



THAYRINE SILVA MATOS

**POTENCIAL DA NANOFIBRILA LIGNOCELULÓSICA DO
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO REFORÇO EM
FILMES DE AMIDO**

**LAVRAS – MG
2022**

THAYRINE SILVA MATOS

**POTENCIAL DA NANOFIBRILA LIGNOCELULÓSICA DO BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR COMO REFORÇO EM FILMES DE AMIDO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Madeira como matéria prima para a obtenção do título de Mestre.

Dr.^a Maria Lucia Bianchi
Orientadora

**Lavras – MG
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da
Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Matos, Thayrine Silva.

Potencial da nanofibrila lignocelulósica do bagaço de cana-de-açúcar como reforço em filmes de amido / Thayrine Silva Matos. - 2022.

68 p.

Orientador(a): Maria Lucia Bianchi.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Lignin. 2. Cellulose. 3. Biocomposite. I. Bianchi, Maria Lucia. II. Título.

THAYRINE SILVA MATOS

**POTENCIAL DA NANOFIBRILA LIGNOCELULÓSICA DO BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR COMO REFORÇO EM FILMES DE AMIDO**

**POTENTIAL OF LIGNOCELLULOSIC NANOFIBRIL FROM SUGARCANE BAGS
AS REINFORCEMENT IN STARCH FILMS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Madeira como matéria prima para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 19 de abril de 2022.

Dra. Iara Fontes Demuner

UFV

Dra. Bárbara Maria Ribeiro Guimarães de Oliveira

UFLA

Dr.^a Maria Lucia Bianchi
Orientadora

**LAVRAS – MG
2022**

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus e a Virgem Maria, pois se cheguei até o fim desse processo, foi graças a providência divina que me manteve de pé nos momentos mais difíceis.

Ao meu esposo e grande amor, Franciel Ribeiro, que segurou minha mão durante todo esse tempo. Vivemos momentos de distância e de renúncia para estarmos aqui hoje, mas você sempre foi o meu principal incentivador, você foi meu sustento nos momentos que pensei em desistir, sem você tudo seria mais difícil. A nossa filha, Ana Laura que está prestes a vir ao mundo. Ela é a razão de tudo!

Aos meus pais, José e Girleide por terem me educado e me ensinado o melhor caminho para o sucesso, e que fazem dos meus sonhos, os seus. Aos meus irmãos, João Marcos, José Matheus e Jobson por terem me apoiado e incentivado em todos os momentos. Aos meus avós que eu tanto amo e que fazem tanto por mim.

Aos meus sogros, Francis e Dilson por todo apoio prestado durante esse momento a mim e meu esposo. A minha cunhada Dilcielly que nunca poupou esforços para me ajudar em todas as situações.

A minha orientadora, Dra. Maria Lúcia Bianchi, pelas orientações dadas em todas as fases de execução do trabalho, por ter acreditado em mim. Agradeço o carinho e a confiança em mim depositada.

Aos amigos que fiz em Lavras e aos que levei comigo pra lá. Gabriele e Laise, vocês foram fundamentais. Dáfila, Yanka, Albanita, Michelly, José e todos os integrantes desse grupo que tornaram os dias em Lavras menos difíceis e a saudade de casa menos dolorosa.

As minhas amigas fieis que sempre estiveram ao meu lado, Thaiane, Patricia, Daleth, Gabriela e Karolaine.

A Cecilia, que me ajudou diretamente nessa pesquisa sendo meu braço direito. Ao Caio, Adriano e Matheus por todo auxílio prestado e pelo acolhimento no Laboratório de Nanotecnologia.

A Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade de realização deste trabalho. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos. À Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pelos recursos que permitiram a realização desse trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

No presente trabalho foram utilizadas polpas de bagaço de cana-de-açúcar oriundas do processo de hidrólise alcalina. Parte do material foi branqueado utilizando H_2O_2 e NaOH e a outra permaneceu com lignina residual. Em seguida foram produzidas nanofibrilas do material lignocelulósico (NFC) a partir do processo mecânico de fibrilação. As nanofibrilas produzidas a partir da polpa branqueada (NFC – B) e da polpa com lignina residual (NFC – NB), foram adicionadas com porcentagens de 10, 20, 30 e 50% a uma solução filmogênica de 2,5% em sólidos de amido. A adição de NFC não branqueada promoveu um aumento médio nos valores de resistência à tração e módulo de elasticidade, especialmente para os filmes com maiores porcentagens de NFC (30% e 50%), com valores de 13,36 e 15,49 Mpa e 356,15 e 487 Mpa, respectivamente. Isso indica aumento na rigidez e diminuição da elasticidade, pois os valores de alongamento diminuíram com o aumento da quantidade de NFC. Os valores de ângulo de contato aumentaram com a adição de NFC, classificando todos os filmes de nanofibrilas como hidrofóbicos ($>90^\circ$), com exceção filmes com 30% NFC – NB e 50% - NB que demonstraram uma queda significativa com valores de 86° e 83° , respectivamente. As amostras com 50% NFC – NB e B, apresentaram baixa permeabilidade ao vapor de água ($2,17 \text{ g.mm/Kpa}^{-1} \text{ dia}^{-1} \text{ m}^2$), indicando que os filmes possuem uma boa barreira de vapor. Os resultados de transparência para os filmes com 30% e 50% de NFC – NB, apesar de não terem sido significativos, apresentaram maiores valores de transmitância, indicando maior transparência. Embora para os outros tratamentos não tenha sido identificado a influência da lignina residual nos resultados dos testes, a adição de 30% e 50% de CNF - NB de bagaço de cana-de-açúcar foram as porcentagens com melhores resultados para fortalecer a estrutura e melhorar as propriedades de barreira dos filmes à base de amido de mandioca.

Palavras chaves: Lignina. Celulose. Biocompósito.

ABSTRACT

In the present work, sugar cane bagasse pulps from the acid hydrolysis process followed by alkaline treatment were used. Part of the material was bleached using H₂O₂ and NaOH and the other remained with residual lignin. Next, nanofibrils of the lignocellulosic material (NFC) were produced from the mechanical fibrillation process. The nanofibrils produced from the bleached pulp (NFC - B) and the pulp with residual lignin (NFC - NB), were added with percentages of 10, 20, 30 and 50% to a filmogenic solution of 2.5% in starch solids. The addition of unbleached NFC promoted an average increase in tensile strength and modulus of elasticity values, especially for the films with higher percentages of NFC (30% and 50%), with values of 13.36 and 15.49 Mpa and 356.15 and 487 Mpa, respectively. This indicates an increase in stiffness and decrease in elasticity, as the elongation values decreased with increasing amount of NFC. The contact angle values increased with the addition of NFC, classifying all nanofibrillar films as hydrophobic (>90°), except films with 30% NFC - NB and 50% - NB that showed a significant decrease with values of 86° and 83°, respectively. The samples with 50% NFC - NB and B, showed low water vapor permeability (2.17 g.mm/Kpa⁻¹ day⁻¹ m²), indicating that the films have a good vapor barrier. The transparency results for the films with 30% and 50% NFC - NB, although not significant, showed higher values of transmittance, indicating greater transparency. Although for the other treatments the influence of residual lignin on the test results was not identified, the addition of 30-50% NFC - NB from sugarcane bagasse were the percentages with the best results for strengthening the structure and improving the barrier properties of the cassava starch based films.

Keywords: Lignin. Cellulose. Biocomposite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da lignina	14
Figura 2. Representação química da celulose.....	15
Figura 3. Descrição esquemática da estrutura hierárquica e desafio de fabricação de nanofibrila de celulose.....	20
Figura 4. Estrutura da amilose e amilopectina	22
Figura 5. Processo de preparação dos filmes. A) Homogeneização da nanofibrila em agitador magnético; B) Mistura da solução de amido com nanofibrila; C) Homogeneização da solução; D) Solução em processo de secagem.....	28
Figura 6- Análise de PVA	32
Figura 7. Evolução do consumo de energia acumulado com o aumento do número de passagens pelo fibrilador mecânico para polpas branqueadas e não branqueadas	36
Figura 8. Turbidez das suspensões de NFC branqueada (NFC – B) e não branqueada (NFC – NB)	37
Figura 9. Imagens da estabilidade das suspensões de NFC branqueada e não branqueada após 0h, 4h e 8h	39
Figura 10. Microscopia Eletrônica de Transmissão das suspensões (a) branqueadas e (b) não branqueadas	40
Figura 11. Estatística do diâmetro das nanofibrilas branqueadas e não branqueadas	41
Figura 12. Imagem MEV da superfície dos filmes; (a) filme controle – superfície; (b) filme controle - seção transversal; (c) 20% de nanofibrilas não branqueada – superfície; (d) 20% de nanofibrilas não branqueada - seção transversal; (e) 30% de nanofibrilas não branqueada – superfície; (f) 30% de nanofibrilas não branqueada – seção transversal	Erro! Indicador não definido.
Figura 13. Imagem MEV da superfície dos filmes; (a) 30% de nanofibrilas branqueadas – superfície; (b) 30% de nanofibrila branqueadas - seção transversal; (c) 50% de nanofibrilas não branqueada – superfície; (d) 50% de nanofibrilas não branqueada - seção transversal; (e) 50% de nanofibrilas branqueadas – superfície; (f) 50% de nanofibrilas branqueadas – seção transversal.....	44
Figura 14. Curvas FTIR dos filmes de amido com nanofibrilas branqueadas (NFC-B).....	46
Figura 15. Curvas FTIR dos filmes de amido com nanofibrilas não branqueadas (NFC-NB)	47

Figura 16. Médias e valores de desvio padrão de transmissão da luz em comprimento de onda de 600 nm: A) Controle; B)10% NFC-B; C)10% NFC-NB; D)20% NFC-B; E)20% NFC-NB; F) 30% NFC-B; G) 30% NFC-NB; H) 50%NFC-B; I) 50%NFC-NB	51
Figura 17. Comparação entre a estabilidade térmica dos filmes com diferentes concentrações de nanofibrilas branqueadas (NFC – B) e não branqueadas (NFC – NB)	53
Figura 18. Gráficos de Resistência a tração (a); Módulo de elasticidade (b); Alongamento de ruptura (c) dos filmes de amido com nanofibrilas branqueadas (NFC-B) e não branqueadas (NFC-NB).....	54

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1	Composição química de lignocelulósicos e seu potencial como matéria prima	14
2.2	Fibras de bagaço de cana-de-açúcar	18
2.3	Pré-tratamento alcalino	19
2.4	Nanofibrilas de celulose	19
2.5	Amido de mandioca	21
2.6	Estado da arte	24
3.	MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1	Materiais.....	26
3.2	Tratamento alcalino	26
3.3	Branqueamento das fibras	26
3.4	Produção de nanofibrilas	27
3.5	Preparação dos filmes	27
3.6	Caracterização química da polpa do bagaço de cana-de-açúcar	29
3.7	Caracterização das nanofibrilas.....	29
3.7.1	Consumo de energia (EC)	29
3.7.2	Turbidez (NTU)	30
3.7.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	30
3.7.4	Estabilidade das suspensões de nanofibrilas	30
3.8	Caracterização dos filmes	31
3.8.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	31
3.8.2	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	31
3.8.3	Propriedades ópticas	32
3.8.4	Análise termogravimétrica (TGA)	33
3.8.5	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	33
3.8.6	Ângulo de contato e molhabilidade.....	33
3.8.7	Ensaio mecânico.....	34
3.9	Análise estatística.....	34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34

4.1	Caracterização química da polpa do bagaço de cana-de-açúcar	34
4.2	Caracterização das nanofibrilas.....	35
4.2.1	Consumo energético	35
4.2.2	Turbidez e estabilidade das suspensões.....	37
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
4.3	Caracterização dos filmes	41
4.3.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	45
4.3.3	Propriedades de barreira e hidrofobicidade	48
4.3.4	Propriedades ópticas	50
4.3.5	Análise termogravimétrica	52
4.3.6	Propriedades mecânicas.....	54
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	56
	REFERÊNCIAS	57

1. INTRODUÇÃO

Os plásticos convencionais, produzidos de materiais poliméricos derivados do petróleo, estão atualmente entre os insumos mais utilizados em embalagens alimentícias, devido seu desempenho de alta durabilidade e resistência. No entanto, o excesso desse produto no meio ambiente se tornou uma grave ameaça, pois seu processo de degradação natural pode demorar décadas (BIAN et al., 2021a; SHEN et al., 2020).

Nos dois últimos anos, durante a pandemia de COVID-19, observou-se uma tendência crescente no uso de plásticos descartáveis, especialmente embalagens para alimentos. As mudanças impostas nas atividades humanas estimularam uma dependência pela entrega online de produtos alimentícios e outros mantimentos essenciais que utilizam apenas descartáveis (BARONE et al., 2021), tanto por conveniência, quanto por segurança. Esse fato induziu um aumento de resíduos plásticos compostos por filmes finos e plástico multicamada, que possuem baixa reciclabilidade (VANAPALLI et al., 2021). Embora esse novo paradigma tenha ressaltado o valor público do plástico, também destacou nossa vulnerabilidade à poluição, pois ocorreram retrocessos na agenda ambiental global, já que muitas políticas destinadas a limitar os produtos plásticos de uso único foram derrubadas. Então, como parte dos esforços para conter a poluição plástica, há uma necessidade urgente de desenvolver embalagens de origem renovável, biodegradável e compostável (MATHEUS et al., 2021).

Por conta disso, o contexto tem propiciado um novo modelo econômico e de desenvolvimento sustentável: a economia circular, um sistema que substitui o conceito de 'fim da vida' pela reutilização, reciclagem e recuperação de materiais, com o objetivo de alcançar o desenvolvimento sustentável, o que implica criar qualidade ambiental e prosperidade econômica para o benefício das gerações atuais e futuras (KIRCHHERR; REIKE; HEKKERT, 2017). Nesse contexto, a busca contínua por polímeros ecologicamente amigáveis e recicláveis e a necessidade de melhor aproveitamento dos resíduos agrícolas têm despertado o interesse no desenvolvimento de filmes e embalagens biodegradáveis (ACQUAVIA et al., 2021).

A produção de filmes biodegradáveis a partir de subprodutos agrícolas só é possível devido à presença de polímeros naturais nessas matrizes, que são capazes de se degradar completamente, tais como amido e compostos lignocelulósicos (CHOUDHARY et al., 2021), sendo o amido um dos biopolímeros mais representativos para o mercado de bioplásticos (SHEN et al., 2020). No entanto, a biomassa lignocelulósica também é uma fonte potencial de polímero altamente abundante, que combinada ao amido tende a gerar filmes biodegradáveis

com características favoráveis. Os principais componentes da biomassa lignocelulósica são celulose, hemiceluloses e lignina. Comparada à celulose, a lignina tem certas propriedades únicas, como baixa polaridade (isto é, características hidrofóbicas), capacidade de absorver luz ultravioleta (UV) e propriedades antioxidantes.

Deste modo, a lignina e a nanofibrila de celulose têm sido estudadas para produzir filmes biodegradáveis (FAROOQ et al., 2019; SADEGHIFAR; RAGAUSKAS, 2020). No entanto, a separação de lignina, celulose e hemiceluloses requer condições de reações severas e uso de muitos produtos químicos. Logo, para reduzir essa carga ambiental e obter materiais com as vantagens dos componentes individuais, por exemplo, hidrofobicidade e características de bloqueio de UV da lignina, juntamente com a alta resistência da celulose em nanoescala, tem havido um interesse crescente na produção das nanofibrilas lignocelulósicas (SIRVIÖ et al., 2020a). Ou seja, nanofibrilas que tendem a manter sua matriz lignocelulósica, diminuindo etapas de processamento químico e que apresentam boas características para aplicação em filmes biodegradáveis.

Nesse contexto, o objetivo do trabalho é avaliar se a presença da lignina em nanofibrilas lignocelulósicas do bagaço de cana-de-açúcar, tem influência negativa ou positiva em algumas propriedades de filmes de amido de mandioca reforçados com nanofibrilas.

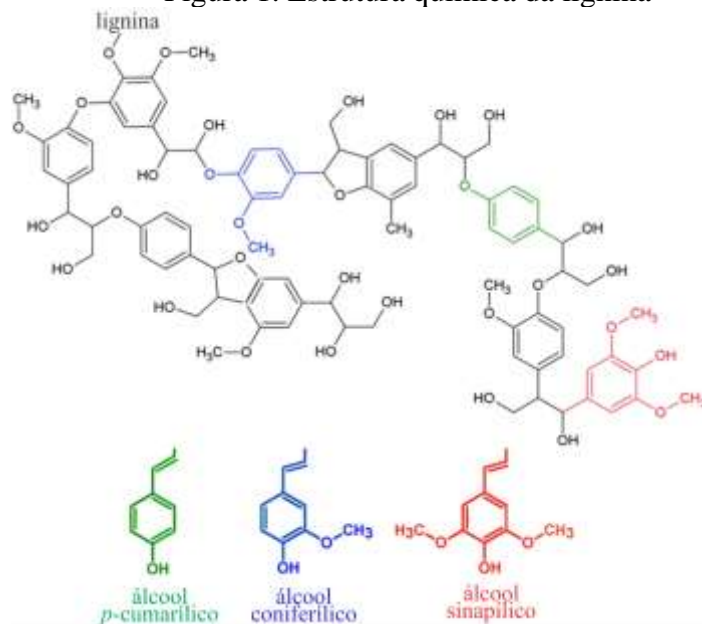
2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Composição química de lignocelulósicos e seu potencial como matéria prima

As fibras vegetais são estruturalmente compostas por três componentes químicos principais: lignina, hemicelulose e celulose.

A lignina, como principal fator para deslignificação da biomassa lignocelulósica, é completamente diferente dos outros biopolímeros presente na parede celular dos vegetais, pois possui o papel de conferir acentuada rigidez e, portanto, proteger o polímero de celulose do ataque hidrolítico de agentes patogênicos. Quimicamente é uma estrutura complexa tridimensional não cristalina formada pela desidrogenação dos monolignóis de unidades fenilpropano, álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 1), que após a polimerização resultará em unidades de *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G), siringil (S) respectivamente (MAHMOOD et al., 2016).

Figura 1. Estrutura química da lignina



Fonte: Serrano et al. (2019)

No entanto, o conteúdo de lignina em materiais lignocelulósicos depende da sua origem, ou seja, em madeiras de coníferas encontra-se o maior teor de lignina (26–34%), seguidas por madeiras de folhosas (23–30%) (ROWELL, 2005) e gramíneas (17–24%). E a quantidade relativa dos precursores também difere nos grupos vegetais. Em madeiras de coníferas a lignina contém maior teor de álcool coniferílico (90-95%) e em madeiras de folhosas normalmente encontra-se tanto álcool coniferílico (25-50%) quanto sinapílico (50-75%). Em gramíneas é possível encontrar os três monolignóis, álcool coniferílico (25-50%), sinapílico (25-50%) e *p*-cumarílico (10-25%) (CHIO; SAIN; QIN, 2019).

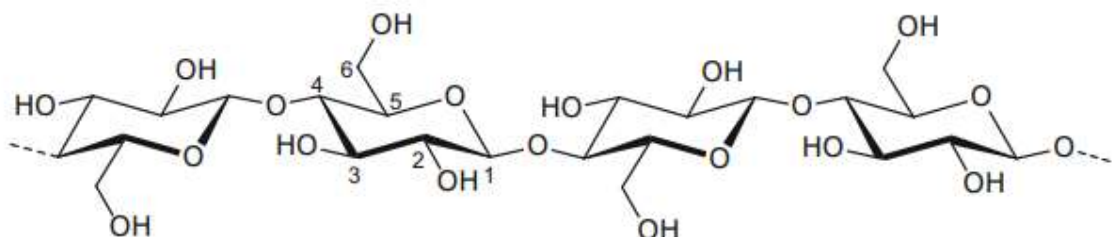
Em particular, a lignina do bagaço de cana-de-açúcar é um polímero do tipo HGS (*p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S)) com alta relação Siringil/Guaiacil, pois o bagaço surge principalmente de caules maduros e sua ligação predominante é a β -O-4 (TOCCO et al., 2021).

