta$), fornece informações sobre o comportamento termomecânico e as interações devido à incorporação das fibras e nanocristais na matriz de CMC. A $Tan\delta$ está associada à capacidade de amortecimento do material (MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2006). Esse amortecimento é maximizado no equilíbrio entre as estruturas amorfa e cristalina, caracterizando assim a temperatura de transição vítrea (T_g). O valor de E' está diretamente relacionado com a capacidade do material suportar cargas mecânicas com deformação viscoelástica recuperável. Na análise a temperatura variou de -10°C para 200°C para CMC e nanocristais até 300°C para as fibras.

O gráfico DMA Figura 52-A da amostra 1.CMC [1%], apresentou um comportamento diferente dos demais, no qual, o módulo E' apresentou uma queda em torno de 0°C , neste momento a amostra estava fisicamente congelada, obtendo módulo de 60 MPa, após, em 30°C o E' aumentou, no qual a amostra se manteve estável entre 75°C até 130°C , até o máximo módulo 200 MPa em 125°C e decaindo novamente a partir de 130°C e 180MPa. Essa região de estabilidade contrasta como a região da T_g do material, definida pela DSC.

Os gráficos Figura 52-B, C e D das amostras contendo fibras 2.CMC+ CB [1%], 3.CMC+ CBAgNPs [1%], 4.CMC+ CBPQ08 [2%], estes foram semelhantes entre si, e foi possível identificar a fragilidade do material, em virtude de uma brusca ruptura na linha do módulo E' que pode estar atribuída a falha do material durante a análise, todos os espécimes com fibras apresentaram esse comportamento, com uma pequena variação na temperatura do evento. Os valores para o módulo E' também foram inferiores, quando comparada as demais amostras, entre 40 e 20 MPa. O pico amostrado a partir de 200°C pode ser atribuído a degradação térmica parcial da cadeia polimérica da celulose.

Figura 52 - Curvas DMA para as amostras de filmes



Considera-se que nestes sistemas, para todas as amostras as regiões cristalinas podem atuar como partículas de enchimento, assim, em temperaturas mais

altas, o E' diminui continuamente devido ao derretimento progressivo da CMC. No ponto de fusão da matriz polimérica, acima de 200°C, o módulo cai irreversivelmente e a configuração não consegue medi-lo, devido ao fluxo irreversível da cadeia.

Na Figura 52-E, F e G são observados os gráficos DMA para as amostras de CMC com CNC, todos apresentaram comportamentos distintos. Na Figura 52-E, 5.CMC+CBNC [0,1%], observa-se um módulo E' inicial de 45MPa, que apresentou uma faixa de decréscimo em torno de 0 a 50°C, posteriormente foi elevado até o ponto máximo de 98 MPa em 130°C, iniciando novamente uma queda, região correlacionada a T_g pela análise DSC.

Na Figura 52-F, amostra 6.CMC+CBNC+Quitosana [0,2%], observa-se um módulo E' inicial superior a 150M Pa em -10°C, superior também, ao registrado na amostra apenas com o CNC, indicando uma possível melhoria atribuída a interação CNC/monômeros de quitosana, seguido por uma faixa de decréscimo em torno de até 50°C, anteriormente relata para as amostras de CMC e CNC com CNC, posteriormente, o módulo E' subiu até o ponto máximo de cerca de 125 MPa em 125°C, região correlacionada a T_g pela análise DSC, iniciando novamente uma queda para o módulo E' .

A Figura 52-G, para amostra 7.CMC+CBCNC+PQ08® [0,2%], observa-se um módulo E' inicial de 360MPa, em -10°C, superior as amostras de CNC e CNC+Quitosana, indicando uma possível melhoria atribuída a interação CNC/cloreto de benzalcônio, seguido por uma faixa de decréscimo até 50°C, que se manteve constante em torno de 225 MPa, até a temperatura 140°C posteriormente, região correlacionada a T_g pela análise DSC, o módulo E' apresentou-se novamente e queda, finalizando em 200 °C com módulo E' 50MPa.

A queda do módulo observada em inicialmente em torno de -10 a 50 °C para todas as amostras é atribuída à manifestação anelástica. A queda do módulo correspondente a este relaxamento é mais fraca para a CMC e mais forte para os filmes modificados com nanocristais.

O estudo de Chen *et al.*, (2008) sobre novos nanocompositos de poliuretano à base de água (WPU) como uma matriz preparados pelo preenchimento de nanocristais de amido (StNs) como uma nanofase, constatou efeito sinérgico das ligações covalentes formadas na superfície de StN e a ligação de segmentos rígidos contribuíram para aumentar a T_g , $T_{máxima}$ e T_{onsets} dos nanocompositos (CHEN *et al.*, 2008).

Esses comportamentos distintos da matriz de CMC com os nanocristais se deve a forma de interação que cada mistura se organizou. Ativados pelas condições de temperatura e tensão deformação aplicadas. Na sequência, é interessante analisarmos as curvas tensão deformação estáticas da análise de tração, para entendermos melhor esse comportamento.

As curvas tensão-deformação típicas para os filmes elaborados sob testes de tração podem ser observadas na Figura 53, e os dados de modulo de Young, resistência a tração e alongamento na ruptura referentes a estas são apresentados na Tabela 17. Os testes de tração foram realizados em temperatura ambiente. As propriedades mecânicas dos filmes dependem da microestrutura da rede do filme, da composição do CMC e das forças intermoleculares entre a fase matriz e a fase reforço.

Figura 53 - Curvas TensãoxDeformação dos materiais produzidos.

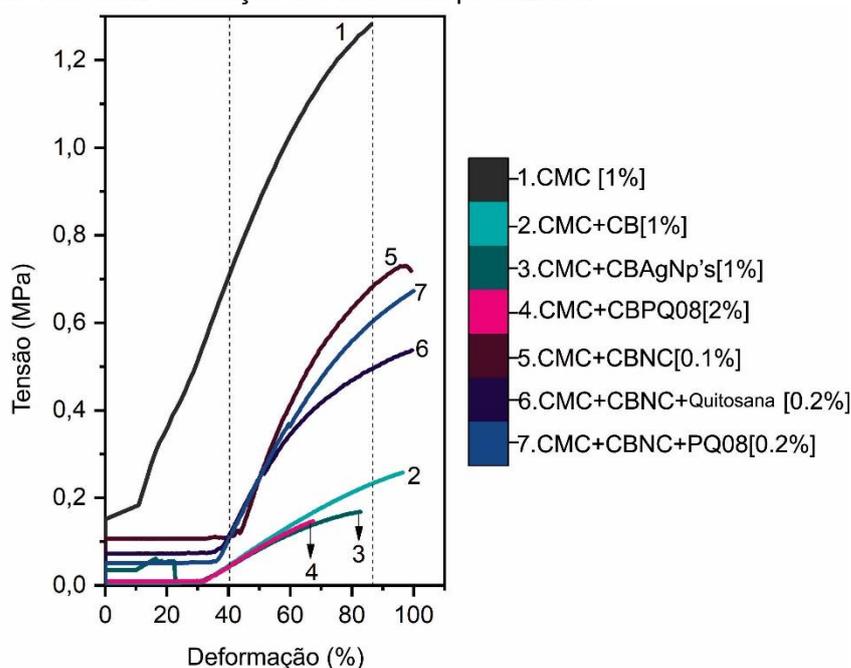


Tabela 17 - Modulo de Young, tensão máxima na ruptura e resistência a tração.

Sample	Modulo de Young (MPa)	Tensão na ruptura (%)	Resistência à tração (MPa)
1,CMC[1%]	1,67 ^d ±0,09	86,29	1,29
2,CMC+ CB [1%]	0,42 ^a ±0,00	96,43	0,26
3,CMC+ CBAgNPs [1%]	0,34 ^a ±0,03	82,75	0,17
4,CMC+ CBPQ08 [2%]	0,41 ^a ±0,00	67,43	0,15
5,CMC+CBNC [0,1%]	1,30 ^c ±0,01	99,16	0,72
6,CMC+CBNC+Quitosana [0,2%]	1,00 ^b ±0,003	99,45	0,54
7,CMC+CBNC+PQ08® [0,2%]	1,16 ^{b,c} ±0,02	99,99	0,67

Os dados correspondem à média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$).

Os resultados experimentais do módulo de elasticidade para as amostras 1.CMC[1%] foi de 1,67 MPa, seguido pelas amostras com nanocristais e nanocristais modificados, 5.CMC+CBNC [0.1%], com 1,30 MPa, 6.CMC+CBNC+Quitossana [0.2%] com 1,00 MPa e 7.CMC+CBNC+PQ08® [0.2%] com 1,16 MPa, as amostras mais frágeis neste estudo foram as que continham as fibras de taboa branqueadas sem modificação e modificadas, amostra 2.CMC+ CB [1%] com 0,42 MPa, 3.CMC+ CBAgNPs [1%] com 0,34MPa, e 4.CMC+ CBPQ08 [2%] com 0,41 MPa. Esse fato de justifica pela coesão entre as partículas e a matriz polimérica, bem como é influenciado pela concentração das fibras que agem como um reforço da estrutura, tornando essa mais rígida, porém quebradiça.

No caso de compósitos reforçados com fibras, quando estas são unidirecionais (ou longitudinal), a tensão é transferida da matriz para a fibra por cisalhamento. Quando tensionadas em tensão, tanto a fibra quanto a matriz alongam-se igualmente de acordo com o princípio da ação combinada. Portanto, as propriedades mecânicas do compósito podem ser avaliadas com base nas propriedades dos constituintes individuais. Para um determinado alongamento do compósito, ambos os constituintes, fibra e matriz, podem estar em deformação elástica; a fibra pode estar em deformação elástica, enquanto a matriz pode estar em deformação plástica, ou tanto a fibra quanto a matriz podem estar em deformação plástica (DUFRESNE, 2013a). Para esse estudo as fibras tinham dimensões média de 153 μm se arranjaram aleatoriamente, fato que pode ter contribuído para a significativa queda de resistência mecânica das amostras.

Acerca da tensão máxima na ruptura, conforme a Tabela 17, as amostras contendo nanocristais suportaram maiores percentuais de stress, apresentaram ganho nessa propriedade, seguidos pela amostra com 2.CMC+ CB [1%], com 1% de fibra de taboa branqueada e 96,43% de tensão na ruptura. Já, em relação a Resistência à tração (MPa) a amostra 1.CMC[1%] teve o maior valor suportado 1,29 MPa. Novamente as menores taxas foram para as amostras com as fibras, enquanto as amostras com o nanocristais obtiveram cerca de 0,64MPa.

Dependendo da matriz utilizada, o aumento na resistência a tração pode ser registrado e atribuído ao alto efeito de reforço que é relatado a um fenômeno de percolação mecânica de nanocristais de celulose que formam um rígido contínuo rede de nanopartículas celulósicas ligadas por ligações de hidrogênio (AZIZI SAMIR *et al.*, 2004; DUFRESNE, 2013a). Contudo, é conhecido que a adição de enchimentos rígidos à matriz mole causa geralmente maior rigidez, mas simultaneamente tem um

efeito de fragilização no compósito em comparação com a matriz de polímero puro (EL-WAKIL *et al.*, 2015).

