

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

EDUARDO DE ALMEIDA PLENTZ DA SILVA

**Estudo sobre a melhoria da qualidade e sustentabilidade das embalagens
plásticas a partir da aplicação de nanocelulose**

Lorena

2021

EDUARDO DE ALMEIDA PLENTZ DA SILVA

**Estudo sobre a melhoria da qualidade e sustentabilidade das embalagens
plásticas a partir da aplicação de nanocelulose**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de
São Paulo como requisito parcial para conclusão da
Graduação do curso de Engenharia Bioquímica

Orientador: Prof. Dr. Valdeir Arantes

Lorena

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Eduardo de Almeida Plentz da
Estudo sobre a melhoria da qualidade e sustentabilidade das embalagens plásticas a partir da aplicação de nanocelulose / Eduardo de Almeida Plentz da Silva; orientador Valdeir Arantes. - Lorena, 2021.
87 p.

Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Bioquímica - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2021

1. Nanocelulose. 2. Embalagem. 3. Barreira. 4. Qualidade. 5. Sustentabilidade. I. Título. II. Arantes, Valdeir, orient.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A VERSÃO FINAL DO TRABALHO DE
CONCLUSÃO DE CURSO DO ALUNO EDUARDO DE ALMEIDA PLENTZ DA SILVA ,
ORIENTADO PELO PROF. VALDEIR ARANTES

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Valdeir Arantes', is positioned above a horizontal line.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por sempre estar ao meu lado, me protegendo, me acalmando, e me mostrar que o amor é maior que tudo. Aos meus pais, Marisa e Edson por todo apoio, minhas irmãs Gabriela, Letícia, Clara e Beatriz e seus respectivos companheiros, por sempre estarem me alegrando e transmitindo todo carinho por mim. Aos meus avós José, Benedito, Mirna e em especial a minha Vó Maria, que sempre cuidou de mim, e me mostrou que com fé tudo é possível. Obrigado por deixarem a vida mais leve, e por todas as orações.

A todos os meus familiares, mas de modo muito especial, aos meus tios Duti e Michele, pois sem eles o caminho teria sido muito mais difícil. Vocês são de um coração sem tamanho, e jamais vou me esquecer de tudo o que fizeram e fazem por mim, vocês são mais do que meus tios, são verdadeiros anjos que Deus colocou na minha vida. E ao meu primo Diego que foi essencial nessa reta final do trabalho.

Ao professor Valdeir que dedicou seu valioso tempo em me orientar, teve paciência e muita atenção, não só durante o trabalho, mas no decorrer do curso inteiro. Acima de um ótimo orientador, é um excelente profissional e um exemplo de pessoa compromissada, competente e extremamente qualificada. Obrigado de coração Valdeir. E também as professoras Patrícia, Kelly e Rita por terem aceitado participar da banca, pelas correções e pelas palavras, muito obrigado.

Agradeço também às minhas amigas Julie, Juliana e Marina, e ao meu amigo Guilherme, que deixaram esse período durante a faculdade muito mais agradável, foram de uma cumplicidade sem igual. E a todos os meus colegas de classe que me ajudaram com os estudos, trabalhos e provas. Não poderia deixar de agradecer ao Braz e a Bárbara que me ajudaram demais na realização desse trabalho.

Aos meus grandes irmãos que a vida me deu, Gabriel e Maurício, que foram fundamentais nessa conquista, deixando os dias mais alegres, e mostrando o verdadeiro significado de companheirismo. Sou muito grato a vocês dois. Obrigado a todos que, mesmo não citados aqui, contribuíram para a conclusão desta etapa da minha vida.

EPÍGRAFE

“Assim, permanecem agora estes três:

A fé, a esperança e o amor

O maior deles, porém, é o amor.”

(Bíblia Sagrada, 1 Coríntios 13:13)

RESUMO

SILVA, E. A. P. **Estudo sobre a melhoria da qualidade e sustentabilidade das embalagens plásticas a partir da aplicação de nanocelulose**. 2021. Monografia (Trabalho de Graduação) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