Já hemicelulose consiste em polímero curto e altamente ramificado de unidades polissacarídicas de cinco e seis carbonos, como xilose, manose, glicose e arabinose. O bagaço de cana-de-açúcar é constituído por 30–35% de hemicelulose (XU et al., 2006). Dentre esses polissacarídeos, a xilana é um dos principais presente nas paredes primárias de monocotiledôneas, constituindo cerca de 20% da parede. Essas xilanas geralmente contêm muitos resíduos de arabinose ligados à sua estrutura, por isso também chamados de arabinoxilanas (SCHELLER; ULVSKOV, 2010).

Além disso, as hemiceluloses são conhecidas por formar fortes associações com microfibrilas de celulose ou entre si (XU et al., 2006). E estão presumivelmente ligados à lignina, em gramíneas, principalmente, por meio de ligações covalentes de éster devido aos ácidos hidroxicinâmicos presentes nos complexos lignina-carboidrato (TOCCO et al., 2021). No entanto, a natureza altamente ramificada e amorfa da hemicelulose permite que ela seja facilmente convertida, diferentemente da lignina e da celulose, pois possui um grau de polimerização muito menor (100–200 U).

A celulose é o polímero natural mais abundantes da terra, uma matéria-prima de origem renovável e uma fonte chave de materiais sustentáveis em escala industrial (KLEMM et al., 2011). Ocorrendo em todo o reino vegetal, como principal constituinte da parede celular das plantas, também pode ser sintetizada por algas, tunicados e algumas bactérias (KLEMM et al., 2006). Em qualquer lugar da natureza, a estrutura química da celulose é inalterável, formada por cadeias lineares não ramificadas de unidades de β -D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ (Figura 2) (KOLLMANN; CÔTÉ, 1968), embora o grau de polimerização dependa da origem e do tratamento químico e mecânico no qual a celulose foi submetida.

Figura 2. Representação química da celulose



Fonte: Heinze (2015)

Materiais lignocelulósicos, são compostos majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina. Isso inclui, mas não se limita, aos resíduos de madeira, gramíneas, resíduos de papel, resíduos agrícolas (palha, caules, cascas, espigas, sementes não alimentares e bagaço) e resíduos da indústria alimentar (BILAL et al., 2017). Em países onde o setor agroindustrial é dominante, como no Brasil, toneladas de resíduos agrícolas, florestais e agroindustriais são gerados anualmente como subprodutos que podem ser aproveitados em diversas aplicações.

Os subprodutos da agroindústria, vem atraindo cada vez mais a atenção devido sua composição química (Tabela 1), com alta porcentagem de celulose, hemicelulose e lignina, que podem ser aproveitados para extração desses compostos químicos ou para produção de novos materiais lignocelulósicos. No entanto, muitos esforços são realizados para converter esses materiais em produtos de valor agregado, incluindo compósitos, produtos químicos finos, ração animal, celulose e papel, biocombustíveis, nanofibrilas entre outros.

A etapa mais crucial para a utilização dessas matérias-primas é a deslignificação, ou seja, a remoção da lignina. Porém, a maioria dos métodos de deslignificação envolvem condições adversas (alta temperatura e pressão, uso de solventes ou valores extremos de pH) causando degradação parcial da biomassa. Além disso, são produzidos muitos resíduos desse processo, tornando-o bastante complexo do ponto de vista econômico e ambiental (TOCCO et al., 2021).

Tabela 1. Composição química de subprodutos agrícolas.

Materiais lignocelulósicos	Composição química (%)			Referências
	Lignina	Celulose	Hemicelulose	
Resíduos da horticultura	19	38	26	Geng et al. (2012)
Gramíneas	10-30	25-40	25-50	Prasad et al. (2007)
Palha de trigo	18	32,1	24	Saha et al. (2006)
Bagaço de cana-de-açúcar	20	42	25	Kim et al. (2011)

Materiais lignocelulósicos oriundos da agricultura, tem atraído atenção, dado que a utilização de fibras naturais vem substituindo as artificiais em muitas aplicações nos diversos setores da engenharia por inúmeros fatores, como natureza abundante e biodegradável, baixa densidade e alta resistência (MADHU et al., 2019). Existem diferentes classes de fibras

advindas da agricultura, e muitas ainda possuem seu potencial inexplorado. Estas são categorizadas em quatro principais: fibras de sementes (algodão e sumaúma), fibras de folhas (sisal e abacaxi), fibras liberianas (kenaf, juta e linho) e fibras de caule (madeira, bambu e cana-de-açúcar) (AMIANDAMHEN; MEINCKEN; TYHODA, 2020).

Embora fibras da madeira sejam, sem dúvida, a fonte de fibras mais utilizada, seja para produção de painéis, papel ou para produção de NFC, as pesquisas atuais também se concentram na produção de NFC a partir de fibras oriundas de subprodutos agrícolas e industriais, cujo objetivo é avaliar o potencial de utilização e valorização desses materiais (BALEA et al., 2017). Nanofibrilas produzidas a partir de subprodutos da agricultura, como fibras de sementes, folhas, palhas ou bagaço, oferecem desempenho semelhante as nanofibrilas obtidas da madeira (PENNELLS et al., 2020). Além disso, o reconhecimento do potencial desses subprodutos (BOUFI, 2017; PENNELLS et al., 2020; THYAVIHALLI GIRIJAPPA et al., 2019; VÄISÄNEN et al., 2016), tende a auxiliar a sustentabilidade, evitando a queima para produção de energia, e ao mesmo tempo criar novas oportunidades econômicas.

Nesse sentido, vários estudos tem destacado o potencial de nanofibrilas lignocelulósicas para produção de novos materiais (FILLAT et al., 2018; PIRES; DE SOUZA; FERNANDO, 2019; TARRÉS et al., 2017). Travalini et al. (2019) produziram nanofibrilas lignocelulósicas com bagaço de mandioca para serem utilizados como reforço em filmes de amido de mandioca, e observaram que houve um aumento na tensão de tração para todos os filmes em relação a amostra de amido de mandioca puro (4,8 MPa), com o maior valor para a amostra com 1,3% de nanofibrilas (6,6 MPa) (37,5% de melhoria), indicando boa interação intermolecular entre amido de mandioca e as nanofibrilas lignocelulósicas. Além disso a estabilidade térmica dos filmes melhorou com a adição de nanofibrilas, a entalpia do filme de amido de mandioca puro foi $46,5 \text{ J g}^{-1}$, que aumentou para $58,5 \text{ J g}^{-1}$ após a adição de 0,65% de nanofibrilas e para $60,8 \text{ J g}^{-1}$ após adição de 1,3% de nanofibrilas.

Liu et al. (2019a) utilizaram resíduos de biomassa lignocelulósica de processos de conversão de biocombustíveis para transforma-los em nanofibrilas contendo hemicelulose, celulose e lignina. A partir das nanofibrilas produziram aerogéis, com características como boa textura e porosidade, alta área de superfície específica e excelentes desempenhos eletroquímicos e apresentaram atributos positivos em termos de armazenamento de energia. Reforçando a ideia de que produtos de resíduos de recursos renováveis podem ser amplamente utilizados, o que é propício para reciclagem e biodegradação.

2.2 Fibras de bagaço de cana-de-açúcar

A pesquisa e o desenvolvimento atuais trouxeram novos horizontes aos subprodutos agrícolas e florestais. A importância da cultura da cana-de-açúcar está profundamente arraigada na economia brasileira e, devido ao potencial do mercado sucroalcooleiro brasileiro, não é considerada apenas mais um produto agrícola nacional, mas também a mais importante fonte de energia de biomassa.

A cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.), é uma planta monocotiledônea pertencente à família Gramineae (Poaceae). Possui caráter perene na sua forma natural e semiperene no cultivo extensivo, sendo própria de climas tropicais e subtropicais e é a cultura mais cultivada no mundo, especialmente para produção de açúcar e biocombustíveis (LERAYER et al., 2009). De toda produção mundial, o Brasil detém 40,6%, sendo classificado como o maior produtor por alguns anos consecutivos (FAO, 2021). E, conseqüentemente, vem gerando uma grande quantidade de resíduos, pois uma média de 28% de bagaço, equivalente a 300 kg, são produzidos a partir de cada tonelada de cana processada (HOFSETZ; SILVA, 2012).

O bagaço, é um material heterogêneo composto por fibras (73%), medula (5%) e casca (22%) (BRUGNAGO et al., 2011) e é um dos principais subprodutos do processamento da cana-de-açúcar, que, como outros resíduos agrícolas, consistem principalmente de compostos lignocelulósicos com uma média de 42,19% de celulose, 27,6% de hemiceluloses, 21,56% de lignina, 5,63% de extrativos e 2,84% de cinzas (ROCHA et al., 2015). No entanto, a porcentagem de compostos pode variar de acordo com a espécie, local de plantio ou o seu método de extração. Ao utilizar hidróxido de sódio (NaOH) um estudo observou uma composição de 56% de celulose, e a maior parte em regiões cristalinas, 9% de hemicelulose e 5% de lignina (LOH et al., 2013). Diferentes tipos de tratamentos químicos, físicos ou biológicos são utilizados para interromper as estruturas recalcitrantes da lignina no bagaço da cana-de-açúcar e tornar a celulose mais acessível (NIJU; SWATHIKA, 2019).

Vários processos de valorização do bagaço e seus derivados tem sido relatados nos últimos anos em literatura, majoritariamente em aplicações de compósitos poliméricos utilizando nanofibrilas de celulose (BARTOS et al., 2021; DOS SANTOS et al., 2018; GOKUL; PRABHU; RAJASEKARAN, 2017; KHOO; CHOW; ISMAIL, 2018). Nessa perspectiva observa-se o interesse da comunidade científica na utilização do bagaço para preparação de nanofibrilas (DE AGUIAR et al., 2020; LIU et al., 2020; OLIVEIRA et al.,

2016; ZHANG et al., 2016), com o propósito de melhorar as propriedades desse material e ampliar suas aplicações. Para tal, alguns métodos de polpação podem ser utilizados, entre eles o processo de polpação soda, mais comum para materiais lignocelulósicos (SHARMA et al., 2020). Os materiais lignocelulósicos são tipicamente tratados com NaOH a temperaturas abaixo de 160°C durante as quais a lignina é solubilizada pela desprotonação das subunidades de lignina fenólica (TAKADA et al., 2020).

Além disso, após a polpação, tem havido muito interesse em submeter essas fibras a pré-tratamentos antes da separação mecânica. Com o objetivo de melhorar a eficácia da fibrilação reduzindo o consumo de energia e a poluição associado a preparação das nanofibrilas.

2.3 Pré-tratamento alcalino

Para a produção de nanofibrilas de celulose muitos estudos utilizam pré-tratamentos químicos para quebrar efetivamente a recalcitrância natural. Além de alterar a composição química da biomassa e o tamanho e estrutura, a fim de melhorar significativamente a eficiência do processo de fibrilação (ASEM et al., 2021; NAGARAJAN et al., 2021; SUN et al., 2016). Muitos métodos de pré-tratamentos são investigados e aplicados, sendo os mais difundidos os de hidrólise ácida (KUMAR et al., 2014), oxidação por TEMPO (JIANG et al., 2020a), enzimático (HOLLAND et al., 2019) e alcalino (LIU et al., 2019b). O alcalino destaca-se por sua praticidade e por ser o mais ambientalmente amigável.

O tratamento alcalino utilizando solução de hidróxido de sódio (NaOH) pode ser realizado com 1–5% em peso de NaOH em uma temperatura na faixa de 30–70°C por 1–4 h. O tempo de reação da solução alcalina com a fibra e a temperatura podem depender da concentração da solução de NaOH (NAGARAJAN et al., 2021). Durante o pré-tratamento com álcali, as ligações éster nas hemiceluloses e na lignina são facilmente quebradas em condições alcalinas. As ligações éter em hemiceluloses e lignina também podem ser destruídas em temperaturas relativamente altas. As clivagens dessas ligações promovem significativamente a solubilização de hemiceluloses e lignina, resultando na exposição da celulose (SUN et al., 2016).

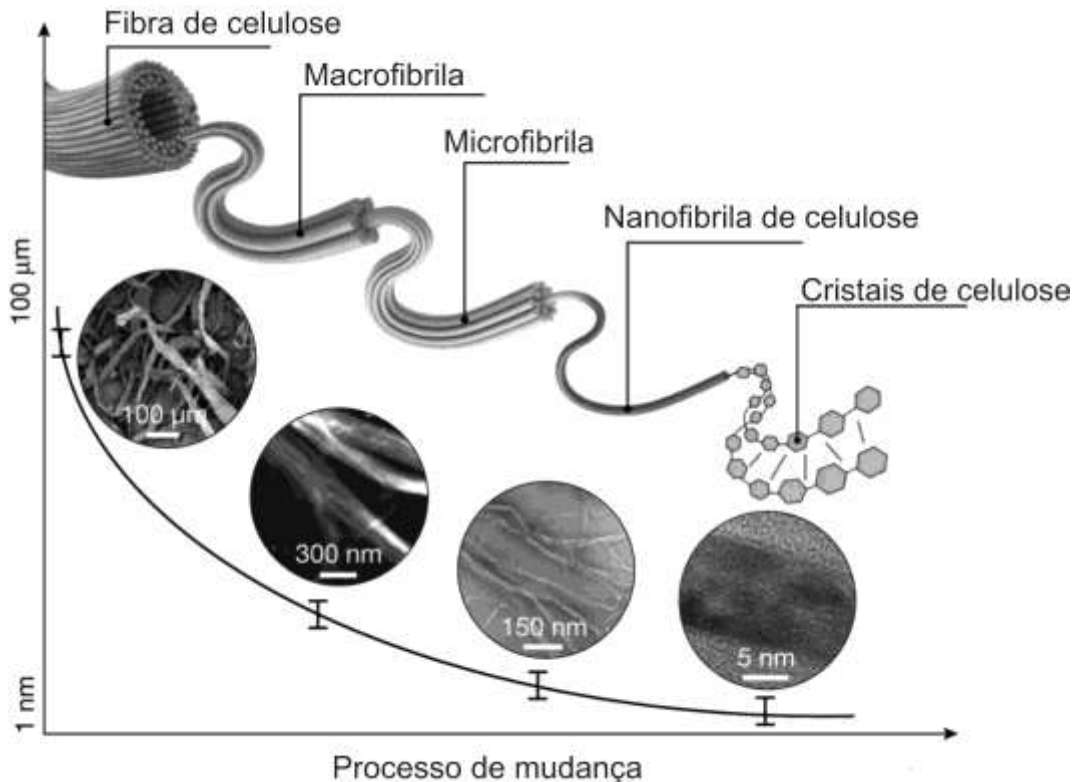
2.4 Nanofibrilas de celulose

A celulose em nanoescala pode ser obtida por meio de tratamento mecânico intensivo da polpa celulósica através de um desfibrilador, onde suspensões de fibras são forçadas

mediante uma cavidade entre os discos, no qual são submetidas a tensões cíclicas repetidas até que sejam homogeneizadas. O procedimento é frequentemente repetido várias vezes para aumentar o grau de fibrilação, dessa forma, aumentando o potencial de ligação pela modificação da sua morfologia e tamanho (Figura 3) (MA et al., 2020; SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Em artigos de revisão (CHEN et al., 2018a; DUFRESNE, 2013; ISOGAI, 2013; JOSEPH et al., 2020; LIN; DUFRESNE, 2014; MA et al., 2020) os autores definem a celulose nanofibrilada como agregados de nanofibrilas que possuem uma largura de ≈ 150 nm e comprimentos médios >500 nm. Além disso, possuem baixa densidade ($1,6 \text{ g cm}^{-3}$) e apresentam boas propriedades mecânicas. Devido a sua dimensão nanométrica, dispõem de uma alta área superficial específica, estabilidade térmica e facilidade de processamento, isso significa que são excelentes materiais sustentáveis, renováveis e podem substituir nanomateriais inorgânicos e à base de petróleo (ISOGAI, 2020).

Figura 3. Descrição esquemática da estrutura hierárquica e desafio de fabricação de nanofibrila de celulose



Fonte: adaptado, Li et al. (2021)

Com o tempo, a pesquisa sobre nanofibrilas se concentrou apenas no uso de celulose totalmente branqueadas, produzindo embalagens de alimentos (GAO et al., 2020), compósitos para remoção de contaminantes de águas residuais (TSHIKOVHI; MISHRA; MISHRA,

2020), aditivos com o objetivo de melhorar a resistência e barreira em papéis comuns (MASHKOUR et al., 2015) aerogéis inteligentes interruptores duplos de óleo-água (LI et al., 2019) em aplicações biomédicas em sistemas de curativos, administração de medicamentos e engenharia de tecidos (SUBHEDAR et al., 2021) ou em embalagens de amido atuando como agente de reforço (LI et al., 2018).

No entanto, nos últimos anos tem-se observado um grande interesse em nanofibrilas de celulose contendo lignina (NFLC), uma vez que possuem alto rendimento e um baixo consumo de produtos químicos. São materiais econômicos e ecologicamente viáveis com uma série de aplicações potenciais como nanopapers (ESTER ROJO et al., 2015), material de reforço eficaz em diversas matrizes (AGO; FERRER; ROJAS, 2016; CHEN et al., 2019; WINTER et al., 2016), filmes compósitos (EWULONU et al., 2019; WANG et al., 2018) entre outros.

Nanofibrilas de celulose contendo lignina, são semelhante as nanofibrilas derivada da polpa branqueada, possuem uma estrutura ramificada de fibrilas com espessura variando de 10 a 50 nm e comprimento de vários μm , e além de sua alta resistência, são biocompatíveis e podem ser funcionalizadas (DIOP et al., 2017). Porém, apesar das características serem semelhantes, um dos maiores motivos de se optar pela não utilização de NFC contendo lignina é a etapa de fibrilação, uma vez que a lignina pode ter dois efeitos aparentemente contraditórios na fibrilação da polpa. Em biomassas de lignina nativa a estrutura complexa e ramificada dificulta a fibrilação eficiente. Todavia, em polpas que já passaram por algum processamento químico na indústria, a fibrilação resulta na formação de nanofibrilas mais finas, e níveis de consumo de energia semelhantes ou menores que polpas branqueadas (SOLALA; IGLESIAS; PERESIN, 2019a).

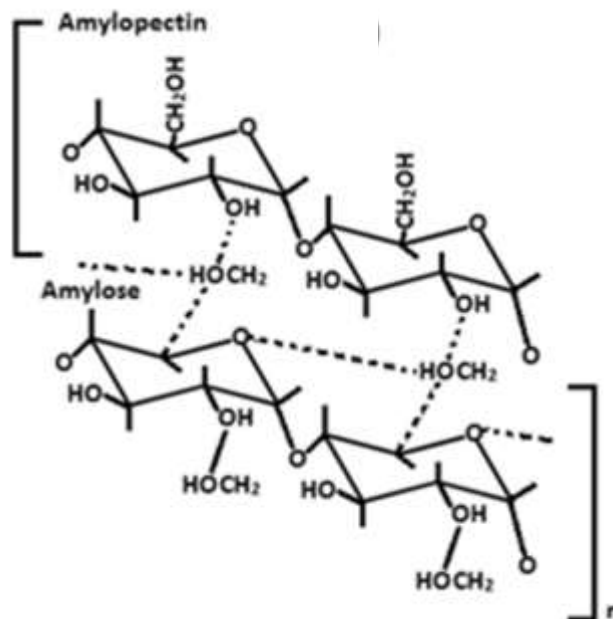
Em contrapartida, apesar da dificuldade de processamento de alguns materiais, a lignina é um biopolímero amorfo com estrutura complexa altamente ramificada que pode ser usado como vantagem em nanomateriais de celulose. Em virtude da polaridade e a hidrofobicidade da celulose, que é um desafio na maioria das aplicações, podem ser ajustadas com a hidrofobicidade da lignina (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). Os resultados encontrados na literatura até o momento indicam um claro potencial de nanofibrilas lignocelulósicas de fornecer reforço em polímero com compatibilidade química de superfície inerente a certas matrizes hidrofóbicas como amido (GILFILLAN; MOGHADDAM; DOHERTY, 2014; TRAVALINI et al., 2019).