Boumediri *et al.*, (2019) em seu estudo sobre a extração e caracterização de feixe vascular e cordão de fibra de tamareira como potencial bio reforço em compósitos, considerou que os resultados das análises de DMA e tração demonstraram expressamente que as propriedades de tração são influenciadas principalmente pela estrutura morfológica e que a presença dos vazios principais diminui suas propriedades, também pode ser visto pelos resultados que as propriedades de tração aumentam com o aumento do índice de cristalinidade das fibras (BOUMEDIRI *et al.*, 2019).

No estudo de Youssef *et al.*, (2016), ao adicionar uma baixa concentração de ZnO-NPs na matriz CH/CMC, apenas uma influência periférica foi detectada, a resistência à tração (TS) melhorou de $6,8 \times 10^6$ Pa para $8,2 \times 10^6$ Pa ao usar 2% de ZnO-NPs. Ao adicionar teores de ZnO-NPs mais elevados na matriz de polímero, foi observado um aumento significativo da resistência à tração, e. carregar com 2%, 4% e 8% em peso de ZnO-NPs induziu um aumento no TS para $8,2 \times 10^6$, $11,2 \times 10^6$ e $12,6 \times 10^6$, respectivamente (YOUSSEF *et al.*, 2016).

A melhoria nas propriedades mecânicas para tensão na ruptura, dos bionanocompósitos pode ser atribuída à alta compatibilidade entre CMC e CNC modificados, a exemplo da existência do grupo amino nos monômeros de quitosana e do grupo hidroxila do CMC que se ligaram muito facilmente por ligação de hidrogênio e nanopartículas celulose.

El-Wakil *et al.*, (2015b), em seu estudo observou uma diminuição gradual no módulo foi observado quando WG é carregado com diferentes porcentagens de CNC. Por outro lado, o aumento do teor de CNC de 0% para 12,5% levou a uma diminuição gradativa significativa no alongamento à ruptura (EB) de 644% para 76%, respectivamente. O autor ainda considera que a formação de uma rede contínua deve ser formada acima do limiar de percolação das nanopartículas semelhantes a bastonetes. Depende fortemente da relação de aspecto das partículas de reforço em forma de bastão e, portanto, da origem da celulose. Para nanobastões tipo bastonete com uma razão de aspecto de 15, o limite de percolação é 4,7% em volume, ou seja, 8,9% em peso (EL-WAKIL *et al.*, 2015).

Akhtar *et al.*, (2018), considerou que o aumento nas propriedades mecânicas do filme por eles elaborados, podem ser devido à interação intermolecular do grupo

carboxila do CMC e do grupo hidroxila das moléculas de polissacarídeos. Isso pode resultar de CMC e CHPS, que forneceram uma estrutura intermolecular forte e propriedades mecânicas aumentadas (AKHTAR *et al.*, 2018).

Semelhante a este estudo, Espino-Pérez *et al.*, (2013) também obteve que os ensaios mecânicos do CMC puro mostraram seu comportamento muito resistente. E ainda considerou que o mecanismo de reforço mecânico dos nanocristais também pode contar com as ligações de hidrogênio entre nanopartículas em concentrações acima do limiar de percolação. Em alguns casos, uma diminuição das propriedades mecânicas também pode ser observada quando a superfície do nanocristal é enxertada, pois os enxertos perturbam a ligação de hidrogênio (ESPINO-PÉREZ *et al.*, 2013).

Junior de Menezes *et al.*, (2009), em seu estudo sobre extrusão e caracterização de nanocompósitos de polietileno reforçado com whiskers de celulose funcionalizados, observou um ligeiro aumento do módulo de tração e uma ligeira diminuição da resistência à tração com a adição de nanocristais são observados. E concluiu que nenhum efeito discriminante da compatibilização da matriz de enchimento foi relatado (JUNIOR DE MENEZES *et al.*, 2009).

Oun & Rhim, (2016) elaboraram filmes de carboximetilcelulose (CMC)/CNC foram preparados com várias concentrações de CNCs, isolados de palha de arroz (RS), palha de trigo (WS) e palha de cevada (BS) usando o método de hidrólise ácida. E constaram que as propriedades mecânicas foram variadas dependendo do tipo de CNCs e sua concentração. A resistência à tração aumentou em 45,7%, 25,2% e 42,6%, após a formação de compósito com 5% em peso de CNCs obtidos de RS, WS e BS, respectivamente (OUN; RHIM, 2016).

A análise dos dados de FTIR, análise térmica, DMA e ensaio de tração, confirmou a interação entre a matriz e os reforços utilizados, na FTIR observou-se com clareza os picos característicos da matriz, apenas para as fibras relatou-se diminuição da intensidade, modificações no espectro referentes aos nanocristais não foram observadas, já na análise térmica foi observado claramente a presença dos nanocristais e fibras, destaca-se que a incorporação das nanopartículas e partículas, melhorou a Tg e Tm da matriz CMC. A DMA e teste de tração enfatizaram as especificidades de cada amostra, podendo ser observada uma sutil melhoria da tensão na ruptura, contudo houve perda nas propriedades de módulo de elasticidade e resistência a tração quando comparadas ao filme contendo apenas CMC.

4.1.3.2.3 Teste de susceptibilidade aos microrganismos

Devido aumento de doenças causadas por microrganismos patogênicos, e resistência aos antibióticos existentes, pesquisadores e farmacêuticas buscam novos materiais antimicrobianos. Assim, como potencial para este fim, o perfil de susceptibilidade a microrganismos foi traçado utilizando cepas padronizadas, e por meio da técnica de disco-difusão – Figura 54. Na Tabela 18 é possível verificar os valores de halos de inibição obtidos para as diferentes amostras, bem como seu controle com antibióticos conhecido ampicilina 10 µg.

Staphylococcus aureus (gram-positiva) são bactérias pequenas e resistentes, habitantes normais da pele e da membrana mucosa em muitas espécies animais, incluindo humanos; eles também são onipresentes no meio ambiente. No entanto, é um importante patógeno de humanos e animais, uma causa comum de infecções de pele e doenças transmitidas por alimentos em pessoas, bem como de sepse em hospitais e pré-escolas, também uma causa importante de mastite em animais leiteiros e de lesões ósseas e articulares em aves (*bumblefoot*), bem como uma causa ocasional de infecções de pele em gado (GRACE; FETSCH, 2018).

Escherichia coli (gram-negativa) é um habitante normal do intestino saudável, mas também é um patógeno humano e animal importante e amplamente difundido. *E. coli* tem sido associada a infecções humanas, incluindo diarreia, infecções do trato urinário e meningite (SAHL; MORRIS; RASKO, 2013). *Salmonella Enteritidis* e *Salmonella Typhimurium* (gram-negativas) estão entre os sorotipos mais prevalentes isolados de surtos de salmonelose em aves (BORGES *et al.*, 2018).

As bactérias gram-negativas têm uma estrutura de parede celular mais complexa com duas membranas celulares (externa e interna), quando comparadas as gram-positivas que possuem apenas uma. A membrana externa influencia a permeabilidade das moléculas, atua como barreira adicional e, portanto, uma provável explicação para esses microrganismos apresentarem maior resistência. O mecanismo da atividade antibacteriana para nanomateriais pode incluir adsorção na superfície da célula bacteriana; difusão através da parede celular; ligação à membrana citoplasmática; ruptura da membrana citoplasmática; liberação dos constituintes citoplasmáticos; e, por fim, a morte celular (AHMAD; ABDULLAH; YASIN, 2020).

A Figura 54 mostra as zonas de inibição dos filmes para *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) (bactéria gram-positiva), *Escherichia coli* (ATCC 25922),

Salmonella typhimurium (ATCC 14028) e *Salmonella enteritidis* (ATCC 13076) (bactérias gram-negativas) respectivamente.

Filme de CMC puros, discos de papel e o antibiótico ampicilina 10 µg foram testadas como amostras de controle (negativo e positivo). Conforme a Figura 54, sequencias, 1, 2, 5 e 6, referentes as amostras 1.CMC [1%], 2.CMC+ CB [1%], 5.CMC+CBNC [0,1%] e 6.CMC+CBNC+Quitosana [0,2%], nenhuma zona de inibição foi detectada, o que ilustrou que estes materiais em questão não tinham atividade antibacteriana. Já a amostra 3.CMC+ CBAgNPs [1%], apresentou atividade contra o gram-positivo *S. aureus*, 7±0,5mm, gram-negativo *E.coli* com 7,3±0,5mm e *S. enteritidis* 8,4±0,5mm.

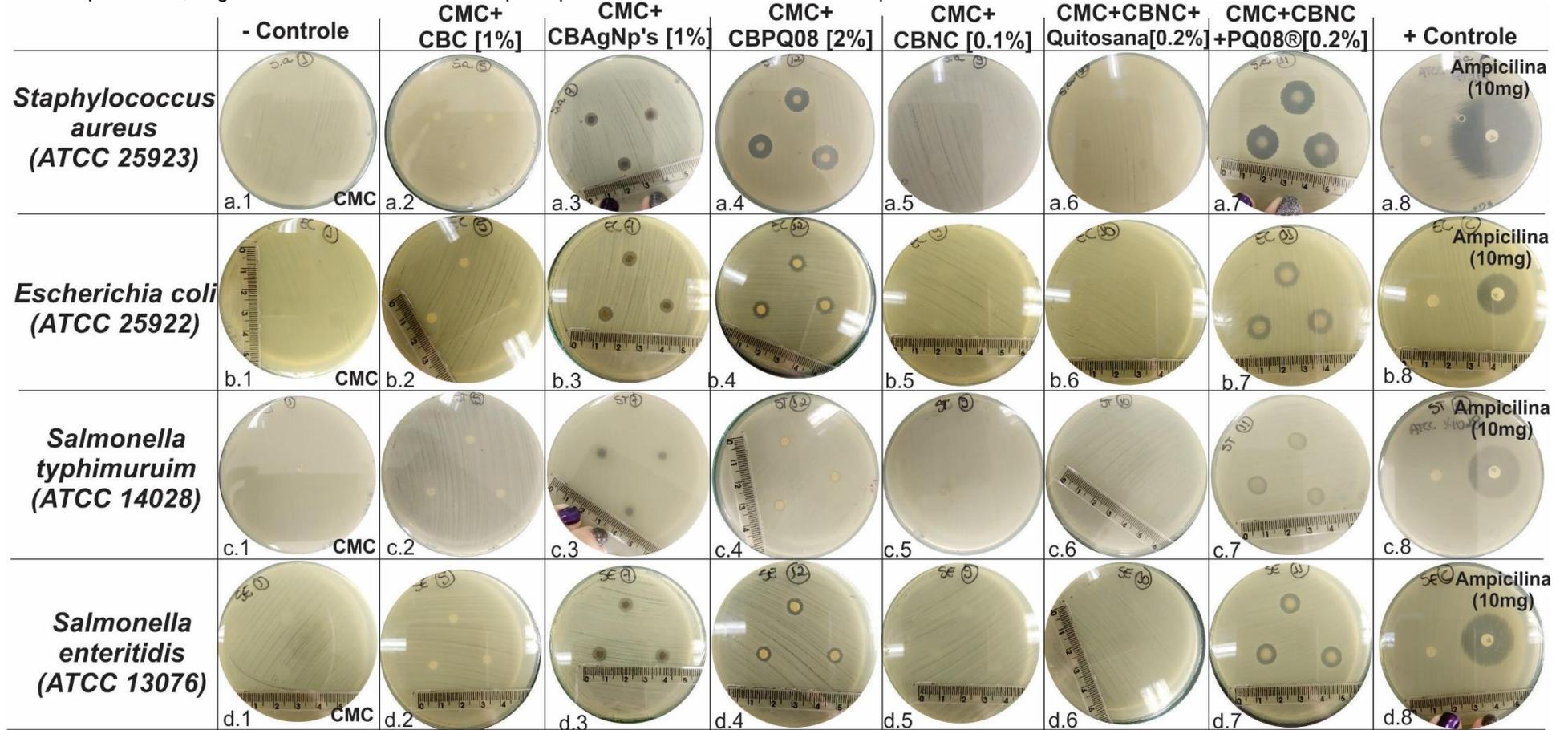
Pressupõe-se, como mecanismo de ação das nanopartículas de prata inicialmente a aderência à membrana celular e posterior penetração no interior da bactéria. A membrana bacteriana contém proteínas com enxofre e as nanopartículas de prata interagem com essas proteínas na célula, bem como, com compostos contendo fósforo como o DNA. Quando as AgNPs entram na célula bacteriana, elas formam uma região de baixo peso molecular no centro da bactéria na qual a bactéria se aglomera, protegendo o DNA dos íons de prata. Assim, atacam preferencialmente a cadeia respiratória, afetando a divisão celular e levando finalmente à morte. As nanopartículas liberam íons de prata nas células bacterianas, que ainda aumentam sua atividade bactericida (RAI; YADAV; GADE, 2009b).

Tabela 18 - Perfil de suscetibilidade de *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028) e *Salmonella enteritidis* (ATCC 13076) contra os materiais elaborados.

Amostras	Microrganismo			
	Gram-positiva		Gram-negativa	
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. typhimurium</i>	<i>S. enteritidis</i>
1.- Controle CMC [1%]	0 ^a ±0,0	0 ^a ±0,0	0 ^a ±0,0	0 ^a ±0,0
2.CMC+ CB [1%]	0 ^a ±0,0	0 ^a ±0,0	0 ^a ±0,0	0 ^a ±0,0
3.CMC+ CBAgNPs [1%]	7 ^b ±0,5	7,3 ^b ±0,5	0 ^a ±0,0	8,4 ^b ±0,5
4.CMC+CBPQ08 [2%]	14,6 ^c ±2,3	9,2 ^c ±1,3	6 ^b ±0,8	8,5 ^b ±1,8
5.CMC+CBNC [0,1%]	0 ^a ±0,0	0 ^a ±0,0	0 ^a ±0,0	0 ^a ±0,0
6.CMC+CBNC+Quitosana [0,2%]	0 ^a ±0,0	0 ^a ±0,0	0 ^a ±0,0	0 ^a ±0,0
7.CMC+CBNCs+PQ08® [0,2%]	16,6 ^d ±0,5	10,3 ^c ±1,6	10,6 ^c ±0,4	10,5 ^c ±0,4
8. + Controle	39,4 ^e ±1,2	20,5 ^d ±0,9	26,1 ^d ±1,9	26,1 ^d ±1,9

* Controle Negativo: CMC – Filme de carboximetilcelulose; ** Controle positivo: ampicilina (10 µg). (WEINSTEIN, 2018). O teste de Tukey foi aplicado ao nível de 5% de significância para as médias dos tratamentos em relação ao microrganismo. Letras iguais na mesma coluna não mostram diferença estatisticamente significativa.

Figura 54- Imagens da análise do perfil de susceptibilidade antimicrobiano em disco-difusão. As letras a, b, c e d representam cada microrganismo utilizado neste experimento, seguidas dos números de 1 a 8 que representam as amostras de filmes padronizados em círculos de 4 mm de diâmetro.



Para as amostras 4.CMC+ CBPQ08 [2%] e 7.CMC+CBNC+PQ08® [0,2%], ambas contendo cloreto de benzalcônio, apresentaram atividade contra todos os microrganismos testados. A amostra 4.CMC+CBPQ08 [2%], contendo cloreto de benzalcônio impregnado em fibras de taboa branqueadas, para *S. aureus* obteve $14,6\pm 2,3$, para *E.coli* obteve $9,2\pm 1,3$ para *S. typhimuruim* obteve $6\pm 0,8$ mm, para *S. enteritidis* média de $8,5\pm 1,8$ mm. A amostra 7.CMC+CBNC+PQ08® [0.2%], contendo cloreto de benzalcônio impregnado em nanocristais de celulose obteve para *S. aureus* $16,6\pm 0,5$ mm de halo de inibição, para *E.coli* $10,3\pm 1,6$ mm de halo de inibição, para *S. typhimuruim*, cerca de $10,6\pm 0,4$ mm de halo de inibição e para *S. enteritidis* média de $10,5\pm 0,4$.

Sais quaternários de amônio como o cloreto de benzalcônio, carregam uma carga positiva no átomo de nitrogênio (N⁺) em solução. O efeito antimicrobiano destes, em geral é devido a uma ruptura eletrostática da parede celular subsequente à invasão por uma cadeia lipofílica de comprimento específico. O agente não é consumido no processo, portanto, a atividade antimicrobiana é contínua, desde que esse material bioativo esteja aderido à superfície. Considera-se improvável que os microrganismos se tornem resistentes a esse tipo de ataque, pois isso envolveria uma modificação importante de sua estrutura de parede celular (BORSA, 2012; THOMAS *et al.*, 2009).

Outro fato interessante observado é o aumento da atividade antimicrobiana para a amostra que continha CNC quando comparada com a que continha fibra ambas modificadas com cloreto de benzalcônio, sugerindo que os nanomateriais contribuem para a liberação do composto ativo, possivelmente devido a melhor dispersão na matriz causando uma maior disponibilidade. Conforme a literatura, nanocristais derivados de ácido sulfúrico fornecem uma superfície carregada para adsorver surfactantes (SHANKARAN, 2018).

Relatos de Ortiz *et al.*, (2018) para a filmes de proteína de soja com diferentes conteúdos de celulose microfibrilada e óleo essencial, considerou que sem CEO não apresentaram atividade antimicrobiana, enquanto a, a adição de CEO a proteínas e filmes de nanocompositos rende a eles uma importante atividade antimicrobiana contra *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Salmonella enteritidis* e *Staphylococcus aureus* (ORTIZ *et al.*, 2018).

Youssef *et al.*, (2016) para avaliar a susceptibilidade de cepas patogênicas, utilizou o método de difusão-disco, e foi detectado que à medida que o carregamento de ZnO-NPs aumenta o diâmetro da zona de inibição dos bionanocompósitos CH/CMC/ZnO também aumenta. Ficou claro, a partir da zona de inibição, que os ZnO-NPs possuíam atividade bactericida eficaz. A maior influência foi observada contra *Bacillus cereus* e *Staphylococcus aureus* para os quais a zona de inibição variou de 5 a 15 mm em comparação com outras cepas patogênicas testadas e nenhuma zona de inibição foi detectada para (CH/CMC) como o branco. As nanopartículas de ZnO sintetizadas mostraram-se eficazes contra essas bactérias (YOUSSEF *et al.*, 2016).

Akhtar *et al.*, (2018), produziu e caracterizou filmes antioxidantes e antimicrobianos baseados em CMC enriquecidos com polissacarídeos de casca de grão de bico (CHPS), os filmes de CMC-CHPS foram analisados contra bactérias comuns de intoxicação alimentar *Escherichia coli* (Gram-negativas) e *Staphylococcus aureus* (Gram-positivas) usando o método de difusão em ágar em disco. O filme CMC-CHPS mostrou efeito inibitório significativo ($p < 0,05$) contra ambas as espécies de bactérias em comparação com o controle. Ao aumentar a concentração de CHPS, a zona de inibição foi aumentada. O filme CMC-CHPS mostrou atividade antibacteriana superior contra Gram-positivos em vez de Gram-negativos, e concluiu que as atividades antimicrobianas positivas mostraram que os filmes podem ser usados como material de embalagem antibacteriano para melhorar a vida útil dos alimentos (AKHTAR *et al.*, 2018).

Com os resultados obtidos, esta propriedade reflete um amplo e favorável caminho para aplicações em materiais funcionais antimicrobianos, com possibilidades de utilização seja na indústria de embalagens, alimentos, biomédica, saúde pública, entre outras.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

A empregabilidade das fibras naturais e dos nanocristais de celulose atrai cada vez mais estudos e investimentos, visto que, estes materiais possuem riqueza de propriedades amplamente versáteis e suscetíveis à constantes inovações. A celulose de modo geral, é uma macromolécula biológica muito abundante, de fontes renováveis, biodegradável, não tóxica, extremamente competitiva em relação aos problemas ambientais emergentes e à demanda por materiais ecologicamente corretos de baixo custo, além de possuir excelentes propriedades físicas, químicas e mecânicas, fatores que ampliam ainda mais o interesse por seu uso.

Este estudo teve como objetivo fornecer uma visão ampla e aprofundada sobre materiais celulósicos. As principais contribuições deste estudo estão resumidas a seguir:

(1) Obtenção de fibras celulósicas (taboa, casca de coco babaçu, casca de coco barú, casca de castanha do Pará, vagem de soja e vagem de amendoim) com propriedades físico-químicas melhoradas em virtude da mercerização e branqueamento.

(2) Obtenção de nanocristais de celulose de diferentes fontes lignocelulósicas (taboa, casca de coco babaçu, casca de coco barú, casca de castanha do Pará, vagem de soja e vagem de amendoim branqueadas).

(3) Modificação química de fibras de taboa branqueadas (nanopartículas de prata e cloreto de benzalcônio comercial), que apresentaram propriedades antimicrobianas.

(4) Materiais funcionais (compósitos e bionanocompósitos) de carboximetilcelulose com fibras (modificadas com nanopartículas de prata e cloreto de benzalcônio comercial) e nanocristais (modificados com cloreto de benzalcônio comercial e monômeros de quitosana) que expressaram ganho em hidrofobicidade, tensão na ruptura, bem como, atividade antimicrobiana.

Em uma primeira etapa, algumas propriedades de seis diferentes fibras naturais taboa (*Typha domingensis*), casca de coco babaçu (*Attalea ssp.*), casca de coco Barú (*Dipteryx alata*), casca de castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*), vagem de soja (*Glycine max*) e vagem de amendoim (*Arachis hypogaea*) não tratado e tratado com peróxido alcalino foram discutidos neste trabalho. Os resultados obtidos

confirmaram que o processo de branqueamento utilizado influencia a estrutura química, física, morfológica e térmica das fibras estudadas, em diferentes proporções.

O tratamento foi eficaz na remoção parcial de polissacarídeos amorfos não celulósicos como lignina, pectina, ceras e conseqüentemente, aumentou a disponibilidade de celulose cristalina, fato confirmado pelos dados de composição química, pelo FTIR que evidenciou a redução das bandas referindo-se à lignina, e DRX com o aumento do índice de cristalinidade. Além disso, corroborando com os efeitos do tratamento, a cor das amostras foi alterada, apresentando ao final do processo uma coloração amarelo-clara/branca. A análise SEM mostrou que a superfície das fibras tratadas se tornou menos rugosa e mais homogênea em relação às fibras não tratadas. A estabilidade térmica das fibras tratadas aumentou.