2.5 Amido de mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), também conhecida como aipim e macaxeira, é uma das principais fontes de calorias dietéticas para a população mundial, além de produzir o amido, principal polissacarídeo de reserva presente nos tecidos fotossintéticos. Suas raízes comestíveis fornecem alimento para milhões de pessoas em todo o planeta, muitas das quais subsistem dela, por ser tolerante à seca e demandar poucos insumos (OKOGBENIN et al., 2013). Por esse e outros motivos é uma das culturas básicas de expansão mais rápida do mundo (FAO, 2016).

A parte mais importante da mandioca são suas raízes de armazenamento, que contém 65-91% de amido (SÁNCHEZ et al., 2009), os grânulos de amido consistem quase inteiramente em dois polissacarídeos principais: amilose e amilopectina (Figura 4). A estrutura linear é chamada de amilose, composta por unidades de glicose ligadas a α -1,4, e a estrutura ramificada é chamada de amilopectina formada por cadeias α -1,4 curtas ligadas por ligações α -1,6 (PÉREZ; BERTOFT, 2010; TAPPIBAN et al., 2019).

Figura 4. Estrutura da amilose e amilopectina



Fonte: adaptado, Tako et al. (2002)

A região linear da amilopectina forma hélices duplas que se agrupam em arranjos de camadas cristalinas. As lamelas cristalinas então se alteram para lamelas amorfas que se formam nos pontos de ramificação da amilopectina. Esta organização lamelar contribui para a estrutura semicristalina do amido (TAPPIBAN et al., 2019). E como principal componente do amido de mandioca, a amilopectina é responsável pela estrutura do grânulo, e o seu peso molecular varia aproximadamente entre 107 e 109 Daltons. O teor de amilose da maioria dos

amidos regulares está entre 20 e 30%, no entanto, a proporção de amilose para amilopectina varia com a fonte botânica, o que conferirá características diferentes a cada tipo de amido, (ZHU, 2015) para a mandioca o percentual de amilose, quantificada pela afinidade de iodo, variam de 18,8 a 19,3% (CHAROENKUL et al., 2011).

Por causa das fortes ligações de hidrogênio que unem as cadeias de amido, os grânulos são insolúveis em água fria. No entanto, quando o amido é aquecido em água, a estrutura cristalina é fundida e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxila da amilose e da amilopectina, resultando em um material amorfo que pode se recristalinizar (HOOVER, 2001). Esse fenômeno é chamado de gelatinização, em excesso de água, ou fusão, em pequenas quantidades de água. Esses fenômenos consistem na transformação granular do amido, em uma pasta viscoelástica. E esse processo é muito afetado pelo tipo de solvente e pela razão amido/solvente (JIMÉNEZ et al., 2012).

Algumas propriedades físicas e químicas do amido são determinadas por sua composição, estrutura e processo de gelatinização (PAES; YAKIMETS; MITCHELL, 2008), que são diretamente influenciados por fatores externos e internos como a origem da planta (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2017), localização geográfica do crescimento, tipo e condição do solo, condições climáticas de crescimento e sua relação amilose/amilopectina (CANO et al., 2014; SINGH et al., 2003). E conseqüentemente essas características, em especial a relação amilose/amilopectina, afetam diretamente a funcionalidade do amido como biopolímero (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020).

Por sua biodegradabilidade, abundância e capacidade de regeneração anual, o amido é um dos polímeros naturais mais promissores para produção de plásticos biodegradáveis. O desenvolvimento e a aplicação de materiais biodegradáveis à base de amido têm atraído cada vez mais atenção devido ao conhecido problema de escassez de petróleo e ao crescente interesse em reduzir a carga ambiental devido ao uso generalizado de polímeros derivados de petroquímicos (JIANG et al., 2020b).

Porém, os históricos de aplicações do amido revelaram várias desvantagens como resultado de seu caráter inerentemente hidrofílico e baixas propriedades mecânicas em comparação com os polímeros sintéticos convencionais (RIBBA et al., 2017). Tornando-o deficiente, ao ser utilizado isoladamente, para algumas aplicações, como embalagens. No entanto, algumas propriedades podem ser melhoradas com a adição de plastificantes, como glicerol (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2018) e materiais de reforço como nanofibrilas de celulose (FAZELI; KELEY; BIAZAR, 2018).

Luchese et al. (2017) com o objetivo de avaliar a influência do teor de amido de mandioca e milho nas propriedades físico-químicas de filmes biodegradáveis, produziram compósitos com diferentes teores de amido (20-60g kg⁻¹), plastificante glicerol (9g kg⁻¹) e goma xantana (0,05g kg⁻¹) e observaram que o aumento no teor de amido promoveu um aumento na resistência à tração, e o filmes de amido de milho apresentaram valores de tração (2,9 MPa) superiores aos valores encontrados para os filmes de amido de mandioca (1,6 MPa), os resultados foram comparados a filmes de polietileno de baixa densidade, com potencial para serem utilizados como embalagens biodegradáveis.

Li et al. (2018) produziram filmes de amido com nanofibrilas de celulose (5, 10, 15, 20%) e glicerol (30%), com o objetivo de caracterizar os filmes nanocompósitos em termos de permeabilidade ao vapor de água, opacidade e propriedades mecânicas. Os autores observaram os valores dos ângulos de contato dos filmes de nanocompósitos amido/CNFs aumentaram com o aumento do conteúdo de CNFs, o mesmo comportamento ocorreu com a opacidade e a transição vítrea. No entanto, os valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de nanocompósitos amido/CNFs diminuíram em comparação com os filmes apenas de amido. Enquanto isso, a presença de CNFs nos filmes aumentou significativamente ($p < 0,05$) a resistência à tração e o módulo de elasticidade.

2.6 Estado da arte

O estudo de NFCs produzidos a partir de resíduos lignocelulósicos é uma área de pesquisa recentemente explorada devido à crescente necessidade de métodos ecologicamente corretos que usem o mínimo possível de produtos químicos para o reaproveitamento de subprodutos que seriam descartados, mas que apresentam alto potencial de aplicação.

A biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima potencial para aplicações em filmes e membranas. A presença da lignina pode apresentar certas propriedades exclusivas ao material, como baixa polaridade (ou seja, características hidrofóbicas), a capacidade de absorver luz ultravioleta (UV) e propriedades antioxidantes (UPTON; KASKO, 2016). Devido a essas propriedades, subprodutos lignocelulósicos vem sendo estudados como um componente para produzir materiais de filme com hidrofobicidade diminuída e propriedades de bloqueio de UV.

Em literatura observamos algumas aplicações de nanofibrilas lignocelulósica em filmes como relata Pelissari et al. (2017) em seus resultados utilizando nanofibrilas de casca de banana como reforço em filmes de amido. A resistência à tração, o módulo de Young e a propriedade de barreira à água aumentaram com a adição de nanofibras de casca de banana,

um aumento de 3,8 MPa na resistência à tração e 569 MPa no módulo de Young em relação ao bioplástico de amido puro. Além disso, a permeabilidade ao vapor de água e a absorção de água pelo amido devido à adição de nanofibrilas também foram reduzidas.

Além de filmes, a biomassa lignocelulósica também possui potencial para outras aplicações, como reforço em aerogéis. Nesse estudo, nanofibrilas contendo lignina foram extraídas de cachos de frutos vazios de dendê, com o objetivo de reforçar aerogéis à base de amido. A incorporação de NFC alcançou aumentos notáveis, de 44 Mpa do módulo de Young e 66 Mpa de tensão de escoamento no modo de compressão. Além disso, devido à hidrofobicidade relativamente mais baixa da lignina residual, a sorção de água pelos aerogéis foi reduzida com o carregamento de NFC. Os nanocompósitos de amido/NFC exibiram propriedades mecânicas semelhantes às de espumas de poliestireno (AGO; FERRER; ROJAS, 2016).

Bian et al. (2021b) produziram filmes de nanofibrilas lignocelulósica por filtração a vácuo e processo de prensagem. Como resultado verificou-se que a lignina residual retida nas nanofibrilas atuou como um absorvedor de UV macro-molecular natural. Os filmes com conteúdo de lignina de 4,89 a 15,68% exibiram excelente estabilidade térmica e seu bloqueio de UVA e UVB estava na faixa de 81,4-99,5% e 96,7-100%, respectivamente. Por fim o filme exibiu desempenho de proteção UV estável sob alta temperatura, irradiação UV, condições ácidas ou alcalinas, proporcionando uma capacidade de uso de longo prazo.

No entanto, quando se trata de nanofibrilas de bagaço de cana-de-açúcar, muitos trabalhos em literatura relatam a utilização de nanofibrilas de celulose pura. Ali et al. (2021) produziram filmes de PVA/amido reforçados com nanofibrilas de bagaço de cana branqueadas e avaliaram as propriedades térmicas, a resistência à tração e o alongamento na ruptura do filme de PVA/amido/celulose e identificaram melhorias quando utilizaram 4% em peso de CNF de bagaço. O reforço da nanofibrila de celulose ao filme de PVA/amido causou um grande aumento da resistência à tração (85 MPa) que foi de 254%.

Todavia, raros artigos exploram o potencial das nanofibrilas contendo lignina, como Gilfillan et al. (2014). Nesse artigo o autor relata os resultados do uso de nanofibrilas de bagaço de cana-de-açúcar não branqueadas em porcentagens de 2,5 a 20% em peso adicionadas ao amido de batata. A adição de NFC reduziu a absorção de umidade em até 17% a 58% de umidade relativa. A resistência à tração do filme e o módulo de Young aumentaram em até 100% (3,1 a 6,2 MPa) e 300% (66,3 a 198,3 MPa), respectivamente, com adição de 10 e 20% em peso de fibra.

Em síntese, nas últimas décadas, filmes produzidos com subprodutos lignocelulósicos, como evidenciados em pesquisas, têm atraído muita atenção. Nesse viés, os polímeros orgânicos naturais, amido e nanofibrilas contendo lignina, são promissores para produção de embalagens avançadas, por serem materiais inovadores e exclusivamente naturais que possuem propriedades multifuncionais.

Nesse sentido, com base nos estudos expostos, observou-se a falta de uma pesquisa para investigação e comparação entre os resultados de filmes produzidos utilizando nanofibrilas. Nesse caso, diferentemente do estudo proposto por Gilfillan et al. (2014), que investiga o comportamento apenas de nanofibrilas não branqueadas de bagaço de cana para a produção de filmes em matriz de amido de batata. O proposto para esse trabalho é comparar as propriedades de nanofibrilas branqueadas e não branqueadas do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de filmes de amido de mandioca e avaliar as vantagens ou desvantagens intrínsecas da presença da lignina nos filmes.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais

A polpa de bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum* sp) utilizada nesse trabalho foi obtida por Carvalho et al. (2020), a partir do processo soda de polpação. O amido de mandioca foi gentilmente cedido por uma família de agricultores familiares do Sudeste do Pará. Hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) usados foram de grau analítico. Água destilada foi utilizada para o preparo das soluções.

3.2 Tratamento alcalino

Para o processo de pré-tratamento foram utilizados 5 g de polpa de bagaço de cana-de-açúcar foram misturadas com 100 mL de solução de NaOH 5% (m/v) a 80° C sob agitação de 1500 rpm durante 2 h.

Após essa etapa, o material foi lavado com água até pH 7,0. Por meio da filtragem a vácuo retirou-se o excesso de umidade. Decorrido esse processo, o material foi seco em estufa de recirculação de ar a 50°C durante um período de 24 h.

3.3 Branqueamento das fibras

Parte do material que passou pelo tratamento alcalino foi branqueada para a preparação das nanofibrilas branqueadas (NFC-B) e parte permaneceu sem o branqueamento para a preparação das nanofibrilas não branqueadas (NFC-NB). Para o branqueamento, 5 g de

fibras foram misturadas com 100 mL de solução de H₂O₂ 24% (v/v) e NaOH 4% (m/v), a uma temperatura de 80°C, sob agitação 1500 rpm durante 2 h. Após o tratamento, o material foi lavado para a retirada completa dos produtos químicos e seco em estufa a 50°C até massa constante. A etapa de branqueamento foi adaptada de Bufalino et al. (2015).

3.4 Produção de nanofibrilas

Após os tratamentos químicos, os materiais branqueado e não branqueado foram dispersos em água a uma concentração de 2% massa seca (IWAMOTO; ABE; YANO, 2008). As nanofibrilas foram produzidas conforme sugerido por Guimarães Jr. et al. (2015) e Bufalino et al. (2015). As suspensões foram agitadas a 2000 rpm em um agitador mecânico durante 10 minutos para obtenção de uma suspensão aquosa de fibras homogeneizadas. Após essas etapas, as diferentes suspensões aquosas foram processadas em um desfibrilador mecânico modelo Super Masscoloider (Masuko®), a 1500 rpm, utilizando abertura entre os discos de 0,01 mm. Sendo avaliados 5 passagens pelo moinho.

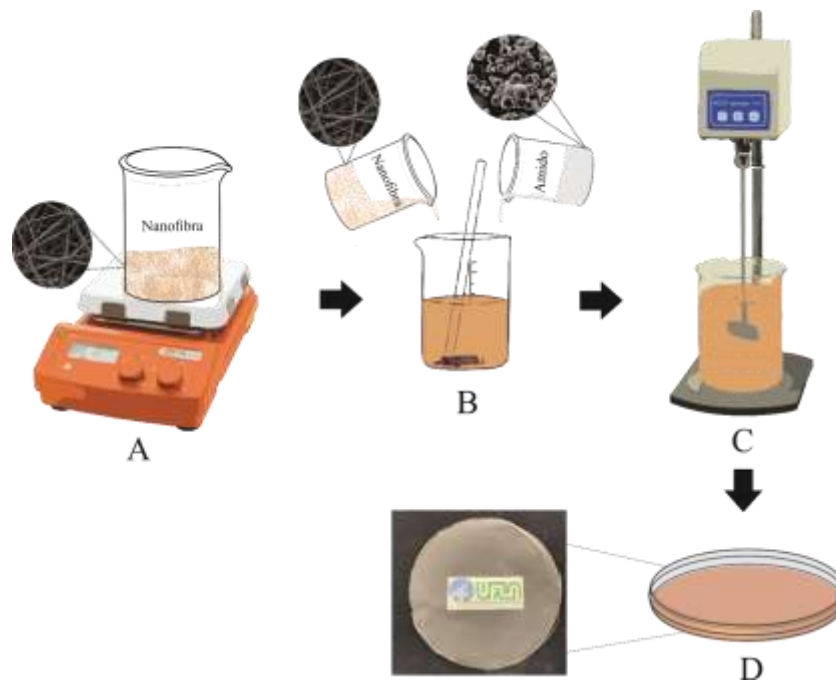
3.5 Preparação dos filmes

As proporções amido/nanofibrilas nos filmes foram adaptadas com base nos trabalhos de Gilfillan et al. (2014) e Lago et al. (2021).

Os filmes foram preparados utilizando o método de evaporação do solvente (casting), conforme ilustrado na Figura 5.

Foram preparados 1000 g de solução filmogênica de amido de mandioca a 2,5% (m/m) em uma solução 0,6% (m/m) de glicerol. A solução foi submetida a agitação magnética a 500 rpm a uma temperatura de 90°C por 20 min. Diferentes concentrações de suspensão de nanofibrilas branqueadas e não branqueadas (10, 20, 30 e 50%) foram adicionadas à solução de amido. Um filme controle, sem a adição de nanofibrilas, também foi preparado. Conforme exposto na Tabela 2 foram produzidas suspensões de massa seca de nanofibrilas em relação a massa seca do amido, que foram divididas para a preparação de três repetições por filme.

Figura 5. Processo de preparação dos filmes. A) Homogeneização da nanofibrila em agitador magnético; B) Mistura da solução de amido com nanofibrila; C) Homogeneização da solução; D) Solução em processo de secagem



Fonte: Autoral

Para a preparação dos filmes, 60 g de solução, foram vertidas em placas de acrílico e deixadas em ambiente climatizado a $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$, com $60\% \pm 1$ de umidade relativa, por 10 dias, para secagem e estabilização.

Tabela 2. Delineamento experimental das concentrações de nanofibrilas de celulose (NFC) branqueadas (B) e não branqueadas (NB) e amido, para produção dos filmes.

NFC B ou NB (% m/m)*	Amido (% m/m)
NFC-0 (controle) **	100
NFC(B)-10	90
NFC(B)-20	80

NFC(B)-30	70
NFC(B)-50	50
NFC(NB)-10	90
NFC(NB)-20	80
NFC(NB)-30	70
NFC(NB)-50	50

* % em massa de NFC em relação à massa seca de amido em cada filme. Foram produzidas, em média, 250 g de solução filmogênica. Para cada solução filmogênica foram produzidos 3 filmes. **solução contendo somente amido e glicerol.

3.6 Caracterização química da polpa do bagaço de cana-de-açúcar

Foi realizada a caracterização química da polpa, sendo o teor de extrativos totais – NBR 7987 T204 om-88; teor de lignina – T222 om-88; teor de cinzas – T211 om-93; teor de celulose e hemicelulose – por diferença. O teor de holocelulose foi obtido conforme norma TAPPI T19m-54. Aproximadamente 3g de fibras, 2,5 g de hipoclorito de sódio, 1 mL de ácido acético glacial e 120 mL de água destilada foram misturados e mantidos em banho-maria por 1 hora a 70 °C com agitação. Para o teor de celulose, utilizou-se 1g de holocelulose, 15 mL de hidróxido de sódio 17,5% e 40 mL de água destilada. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 15 horas e, em seguida, filtrada em cadinho de vidro sinterizado. O teor de hemiceluloses foi obtido por diferença entre a holocelulose e celulose.

3.7 Caracterização das nanofibrilas

3.7.1 Consumo de energia (EC)

O consumo energético foi avaliado com o objetivo de prever a energia gasta no preparo das nanofibrilas. Esses dados são importantes quando se deseja obter nanofibrilas em escala industrial e verificar a viabilidade de produção. Logo, foi considerada a amperagem média utilizada para a desfibrilação por tonelada de material desfibrilado a cada ciclo e um temporizador para registrar o tempo. O consumo foi calculado conforme Eq. 1, em que EC: consumo de energia (kW.h/ton), P: potência em kW e h: tempo (horas) e m: massa de material em tonelada, conforme metodologia de Dias et al. (2019).

$$EC = P \times h / m \quad (1)$$

3.7.2 Turbidez (NTU)

Este teste mede a luz espalhada em um ângulo de 90° em relação à luz incidente e está diretamente relacionado à forma, tamanho e índice de refração da matéria suspensa. A unidade NTU refere-se à unidade de turbidez nefelométrica. Se a suspensão for composta apenas por materiais em nanoescala, o valor de turbidez é próximo a zero. No entanto, a presença de fibras pouco fibriladas na suspensão resulta em aumento da turbidez. Logo, a turbidez das suspensões de nanofibrilas foi medida com o auxílio de um Turbidímetro Plus Alfakit, no Laboratório de Nanotecnologia Florestal da Universidade Federal de Lavras. Foram utilizadas cinco repetições de suspensões de nanofibrilas previamente diluídas em 0,1% em massa, que foram agitadas por 10 min a 500 rpm (DESMAISONS et al., 2017).