Nanocristais de celulose, foram isolados com sucesso a partir das fibras citadas, subprodutos abundantes e baratos, purificadas, utilizando ácido sulfúrico 65 wt% preaquecido a 45°C por 45 min sob agitação constante. A hidrólise foi confirmada pela análise de FTIR onde foram identificados os picos referentes a celulose (3.400 cm^{-1} , 2.915 cm^{-1} , 1.462 cm^{-1} , 1.316 cm^{-1} , e 1.048 cm^{-1}), e ao novo grupo sulfato (820 cm^{-1}). Acerca do tamanho das nanopartículas todos possuíam um ótimo aspecto L/d. Na imagem de TEM foi possível observar a estrutura morfológica dos nanocristais, bem como a formação de aglomerados, também se observou a presença de espécimes de celulose recristalizada, com amplo potencial para funcionalização em virtude do alto grau de extremidades da cadeia de redução. O zeta potencial foi medido e obtiveram-se ótimos valores de estabilidade para todas as suspensões.

Em uma segunda etapa, fibras de taboa branqueadas foram modificadas por processos físico-químicos de impregnação de nanopartículas de prata por meio do reagente de Tollens, e sais quaternários de amônio comerciais foram obtidas com sucesso. As nanopartículas apresentaram-se aderidas a superfície das fibras, e possuíam, em média, área de 200 nm. Identificaram-se modificações na FTIR e TGA/DTG que confirmam a impregnação de cloreto de benzalcônio em diferentes proporções nas amostras. Acerca da atividade antimicrobiana, obtiveram-se respostas positivas e satisfatórias para o controle de contaminações por microrganismos do cotidiano. As AgNPs mostraram-se eficientes para as bactérias gram-negativas *E.coli*, *S. typhimurium*, *S. enteritidis*. As amostras com diferentes concentrações de cloreto

de benzalcônio apresentaram melhor atividade contra a bactéria gram-positiva *S. aureus*.

Em uma terceira etapa, foram produzidos com sucesso, filmes em matriz de carboximetilcelulose, reforçados com fibras de taboa branqueadas, fibras de taboa branqueadas modificadas com de nanopartículas de prata e com cloreto de benzalcônio comercial. Também foram testados o reforço com a utilização de nanocristais de fibra de taboa branqueada, e nanocristais modificados com monômeros de quitosana e cloreto de benzalcônio comercial.

Espessura CMC foi de 0,026 mm; com a adição de fibras 0,2 mm e com a adição de CNC 0,028 mm. Todos os filmes foram manuseáveis. O aspecto visual para CMC foi homogêneo transparente e brilhante, enquanto CMC com fibras tornou-se opaco, já com a adição de nanocristais continuou transparente, porém levemente turgido. A MEV mostrou a homogeneidade em CMC e heterogeneidade nos espécimes com fibras e nanocristais. O ângulo de contato inicial para CMC foi 47° e final 24° e observou-se o fenômeno de penetração por capilaridade. Com a adição das fibras branqueadas, modificadas com nanopartículas de prata, nanocristais e nanocristais com monômeros de quitosana, o valor do ângulo aumentou cerca de 104% para θ inicial e 166% para θ final. As amostras que continham o surfactante cloreto de benzalcônio, mantiveram valores semelhantes ao da CMC.

Os principais grupos químicos da estrutura molecular da CMC foram identificados por análise de FTIR. A análise DSC mostrou um ganho em Tg e Tm para os materiais reforçados. O DMA e a análise de tração, mostraram que as amostras ficaram mais frágeis após a adição dos diferentes reforços. A resistência à tração e o módulo de Young diminuíram para as amostras com fibras e nanocristais, enquanto houve um ganho na tensão na ruptura. A atividade antimicrobiana foi confirmada para as amostras que continham as fibras com nanopartículas de prata com halos médios de 7,5mm contra *S. aureus*, *E.coli* e *S. enteritidis* e fibras e nanocristais contendo cloreto de benzalcônio com halos de 9,5mm e 12mm, respectivamente, contra *S. aureus*, *E.coli*, *S. enteritidis* e *S. typhimurium*. Este estudo promoveu a criação de materiais com propriedade únicas e distintas entre si, que amplia as possibilidades de utilização seja na indústria de embalagens, alimentos, biomédica, entre outras. Portanto, os materiais investigados apresentam grande potencial para uso como reforço e revestimentos em diversas aplicações de engenharia.

Perspectivas

Impulsionado pela atividade de pesquisa em materiais e nanomateriais funcionais, fibras e nanocristais de celulose oferecem uma alternativa viável para a indústria de produtos verdes e ecológicos. Em resumo, os resultados desta tese não só contribuem para o entendimento fundamental das propriedades e comportamento dos materiais desenvolvidos, mas também oferecem sugestões sobre novos tipos de aplicações, e sugerem novas oportunidades de pesquisas. Elencam-se:

- (1) Investigação das propriedades de barreira (Vapor e Oxigênio) e ópticas;
- (2) Verificação da toxicidade e dos processos degradativos que acometem esses materiais;
- (3) Aplicação dos filmes produzidos como revestimentos em superfícies de materiais para embalagens, e avaliação de suas propriedades.

Ao observar os resultados deste estudo, contata-se que os objetivos foram alcançados com sucesso, e sugere-se que as investigações continuem, focadas na aplicabilidade destes materiais, bem como, busca de novos e criativos usos, visto que são partículas/materiais extremamente versáteis.

REFERÊNCIAS

- ABITBOL, T. et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, n. 1, p. 76–88, 2016.
- ABRAHAM EBEN ANDREWS, A. et al. Synthesize and characterization of textile-grade glass fibers/sodium hydroxide treated natural fibers hybrid composite. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, p. 2–5, 2020.
- ADEL, A. M. et al. Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: Papermaking application. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 161–174, 2016.
- ADHIKARI, B. et al. Antioxidant activities, polyphenol, flavonoid, and amino acid contents in peanut shell. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 18, n. 4, p. 437–442, 2019.
- AHMAD, N. S.; ABDULLAH, N.; YASIN, F. M. Toxicity assessment of reduced graphene oxide and titanium dioxide nanomaterials on gram-positive and gram-negative bacteria under normal laboratory lighting condition. 2020.
- AKHLAGHI, S. P. et al. **Synthesis of amine functionalized cellulose nanocrystals: Optimization and characterization** *Carbohydrate Research*, 2015.
- AKHTAR, H. M. S. et al. Production and characterization of CMC-based antioxidant and antimicrobial films enriched with chickpea hull polysaccharides. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, n. Pt A, p. 469–477, 15 out. 2018.
- ALFREDO, N. V.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J. **Antimicrobial Polymeric Nanostructures**. [s.l: s.n.].
- ALI, M. et al. Mechanical and dynamic properties of coconut fibre reinforced concrete. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 814–825, 2012.
- ALMEIDA E SILVA, T. et al. Synergy of Biodegradable Polymer Coatings with Quaternary Ammonium Salts Mediating Barrier Function Against Bacterial Contamination and Dehydration of Eggs. **Food and Bioprocess Technology**, 2020.
- ALOTHMAN, O. Y. et al. Industrial Crops & Products Cellulose nanocrystal extracted from date palm fibre : Morphological , structural and thermal properties. **Industrial Crops & Products**, v. 159, n. September 2020, p. 113075, 2021.
- ÁLVAREZ-ROS, M. C. Vibrational study of benzalkonium chloride (1) interaction with metallic ions and surfaces : surface enhanced Raman spectroscopy study of (1) with human serum albumin. v. 1, n. 2, p. 14–19, 2018.

- AMARAL, H. R. et al. Production of high-purity cellulose, cellulose acetate and cellulose-silica composite from babassu coconut shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 210, p. 127–134, 15 abr. 2019.
- AMROUNE, S. et al. Tensile mechanical properties and surface chemical sensitivity of technical fibres from date palm fruit branches (*Phoenix dactylifera* L.). **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 71, p. 95–106, 2015.
- ANTONOVA, N.; KAMENEVA, A. Formation the structure of porous carboxymethylcellulose films for developing materials with antifriction properties. **Materials Today: Proceedings**, v. 19, n. xxxx, p. 1856–1860, 2019.
- ANVISA. **Uso racional de antimicrobianos e a resistência microbiana**.
- APFELBAUM, S. Cattail (*Typha* spp.) Management. **Natural Areas Journal**, v. 5, jan. 1985.
- ARAKI, H. M. C. et al. Association of biological and chemical additives on nutrient composition, total losses, microbiological and fermentative profile of sugarcane silage. **Iranian Journal of Applied Animal Science**, v. 7, n. 4, p. 577–584, 2017.
- ARAKI, J. et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 142, n. 1, p. 75–82, nov. 1998.
- ARTUZO, F. D. et al. Gestão de custos na produção de milho e soja. **Revista Brasileira de Gestao de Negocios**, v. 20, n. 2, p. 273–294, 2018.
- ASHTER, S. A. Chemistry of cellulosic polymers. In: **Technology and Applications of Polymers Derived from Biomass**. [s.l: s.n.]. p. 57–74.
- ASTM. **Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry**American Society for Testing and MaterialsWest Conshohocken, Pensilvânia, EUA, 2017.
- AZIZI SAMIR, M. A. S. et al. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). **Polymer**, v. 45, n. 12, p. 4149–4157, 2004.
- AZZAM, F. et al. Preparation by grafting onto, characterization, and properties of thermally responsive polymer-decorated cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 12, p. 3652–3659, 2010.
- BAJPAI, P. Pulp and Paper Chemicals. In: **Pulp and Paper Industry**. [s.l: s.n.]. v. 2p. 25–273.
- BAJWA, D. S. et al. Evaluation of cattail (*Typha* spp.) for manufacturing composite

- panels. **Industrial Crops and Products**, v. 75, p. 195–199, 30 nov. 2015.
- BAKIRDERE, S. et al. Molecular characterization of silver-stearate nanoparticles (AgStNPs): A hydrophobic and antimicrobial material against foodborne pathogens. **Food Research International**, v. 76, p. 439–448, out. 2015.
- BAKSHI, P. S. et al. Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 1072–1083, 2020.
- BARRAGÁN, E. U. P. et al. Isolation of Cellulose Nanocrystals from *Typha domingensis* Named Southern Cattail Using a Batch Reactor. **Fibers and Polymers**, v. 20, n. 6, p. 1136–1144, 2019.
- BAUER, A. W. et al. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. **American journal of clinical pathology**, v. 45, n. 4, p. 493–496, abr. 1966.
- BAYRAMGIL, N. P. **Grafting of hydrophilic monomers onto cellulosic polymers for medical applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017.
- BELAADI, A. et al. Thermochemical and statistical mechanical properties of natural sisal fibres. **Composites Part B: Engineering**, v. 67, p. 481–489, 1 dez. 2014.
- BELEKOV, E. et al. Improved antimicrobial properties of methylene blue attached to silver nanoparticles. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 32, n. September, p. 102012, 2020.
- BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Surface modification of cellulose fibres. **Polímeros**, v. 15, n. 2, p. 114–121, 2005.
- BELOUADAH, Z.; ATI, A.; ROKBI, M. Characterization of new natural cellulosic fiber from *Lygeum*. v. 134, p. 429–437, 2015.
- BENDAHOU, A. et al. Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of *Phoenix dactylifera* L. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 3, p. 601–608, 2007.
- BENHAMOU, K. et al. Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 74–83, 2014.
- BERRY, P. et al. Surface water retention systems for cattail production as a biofuel. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 500–509, 1 dez. 2017.
- BETTAIEB, F. et al. Mechanical and thermal properties of *Posidonia oceanica* cellulose nanocrystal reinforced polymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 99–104, 2015a.