3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica para a análise morfológica das nanofibrilas e medição de 150 diâmetros das estruturas individuais, com o auxílio do *software* ImageJ, conforme metodologia de Tonoli et al. (2016).

Gotas das suspensões de celulose foram posicionadas sobre fita de carbono dupla face aderido a porta-amostras de alumínio (*stubs*). Após um período *overnight* em recipiente com sílica gel para secagem, as amostras foram metalizadas com ouro em aparelho *sputtering* (Balzers SCD 050). As observações foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura FEG de ultra alta resolução (UHR) (Tescan-Clara, Czech Republic) no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultra estrutural da Universidade Federal de Lavras (LME/UFLA), nas condições de 10 KeV, 90 pA, com distância de trabalho de 10 mm.

3.7.4 Estabilidade das suspensões de nanofibrilas

Foram observadas as mudanças na dispersão das suspensões após a desfibrilação mecânica seguida de agitação magnética, exame visual e tempo de sedimentação, conforme metodologia adaptada de Guimarães et al. (2015). A concentração de suspensões branqueadas e não branqueadas foi ajustada a 0,25% (m/m). As suspensões foram então transferidas para tubos de ensaio, onde foram monitoradas e fotografadas de hora em hora por 8 horas consecutivas, no Laboratório de Nanotecnologia Florestal da Universidade Federal de Lavras. Em seguida o *software* ImageJ foi utilizado para quantificar a decantação das nanofibrilas e a

estabilidade foi calculada de acordo com a Eq. 2, dividindo a dispersão (%) das nanofibrilas, pelo total (%) de suspensão:

$$E = \frac{\text{dispersão}}{\text{total}} \times 100 \quad (2)$$

3.8 Caracterização dos filmes

3.8.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O estudo da microestrutura é de grande importância para a compreensão da morfologia dos filmes, pois é necessário observar se houve a incorporação das nanofibrilas com o amido de mandioca. Os filmes foram fraturados e posicionados sobre fita de carbono dupla face aderido a porta-amostras de alumínio (*stubs*). Após um período *overnight* em recipiente com sílica gel para secagem, as amostras foram metalizadas com ouro em aparelho *sputtering* (Balzers SCD 050). As observações foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura FEG de ultra alta resolução (UHR) (Tescan-Clara, Czech Republic) no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultra estrutural da Universidade Federal De Lavras (LME/UFLA), nas condições de 10 KeV, 90 pA, com distância de trabalho de 10 mm.

3.8.2 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Um dos fatores que afetam o desempenho proporcionado por um revestimento orgânico é sua capacidade de resistir ou auxiliar a passagem do vapor d'água. Em algumas aplicações, como embalagens, deve-se permitir que quantidades moderadas de vapor d'água passem pelo filme, sem danificá-lo. Portanto, as características de transmissão de vapor de água são importantes na avaliação de seu desempenho no uso prático.

Essa análise foi realizada com base na norma ASTM E 96-00 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) com adaptações. As amostras de filme foram colocadas em frascos de vidro de cor âmbar, preenchidos com cerca de 1/3 de sua capacidade com sílica. As tampas desses frascos continham uma abertura, onde foram colocadas as amostras de filmes (cortados em tamanho de 5cm de diâmetro) e seladas com silicone.

Os frascos, depois de fechados, foram colocados em dessecador contendo solução saturada de cloreto de sódio, conforme Figura 6. Essa solução promove umidade relativa de 75%.

Figura 6- Análise de PVA



Fonte: Do Autor

O dessecador foi deixado sob temperatura controlada de $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por 7 dias e, uma vez ao dia, os frascos contendo as amostras de filme foram pesados e suas massas obtidas. O horário de pesagem foi o mesmo durante os 7 dias. O cálculo de permeabilidade (PVA) foi obtido pela Equação 3.

$$TPVA = \left(\frac{w}{t}\right) \cdot \left(\frac{1}{A}\right) \quad (3)$$

Em que w é o ganho de massa (g) do filme; t é o tempo (h); A é a área (m^2). Sendo que a relação w/t foi calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de massa (g) do filme em função do tempo (horas).

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculada utilizando o valor de (TPVA), que foi multiplicado pela espessura da amostra (e) e dividido pela diferença de pressão do vapor de água (ΔP) de acordo com a Equação 4:

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{\Delta P} \quad (4)$$

3.8.3 Propriedades ópticas

Com o objetivo de avaliar a opacidade do material foi feita a transmitância da luz visível dos filmes, que foram medidas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis GBC UV/VIS 918, Shimadzu, com uma transmitância percentual a 600 nm (T_{600}), no Laboratório de Química da Universidade Federal de Lavras (DQI/UFLA). As amostras dos filmes foram cortadas em retângulos de 10 x 50 mm e aderidas à parede interna da cubeta de quartzo. A

transmitância foi calculada de acordo com Beer – Lambert, Eq. 5, no qual $\log \%T$ é o logaritmo da transmitância obtida no espectrofotômetro e d é a espessura do filme (mm).

$$T_{600} = \frac{\log \%I}{d} \quad (5)$$

3.8.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica e o perfil de degradação dos filmes foram avaliados utilizando um aparelho Shimadzu DTG-60AH/DTA-TG Apparatus, no Laboratório de Análises Térmicas da Universidade Federal de Lavras (CAPQ/UFLA). Foi utilizado um sistema registrador TA-60WS, sob atmosfera de gás nitrogênio, a um fluxo constante de 50 (mL/min), de 25°C a 800°C, com taxa de aquecimento 10°C min⁻¹.

3.8.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi realizada em um espectrômetro Spectrometers Varian 600-IR Series acoplado ao GladiATR da Pike Technologies, no Laboratório de Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR, da Universidade Federal de Lavras (CAPQ/UFLA). As amostras foram colocadas no suporte e analisadas por um sensor para determinar as características da matriz polimérica, bem como as alterações de interações intermoleculares entre o amido e as nanofibrilas. Os espectros foram coletados no intervalo de 4400 a 400 cm⁻¹, utilizando 64 varreduras e resolução de número de onda de 4 cm⁻¹ (XIA et al., 2020).

3.8.6 Ângulo de contato e molhabilidade

A hidrofobicidade dos filmes foi determinada utilizando um goniômetro (Kruss, DSA25, Hamburgo, Alemanha), no Laboratório de Nanotecnologia Florestal da Universidade Federal de Lavras. A aquisição de imagem e mensuração dos valores foi realizada pelo *software* Advanced (Kruss, Hamburgo, Alemanha) equipado com microcâmera, operada no ar e à temperatura ambiente, com valores registrados por 55s em intervalos de 5s. As dimensões das amostras dos filmes para o teste foram de 2,5 cm x 1,0 cm.

Para as análises de ângulo de contato e molhabilidade, foi aplicada uma gota d'água nas amostras, e os valores dos ângulos calculados ao longo de 60 s. A média dos valores para cada amostra foi calculada e tomada como o valor do ângulo de contato. Para calcular a

molhabilidade, foi utilizado o ângulo de contato médio em 5 s e o ângulo de contato médio em 60 s, dividindo o valor médio em 5s menos o valor médio a 60s, por 55s, de acordo com ASTM D724–99, 2003.

3.8.7 Ensaio mecânico

As propriedades de tração dos filmes foram avaliadas de acordo com a norma ASTM D882-02 (2002) utilizando um analisador de textura TA.XTPlus Stable Micro Systems (Inglaterra). Para cada tratamento foram produzidas dez amostras de 100 mm x 25 mm que foram tracionados com uma distância entre pinças de 50 ± 2 mm com velocidade de 0,8 mm/s. A espessura dos filmes, expressa em micrômetros (μm), foi determinada com o auxílio de um Micrômetro Externo Digital Quantumike - MITUTOYO, sendo realizado dez leituras, duas nas extremidades e uma no centro de cada amostra. A resistência à tração (TS) foi calculada dividindo a força máxima pela área da seção transversal inicial dos filmes. O módulo de elasticidade (ME) que corresponde ao estresse aplicado foi dividido pela deformação sofrida, expressos em GPa e o índice de deformação, que corresponde à razão entre o comprimento aumentado e o comprimento inicial após a ruptura da amostra testada, expressos em (%).

3.9 Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA). As médias e desvios-padrão foram calculados e comparadas pelo teste de Scott-Knott ($P < 0,05$). O software estatístico Sisvar foi utilizado para analisar os dados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização química da polpa do bagaço de cana-de-açúcar

A Tabela 3 apresenta a composição química da polpa bagaço da cana-de-açúcar (PBCA), da polpa com tratamento alcalino não branqueada (PTNB) e da polpa com tratamento alcalino branqueada (PTB). É possível observar que depois do tratamento com NaOH e do branqueamento, houve um aumento considerável no teor de celulose de 30,94% para PTNB em relação a PBCA e 47,62% para PTB em relação a PBCA.

Tabela 3. Composição química da polpa de bagaço de cana-de-açúcar (PBCA), da polpa tratada com NaOH não branqueada (PTNB) e da polpa tratada com NaOH e branqueada (PTB).

Material	Extrativos totais (%)	Cinzas (%)	Lignina insolúvel (%)	Hemiceluloses (%)	Celulose (%)
PBCA	7,76 ± 0,04	1,66 ± 0,07	3,21 ± 0,45	36,28 ± 0,10	61,46 ± 0,17
PTNB	4,93 ± 0,12	1,32 ± 0,08	1,27 ± 0,31	15,23 ± 0,06	80,48 ± 0,28
PTB	3,66 ± 0,42	1,41 ± 0,07	0,83 ± 0,38	7,67 ± 0,37	90,73 ± 1,33

Em literatura, geralmente tratamentos alcalinos são realizados antes da produção de nanofibrilas (LIU et al., 2019c; ZHANG; TSUZUKI; WANG, 2015), pois esse processo é essencial para induzir rápido inchaço e ligação interna da parede celular, resultando na remoção parcial da hemiceluloses e lignina residuais (ASEM et al., 2021). Logo, observa-se que após o tratamento, houve uma diminuição significativa do teor de hemicelulose (de 36 para 15%) e lignina (de 3,2 para 1,27%) e um aumento substancial da celulose (de 61 para 80%) em relação a polpa sem tratamento (PBCA). Esses resultados corroboram com Gilfillan et al. (2014) que ao realizarem o tratamento alcalino no bagaço de cana-de-açúcar, obtiveram resultados semelhantes, com um aumento de 41% a 65% de celulose e uma redução de 24% a 18% de hemicelulose.

Já o processo de branqueamento utilizando H_2O_2 tem o objetivo de maximizar a remoção da lignina, que pode ser confirmado ao observar apenas um teor de lignina residual de 0,83%. Resultados semelhantes foram encontrados por Jonoobi et al. (2009) ao avaliarem polpas de *hibiscus cannabinus* branqueadas e não branqueadas. Eles obtiveram polpa branqueada com teor de 92% de celulose e 0,5% de lignina residual.

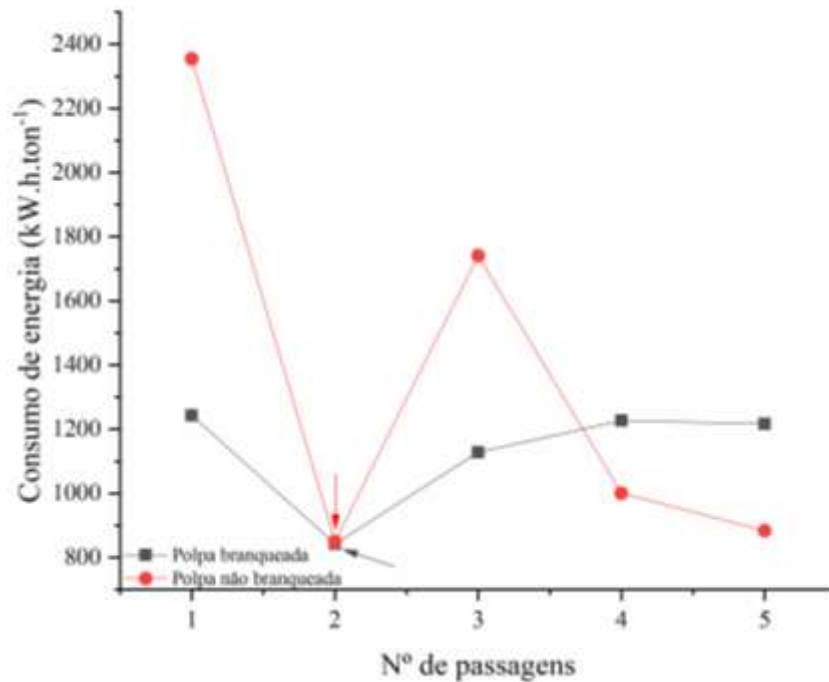
4.2 Caracterização das nanofibrilas

Pode-se observar que as amostras PTNB e PTB consistem, essencialmente, de feixes de microfibrilas, subestruturas da parede celular, que, depois de cinco passagens pelo moinho (grinder), encontram-se fibriladas.

4.2.1 Consumo energético

A evolução do consumo de energia durante a fibrilação com o aumento do número de passagens pelo fibrilador mecânico é ilustrada na Figura 7.

Figura 7. Evolução do consumo de energia acumulado com o aumento do número de passagens pelo fibrilador mecânico para polpas branqueadas e não branqueadas



Fonte: autoral

Observa-se que a amostra não branqueada (PTNB), com maior teor de lignina residual (1,27%), apresentou maior consumo energético no início da fibrilação, pois a lignina tende a resistir à força mecânica (SANTUCCI et al., 2016), devido à existência de fortes ligações covalentes entre celulose e lignina. Portanto, quebrar a barreira de lignina reticulada para fibrilar é um pouco mais difícil. Mas de acordo com o gráfico, constata-se que a partir da terceira passagem pelo moinho mecânico, a tendência foi de diminuir o consumo, pois houve uma redução de 2.354 kWh/t (primeira passagem) para 883 kWh/t (quinta passagem). O processo de fibrilação pode ter se tornado mais “fácil” devido aos benefícios de um mecanismo duplo. Efeito do aumento do inchaço causado pela hemicelulose e da atividade sequestradora de radicais da lignina residual, favorecendo o processo de fibrilação (CHAKER et al., 2013; FERRER et al., 2012).

É possível identificar que após ambas as polpas alcançarem textura gelatinosa destacada na segunda passagem, houve um aumento do consumo de energia da polpa branqueada (PTB) de 843 kWh/t para 1128 kWh/t. Após a terceira passagem, reduz-se a distância entre os discos aumentando a intensidade da fibrilação, nesse sentido entende-se que houve a remoção das hemiceluloses residuais da polpa branqueada. De acordo com literatura, isso pode ter influenciado no consumo de energia, pois a remoção das hemiceluloses

eventualmente resultou na formação de novas ligações de hidrogênio dentro da espinha dorsal da celulose, tornando-o mais propenso à agregação e, conseqüentemente, dificultando a desfibrilação das fibras (DIAS et al., 2019; LIU et al., 2018).

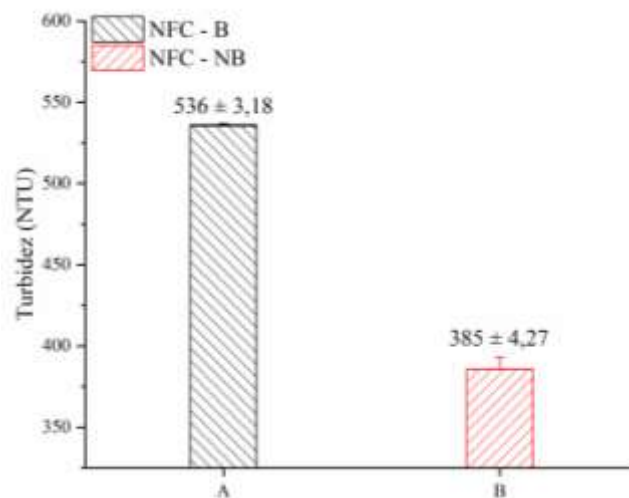
4.2.2 Turbidez e estabilidade das suspensões

A porcentagem de turbidez (NTU) das nanofibrilas branqueadas e não branqueadas é exibida na Figura 8.

Essa análise indica indiretamente o rendimento de fibrilação devido ao espalhamento de luz produzido por partículas grandes em suspensão, o que possibilita conhecer a eficácia da produção de nanofibrilas (ESPINOSA et al., 2020).

Observa-se que a NFC – NB apresentou menor índice de turbidez (385 NTU) em relação a polpa branqueada, indicando melhor fibrilação. Embora a NFC – B, tenha formado gel na terceira passagem, a fibrilação talvez não tenha sido eficiente, devido a diminuição da tenacidade da polpa com o aumento do número de passagens fazendo com que as suspensões passassem muito rápido pelo moinho mecânico, diminuindo a eficácia da formação de nanofibrilas, conforme resultado semelhante apresentado por Mendonça (2018). Um comportamento análogo foi observado por Banvillet et al. (2021) com nanofibrilas tratadas com NaOH, com valor de 761 NTU. Evidenciando o desempenho de agregação das nanofibrilas.

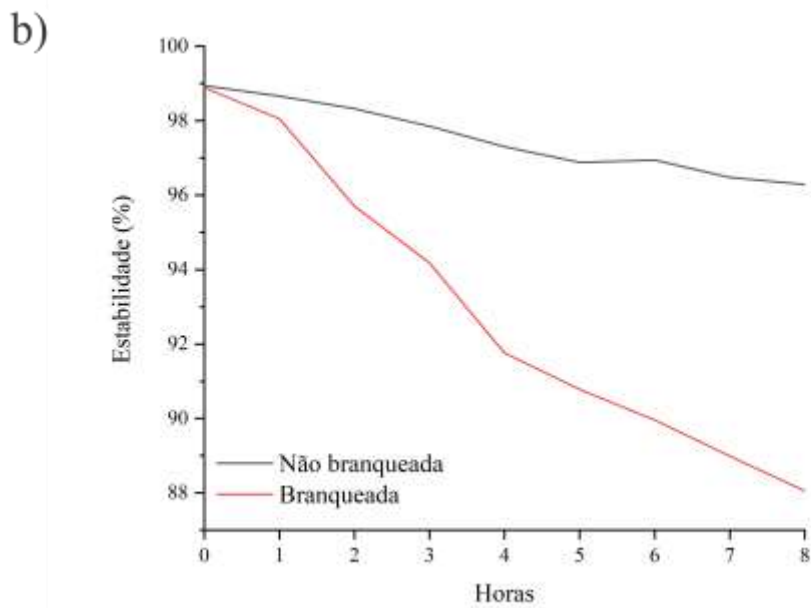
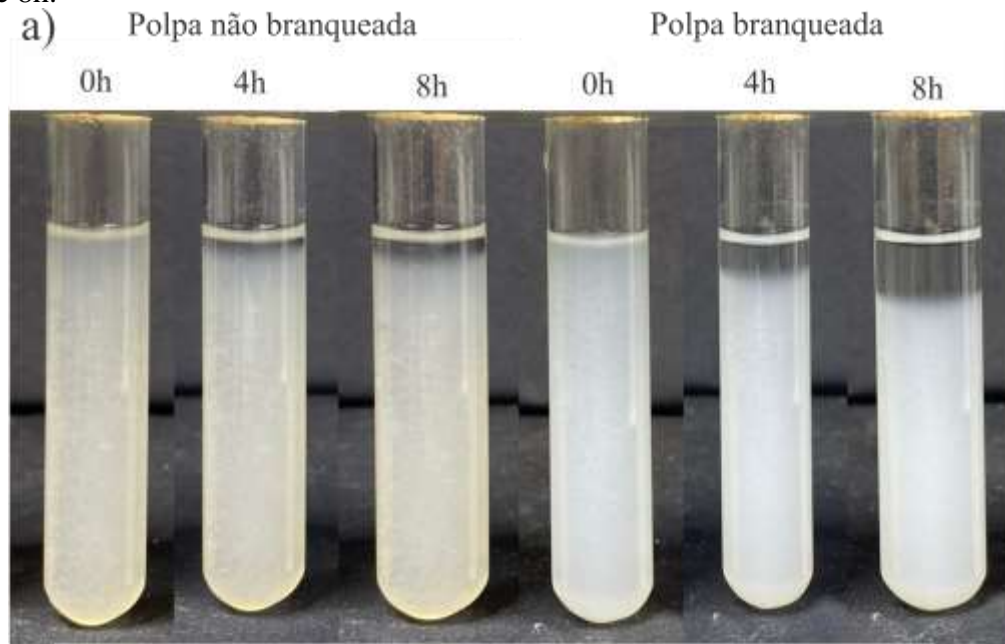
Figura 8. Turbidez das suspensões de nanofibrilas de celulose NFC branqueada (NFC – B) e não branqueada (NFC – NB)



Fonte: autoral

Já em relação a NFC – NB, esperava-se que houvesse um maior índice de turbidez, devido a presença de lignina. Isso porque a lignina tende a tornar a desfibrilação e individualização das nanofibrilas mais difícil, em função do seu papel na parede celular dos materiais lignocelulósicos. Esse comportamento foi relatado por Guimarães et al. (2015), ao avaliar o índice de decantação de nanofibrilas de polpa de bambu branqueadas e não branqueadas. Os resultados indicaram uma maior estabilidade para as suspensões branqueadas, no entanto o oposto foi observado para este estudo, tanto para a turbidez, quanto para a estabilidade (Figura 9) das suspensões. Resultados semelhantes foram relatados por Espinosa et al. (2020) para nanofibrilas não branqueadas de palha de trigo (205,7 NTU) e um alto valor para nanofibrilas branqueadas (433 NTU).