- BETTAIEB, F. et al. Mechanical and thermal properties of *Posidonia oceanica* cellulose nanocrystal reinforced polymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 99–104, 2015b.
- BITINIS, N. et al. **Poly(lactic acid)/natural rubber/cellulose nanocrystal bionanocomposites Part I. Processing and morphology** **Carbohydrate Polymers**, 2013.
- BLANCO, A. et al. Nanocellulose for Industrial Use: Cellulose Nanofibers (CNF), Cellulose Nanocrystals (CNC), and Bacterial Cellulose (BC). **Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications**, p. 74–126, 1 jan. 2018.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221–274, 1999.
- BONDURANT, S. et al. Evaluation of a benzalkonium chloride hand sanitizer in reducing transient *Staphylococcus aureus* bacterial skin contamination in health care workers. **American Journal of Infection Control**, v. 48, p. 522–526, 2020.
- BORGES, K. A. et al. Biofilm formation by *Salmonella* Enteritidis and *Salmonella* Typhimurium isolated from avian sources is partially related with their in vivo pathogenicity. **Microbial Pathogenesis**, v. 118, p. 238–241, 2018.
- BORSA, J. **Antimicrobial natural fibres**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2012.
- BOUJEMAOUI, A. et al. Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 457–464, 2015.
- BOUMEDIRI, H. et al. Extraction and characterization of vascular bundle and fiber strand from date palm rachis as potential bio-reinforcement in composite. **Carbohydrate Polymers**, v. 222, n. June, p. 114997, 2019.
- BOUSFIELD, G. et al. Extraction and refinement of agricultural plant fibers for composites manufacturing. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 9, p. 897–906, 2018.
- BUFFET-BATAILLON, S. et al. Emergence of resistance to antibacterial agents: The role of quaternary ammonium compounds - A critical review. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 39, n. 5, p. 381–389, 2012.
- CARLMARK, A.; LARSSON, E.; MALMSTRÖM, E. Grafting of cellulose by ring-opening polymerisation - A review. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 10, p. 1646–1659, 2012.
- CARRAZZA, L. R.; CRUZ E ÁVILA, J. C. **Aproveitamento Integral do Fruto do Baru (*Dipteryx alata*)**. Brasília – DF: Instituto Sociedade, População e Natureza, 2010.

- CARRAZZA, L. R.; CRUZ E ÁVILA, J. C.; SILVA, M. L. DA. **Aproveitamento Integral do Fruto e da Folha do Babaçu (*Attalea spp.*)**. Brasília – DF: Instituto Sociedade, População e Natureza , 2012.
- CARVALHO, C. D.; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. **Preparação e caracterização de argilas organofílicas para adsorção de óleos**. XVII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp. **Anais...**Campinas: 2009
- CASTANET, E. et al. Structure–property relationships of elementary bamboo fibers. **Cellulose**, v. 23, n. 6, p. 3521–3534, 2016.
- CÉSAR, N. R. et al. Cellulose nanocrystals from natural fiber of the macrophyte *Typha domingensis*: extraction and characterization. **Cellulose**, v. 22, n. 1, p. 449–460, 2015.
- CHANG, Q.; LU, Y.; LAN, R. Chitosan oligosaccharide as an effective feed additive to maintain growth performance, meat quality, muscle glycolytic metabolism, and oxidative status in yellow-feather broilers under heat stress. **Poultry Science**, v. 99, n. 10, p. 4824–4831, 1 out. 2020.
- CHAVES, N. Dossiê Técnico - Cultivo da castanha-do-Brasil. p. 23, 2007.
- CHEN, G. et al. Simultaneous reinforcing and toughening: New nanocomposites of waterborne polyurethane filled with low loading level of starch nanocrystals. **Polymer**, v. 49, n. 7, p. 1860–1870, 2008.
- CHEN, H. **Lignocellulose biorefinery product engineering**. [s.l: s.n.].
- CHEN, Y. et al. Bio-template fabrication of nitrogen-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$ composites from cattail fibers and their high-rate performance in lithium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 782, p. 89–99, 2019.
- COELHO, C. C. DE S. et al. Cellulose nanocrystals from grape pomace and their use for the development of starch-based nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 1048–1061, 2020.
- CONAB. **Acompanhamento da Safra Brasileira** **Companhia Nacional de Abastecimento**. Brasília, DF: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras>>.
- CONDÉS, M. C. et al. Composite and nanocomposite films based on amaranth biopolymers. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 159–167, 2018.
- CRUZ, J.; FANGUEIRO, R. Surface modification of natural fibers : a review. v. 155, p. 285–288, 2016.
- CYCLES, S. Chapter 9 Chapter 9. **Cycle**, v. 1897, n. Figure 1, p. 44–45, 1989.

- DE CASTRO, D. O. et al. Surface grafting of cellulose nanocrystals with natural antimicrobial rosin mixture using a green process. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 1–8, 2016.
- DE JESUS SILVA, D.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel (Brazil)**, v. 70, n. 7, p. 34–52, 2009.
- DUFRESNE, A. Preparation of cellulose nanocomposites. In: **Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2011a. p. 82–116.
- DUFRESNE, A. Preparation of cellulose nanocomposites. **Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance**, p. 82–116, 2011b.
- DUFRESNE, A. **Nanocellulose**. [s.l.] De Gruyter, 2012a.
- DUFRESNE, A. **Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials**. 1^a ed. [s.l.] De Gruyter, 2012b.
- DUFRESNE, A. Cellulose-Based Composites and Nanocomposites. **Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications**, p. 153–169, 2013a.
- DUFRESNE, A. **Cellulose-Based Composites and Nanocomposites**. [s.l.] Elsevier, 2013b.
- DUFRESNE, A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220–227, 2013c.
- DUFRESNE, A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 29, p. 1–8, 2017.
- DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: From micro-to nanoscale. **Polimeros**, v. 23, n. 3, p. 277–286, 2013.
- EL-NAHHAL, I. M. et al. Stabilization of nano-structured ZnO particles onto the surface of cotton fibers using different surfactants and their antimicrobial activity. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 38, n. December 2016, p. 478–487, 2017.
- EL-WAKIL, N. A. et al. Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 124, p. 337–346, 2015.
- EL MIRI, N. et al. Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films. **Carbohydrate Polymers**, v. 129, p. 156–167, 2015.

EL OMARI, H.; BELFKIRA, A.; BROUILLETTE, F. Paper Properties of Typha Latifolia, Pennisetum Alopecuroides, and Agave Americana Fibers and Their Effect as a Substitute for Kraft Pulp Fibers. **Journal of Natural Fibers**, v. 14, n. 3, p. 426–436, 2017.

EMBRAPA. **Soja em números (safra 2018/19)**.

ESPINO-PÉREZ, E. et al. Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 3144–3154, 2013.

FARIAS, E. A. O. et al. Development and characterization of multilayer films of polyaniline, titanium dioxide and CTAB for potential antimicrobial applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 35, n. 1, p. 449–454, 2014.

FARIAS, F. O. M. Caracterização de biomassas brasileiras para fins de aproveitamento energético. p. 113, 2012.

FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.

FASINA, O. O. Physical properties of peanut hull pellets. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1259–1266, 1 mar. 2008.

FERREIRA, D. P.; CRUZ, J.; FANGUEIRO, R. **Surface modification of natural fibers in polymer composites**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2018.

FERREIRA, F. V. et al. How do cellulose nanocrystals affect the overall properties of biodegradable polymer nanocomposites: A comprehensive review. **European Polymer Journal**, v. 108, p. 274–285, 2018.

FERREIRA, F. V. et al. Environmentally friendly polymer composites based on PBAT reinforced with natural fibers from the amazon forest. **Polymer Composites**, v. 40, n. 8, p. 3351–3360, 2019.

FIORE, V. et al. A new eco-friendly chemical treatment of natural fibres: Effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fibre and its epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 85, p. 150–160, 2016.

FIORE, V.; SCALICI, T.; VALENZA, A. Characterization of a new natural fiber from Arundo donax L. as potential reinforcement of polymer composites. v. 106, p. 77–83, 2014.

FLAUZINO NETO, W. P. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**,

v. 42, n. 1, p. 480–488, 2013.

FLAUZINO NETO, W. P. et al. Comprehensive morphological and structural investigation of cellulose I and II nanocrystals prepared by sulphuric acid hydrolysis. **RSC Advances**, v. 6, n. 79, p. 76017–76027, 2016a.

FLAUZINO NETO, W. P. et al. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with high aspect ratio cellulose nanocrystals isolated from soy hulls. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 143–152, 2016b.

FLAUZINO NETO, W. P. et al. Comprehensive morphological and structural investigation of cellulose I and II nanocrystals prepared by sulphuric acid hydrolysis. **RSC Advances**, v. 6, n. 79, p. 76017–76027, 2016c.

FORATO, L. A. et al. Effect of cashew gum-carboxymethylcellulose edible coatings in extending the shelf-life of fresh and cut guavas. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 5, p. 68–74, 2015.

FOWKES, F. M. Additivity of Intermolecular Forces At Interfaces. I. Determination of the Contribution To Surface and Interfacial Tensions of Dispersion Forces in Various Liquids 1. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 2538–2541, 1963.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. **Modifying cellulose fiber surfaces in the manufacture of natural fiber composites**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2011.

GATANI, M. P. et al. Viabilidade técnica de produção e propriedades de painéis de partículas de casca de amendoim. **Revista Materia**, v. 18, n. 2, p. 1286–1293, 2013.

GHARIBZAHEDI, S. M. T.; MOHAMMADNABI, S. Effect of novel bioactive edible coatings based on jujube gum and nettle oil-loaded nanoemulsions on the shelf-life of Beluga sturgeon filets. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 95, p. 769–777, 2017.

GHOLAMPOUR, A.; OZBAKKALOGLU, T. **A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications**. [s.l.] Springer US, 2020. v. 55

GODARA, M. S. S. Effect of chemical modification of fiber surface on natural fiber composites: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 3428–3434, 2019.

GOES, R. H. DE T. E. B. et al. **Métodos de amostragem e caracterização química do capim marandu, consumido por bovinos** Arch. Zootec. [s.l.: s.n.].

GOES, R. H. DE T. E. B. et al. Sunflower cake in diets for beef cattle: Digestibility, kinetics and in vitro ruminal fermentation parameters. **Acta Scientiarum - Animal**

Sciences, v. 41, n. 1, p. 1–8, 2019.

GOLDADE, V. A.; VINIDIKTOVA, N. S. Antimicrobial fibers. **Crazing Technology for Polyester Fibers**, p. 51–80, 2017.

GÓMEZ-FLORIT, M. et al. **Natural Materials**. Fourth Ed. ed. [s.l.] Elsevier, 2020.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. -L. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206–211, 1993.

GRACE, D.; FETSCH, A. *Staphylococcus aureus* —A Foodborne Pathogen. In: **Staphylococcus aureus**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 3–10.

GUIBAL, E. et al. Silver/chitosan/cellulose fibers foam composites: From synthesis to antibacterial properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 393, n. 1, p. 411–420, 2013.

GUNNING, M. A. et al. Mechanical and biodegradation performance of short natural fibre polyhydroxybutyrate composites. **Polymer Testing**, v. 32, n. 8, p. 1603–1611, 2013.

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

HAN, G. et al. Efficient carbon-based catalyst derived from natural cattail fiber for hydrogen evolution reaction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 274, n. March, p. 207–214, 2019.

HAN, J. H. **Innovations in Food Packaging**. [s.l.: s.n.].

HASAN, A. et al. Nano-biocomposite scaffolds of chitosan, carboxymethyl cellulose and silver nanoparticle modified cellulose nanowhiskers for bone tissue engineering applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 111, p. 923–934, 2018.