Figura 9. Imagens da estabilidade das suspensões de NFC branqueada e não branqueada após 0h, 4h e 8h.



Fonte: autoral

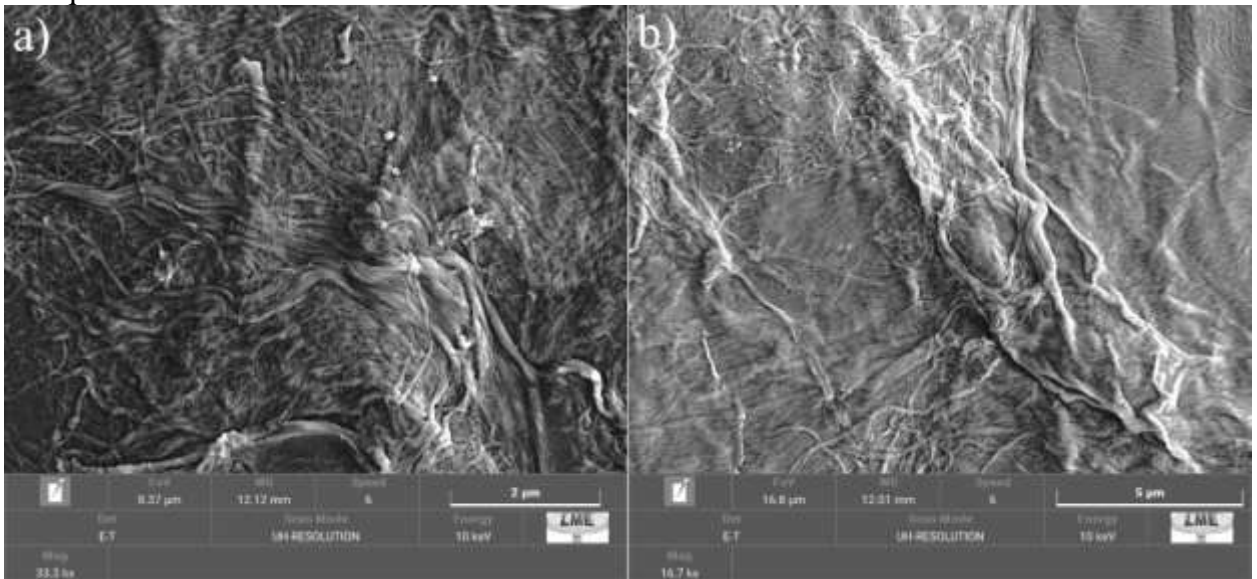
Observa-se o resultado da estabilidade das amostras, indicado na Figura 9, que quando ocorre a formação do gel de nanofibrilas as suspensões se tornam mais estáveis causando menor decantação. É possível verificar que a NFC – B, apresenta um decréscimo significativo na estabilidade ao longo das oito horas de ensaio (Fig. 9, b), evidenciando o comportamento instável, tendendo ao reagrupamento das nanofibrilas. Já o comportamento da NFC – NB, pode ter sido causado pela ação antioxidante da lignina, que impediu a religação das ligações covalentes que já haviam sido quebradas (SOLALA; IGLESIAS; PERESIN,

2019b). Ou dada a porcentagem de hemiceluloses (15,23%) presente nessa amostra, e suas propriedades estruturais, como caráter amorfo, ramificação macromolecular e elevada hidrofiliabilidade. A presença da hemicelulose pode ter atuado como uma barreira física para manter as microfibrilas de celulose afastadas umas das outras, impedindo assim a sua agregação (CHAKER et al., 2013).

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia de NFC-B e NFC-NB, seguida do gráfico de distribuição de diâmetro das nanofibrilas é exibida na Figura 10 e 11. Ao analisar as imagens de NFC – NB (Figura 10, b) pode-se presumir que as nanofibrilas estejam mais unidas e menos fibriladas. Diferente da NFC – B (Figura 10, a) que apresentou uma melhor dispersão de nanofibrilas, com poucos fragmentos residuais visíveis. Embora os resultados de turbidez e estabilidade para essa amostra tenham evidenciado a baixa dispersão das nanofibrilas.

Figura 10. Microscopia Eletrônica de Varredura das suspensões (a) branqueadas e (b) não branqueadas

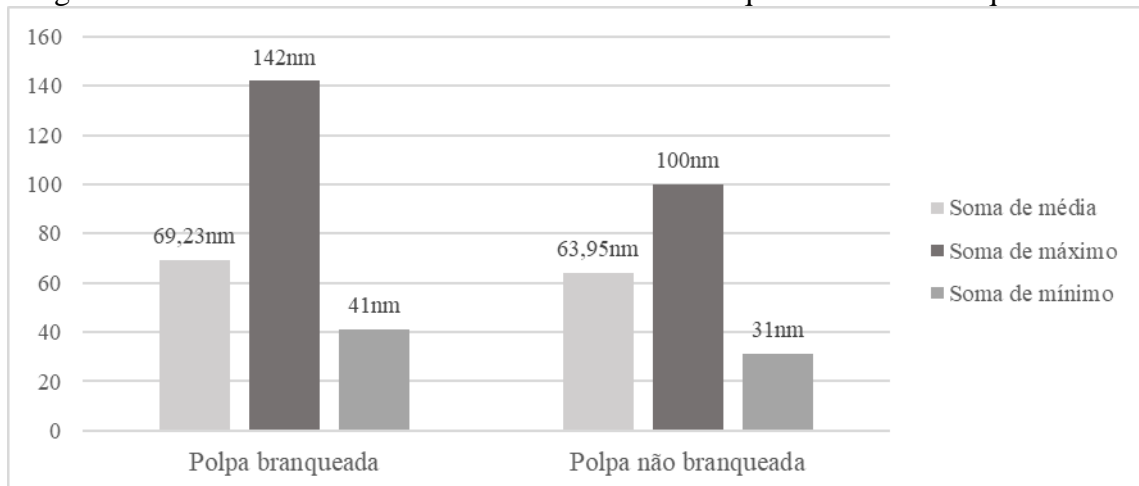


Fonte: autoral

A análise de distribuição de diâmetro (Figura 11) mostra que os resultados apresentaram valores médios de 69,23 nm (NFC – B) e 63,95 nm (NFC – NB) e, embora não tenha sido uma diferença significativa observa-se que as nanofibrilas não branqueadas apresentaram um valor médio e valor máximo e mínimo inferiores as nanofibrilas branqueadas. Resultado semelhante de menor diâmetro para nanofibrilas cruas de palha de trigo (13 nm) em relação a branqueada (19 nm) foi observado por Espinosa et al. (2020). Os

valores de menor diâmetro também corroboram com as análises de turbidez e estabilidade, indicando um bom resultado de fibrilação. Em literatura, observa-se que essas decorrências podem ser causadas devido ao efeito estabilizador positivo da lignina durante o processo de fibrilação, pois ela tende a criar uma barreira, evitando a aglomeração e precipitação das nanofibrilas (ESTER ROJO et al., 2015).

Figura 11. Estatística do diâmetro das nanofibrilas branqueadas e não branqueadas



Fonte: autoral

4.3 Caracterização dos filmes

A celulose e o amido apresentaram estruturas semelhantes, dessa forma exibindo uma compatibilidade nos resultados da produção dos filmes.

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos filmes de amido (Figura 12. a, b) e filmes de amido com nanofibrilas (Figura 12. c, d, e, f; Figura 13) foi investigada por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias de MEV forneceram evidências de forte adesão do amido de mandioca com as nanofibrilas, devido a uma boa dispersão. O filme de amido (Figura 12. a, b) apresentou uma estrutura homogênea, sem separação de fases. No entanto, fissuras finas visíveis (Fig 12, a – cabeça de seta) foram observadas. Isso pode ter sido causado pelo progresso da cristalização, certamente devido à maior mobilidade molecular associada à difusão do vapor de água para a superfície dos filmes (MENZEL et al., 2020).

O filme produzido com 30%NFC branqueada (Figura 13. a, b) apresentou uma superfície homogênea sem bolhas ou rachaduras, exibindo apenas alguns acúmulos de amido não solubilizados.

Figura 12. Imagem MEV da superfície dos filmes; (a) filme controle – superfície; (b) filme controle - seção transversal; (c) 20% de nanofibrilas não branqueada – superfície; (d) 20% de nanofibrilas não branqueada - seção transversal; (e) 30% de nanofibrilas não branqueada – superfície; (f) 30% de nanofibrilas não branqueada – seção transversal

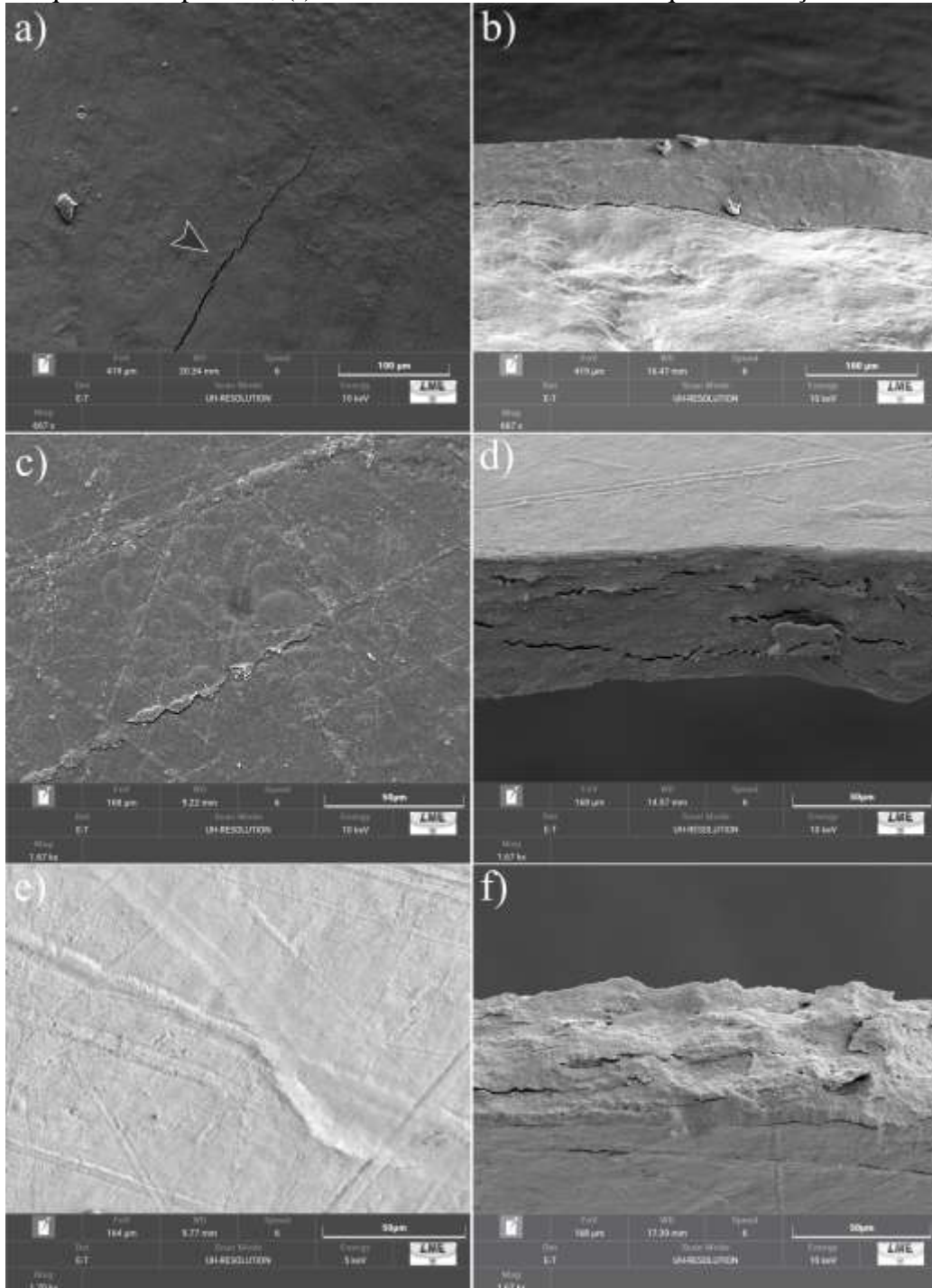
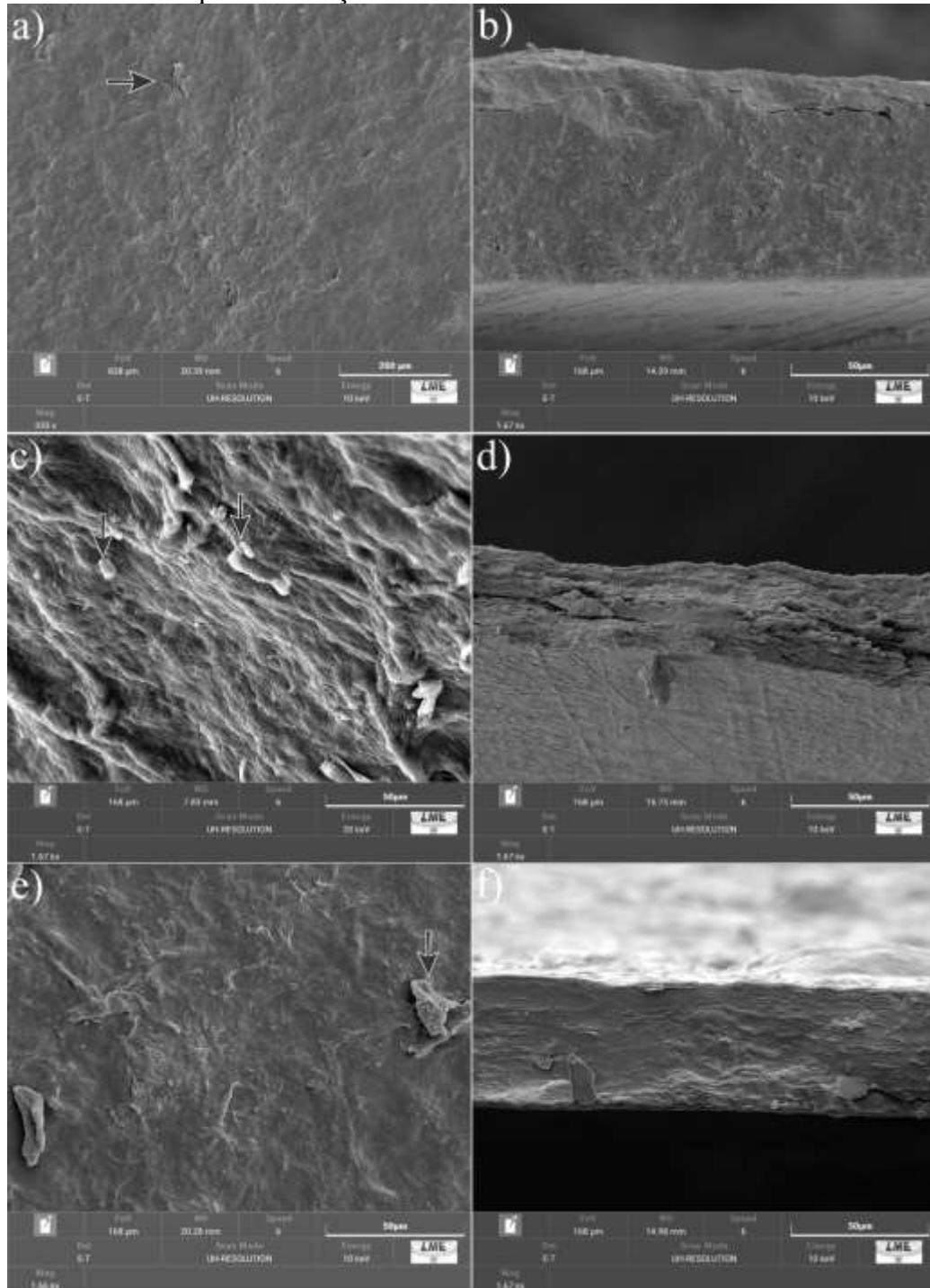


Figura 13. Imagem MEV da superfície dos filmes; (a) 30% de nanofibrilas branqueadas – superfície; (b) 30% de nanofibrila branqueadas - seção transversal; (c) 50% de nanofibrilas não branqueada – superfície; (d) 50% de nanofibrilas não branqueada - seção transversal; (e) 50% de nanofibrilas branqueadas – superfície; (f) 50% de nanofibrilas branqueadas – seção transversal.



O mesmo comportamento foi observado para a menor concentração de nanofibrila não branqueada 20%NFC e 30%NFC (Figura 12. c, d, e, f), indicando que a presença da

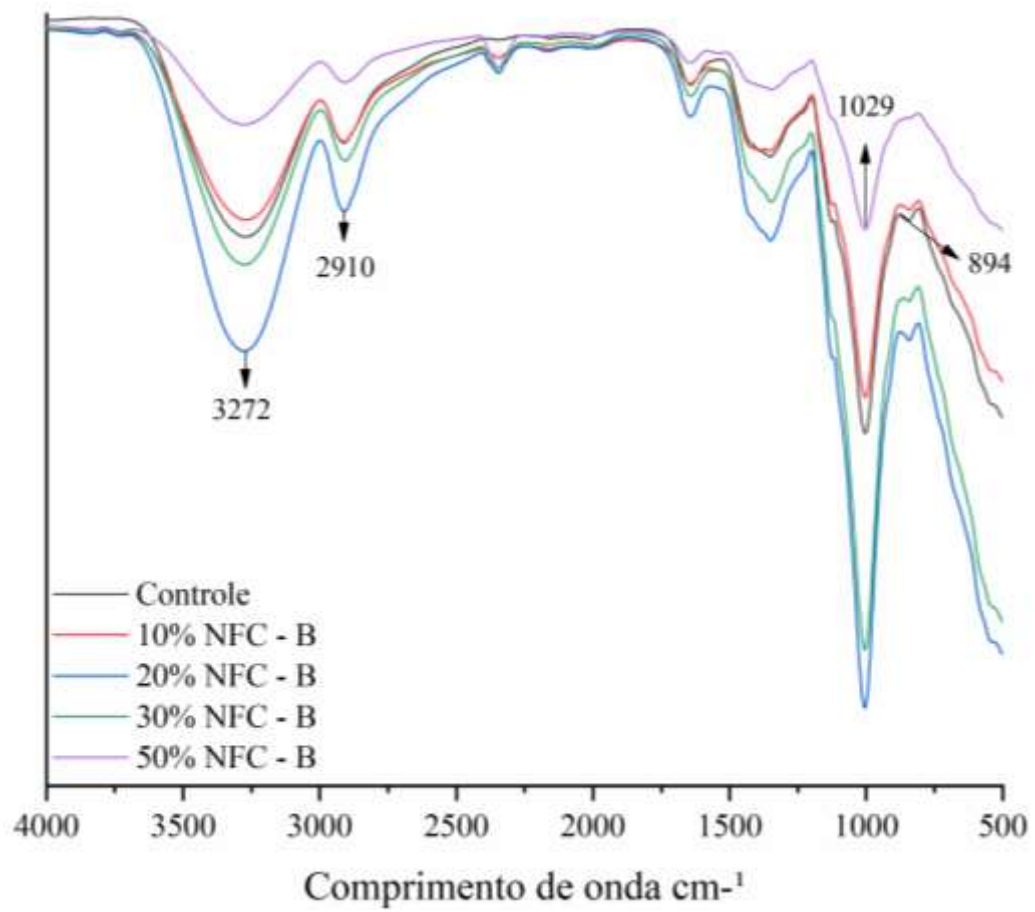
lignina não causou alteração na morfologia com 20% e 30% de nanofibrilas. Já os filmes com maiores concentrações (50%) de nanofibrilas não branqueadas (Figura 13. c, d) apresentaram uma superfície mais rugosa, com a presença visível de NFC.

As micrografias do filme com 50% não branqueado exibe uma superfície rugosa e irregular com alguns aglomerados (Figura 13. c, d). E a maior ou menor incidência de aglomerados de nanofibrilas na superfície exerce forte influência nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes, conforme observado ao longo deste estudo. É possível que essa condição seja causada pela interação inter-nanopartículas devido a magnitude das ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals. Diferentemente dos filmes com 30% e 50% branqueados (Figura 13. a, b; e, f) observa-se uma superfície mais homogêneas, com alguns aglomerados isolados (destacados nas setas). Entende-se que esses filmes de nanofibrilas branqueados estabeleceram ligações mais fortes com as moléculas de amido, por esse motivo formaram superfícies mais homogêneas totalmente preenchidas com NFC.

4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

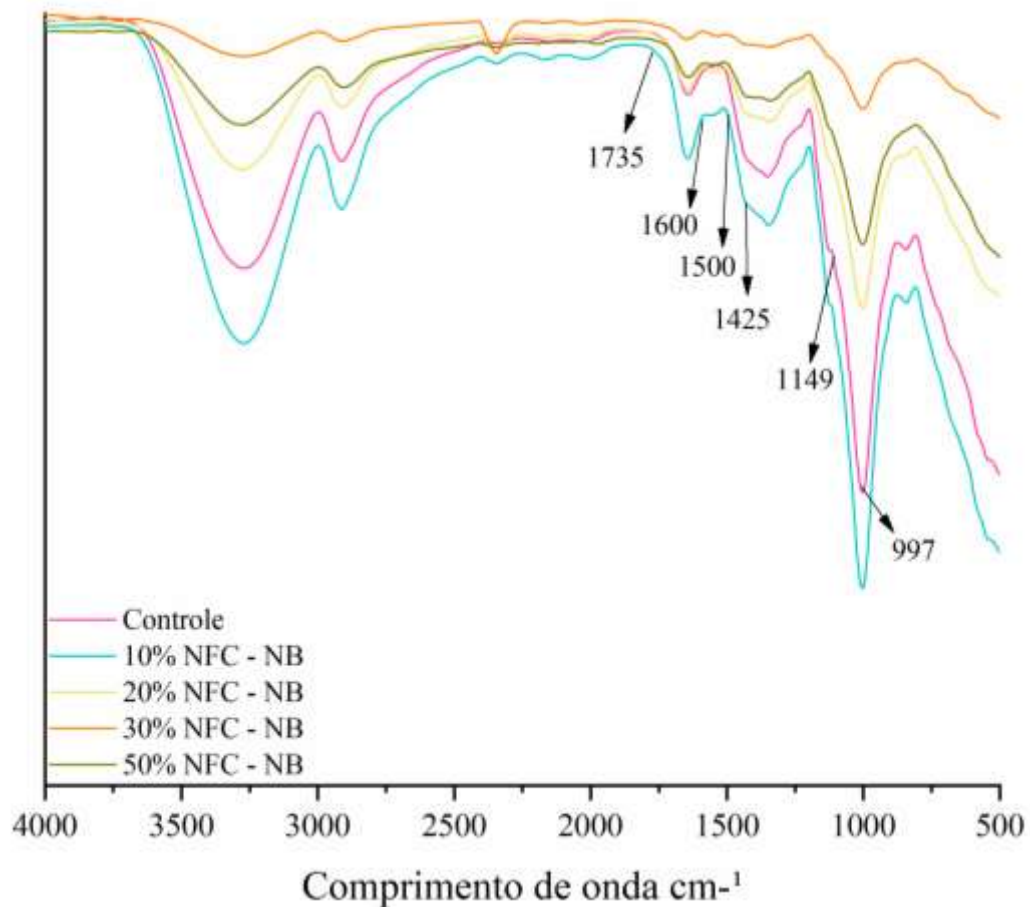
Os espectros de FTIR dos filmes de amido e nanofibrilas estão ilustrados nas Figuras 14 e 15. É possível observar apenas mudanças sutis em relação ao filme de amido sem adição de nanofibrilas (controle). Com exceção da presença da banda em aproximadamente 1500 cm^{-1} representando a vibração do esqueleto aromático e presente na lignina (CHEN et al., 2018b; FU et al., 2019). E a banda 1425 cm^{-1} corresponde a vibração do anel aromático do fenilpropano (RAI; DUTTA; MEHROTRA, 2017).

Figura 14. Espectro de FTIR dos filmes de amido com nanofibrilas branqueadas (NFC-B) e filme controle



Fonte: Autoral

Figura 15. Espectro de FTIR dos filmes de amido com nanofibrilas não branqueadas (NFC-NB) e filme controle



Fonte: Autoral

No entanto, observa-se que não houve diferença entre as bandas de FTIR dos filmes preparados com NFC-B e NFC-NB, ambos apresentaram espectros muito semelhantes. A absorção de 3.272 cm^{-1} é atribuída a presença dos grupos OH presentes nas moléculas de água, nanofibrilas e amido (devido à molécula de glicose) (LOMELÍ-RAMÍREZ et al., 2014) e a banda em 2910 cm^{-1} ao alongamento CH presentes na celulose e amido (SUN; SUN; TOMKINSON, 2004). A presença da hemicelulose nas amostras, pode ser confirmada pelas bandas em 1604 cm^{-1} e em 1735 cm^{-1} que são referidas como grupos acetil (LALUCE et al., 2019). As bandas em 1149 cm^{-1} e 997 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações C-O de C-O-H do amido e da celulose (LÓPEZ-CÓRDOBA et al., 2017). A banda em 997 cm^{-1} atribuída a sua cristalinidade, devido a presença das ligações β -glicosídicas da celulose e α -glicosídica do amido (HANIF et al., 2019).

Já a banda 1029 cm^{-1} representa a vibração do anel de piranose C-O-C, cuja a intensidade pode representar a cristalinidade das amostras, uma vez que pode estar relacionada ao tratamento alcalino e de branqueamento (SUN et al., 2004). Já a banda em 894

cm^{-1} corresponde as ligações glicosídicas C-H, com uma contribuição de vibração do anel. Essas características são características da ligação β -glicosídica entre as unidades de anidruglucose na celulose (ROSLI; AHMAD; ABDULLAH, 2013).

4.3.3 Propriedades de barreira e hidrofobicidade

A Tabela 4 apresenta os dados de espessura, PVA (permeabilidade ao vapor de água), ângulo de contato e molhabilidade dos filmes de amido de mandioca e nanofibrilas de bagaço de cana-se-açúcar branqueadas (NFC – B) e não branqueadas (NFC – NB).

A espessura média dos filmes variou entre 0,065 a 0,121 mm, embora os resultados não tenham sido significativos observa-se que houve um aumento da espessura dos filmes de NFC – NB em relação aos filmes NFC – B. Apenas a amostra com 50% NFC apresentou um comportamento diferente, sendo o filme de NFC branqueado o que obteve maior espessura (0,074 mm). Os resultados encontrados para espessura são semelhantes aos encontrados em literatura para o método casting (DO LAGO et al., 2020; GUIMARÃES et al., 2015). No entanto, diferente do observado por outros autores, nesse trabalho não houve um aumento significativo da espessura com o aumento da quantidade de nanofibrilas utilizadas.

Tabela 4. Valores médios e desvios padrão para espessura, PVA, ângulo de contato, e molhabilidade dos filmes de amido de mandioca com diferentes concentrações de nanofibrilas de bagaço de cana-de-açúcar branqueadas e não branqueadas

Amostra	Espessura (mm)	PVA (g.mm/kPa ⁻¹ dia ⁻¹ m ²)	Ângulo (°)	Molhabilidade (°s ⁻¹)
Controle*	0,121 ± 0,02a	0,352 ± 0,07c	82,75 ± 2,06i	0,11 ± 0,02a
10% NFC - B	0,076 ± 0,03a	3,212 ± 0,31a	93,85 ± 0,24c	0,05 ± 0,02b
10% NFC - NB	0,098 ± 0,01a	3,085 ± 0,81a	91,16 ± 0,09f	0,10 ± 0,03a
20% NFC - B	0,078 ± 0,004a	2,621 ± 0,07a	96,42 ± 0,18b	0,070 ± 0,005b
20% NFC - NB	0,089 ± 0,01a	2,788 ± 0,29a	92,36 ± 0,23e	0,09 ± 0,07a
30% NFC - B	0,079 ± 0,004a	2,467 ± 0,21b	97,28 ± 0,10a	0,040 ± 0,005b
30% NFC - NB	0,091 ± 0,01a	2,862 ± 0,63a	86,16 ± 0,10g	0,07 ± 0,02a
50% NFC - B	0,074 ± 0,001a	2,178 ± 0,08b	93,08 ± 0,08d	0,020 ± 0,002b
50% NFC - NB	0,065 ± 0,002a	2,050 ± 0,18b	83,68 ± 0,08h	0,060 ± 0,002b

* Somente amido e glicerol. Médias seguidas de uma mesma letra na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo teste de Scott-knott a 95% de probabilidade. Os valores após ± são os desvios padrões.

Um menor valor PVA significa que menos vapor de água permeia através do filme, indicando que o filme possui uma barreira de vapor de água mais forte. É possível observar que o filme controle (amido) obteve menor valor de permeabilidade (0,352 g.mm/kPa⁻¹ dia⁻¹

m²) em relação aos filmes com adição de nanofibrilas, possivelmente devido as trincas na superfície do filme (Figura 12, a), o que facilita a permeação do vapor d'água. Esse resultado corrobora com o encontrado por Luchese et al. (2017) ao realizarem a análise em filmes de amido de mandioca com 2% em massa de amido e 30% de glicerol, obtiveram um valor de PVA de $0,22 \pm 0,02$ (g.mm/h⁻¹m⁻²kPa⁻¹).

Observa-se que os valores de PVA aumentaram com a adição de nanofibrilas no filme. Embora um comportamento oposto tenha sido relatado por outros autores (DO LAGO et al., 2021; RANI et al., 2018), não significa que os resultados não podem ser considerados satisfatórios. Pois, filmes que são muito permeáveis ao vapor d'água podem ser adequados para embalar produtos alimentícios frescos, enquanto um filme levemente permeável pode ser conveniente para produtos alimentícios desidratados (LUCHESE; SPADA; TESSARO, 2017). Para os filmes com menores valores de PVA (50%NFC-NB e B), este resultado pode estar relacionado aos domínios cristalinos com alto grau de orientação da celulose que, ao se espalharem uniformemente pela matriz polimérica, atuam como um labirinto, aumentando a tortuosidade e o comprimento da via de difusão, conseqüentemente impedindo a difusão do vapor d'água (MARQUES et al., 2019).

De acordo com os valores de ângulo de contato obtidos (Tabela 4), a maioria dos filmes podem ser considerados hidrofóbicos (valores >90°) (YUAN; LEE, 2013), com exceção dos tratamentos com 30% NFC – NB, 50% NFC – NB e Controle que apresentaram ângulos um pouco abaixo de 90°, sendo caracterizados como filmes hidrofílicos. Para o filme com 50%NFC não branqueado, este comportamento pode estar relacionado a presença da lignina nas fibras, que pode ter causado uma superfície irregular nos filmes. Podendo ser confirmado pela microscopia de MEV (Fig. 13, c). Um resultado semelhante foi abordado por Ma et al. (2022) ao observarem uma diminuição do ângulo de contato com o aumento do teor de 30% de lignina e 60% de NFC na produção de filmes. No entanto, para os filmes Controle e 30%NFC - NB, estes resultados podem estar correlacionados a muitos fatores, como uma aglomeração das nanofibrilas na solução de amido, razões de aspecto inadequadas ou condições que favoreceram a aglomeração na secagem dos filmes.

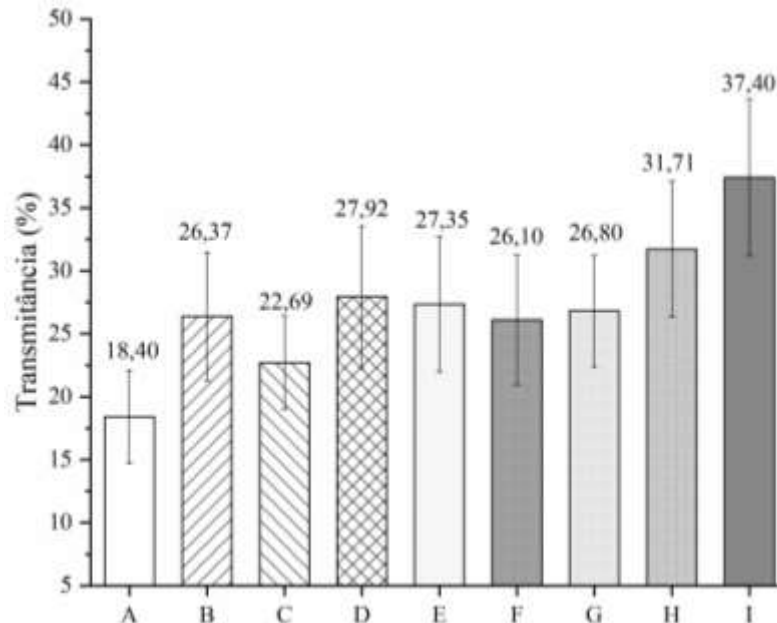
É possível observar que à medida que o teor de NFC aumenta nos filmes compósitos, intercorre a um maior ângulo de contato, mesmo comportamento observado em literatura (DO LAGO et al., 2020, 2021; LI et al., 2018). No entanto, apresenta um decréscimo com 30% e 50% de NFC-NB. Esses resultados indicam que existe uma forte interação entre amido e CNFs. As ligações de hidrogênio entre eles (amido e CNFs) reduzem a interação entre a água

e os filmes compósito. Logo, o comportamento observado para a análise do ângulo de contato corrobora com os obtidos para as análises de permeabilidade ao vapor d'água, que apontam para uma melhora nas propriedades de barreira com a adição de NFC tanto branqueada quanto não branqueada. A molhabilidade é um parâmetro que fornece informações sobre as propriedades da superfície dos filmes e pode ser determinada por meio da medição do ângulo de contato (BIAŁOPIOTROWICZ, 2003). Nesse caso, a tabela 4 destaca em segundos o tempo de espalhamento da gota na superfície do filme. Observa-se que as amostras 20% e 30%NFC-B embora tenham apresentado os maiores ângulos, elas apresentaram um rápido espalhamento na superfície de 0,07s e 0,04s, respectivamente.

4.3.4 Propriedades ópticas

A transparência dos filmes é essencial para definir a capacidade de atuar como revestimento, devido à possibilidade de ver o produto, além de ajudar a evitar a deterioração dos alimentos (SIRVIÖ et al., 2020b). Assim, a transmitância de luz visível dos filmes foi investigada. A Figura 16 apresenta os valores de transmitância no comprimento de onda de 600 nm, e embora os resultados não tenham apresentado alteração significativa ($P > 0,05$) é possível observar que o filme controle (A) foi o menos transparente entre os demais. No entanto, entende-se que esse comportamento pode ter sido devido sua maior espessura (Tabela 4) ou o amido pode não ter se solubilizado de forma homogênea na solução filmogênica.

Figura 16. Médias e valores de desvio padrão de transmissão da luz em comprimento de onda de 600 nm: A) Controle; B)10% NFC-B; C)10% NFC-NB; D)20% NFC-B; E)20% NFC-NB; F) 30% NFC-B; G) 30% NFC-NB; H) 50%NFC-B; I) 50%NFC-NB



Fonte: Autoral

Para os demais tratamentos, observa-se um comportamento incomum, para o filme com 10% branqueada NFC (B) há um aumento da transmitância (26,37), seguida do filme com 20% NFC branqueada (D) (27,92). Esses valores divergem dos resultados em literatura, que relatam uma diminuição da transmitância com o aumento de nanofibrilas nos filmes (FAZELI; KELEY; BIAZAR, 2018; TIBOLLA et al., 2019).

No filme com 50% NFC-NB obteve-se uma taxa de transmitância de 37,40%, isso significa que pouca luz foi absorvida pelo filme, indicando maior transparência. Embora os resultados encontrados na literatura sejam opostos ao relatado neste trabalho (DO LAGO et al., 2021; HAFIZULHAQ et al., 2018), em que ocorreu o aumento da opacidade com o aumento da adição de nanofibrilas; um resultado semelhante foi relatado por Zhang et al. (2020). Nesse estudo os autores apresentam um nanopaper de celulose contendo lignina, que exibiu uma transmitância de luz visível ultra-alta (~91%) ficando bem próxima ao nanopaper de celulose. Esse fato pode ser explicado pelo tamanho e diâmetro nano das nanofibrilas, uma vez que a opacidade é resultado das cavidades microdimensionadas dentro da rede fibrosa, o que causa uma forte dispersão da luz e, portanto, reduz a transmitância da luz (HAFIZULHAQ et al., 2018). Ou seja, quanto menor as nanofibrilas, menor a dispersão de luz. Logo, esse resultado pode se relacionar com o resultado de turbidez das nanofibrilas não branqueadas indicando uma boa fibrilação.

Esse efeito indica que possivelmente, ao realizar também a análise futura de absorção na faixa de luz ultra violeta, os resultados possam ser satisfatórios, pois a lignina contém grupos de absorção UV como unidades fenólicas, cetonas e outros cromóforos, manifestando assim um excelente desempenho de blindagem UV.