HE, X. et al. Aerogels from quaternary ammonium-functionalized cellulose nanofibers for rapid removal of Cr(VI) from water. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 683–687, 2014.

HE, Y. et al. Carboxymethyl cellulose/cellulose nanocrystals immobilized silver nanoparticles as an effective coating to improve barrier and antibacterial properties of paper for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, n. September, p. 117156, 2021.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. **Celluloses and Polyoses/Hemicelluloses**. [s.l.] Elsevier

B.V., 2012. v. 10

HÉQUET, A. et al. Optimized grafting of antimicrobial peptides on stainless steel surface and biofilm resistance tests. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, n. 2, p. 301–309, 2011.

HOU, L. et al. Direct functionalization of cellulose nanocrystals with polymer brushes: Via UV-induced polymerization: Access to novel heterogeneous visible-light photocatalysts. **RSC Advances**, v. 6, n. 58, p. 53062–53068, 2016.

IKSAL, M. Effect of chemical treatment on natural fiber for use in fiber reinforcement composites - Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 21, n. 1, p. 1–9, 2020.

ILIĆ, V. et al. The influence of silver content on antimicrobial activity and color of cotton fabrics functionalized with Ag nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 564–569, 2009.

ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (Arenga Pinnata). **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 1038–1051, 2018.

IMAN, M.; MAJI, T. Bionanocomposites: A Greener Alternative for Future Generation. **Green Biorenewable Biocomposites**, p. 507–531, 2015.

INDRAN, S.; RAJ, R. E.; SREENIVASAN, V. S. Characterization of new natural cellulosic fiber from Cissus quadrangularis root. v. 110, p. 423–429, 2014.

JAYARAMUDU, J.; GUDURI, B. R.; RAJULU, A. V. Characterization of new natural cellulosic fabric Grewia tilifolia. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 847–851, 2010.

JEYAPRAGASH, R.; SRINIVASAN, V.; SATHIYAMURTHY, S. Mechanical properties of natural fiber/particulate reinforced epoxy composites – A review of the literature. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, n. xxxx, p. 1223–1227, 2020.

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

JIMÉNEZ, A. et al. **Food Hydrocolloids as Matrices for Edible Packaging Applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

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

JUNIOR DE MENEZES, A. et al. Extrusion and characterization of functionalized

cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. **Polymer**, v. 50, n. 19, p. 4552–4563, 2009.

JÚNIOR, J. A.; KAWANO, Y.; PETRI, D. F. S. Thin films of carbohydrate based surfactants and carboxymethylcellulose acetate butyrate mixtures: Morphology and thermal behavior. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 2, p. 420–425, 2009.

K. KAUSHIK, V.; KUMAR, A.; KALIA, S. Effect of Mercerization and Benzoyl Peroxide Treatment on Morphology, Thermal Stability and Crystallinity of Sisal Fibers. **International Journal of Textile Science**, v. 1, n. 6, p. 101–105, 7 jan. 2013.

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

KAN, K. H. M. Responsive Polymer-Grafted Cellulose Nanocrystals From Ceric (Iv) Ion-Initiated Polymerization. p. 88, 2013.

KAR, K. K.; PANDEY, J. K.; RANA, S. **Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application**. Verlag Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.

KARGARZADEH, H. et al. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 855–866, 2012.

KARGARZADEH, H. et al. Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite. **Polymer**, v. 56, p. 346–357, 2015.

KARGARZADEH, H. et al. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, v. 132, p. 368–393, 6 dez. 2017.

KARGARZADEH, H. et al. Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 87, p. 197–227, 2018.

KARIMI, S. et al. Kenaf bast cellulosic fibers hierarchy: A comprehensive approach from micro to nano. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 878–885, 2014.

KARMAKAR, S. R. **Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles**. [s.l.] Elsevier, 1999. v. 1

KARTHI, N. et al. An overview: Natural fiber reinforced hybrid composites, chemical treatments and application areas. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, p. 1–7,

2020.

KASSAB, Z. et al. Isolation of cellulose nanocrystals from various lignocellulosic materials: Physico-chemical characterization and Application in Polymer Composites Development. **Materials Today: Proceedings**, v. 13, p. 964–973, 2019.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908–931, 2019.

KHOURI, S. **Experimental Characterization and Theoretical Calculations of Responsive Polymeric Systems**. [s.l.] University of Waterloo, 14 set. 2010.

KIAN, L. K. et al. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from roselle-derived microcrystalline cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 54–63, jul. 2018.

KIBAR, E. A. A.; US, F. Thermal, mechanical and water adsorption properties of corn starch-carboxymethylcellulose/methylcellulose biodegradable films. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 1, p. 123–131, 2013.

KLEMENČIČ, D. et al. Biodegradation of silver functionalised cellulose fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 2, p. 426–435, 2010.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.

KONERU, A.; DHARMALINGAM, K.; ANANDALAKSHMI, R. Cellulose based nanocomposite hydrogel films consisting of sodium carboxymethylcellulose–grapefruit seed extract nanoparticles for potential wound healing applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 833–842, 2020.

KOSCHEVIC, M. T. et al. **Mercerização/branqueamento de fibras naturais nativas - análise térmica**. 14th Brazilian Congress on Polymers. **Anais...Águas de Lindoia - SP - Brazil: 2017**

KOSCHEVIC, M. T. et al. Cellulose Nanocrystals Functionalization by Grafting. In: **Biopolymer Grafting: Synthesis and Properties**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. p. 409–439.

KOWALCZYK, D. et al. Effect of carboxymethylcellulose/candelilla wax coating containing potassium sorbate on microbiological and physicochemical attributes of pears. **Scientia Horticulturae**, v. 218, p. 326–333, 2017.

- KRISHNA, N. K. et al. ScienceDirect Enhancement of properties of concrete using natural fibers. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 11, p. 23816–23823, 2018.
- KULPINSKI, P. et al. Cellulose fibers modified by Eu 3+-doped yttria-stabilized zirconia nanoparticles. **Cellulose**, v. 19, n. 4, p. 1259–1269, 2012.
- LAÇIN, N. T. Development of biodegradable antibacterial cellulose based hydrogel membranes for wound healing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 67, p. 22–27, 2014.
- LAM, E. et al. Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose. **Trends in Biotechnology**, v. 30, n. 5, p. 283–290, 2012.
- LASSOUED, M. et al. Thermomechanical behavior of Tunisian palm fibers before and after alkalization. **Construction and Building Materials**, v. 170, p. 121–128, 2018.
- LAU, K. TAK et al. Properties of natural fibre composites for structural engineering applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 136, n. September 2017, p. 222–233, 2018.
- LAVOINE, N. et al. **Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review** *Carbohydrate Polymers* Elsevier, , 1 out. 2012.
- LAZIĆ, V. et al. Dextran-coated silver nanoparticles for improved barrier and controlled antimicrobial properties of nanocellulose films used in food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, p. 100575, dez. 2020.
- LE TROEDEC, M. et al. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 3, p. 514–522, 2008.
- LEE, H. J.; YEO, S. Y.; JEONG, S. H. **Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics**. *Journal of Materials Science*. **Anais...** maio 2003
- LEUNG, A. C. W. et al. Reinforced plastics and aerogels by nanocrystalline cellulose. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 5, 2013.
- LI, H. et al. Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose-based composite films reinforced by cellulose nanocrystals derived from pea hull waste for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 4104–4112, 2020a.
- LI, P. et al. Synthesis, characterization, and bactericidal evaluation of chitosan/guanidine functionalized graphene oxide composites. **Molecules**, v. 22, n. 1,

2017.

LI, R. et al. Preparation and properties of cellulose/silver nanocomposite fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 269–275, 2015.

LI, S. et al. Cassava starch/carboxymethylcellulose edible films embedded with lactic acid bacteria to extend the shelf life of banana. **Carbohydrate Polymers**, v. 248, n. July, p. 116805, 2020b.

LIN, N. **Cellulose nanocrystals : surface modification and advanced materials**. [s.l.] Université de Grenoble, 2014.

LIN, N. Cellulose nanocrystals : surface modification and advanced materials Cellulose Nanocrystals : Surface Modification and Advanced Materials. 2016.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Physical and/or chemical compatibilization of extruded cellulose nanocrystal reinforced polystyrene nanocomposites. **Macromolecules**, v. 46, n. 14, p. 5570–5583, jul. 2013.

LIU, D. et al. Bamboo fiber and its reinforced composites: Structure and properties. **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1449–1480, 2012.

LIU, K. et al. Preparation of microfibrillated cellulose/chitosan-benzalkonium chloride biocomposite for enhancing antibacterium and strength of sodium alginate films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 26, p. 6562–6567, 2013.

LIU, Y. et al. Synthesis and characterization of the epoxy-functionalized quaternary ammonium chloride. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 498, p. 248–257, 2016.

LIZUNDIA, E.; MEAURIO, E.; VILAS, J. L. **Grafting of Cellulose Nanocrystals**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016.

LOMATE, G. B.; DANDI, B.; MISHRA, S. Development of antimicrobial LDPE/Cu nanocomposite food packaging film for extended shelf life of peda. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, n. September 2017, p. 211–219, 2018.

LUTZ, I. A. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos - 4ª Edição 1ª Edição Digital**. [s.l: s.n.].

MAACHE, M. et al. Characterization of a novel natural cellulosic fiber from *Juncus effusus* L. **Carbohydrate Polymers**, v. 171, p. 163–172, 2017.

MAHLTIG, B.; FIEDLER, D.; BÖTTCHER, H. Antimicrobial sol-gel coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 32, n. 1–3, p. 219–222, 2004.

MALVIYA, R. K. et al. Natural fibre reinforced composite materials: Environmentally

better life cycle assessment – A case study. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2020.

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

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

MARTIN, A. R. et al. Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochimica Acta**, v. 506, n. 1–2, p. 14–19, 10 jul. 2010.

MELIKOĞLU, A. Y.; BILEK, S. E.; CESUR, S. Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, n. April, p. 330–337, 2019.

MICHALCOVÁ, A. et al. Properties of Ag nanoparticles prepared by modified Tollens' process with the use of different saccharide types. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 113, n. June 2017, p. 125–133, 2018.

MISHRA, R. K.; SABU, A.; TIWARI, S. K. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 949–978, 2018.

MISNON, M. I. et al. Potentiality of utilising natural textile materials for engineering composites applications. **Materials and Design**, v. 59, p. 359–368, 2014.

MOHAMED, S. A. A. et al. Novel natural composite films as packaging materials with enhanced properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 136, p. 774–784, 2019.

MOHAMMADI, Z. et al. Chitosan as a machine for biomolecule delivery: A review. **Carbohydrate Polymers**, p. 117414, 21 nov. 2020.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DREAL, L. T. Surface modifications of natural fibres and performance of the resulting biocomposite. **Composite Interfaces**, v. 8, n. 5, p. 313–343, 2001.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable Bio-Composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1–2, p. 19–26, 2002.