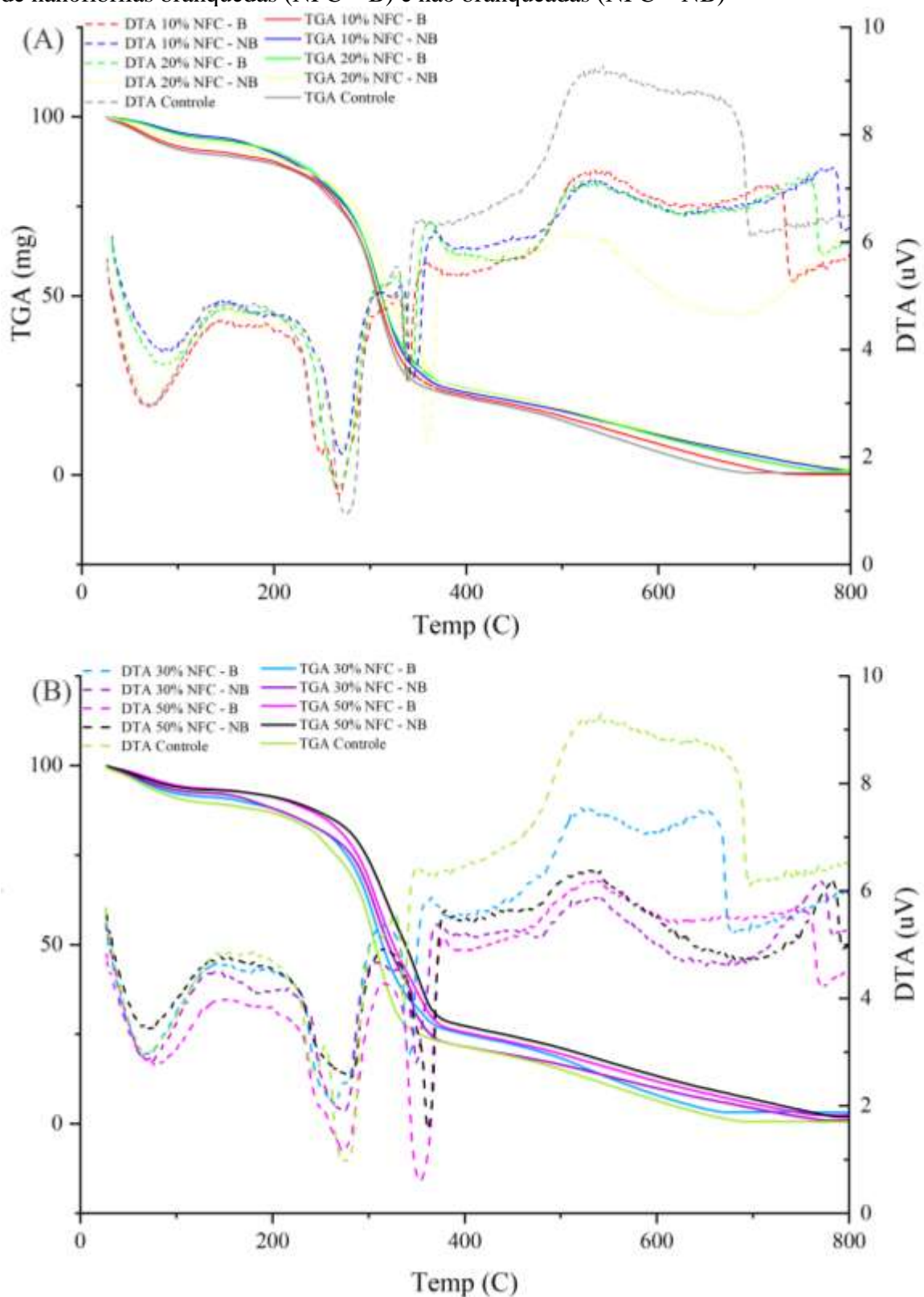
4.3.5 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica dos filmes de amido e nanofibrilas foi investigada utilizando termogravimetria (TG) que indica perda de massa e temperatura máxima de decomposição (DTA) conforme apresentado na Figura 17 para as amostras NFC – B e NFC – NB.

É possível observar na Figura 17 que as amostras apresentaram estabilidade térmica muito semelhantes, indicado pelo TG com uma faixa de temperatura de 30 a 800 °C. Ao observar a curva de TG do filme controle (Figura 17, b) ela apresenta uma ampla etapa de degradação com uma temperatura inicial de 228° e final de 350°. É possível verificar que a incorporação de nanofibrilas causou um deslocamento da temperatura inicial de degradação para uma temperatura mais alta (cerca de 10°C a frente). Indicando que a temperatura inicial de degradação dos filmes de nanofibrilas tende a ser maior que o filme de amido. Todas as amostras apresentaram algumas ondulações de estágios de perda de massa nos perfis de TG, que correspondem a três picos de degradação nas curvas de DTA.

Em geral, os filmes exibiram a perda de massa com uma temperatura inicial de degradação em torno de 28° e final próximo a 140°, que representa a perda de água nas amostras. Foi observado um segundo pico de degradação com perda de massa na faixa de temperatura entre 200°C e 250°C que pode ser atribuído à degradação térmica do glicerol (COELHO et al., 2020; COLLAZO-BIGLIARDI; ORTEGA-TORO; CHIRALT, 2019). A terceira etapa de degradação ocorre entre 330° a 370°C, corresponde a decomposição térmica do amido e da celulose que ocorrem em temperaturas semelhantes (RICO et al., 2016). A partir de 600°C observa-se pequenas ondulações de degradação, variando de 600° a 800°C, indicando resíduos carbonáceo que são produzidos após a pirólise dos componentes lignocelulósicos devido à estrutura aromática da lignina (SÁNCHEZ-GUTIÉRREZ et al., 2020).

Figura 17. Comparação entre a estabilidade térmica dos filmes com diferentes concentrações de nanofibrilas branqueadas (NFC – B) e não branqueadas (NFC – NB)



Com base nos resultados, pode-se constatar que o efeito da presença da lignina nas nanofibrilas na matriz de amido não alterou significativamente a propriedade térmica dos

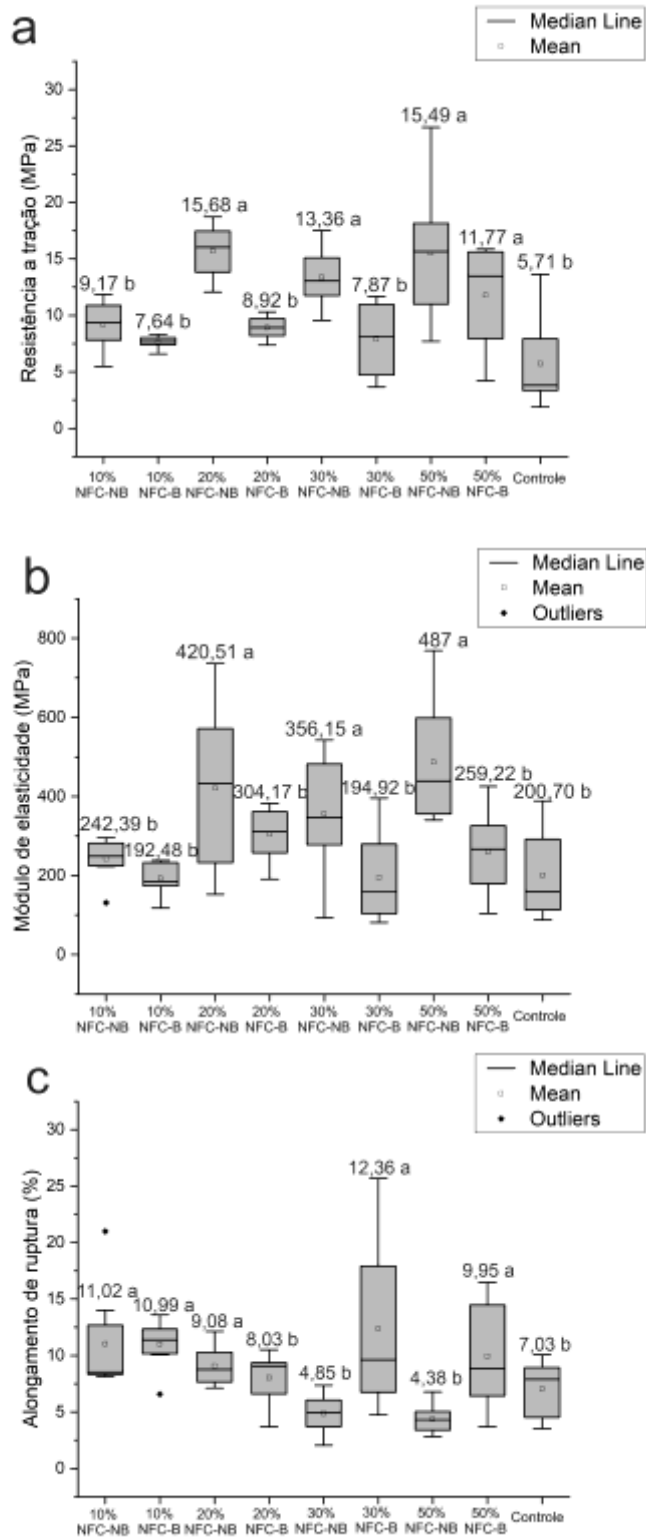
filmes, apresentando resultados semelhantes as observadas para nanofibrilas de celulose. No entanto, o incremento das nanofibrilas promoveu um aumento da estabilidade térmica dos filmes.

4.3.6 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes estão apresentadas na Figura 18. É possível observar que houve um aumento na resistência a tração (Figura 18, a) para todos os filmes de amido com nanofibrilas não branqueadas (NFC-NB), embora não tenha sido significativa, os filmes com NFC obtiveram resultados maiores em relação ao filme de amido puro (5,71Mpa). Uma análise semelhante foi realizada por Almeida et al. (2020), ao utilizarem 1,5% de NFC em filmes de amido, observaram que houve uma diminuição da resistência a tração, provavelmente devido à agregação das nanofibrilas a uma forma descontínua e fase heterogênea, que conseqüentemente diminuiu as propriedades mecânicas dos filmes.

Foi observado uma diferença significativa apenas para os filmes com 20%, 30% e 50% de NFC. Os filmes contendo NFC não branqueadas apresentaram os maiores valores de resistência a tração (15,68; 13,36; 15,49 Mpa) indicando que a presença da lignina aumentou a resistência dos filmes. Observa-se que as mesmas amostras que obtiveram altos valores de resistência (20% NFC-NB, 30% NFC-NB e 50% NFC-NB), apresentaram comportamento semelhante para o módulo de elasticidade (Figura 18, b), exceto a amostra com 50% branqueada. Resultados diferentes foram encontrados por Amini et al. (2020), ao compararem filmes de nanofibrilas de celulose e nanofibrilas lignocelulósicas observaram que os valores de resistência a tração e módulo de elasticidade foram maiores para os filmes de nanofibrilas de celulose. Os autores apontam que a presença de lignina na estrutura das nanofibrilas lignocelulósicas, dificulta, em certa medida, a formação de ligações diretas de hidrogênio entre as moléculas de celulose.

Figura 18. Gráficos de Resistência a tração (a); Módulo de elasticidade (b); Alongamento de ruptura (c) dos filmes de amido com nanofibrilas branqueadas (NFC-B) e não branqueadas (NFC-NB)



Médias seguidas de uma mesma letra na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo teste de Scott-knott a 95% de probabilidade

O aumento na rigidez dos filmes devido à presença de nanofibrilas de celulose já vem sendo relatado por vários autores e pode ser atribuída a escala nano da celulose que permite com que se forme fortes redes de ligações de hidrogênio com a matriz polimérica (DO LAGO et al., 2021). Já em relação as nanofibrilas não branqueadas, a presença da hemicelulose pode ter exercido um papel de agente de acoplamento para a lignina com a matriz de amido para melhorar a resistência dos filmes (GILFILLAN; MOGHADDAM; DOHERTY, 2014).

Um comportamento diferente pode ser observado para os valores de alongamento da ruptura (Figura 18, c) que indica a flexibilidade dos filmes. Observa-se que os filmes de nanofibrilas não branqueados (NFC-NB) apresentaram menores valores de alongamento, com exceção da amostra 10% NFC-NB, no entanto entende-se que esse comportamento ocorreu devido a maior presença de amido em relação aos 10% de nanofibrilas. Esse resultado indica que as nanofibrilas lignocelulósicas tornaram os filmes menos flexíveis devido a presença da lignina.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho demonstra que é possível extrair e utilizar nanofibrilas de celulose do bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), devido à alta porcentagem de celulose em sua estrutura por meio de processos químicos e mecânicos. Além disso, fica evidente o sucesso da produção de filmes utilizando o amido de mandioca combinados com as nanofibrilas, tanto branqueadas quanto não branqueadas.

Descobriu-se que a lignina residual, pode afetar significativamente as propriedades dos filmes compósitos de NFC-amido:

- I. As amostras com 50% NFC – NB e B, apresentaram baixa permeabilidade ao vapor de água, indicando que os filmes possuem uma barreira vapor de água mais forte, porém, o ângulo de contato da amostra não branqueada foi considerado hidrofílico ($<90^\circ$).
- II. A transparência dos filmes não foi significativa no teste scott knott, no entanto os filmes com NFC não branqueada, 30% e 50% apresentaram maiores valores de transmitância, indicando maior transparência
- III. A estabilidade térmica dos filmes não sofreu alteração com a presença da lignina residual nos filmes, foram observados apenas para os filmes de NFC não branqueada, pequenas ondulações de degradação, variando de 600° a 800°C , indicando resíduos carbonáceos devido à estrutura aromática da lignina.

- IV. A lignina residual conferiu aos filmes com 20%, 30% e 50% melhores resultados de resistência a tração e módulo de elasticidade, no entanto apresentaram menores valores de alongamento. Esse resultado indica que as nanofibrilas não branqueadas tornaram os filmes menos flexíveis, embora tenham apresentado boa elasticidade.

REFERÊNCIAS

- ACQUAVIA, M. A. et al. Natural Polymeric Materials: A Solution to Plastic Pollution from the Agro-Food Sector. **Polymers** **2021**, Vol. **13**, Page **158**, v. 13, n. 1, p. 158, 4 jan. 2021.
- AGO, M.; FERRER, A.; ROJAS, O. J. Starch-Based Biofoams Reinforced with Lignocellulose Nanofibrils from Residual Palm Empty Fruit Bunches: Water Sorption and Mechanical Strength. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 10, p. 5546–5552, 3 out. 2016.
- ALI, M. A. S. S. et al. Antibacterial, Mechanical and Thermal Properties of PVA/Starch Composite Film Reinforced with Cellulose Nanofiber of Sugarcane Bagasse. **Arabian Journal for Science and Engineering**, p. 1–8, 16 abr. 2021.
- AMIANDAMHEN, S. O.; MEINCKEN, M.; TYHODA, L. Natural Fibre Modification and Its Influence on Fibre-matrix Interfacial Properties in Biocomposite Materials. **Fibers and Polymers**, v. 21, n. 4, p. 677–689, 2020.
- AMINI, E. et al. Cellulose and lignocellulose nanofibril suspensions and films: A comparison. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, p. 117011, 15 dez. 2020.
- ASEM, M. et al. Entangled cellulose nanofibers produced from sugarcane bagasse via alkaline treatment, mild acid hydrolysis assisted with ultrasonication. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, 17 mar. 2021.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. D 882-02: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. **ASTM International**, v. 14, p. 1–10, 2002.
- BALEA, A. et al. Assessing the influence of refining, bleaching and TEMPO-mediated oxidation on the production of more sustainable cellulose nanofibers and their application as paper additives. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 374–387, 1 mar. 2017.
- BANVILLET, G. et al. Alkaline treatment combined with enzymatic hydrolysis for efficient cellulose nanofibrils production. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117383, 1 mar. 2021.
- BARONE, A. S. et al. Green-based active packaging: Opportunities beyond COVID-19, food applications, and perspectives in circular economy—A brief review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 20, n. 5, p. 4881–4905, 2021.
- BARTOS, A. et al. Biobased PLA/sugarcane bagasse fiber composites: Effect of fiber

characteristics and interfacial adhesion on properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 143, p. 106273, 1 abr. 2021.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348–356, 1 maio 2017.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films. **Polymers 2018, Vol. 10, Page 412**, v. 10, n. 4, p. 412, 8 abr. 2018.

BIAŁOPIOTROWICZ, T. Wettability of starch gel films. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 2, p. 141–147, 1 mar. 2003.

BIAN, H. et al. Natural lignocellulosic nanofibril film with excellent ultraviolet blocking performance and robust environment resistance. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 166, p. 1578–1585, 1 jan. 2021a.

BIAN, H. et al. Natural lignocellulosic nanofibril film with excellent ultraviolet blocking performance and robust environment resistance. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 166, p. 1578–1585, 1 jan. 2021b.

BILAL, M. et al. Biotransformation of lignocellulosic materials into value-added products—A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 447–458, 2017.

BOUFI, S. **Agricultural crop residue as a source for the production of cellulose nanofibrils**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2017.

BRUGNAGO, R. J. et al. The effect of steam explosion on the production of sugarcane bagasse/polyester composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 4, p. 364–370, 1 abr. 2011.

BUFALINO, L. et al. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3657–3672, 2015.

CANO, A. et al. Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 543–555, 13 out. 2014.

CARVALHO, J. A. et al. Physical and chemical pretreatment of sugarcane bagasse for enhanced acid hydrolysis. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 54, n. 7–8, p. 699–704, 2020.

CHAKER, A. et al. Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps. **Cellulose**, v. 20, n. 6, p. 2863–2875, 5 dez. 2013.

CHAROENKUL, N. et al. Physicochemical characteristics of starches and flours from cassava varieties having different cooked root textures. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1774–1781, 1 out. 2011.

CHEN, H. et al. Lignin containing cellulose nanofibril application in pMDI wood adhesives for drastically improved gap-filling properties with robust bondline interfaces. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 393–401, 15 mar. 2019.

CHEN, W. et al. Nanocellulose: A promising nanomaterial for advanced electrochemical energy storage. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 8, p. 2837–2872, 2018a.

CHEN, Y. et al. Effect of high residual lignin on the properties of cellulose nanofibrils/films. **Cellulose**, v. 25, n. 11, p. 6421–6431, 1 nov. 2018b.

CHIO, C.; SAIN, M.; QIN, W. **Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Elsevier Ltd, , 1 jun. 2019.

CHOUDHARY, U. et al. Utilization of Agro-Industrial Wastes as Edible Coating and Films for Food Packaging Materials. **Food Processing – New Insights [Working Title]**, 6 out. 2021.

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, 15 set. 2020.

COLLAZO-BIGLIARDI, S.; ORTEGA-TORO, R.; CHIRALT, A. Improving properties of thermoplastic starch films by incorporating active extracts and cellulose fibres isolated from rice or coffee husk. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, p. 100383, 1 dez. 2019.

DE AGUIAR, J. et al. Enzymatic Deconstruction of Sugarcane Bagasse and Straw to Obtain Cellulose Nanomaterials. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 5, p. 2287–2299, 10 fev. 2020.

DESMAISONS, J. et al. A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 318–329, 15 out. 2017.

DIAS, M. C. et al. Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, 2019.

DIOP, C. I. K. et al. Evaluation of the incorporation of lignocellulose nanofibrils as sustainable adhesive replacement in medium density fiberboards. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 27–36, 15 dez. 2017.

DO LAGO, R. C. et al. Obtaining cellulosic nanofibrils from oat straw for biocomposite reinforcement: Mechanical and barrier properties. **Industrial Crops and Products**, v. 148, p. 112264, 1 jun. 2020.

DO LAGO, R. C. et al. Addition of wheat straw nanofibrils to improve the mechanical and barrier properties of cassava starch-based bionanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 170, p. 113816, 15 out. 2021.

DOS SANTOS, B. H. et al. Influence of sugarcane bagasse fiber size on biodegradable composites of thermoplastic starch. **Journal of Renewable Materials**, v. 6, n. 2, p. 176–182, 2018.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220–227, 2013.

ESPINOSA, E. et al. Use of multi-factorial analysis to determine the quality of cellulose nanofibers: effect of nanofibrillation treatment and residual lignin content. **Cellulose**, v. 27, n. 18, p. 10689–10705, 2020.

ESTER ROJO et al. Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films. **Green Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 1853–1866, 9 mar. 2015.

EWULONU, C. M. et al. Lignin-Containing Cellulose Nanomaterials: A Promising New Nanomaterial for Numerous Applications. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 4, n. 1, p. 3–10, 1 fev. 2019.

FAO. Food Outlook. 2016.

FAROOQ, M. et al. Strong, Ductile, and Waterproof Cellulose Nanofibril Composite Films with Colloidal Lignin Particles. **Biomacromolecules**, v. 20, n. 2, p. 693–704, 11 fev. 2019.

FAZELI, M.; KELEY, M.; BIAZAR, E. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by cellulose nanofibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 272–280, 1 set. 2018.

FERRER, A. et al. Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers. **Cellulose**, v. 19, n. 6, p. 2179–2193, 23 dez. 2012.

FILLAT, Ú. et al. Assessing cellulose nanofiber production from olive tree pruning residue. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, p. 252–261, 1 jan. 2018.

FU, H. et al. Effect of lignin content on the microstructural characteristics of lignocellulose nanofibrils. **Cellulose** 2019 27:3, v. 27, n. 3, p. 1327–1340, 4 dez. 2019.

GAO, Q. et al. Preparation of a microfibrillated cellulose/chitosan/polypyrrole film for Active Food Packaging. **Progress in Organic Coatings**, v. 149, n. July, p. 105907, 2020.

GENG, A.; XIN, F.; IP, J. YU. Ethanol production from horticultural waste treated by a modified organosolv method. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 715–721, 1 jan. 2012.

GILFILLAN, W. N.; MOGHADDAM, L.; DOHERTY, W. O. S. Preparation and characterization of composites from starch with sugarcane bagasse nanofibres. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 2695–2712, 2014.

GOKUL, K.; PRABHU, T. R.; RAJASEKARAN, T. Processing and Evaluation of Mechanical Properties of Sugarcane Fiber Reinforced Natural Composites. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 70, n. 10, p. 2537–2546, 1 dez. 2017.

GUIMARAES, M. et al. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 9, p. 6751–6768, 2015.

- GUIMARÃES, M. et al. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 72–83, 2015.
- HAFIZULHAQ, F. et al. Moisture Absorption and Opacity of Starch-Based Biocomposites Reinforced with Cellulose Fiber from Bengkoang. **Fibers 2018, Vol. 6, Page 62**, v. 6, n. 3, p. 62, 29 ago. 2018.
- HANIF, A. et al. OPEN ACCESS Research Article Fabrication and Characterization of Sweet Potato Starch-based Bioplastics Plasticized with Glycerol G E. **Journal of Biological Sciences**, v. 19, n. 1, p. 54–64, 2019.
- HEINZE, T. Cellulose: Structure and properties. **Advances in Polymer Science**, v. 271, p. 1–52, 2015.
- HOFSETZ, K.; SILVA, M. A. Brazilian sugarcane bagasse: Energy and non-energy consumption. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 564–573, 1 nov. 2012.
- HOLLAND, C. et al. Nanofibers Produced from Agro-Industrial Plant Waste Using Entirely Enzymatic Pretreatments. **Biomacromolecules**, v. 20, n. 1, p. 443–453, 14 jan. 2019.
- HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253–267, 1 jul. 2001.
- ISOGAI, A. Wood nanocelluloses: Fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. **Journal of Wood Science**, v. 59, n. 6, p. 449–459, 2013.
- ISOGAI, A. Emerging Nanocellulose Technologies: Recent Developments. **Advanced Materials**, p. 1–10, 2020.
- IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 3, p. 1022–1026, mar. 2008.
- JIANG, J. et al. Influence of Chemical and Enzymatic TEMPO-Mediated Oxidation on Chemical Structure and Nanofibrillation of Lignocellulose. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 37, p. 14198–14206, 21 set. 2020a.
- JIANG, T. et al. Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 8–18, 1 jan. 2020b.
- JIMÉNEZ, A. et al. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology 2012 5:6**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 13 abr. 2012.
- JONOOBI, M. et al. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. **BioResources**, v. 4, n. 2, p. 626–639, 2009.
- JOSEPH, B. et al. Cellulose nanocomposites: Fabrication and biomedical applications. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 5, n. 4, p. 223–237, 2020.
- KHOO, R. Z.; CHOW, W. S.; ISMAIL, H. Sugarcane bagasse fiber and its cellulose

nanocrystals for polymer reinforcement and heavy metal adsorbent: a review CelluloseSpringer Netherlands, , 1 ago. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-018-1879-z>>. Acesso em: 2 abr. 2021

KIM, M.; DAY, D. F. Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 38, n. 7, p. 803–807, 1 jul. 2011.

KIRCHHERR, J.; REIKE, D.; HEKKERT, M. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 127, p. 221–232, 1 dez. 2017.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. **Advances in Polymer Science**, v. 205, n. 1, p. 49–96, 2006.

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

KOLLMANN, F.; CÔTÉ, W. **Defects and Abnormalities of Wood**. [s.l: s.n.].

KUMAR, A. et al. Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste "Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. **Journal of Materials Physics and Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1–8, 2014.

LALUCE, C. et al. Effects of pretreatment applied to sugarcane bagasse on composition and morphology of cellulosic fractions. **Biomass and Bioenergy**, v. 126, n. February 2018, p. 231–238, 2019.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 1 jul. 2014.

LERAYER, A. et al. GUIA DA CANA-DE-AÇÚCAR. **Conselho de Informações sobre Biotecnologia**, 2009.

LI, M. et al. Preparation and characterization of nanocomposite films containing starch and cellulose nanofibers. **Industrial Crops and Products**, v. 123, p. 654–660, 1 nov. 2018.

LI, T. et al. Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material. **Nature** **2021 590:7844**, v. 590, n. 7844, p. 47–56, 3 fev. 2021.

LI, Y. et al. CO₂-Responsive Cellulose Nanofibers Aerogels for Switchable Oil-Water Separation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 9, p. 9367–9373, 6 mar. 2019.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302–325, 2014.

LIU, L. et al. Obtaining nanofibers from lignocellulosic residues after bioethanol production. **Cellulose** **2019 26:6**, v. 26, n. 6, p. 3725–3734, 27 fev. 2019a.

- LIU, X. et al. Enzyme-assisted mechanical grinding for cellulose nanofibers from bagasse: energy consumption and nanofiber characteristics. **Cellulose**, v. 25, n. 12, p. 7065–7078, 2018.
- LIU, X. et al. Mild Alkaline Pretreatment for Isolation of Native-Like Lignin and Lignin-Containing Cellulose Nanofibers (LCNF) from Crop Waste. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 16, p. 14135–14142, 19 ago. 2019b.
- LIU, X. et al. Mild Alkaline Pretreatment for Isolation of Native-Like Lignin and Lignin-Containing Cellulose Nanofibers (LCNF) from Crop Waste. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 16, p. 14135–14142, 19 ago. 2019c.
- LIU, X. et al. Tuning of size and properties of cellulose nanofibers isolated from sugarcane bagasse by endoglucanase-assisted mechanical grinding. **Industrial Crops and Products**, v. 146, p. 112201, 1 abr. 2020.
- LOH, Y. R. et al. **Review Sugarcane bagasse - The future composite material: A literature review** *Resources, Conservation and Recycling* Elsevier B.V., , 1 jun. 2013.
- LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G. et al. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II—Structure and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 576–583, 15 fev. 2014.
- LÓPEZ-CÓRDOBA, A. et al. Cassava starch films containing rosemary nanoparticles produced by solvent displacement method. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 26–34, 1 out. 2017.
- LUCHESE, C. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 619–626, 15 dez. 2017.
- MA, L. et al. Strong water-resistant, UV-blocking cellulose/glucomannan/lignin composite films inspired by natural LCC bonds. **Carbohydrate Polymers**, v. 281, p. 119083, 1 abr. 2022.
- MA, T. et al. Nanocellulose: a promising green treasure from food wastes to available food materials. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 0, n. 0, p. 1–14, 2020.
- MADHU, P. et al. A review on synthesis and characterization of commercially available natural fibers: Part-I. **Journal of Natural Fibers**, v. 16, n. 8, p. 1132–1144, 2019.
- MAHMOOD, N. et al. **Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Elsevier Ltd, , 1 jul. 2016.
- MARQUES, G. S. et al. Production and characterization of starch-based films reinforced by ramie nanofibers (*Boehmeria nivea*). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 36, p. 47919, 20 set. 2019.
- MASHKOUR, M. et al. Moderate surface acetylation of nanofibrillated cellulose for the improvement of paper strength and barrier properties. **RSC Advances**, v. 5, n. 74, p. 60179–60187, 2015.

MATHEUS, J. R. V. et al. Filmes biodegradáveis e agentes de reforço vegetais: Um enfoque em estudos brasileiros sob a ótica da economia circular. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 9, p. e49210918278, 2021.

MENDONÇA, M. C. Pré-tratamentos alcalinos como facilitadores da obtenção de nanofibrilas de polpas celulósicas não branqueadas. 2018.

MENZEL, C. et al. Incorporation of natural antioxidants from rice straw into renewable starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 976–986, 1 mar. 2020.

NAGARAJAN, K. J. et al. A comprehensive review on cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers: Pretreatment, preparation, and characterization. **Polymer Composites**, v. 42, n. 4, p. 1588–1630, 1 abr. 2021.

NIJU, S.; SWATHIKA, M. **Delignification of sugarcane bagasse using pretreatment strategies for bioethanol production** *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* Elsevier Ltd, , 1 jul. 2019.

OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7–8, p. 100028, 1 mar. 2020.

OKOGBENIN, E. et al. Phenotypic approaches to drought in cassava: Review. **Frontiers in Physiology**, v. 4 MAY, p. 93, 10 maio 2013.

OLIVEIRA, F. B. DE et al. Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 48–57, 25 dez. 2016.

PAES, S. S.; YAKIMETS, I.; MITCHELL, J. R. Influence of gelatinization process on functional properties of cassava starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 5, p. 788–797, 1 jul. 2008.

PELLISSARI, F. M. et al. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 154–167, 1 nov. 2017.

PENNELLS, J. et al. **Trends in the production of cellulose nanofibers from non-wood sources** *Cellulose* Springer, , 1 jan. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-019-02828-9>>. Acesso em: 5 maio. 2021

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch - Stärke**, v. 62, n. 8, p. 389–420, 1 ago. 2010.

PIRES, J.; DE SOUZA, V.; FERNANDO, L. A. Production of nanocellulose from lignocellulosic biomass wastes: Prospects and limitations. **Lecture Notes in Electrical Engineering**, v. 505, p. 719–725, 2019.

PRASAD, S.; SINGH, A.; JOSHI, H. C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, n. 1, p. 1–39,

1 mar. 2007.

RANI, A. et al. Bionanocomposites reinforced with cellulose nanofibers derived from sugarcane bagasse. **Polymer Composites**, v. 39, p. E55–E64, 1 abr. 2018.

RIBBA, L. et al. **Disadvantages of Starch-Based Materials, Feasible Alternatives in Order to Overcome These Limitations**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017.

RICO, M. et al. Processing and characterization of polyols plasticized-starch reinforced with microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 83–93, 20 set. 2016.

ROCHA, G. J. DE M. et al. Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical-chemical composition. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 52–58, 1 fev. 2015.

ROSLI, N. A.; AHMAD, I.; ABDULLAH, I. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from agave angustifolia fibre. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 1893–1908, 2013.

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. [s.l.: s.n.]. v. 43

SADEGHIFAR, H.; RAGAUSKAS, A. **Lignin as a UV Light blocker-a review** **Polymers** MDPI AG, , 1 maio 2020. Disponível em: <www.mdpi.com/journal/polymers>. Acesso em: 25 jan. 2021

SAHA, B. C.; COTTA, M. A. Ethanol Production from Alkaline Peroxide Pretreated Enzymatically Saccharified Wheat Straw. **Biotechnology Progress**, v. 22, n. 2, p. 449–453, 1 jan. 2006.

SÁNCHEZ-GUTIÉRREZ, M. et al. Production of Cellulose Nanofibers from Olive Tree Harvest—A Residue with Wide Applications. **Agronomy 2020, Vol. 10, Page 696**, v. 10, n. 5, p. 696, 13 maio 2020.

SÁNCHEZ, T. et al. Screening of Starch Quality Traits in Cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Starch - Stärke**, v. 61, n. 1, p. 12–19, 1 jan. 2009.

SANTUCCI, B. S. et al. Evaluation of the effects of chemical composition and refining treatments on the properties of nanofibrillated cellulose films from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 91, p. 238–248, 30 nov. 2016.

SHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-arplant-042809-112315>, v. 61, p. 263–289, 4 maio 2010.

SERRANO, L. et al. Lignin Depolymerization to BTXs. **Topics in Current Chemistry 2019 377:5**, v. 377, n. 5, p. 1–28, 16 set. 2019.

SHARMA, N. et al. **Visão de uma revisão sobre processos de polpação, branqueamento e fabricação de papel**. Disponível em: <<https://www.journal.riverpublishers.com/index.php/JGEU/article/view/2557/1817>>. Acesso em: 3 maio. 2022.

SHEN, M. et al. Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic

pollution? **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114469, 1 ago. 2020.

SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, n. 2, p. 219–231, 1 maio 2003.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. **Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review** *Cellulose* Springer Netherlands, , 21 fev. 2010. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-010-9405-y>>. Acesso em: 1 mar. 2021

SIRVIÖ, J. A. et al. Transparent lignin-containing wood nanofiber films with UV-blocking, oxygen barrier, and anti-microbial properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 16, p. 7935–7946, 28 abr. 2020a.

SIRVIÖ, J. A. et al. Transparent lignin-containing wood nanofiber films with UV-blocking, oxygen barrier, and anti-microbial properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 16, p. 7935–7946, 28 abr. 2020b.

SOLALA, I.; IGLESIAS, M. C.; PERESIN, M. S. On the potential of lignin-containing cellulose nanofibrils (LCNFs): a review on properties and applications. **Cellulose** **2019** **27:4**, v. 27, n. 4, p. 1853–1877, 6 dez. 2019a.

SOLALA, I.; IGLESIAS, M. C.; PERESIN, M. S. On the potential of lignin-containing cellulose nanofibrils (LCNFs): a review on properties and applications. **Cellulose** **2019** **27:4**, v. 27, n. 4, p. 1853–1877, 6 dez. 2019b.

SOLTES DE ALMEIDA, V. et al. Thermal, Morphological, and Mechanical Properties of Regular and Waxy Maize Starch Films Reinforced with Cellulose Nanofibers (CNF). **Materials Research**, v. 23, n. 2, p. 20190576, 2020.

SUBHEDAR, A. et al. Nanocellulose in biomedical and biosensing applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 166, p. 587–600, 2021.

SUN, J. X. et al. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 2, p. 331–339, 1 maio 2004.

SUN, R.; SUN, X. F.; TOMKINSON, J. Hemicelluloses: Science and Technology. 2004.

SUN, S. et al. The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 49–58, 1 jan. 2016.

TAKADA, M. et al. The influence of lignin on the effectiveness of using a chemithermomechanical pulping based process to pretreat softwood chips and pellets prior to enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 302, 1 abr. 2020.

TAKO, M.; HIZUKURI, S. Gelatinization mechanism of potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, n. 4, p. 397–401, 1 jun. 2002.

TAPPIBAN, P. et al. Recent understanding of starch biosynthesis in cassava for quality improvement: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 83, p. 167–180, 1 jan. 2019.

TARRÉS, Q. et al. The suitability of banana leaf residue as raw material for the production of high lignin content micro/nano fibers: From residue to value-added products. **Industrial Crops and Products**, v. 99, p. 27–33, 1 maio 2017.

THYAVIHALLI GIRIJAPPA, Y. G. et al. **Natural Fibers as Sustainable and Renewable Resource for Development of Eco-Friendly Composites: A Comprehensive Review** *Frontiers in Materials* Frontiers Media S.A., , 27 set. 2019. Disponível em: <www.frontiersin.org>. Acesso em: 6 maio. 2021

TIBOLLA, H. et al. Banana starch nanocomposite with cellulose nanofibers isolated from banana peel by enzymatic treatment: In vitro cytotoxicity assessment. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, p. 169–179, 1 mar. 2019.

TOCCO, D. et al. Recent Developments in the Delignification and Exploitation of Grass Lignocellulosic Biomass. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 6, p. 2412–2432, 15 fev. 2021.

TONOLI, G. H. D. et al. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. **Cellulose**, v. 23, n. 2, p. 1239–1256, 1 abr. 2016.

TRAVALINI, A. P. et al. Cassava starch films reinforced with lignocellulose nanofibers from cassava bagasse. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1151–1161, 15 out. 2019.

TSHIKOVHI, A.; MISHRA, S. B.; MISHRA, A. K. Nanocellulose-based composites for the removal of contaminants from wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 616–632, 2020.

UPTON, B. M.; KASKO, A. M. **Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective** *Chemical Reviews* American Chemical Society, , 14 dez. 2016. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemrev.5b00345>>. Acesso em: 20 jan. 2021

VÄISÄNEN, T. et al. **Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review** *Waste Management* Elsevier Ltd, , 1 ago. 2016.

VANAPALLI, K. R. et al. Challenges and strategies for effective plastic waste management during and post COVID-19 pandemic. **Science of The Total Environment**, v. 750, p. 141514, 1 jan. 2021.

WANG, X. et al. Influence of the Lignin Content on the Properties of Poly(Lactic Acid)/lignin-Containing Cellulose Nanofibrils Composite Films. **Polymers 2018, Vol. 10, Page 1013**, v. 10, n. 9, p. 1013, 11 set. 2018.

WINTER, A. et al. Reduced polarity and improved dispersion of microfibrillated cellulose in poly(lactic-acid) provided by residual lignin and hemicellulose. **Journal of Materials Science 2016 52:1**, v. 52, n. 1, p. 60–72, 29 set. 2016.

XIA, J. et al. Effect of lignin on the performance of biodegradable cellulose aerogels made

from wheat straw pulp-LiCl/DMSO solution. **Cellulose**, v. 27, n. 2, p. 879–894, 1 jan. 2020.

XU, F. et al. Comparative study of alkali- and acidic organic solvent-soluble hemicellulosic polysaccharides from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Research**, v. 341, n. 2, p. 253–261, 6 fev. 2006.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. **Springer Series in Surface Sciences**, v. 51, n. 1, p. 3–34, 2013.

ZHANG, K. et al. Extraction and comparison of carboxylated cellulose nanocrystals from bleached sugarcane bagasse pulp using two different oxidation methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 237–243, 15 mar. 2016.

ZHANG, L.; TSUZUKI, T.; WANG, X. Preparation of cellulose nanofiber from softwood pulp by ball milling. **Cellulose** **2015** **22:3**, v. 22, n. 3, p. 1729–1741, 27 fev. 2015.

ZHANG, Y. et al. Lignocellulose enabled highly transparent nanopaper with tunable ultraviolet-blocking performance and superior durability. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 46, p. 17033–17041, 23 nov. 2020.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, 20 maio 2015.