MOHANTY, S.; VERMA, S. K.; NAYAK, S. K. Dynamic mechanical and thermal

- properties of MAPE treated jute/HDPE composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 3–4, p. 538–547, 1 mar. 2006.
- MONTAZER, M. et al. In situ synthesis of nano silver on cotton using Tollens' reagent. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1706–1712, 2012.
- MOON, R. J. et al. **Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites**. [s.l: s.n.]. v. 40
- MUÑOZ-BONILLA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Polymeric materials with antimicrobial activity. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 37, n. 2, p. 281–339, 2012.
- NADUPARAMBATH, S. et al. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, n. September 2017, p. 13–20, 2018a.
- NADUPARAMBATH, S. et al. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 13–20, 2018b.
- NAGALAKSHMAIAH, M. et al. Structural investigation of cellulose nanocrystals extracted from chili leftover and their reinforcement in cariflex-IR rubber latex. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 945–954, 2015.
- NASROLLAHZADEH, M. et al. Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano)materials for sustainable water treatment: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, n. August 2020, p. 116986, 2021.
- NEGAWO, T. A. et al. Mechanical, morphological, structural and dynamic mechanical properties of alkali treated Ensete stem fibers reinforced unsaturated polyester composites. **Composite Structures**, v. 207, n. August 2018, p. 589–597, 2019.
- NEWMAN, G. R. et al. Visualisation of bacterial sequestration and bactericidal activity within hydrating Hydrofiber® wound dressings. **Biomaterials**, v. 27, n. 7, p. 1129–1139, 1 mar. 2006.
- NG, H. M. et al. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 75, p. 176–200, 2015.
- OJIJO, V.; SINHA RAY, S. Processing strategies in bionanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1543–1589, 2013.
- ORTEGA, F. et al. Active composite starch films containing green synthesized silver nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 152–162, 1 set. 2017.

- ORTIZ, C. M. et al. Microfibrillated cellulose addition improved the physicochemical and bioactive properties of biodegradable films based on soy protein and clove essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 416–427, 2018.
- OUN, A. A.; RHIM, J. W. Isolation of cellulose nanocrystals from grain straws and their use for the preparation of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 150, p. 187–200, 2016.
- OUN, A. A.; RHIM, J. W. Carrageenan-based hydrogels and films: Effect of ZnO and CuO nanoparticles on the physical, mechanical, and antimicrobial properties. **Food Hydrocolloids**, v. 67, p. 45–53, 1 jun. 2017.
- OWOLABI, F. A. T. et al. Green Composites From Sustainable Cellulose Nanofibrils. **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**, p. 81–94, 2020.
- PANDEY, J. K. et al. Commercial potential and competitiveness of natural fiber composites. In: **Biocomposites: Design and Mechanical Performance**. [s.l.] Elsevier Inc., 2015. p. 1–15.
- PASQUINI, D. et al. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 486–490, 2010.
- PASSOS MEDAETS, J. P.; FORNAZIER, A.; THOMÉ, K. M. Transition to sustainability in agrifood systems: Insights from Brazilian trajectories. **Journal of Rural Studies**, v. 76, n. January, p. 1–11, 2020.
- PATEL, D. K.; DUTTA, S. D.; LIM, K.-T. **Recent progress in cellulose-based smart nanocrystals by agricultural resources**. [s.l.] Elsevier Inc., 2020.
- PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A.-J. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Article in Food and Bioprocess Technology**, 2013.
- PENG, B. L. et al. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 5, p. 1191–1206, 2011.
- PEREDA, M. et al. Polyelectrolyte films based on chitosan/olive oil and reinforced with cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 1018–1026, 2014.
- PEREIRA, F. V. et al. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1209–1219,

2014.

PÉREZ, A. et al. No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における 健康関連指標に関する共分散構造分析Title. **BMC Public Health**, v. 5, n. 1, p. 1–8, 2017.

PÉREZ, S.; SAMAIN, D. **Structure and Engineering of Celluloses**. [s.l.: s.n.]. v. 64

PG, C. M. et al. Incorporação de α -tocoferol em filmes de carboximetilcelulose Resultados e Discussão. n. Figura 1, p. 34, 1828.

PHANTHONG, P. et al. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 1, p. 32–43, 2018.

PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 98–112, 2016.

PINGALI, K. C.; DENG, S.; ROCKSTRAW, D. A. Effect of Ammonium Nitrate on Nanoparticle Size Reduction. **Research Letters in Nanotechnology**, v. 2008, p. 1–4, 2008.

PINHEIRO, I. F.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. Polymeric biocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) reinforced with natural Munguba fibers. **Cellulose**, v. 21, n. 6, p. 4381–4391, 2014.

PINTO, R. J. B. et al. Antibacterial activity of nanocomposites of silver and bacterial or vegetable cellulosic fibers. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 6, p. 2279–2289, 1 jul. 2009.

PLACKETT, D. Biopolymers - New Materials for Sustainable Films and Coatings. **Biopolymers - New Materials for Sustainable Films and Coatings**, 2011.

POLYORGANICTECNOLOGIALTDA. **POLYQUAT 08**. São Paulo - Brasil: [s.n.].

POLYORGANICTECNOLOGIALTDA. **POLYBAC QT 80**. São Paulo - Brasil: [s.n.].

POLYORGANICTECNOLOGIALTDA. **POLYBAC CLBZ 05**. São Paulo - Brasil: [s.n.].

PRADO, K. S.; SPINACÉ, M. A. S. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pineapple crown waste and their potential uses. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 122, p. 410–416, 2019.

PURWAR, R. **Antimicrobial textiles**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2018.

QI, B. et al. Extract dietary fiber from the soy pods by chemistry-enzymatic methods. **Procedia Engineering**, v. 15, p. 4862–4873, 2011.

R, D. et al. Mechanical Properties of Coconut Fibers Reinforced Polyester Composites. v. 10, p. 2074–2079, 2011.

RAFIEIAN, F. et al. Mechanical, thermal and barrier properties of nano-biocomposite

based on gluten and carboxylated cellulose nanocrystals. **Industrial Crops and Products**, v. 53, p. 282–288, 2014.

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 1, p. 76–83, 2009a.

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 1, p. 76–83, 2009b.

RAMIRES, E. C.; DUFRESNE, A. **Cellulose nanoparticles as reinforcement in polymer nanocomposites**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2012.

RAMÍREZ, C. et al. Study of contact angle, wettability and water vapor permeability in carboxymethylcellulose (CMC) based film with murta leaves (*Ugni molinae* Turcz) extract. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 424–429, 2012.

RAMLÍ, N. A.; WONG, T. W. Sodium carboxymethylcellulose scaffolds and their physicochemical effects on partial thickness wound healing. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 403, n. 1–2, p. 73–82, 2011.

RAMOS, M.; VALDÉS, A.; GARRIGÓS, M. C. **Multifunctional Applications of Nanocellulose-Based Nanocomposites**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016.

RÅNBY, B. G. The Colloidal Properties of Cellulose Micelles. **Discuss. Faraday Soc.**, v. 11, n. 111, p. 158–164, 1951.

RASHEED, M. et al. **Morphological, chemical and thermal analysis of cellulose nanocrystals extracted from bamboo fibre**. [s.l.] Elsevier B.V, 2020. v. 160

RASHID, B. et al. Physicochemical and thermal properties of lignocellulosic fiber from sugar palm fibers: effect of treatment. **Cellulose**, v. 23, n. 5, p. 2905–2916, 2016.

RATHORE, A.; PRADHAN, M. K. Hybrid Cellulose Bionanocomposites from banana and jute fibre: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 3942–3951, 2017.

RATNER, B. D.; ZHANG, G. A History of Biomaterials. In: **Biomaterials Science**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 21–34.

REBAQUE, D. et al. Characterization of structural cell wall polysaccharides in cattail (*Typha latifolia*): Evaluation as potential biofuel feedstock. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 679–688, 2017.

REICHERT, C. L. et al. **Bio-based packaging: Materials, modifications, industrial applications and sustainability**. [s.l.: s.n.]. v. 12

REN, X.; LIANG, J. **Smart anti-microbial composite coatings for textiles and**

plastics. [s.l.] Elsevier Ltd, 2016.

RHIM, J. W. et al. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films of agar and silver nanoparticles: Laser ablation method. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 456–465, 2014.

RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J. **Antimicrobial micro/ nanostructured functional polymer surfaces**. [s.l.: s.n.].

ROMANI, V. P.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; MARTINS, V. G. Active and sustainable materials from rice starch, fish protein and oregano essential oil for food packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 268–274, 2017.

ROOHANI, M. et al. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 8, p. 2489–2498, 2008.

ROWE, R. C.; SHESKEY, P. J.; QUINN, M. E. **Handbook of Pharmaceutical Excipients**. Washington, DC, USA: RPS Publishing, 2009.

SABZALIAN, Z.; ALAM, M. N.; VAN DE VEN, T. G. M. Hydrophobization and characterization of internally crosslink-reinforced cellulose fibers. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1381–1393, 2014.

SADER, H. S.; PIGNATARI, A. C. **E test: a novel technique for antimicrobial susceptibility testing**. *São Paulo medical journal = Revista paulista de medicina* Associação Paulista de Medicina, , 1994.

SAHL, J. W.; MORRIS, C. R.; RASKO, D. A. Comparative genomics of pathogenic *Escherichia coli*. In: **Escherichia coli: Pathotypes and Principles of Pathogenesis: Second Edition**. [s.l.] Elsevier Inc., 2013. p. 21–43.

SAI PRASANNA, N.; MITRA, J. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from *Cucumis sativus* peels. **Carbohydrate Polymers**, v. 247, p. 116706, 2020.

SANJAY, M. R. et al. **Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review**. [s.l.] Elsevier B.V., 2018. v. 172

SANJAY, M. R. et al. A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites: Preparation, processing and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, p. 108–121, 2019.

SANTOS, M. V. et al. Optical sensor platform based on cellulose nanocrystals (CNC) – 4'-(hexyloxy)-4-biphenylcarbonitrile (HOBC) bi-phase nematic liquid crystal composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 168, p. 346–355, 2017.

SARAVANAKUMAR, S. S. et al. Characterization of a novel natural cellulosic fiber from

- Prosopis juliflora bark. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1928–1933, 2013.
- SASSO, C. et al. Carboxymethylcellulose: A conductivity enhancer and film-forming agent for processable polypyrrole from aqueous medium. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 5–6, p. 397–403, 2011.
- SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009a.
- SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 9, p. 982–1021, set. 2009b.
- SEDLARIK, V. Antimicrobial Modifications of Polymers. In: **Biodegradation - Life of Science**. [s.l.] InTech, 2013.
- SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.
- SENTHAMARAIKANNAN, P.; KATHIRESAN, M. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fiber from *Coccinia grandis* . L. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, n. October 2017, p. 332–343, 2018.
- SEOANE, I. T. et al. Development and characterization of bionanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and cellulose nanocrystals for packaging applications. **Polymer International**, v. 65, n. 9, p. 1046–1053, 2016.
- SHANG, W. et al. Hydrophobic modification of cellulose nanocrystal via covalently grafting of castor oil. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 179–190, 2013.
- SHANKARAN, D. R. **Cellulose Nanocrystals for Health Care Applications**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2018.
- SHARMA, A. et al. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. **Biotechnology Reports**, v. 21, n. 2018, p. e00316, 2019.
- SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, n. 1–2, p. 83–96, 2009.
- SHEBANI, A.; VAN REENEN, A.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta - THERMOCHIM ACTA**, v. 471, p. 43–50, maio 2008.

- SHI, Q. et al. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 1, p. 91–97, 1 jan. 2010.
- SIEDENBIEDEL, F.; TILLER, J. C. Antimicrobial Polymers in Solution and on Surfaces: Overview and Functional Principles. **Polymers**, v. 4, n. 1, p. 46–71, 9 jan. 2012.
- SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. 3. ed. [s.l.] UFV, 2006.
- SILVA, P. M. DOS S. et al. Natural dye from *Croton urucurana* Baill. bark: Extraction, physicochemical characterization, textile dyeing and color fastness properties. **Dyes and Pigments**, v. 173, p. 107953, 1 fev. 2020.
- SILVEIRA, T. C. L.; SOUZA, G. C. DE; RODRIGUES, G. Crescimento, Produção Primária e Regeneração de *Typha domingensis* Pers.: Elementos para Avaliação do Uso Sustentável da Espécie. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 5, n. 1, p. 678–680, 2007.
- SIQUEIRA, E. J.; BOTARO, V. R.; NOVACK, K. M. **Thermal and mechanical properties of films prepared with purified and unpurified carboxymethylcellulose (CMC)**. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais...2014** Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/104-010.pdf>>
- SIQUEIRA, G. et al. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 289–298, 2010.
- SIQUEIRA, G. et al. Thermal and mechanical properties of bio-nanocomposites reinforced by *Luffa cylindrica* cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 2, p. 711–717, 2013.
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010.
- SON, Y. A. et al. Imparting durable antimicrobial properties to cotton fabrics using quaternary ammonium salts through 4-aminobenzenesulfonic acid-chloro-triazine adduct. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 11, p. 3059–3067, 2006.
- SOOD, M.; DWIVEDI, G. Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: A review. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 775–783, 2018.
- SPINACÉ, M. A. S. et al. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 47–53, 22 maio 2009.

- TANG, J. et al. Polyrhodanine Coated Cellulose Nanocrystals: A Sustainable Antimicrobial Agent. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 8, p. 1801–1809, 2015.
- TANG, J. Functionalized Cellulose Nanocrystals (CNC) for Advanced Applications. **Thesis**, p. 8–69, 2016.
- THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K.; GUPTA, R. K. Graft copolymers of natural fibers for green composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 104, n. 1, p. 87–93, 2014.
- THOMAS, M. et al. Polycations. 17. Synthesis and properties of polycationic derivatives of carbohydrates. **Carbohydrate Research**, v. 344, n. 13, p. 1620–1627, 2009.
- TIMOFEEVA, L.; KLESHCHEVA, N. **Antimicrobial polymers: Mechanism of action, factors of activity, and applications** *Applied Microbiology and Biotechnology* Appl Microbiol Biotechnol, , fev. 2011. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20953604/>>. Acesso em: 30 nov. 2020
- TRAN, A. VAN. Chemical analysis and pulping study of pineapple crown leaves. **Industrial Crops and Products**, v. 24, n. 1, p. 66–74, jul. 2006.
- VÄISÄNEN, T. et al. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. **Waste Management**, v. 54, p. 62–73, 1 ago. 2016.
- VÄISÄNEN, T.; DAS, O.; TOMPPONEN, L. A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 582–596, 2017.
- VARGHESE, A. M.; MITTAL, V. **Surface modification of natural fibers**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2017.
- VARTIAINEN, J.; VÄHÄ-NISSI, M.; HARLIN, A. Biopolymer Films and Coatings in Packaging Applications—A Review of Recent Developments. **Materials Sciences and Applications**, v. 05, n. 10, p. 708–718, 2014.
- VENTURA-CRUZ, S.; FLORES-ALAMO, N.; TECANTE, A. Preparation of microcrystalline cellulose from residual Rose stems (*Rosa* spp.) by successive delignification with alkaline hydrogen peroxide. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 155, p. 324–329, 2020.
- VIJAY, R. et al. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fibers from *Tridax procumbens*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.

125, p. 99–108, 2019.

VOLOVA, T. G. et al. Antibacterial properties of films of cellulose composites with silver nanoparticles and antibiotics. **Polymer Testing**, v. 65, n. October 2017, p. 54–68, 2018a.

VOLOVA, T. G. et al. Antibacterial properties of films of cellulose composites with silver nanoparticles and antibiotics. **Polymer Testing**, v. 65, n. November 2017, p. 54–68, 2018b.

WAHID, F. et al. **Nanocomposite hydrogels as multifunctional systems for biomedical applications: Current state and perspectives** **Composites Part B: Engineering** Elsevier Ltd, , 1 nov. 2020.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 9, p. 1259–1264, 2003.

WANG, J. et al. Antimicrobial properties of benzalkonium chloride derived polymerizable deep eutectic solvent. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 575, n. July 2019, p. 119005, 2020.

WEI, B.; YANG, G.; HONG, F. Preparation and evaluation of a kind of bacterial cellulose dry films with antibacterial properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 533–538, 2011.

WEINSTEIN, M. P. **Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests, 13th Edition** **National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS)**, 2018.

WONG, T. W.; RAMLI, N. A. Carboxymethylcellulose film for bacterial wound infection control and healing. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 367–375, 2014.

XIAO, G. et al. Facile strategy for preparation of alkyne-functionalized cellulose fibers with click reactivity. **Cellulose**, v. 24, n. 2, p. 591–607, 2017.

XIAO, Y. et al. Cellulose nanocrystals prepared from wheat bran: Characterization and cytotoxicity assessment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 140, p. 225–233, 2019.

YIN, Y. et al. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 522–527, 2002.

YOUSSEF, A. M. et al. Enhancement of Egyptian soft white cheese shelf life using a

novel chitosan/carboxymethyl cellulose/zinc oxide bionanocomposite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 9–19, 2016.

YUE, X. et al. Loading and sustained release of benzyl ammonium chloride (BAC) in nano-clays. **Materials**, v. 12, n. 22, 2019.

ZHANG, B. et al. Dilute-sulfuric acid pretreatment of cattails for cellulose conversion. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9308–9312, 2011.

ZHANG, G. et al. Composites. In: [s.l: s.n.].

ZHAO, Z. et al. Synergistic Effects of Chiral Morphology and Reconfiguration in Cattail Leaves. **Journal of Bionic Engineering**, v. 12, n. 4, p. 634–642, 1 out. 2015.

ZHOU, L. et al. Preparation and characterization of waxy maize starch nanocrystals with a high yield via dry-heated oxalic acid hydrolysis. **Food Chemistry**, v. 318, p. 126479, 15 jul. 2020.

ZHOU, X.; BROADBELT, L. J.; VINU, R. **Mechanistic Understanding of Thermochemical Conversion of Polymers and Lignocellulosic Biomass**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2016. v. 49

ZHOU, Y. M. et al. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 10, p. 794–804, out. 2012.

ZOU, P. et al. **Advances in characterisation and biological activities of chitosan and chitosan oligosaccharides** **Food Chemistry** Elsevier Ltd, , 7 jul. 2016.

APÊNDICE A – Metodologia para determinação de FDA, LPer, Celulose e Cinzas.

Fibra em detergente ácido (FDA)

- 1) Confeccionados sacos de TNT, previamente pesados, introduzidos cerca de 1g de amostra e selados, posteriormente os sacos foram lavados em acetona e secos para dar início a análise de fibra em detergente ácido.
- 2) Uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol. L⁻¹ foi preparada e colocada em um reator de bancada, juntamente com os saquinhos previamente lavados identificados e secos, essa mistura permaneceu a 105°C durante 1 hora no reator. Após as amostras foram lavadas com água destilada, secas em estufa 105°C por 24 horas e pesadas. A massa dos saquinhos é novamente pesada e obtemos o percentual de FDA.

Equação 7 – Cálculo do percentual de fibra em detergente ácido.

$$FDA(\%) = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times 100$$

Lignina Permanganato de Potássio (LPer)

- 3) Os saquinhos da etapa anterior forma abertos e conteúdo transferido para cadinhos filtrantes (previamente secos e pesados) – essa etapa ocorre a obtenção dos dados de Lignina Permanganato de Potássio (LPer).
 - a. Prepare as seguintes soluções:
 - i. Solução de Permanganato de Potássio (KMnO₄):
 1. Dissolva 50g de KMnO₄ em 1L de água destilada. Proteja da luz, em vidro escuro.
 - ii. Solução tampão:
 1. Dissolva 6g de nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃.9 H₂O] e 0,15g de AgNO₃ em 100 mL de água destilada. Adicione 500 mL de ácido acético glacial, 5g de acetato de potássio e 700 mL de álcool butil terciário e misture.
 - iii. Solução combinada de permanganato (2:1)

1. Misture a solução de KMNO_4 e a solução tampão em razão de 2:1, antes de ser usada. Não devendo ser estocada.
- iv. Solução de desmineralização:
 1. Dissolva 50g de ácido oxálico dihidratado ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) em 700 mL de etanol 95%. Adicione 50 mL de HCl concentrado (12N) e 250 mL de água destilada e misture.
 - v. Solução de álcool a 80%:
 1. Misture 155 mL de água destilada em 845mL de álcool etílico a 95%.
- b. As massas são devidamente registradas;
 - c. Os cadinhos filtrantes foram então acondicionados em uma bandeja de vidro, cuja qual foi coberta com as seguintes soluções:
 - i. Coloque os cadinhos filtrantes com os resíduos de fibra em detergente ácido em uma bandeja de vidro, com uma cama de água destilada que cubra 2 a 3 cm de altura.
 - ii. Adicione 30 mL de solução 2:1 em cada cadinho filtrante, a fim de que o nível da água na bandeja, seja o mesmo da solução nos cadinhos filtrantes. Adicione um pequeno bastão de vidro em cada cadinho filtrante para mexer o conteúdo e permitir que a solução 2:1 entre em contato com todas as partículas.
 - iii. Mantenha o nível da solução 2:1 nos cadinhos filtrantes por 2 horas. Mexa o conteúdo dos cadinhos filtrantes a cada 15 min. A coloração purpura deve estar presente o tempo todo.
 - iv. Filtre sob vácuo até esgotar.
 - v. Coloque os cadinhos filtrantes e resíduos em uma bandeja limpa, com água e adicione 30 mL da solução desmineralizadora. Depois de 15 minutos esgote em filtro a vácuo.
 - vi. Lave os cadinhos filtrantes com o resíduo da solução desmineralizadora até a coloração ficar clara – amarelada a branca.
 - vii. Lave os cadinhos filtrantes com os resíduos com a solução de etanol (30mL). Filtre sob vácuo e repita a lavagem.

- viii. Lave duas vezes de maneira similar com acetona (30mL), filtre sob vácuo até esgotar.
- ix. Seque em estufa por 8 horas durante a noite a 100°C, esfrie em dessecador até equilíbrio e registre as massas.

Equação 8 – Cálculo do percentual de lignina permanganato de potássio.

$$LPer(\%) = \left(\frac{Mi\ cadinho - Mfcadinho}{Mi\ cadinho} \right) \times 100$$

Celulose

- 4) Para obter quantidade de celulose a partir do resíduo da lignina “permanganato”, queime os cadinhos durante 3 horas a 500°C, transfira para o dessecador e pese. Calcule a porcentagem a partir da diferença na pesagem antes e depois da queima.

Equação 9 – Cálculo do percentual de celulose

$$Celulose(\%) = \left(\frac{MfcadinhoLPer - MfcadinhoMufla}{Mi\ cadinhoLPer} \right) \times 100$$

Cinzas

- 5) Após a queima em relação aos resíduos iniciais obten-se as cinzas.

Equação 10 – Cálculo do percentual de cinzas.

$$Cinzas(\%) = 100 - (FDA\% + LigPer\% + Celulose\%)$$

Referência:

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. 3. ed. [s.l.] UFV, 2006.