A importância das embalagens plásticas para a indústria alimentícia é irrefutável. Segurança alimentar, informação ao consumidor e estratégia de marketing são algumas de suas funções. Em meio ao crescimento populacional a tendência, obviamente, é que o consumo de alimentos e bebida se intensifique cada vez mais, aumentando o impacto ambiental negativo causado pelo uso dos plásticos. Por esse motivo, novas tecnologias e materiais vêm surgindo como opções promissoras para a produção desse tipo de embalagem. E a nanocelulose tem se destacado nas pesquisas científicas devido a sua capacidade de melhorar significativamente as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira dos filmes das embalagens. Além disso, é um material derivado da celulose, ou seja, de origem renovável, biodegradável e atóxico. Este trabalho consistiu em avaliar o potencial de aplicação da nanocelulose, por meio de uma pesquisa bibliográfica exaustiva, levantando os métodos de produção dos filmes nanocelulósicos, os avanços científicos nas propriedades de barreira, pontuando os principais desafios em sua utilização a nível industrial. O estudo mostrou que a nanocelulose pode melhorar as propriedades das embalagens plásticas de alimentos, ainda que haja algumas adversidades a serem superadas como a dispersão da nanocelulose na matriz polimérica e o elevado consumo de energia para se retirar a água do gel nanocelulósico. Sobretudo, os benefícios ambientais que o uso desse nanomaterial no campo das embalagens pode trazer são bastante favoráveis em relação ao cenário atual.

Palavras chave: embalagens plásticas, nanocelulose, impacto ambiental, qualidade das embalagens, propriedades de barreira.

ABSTRACT

SILVA, E. A. P. **Study on the improvement of quality and sustainability of plastic packaging from the application of nanocellulose**. 2021. Monograph (Graduate Work) - School of Engineering of Lorena, University of São Paulo, Lorena, 2021.

The importance of plastic packaging for the food industry is irrefutable. Food safety, consumer information and marketing strategy are some of its functions. In the midst of population growth, the trend, obviously, is for the consumption of food and drink to intensify more and more, increasing the negative environmental impact caused by the use of plastics. For this reason, new technologies and materials are emerging as promising options for the production of this type of packaging. And nanocellulose has stood out in scientific research due to its ability to significantly improve the mechanical, thermal and barrier properties of packaging films. In addition, it is a material derived from cellulose, that is, of renewable origin, biodegradable and non-toxic. This work consisted in evaluating the potential application of nanocellulose, through an exhaustive bibliographical research, raising the production methods of nanocellulosic films, scientific advances in barrier properties, pointing out the main challenges in its use at an industrial level. The study showed that nanocellulose can improve the properties of plastic food packaging, although there are some adversities to be overcome, such as the dispersion of nanocellulose in the polymer matrix and the high energy consumption to remove water from the nanocellulosic gel. Above all, the environmental benefits that the use of this nanomaterial in the field of packaging can bring are quite favorable in relation to the current scenario.

Keywords: plastic packaging, nanocellulose, environmental impact, packaging quality, barrier properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas da cadeia polimérica do PEAD, PEBD e PELBD	20
Figura 2 - Estruturas moleculares do PE, PP, PET, PS e PVC	21
Figura 3 - Fluxograma do processo de fabricação de embalagens plásticas flexíveis	24
Figura 4 - Valor bruto da produção por segmento de embalagem.....	25
Figura 5 - Esquema da unidade de repetição da celulose mostrando suas ligações	29
Figura 6 - Níveis estruturais da fibra de celulose.....	30
Figura 7- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de celulose nanofibrilada (A) e celulose nanocristalina (B)	31
Figura 8 - Representação da diferença estrutural entre celulose nanocristalina (CNC) e celulose nanofibrilada (CNF)	34
Figura 9 - Representação das ligações nas superfícies das nanopartículas após hidrólise com H ₂ SO ₄ e HCl	36
Figura 10 - Fluxograma para obtenção de nanocelulose por via mecânica e química	37
Figura 11 - Métodos mais comuns de processamento de nanocompósitos de celulose.....	40
Figura 12 - Representação do método de fundição em solvente.....	43
Figura 13 - Mecanismo de polimerização in situ para a preparação de nanocompósitos usando monômeros e nanocelulose	44
Figura 14 - Representação do método laminação camada por camada (LBL)	46
Figura 15 - Módulos de elasticidade para compósitos com diferentes orientações 3D (tracejado), filme 2D (contínuo) e 1D (pontilhado)	47
Figura 16 - Fotografias de (a) filme de PLA puro e nanocompósitos reforçados com (b) 2,5, (c) 7,5 e (d) 15% em peso não modificado ou (e) 2,5, (f) 7,5 e (g) 15% em peso nanocristais de celulose quimicamente modificados	50
Figura 17 - Esquema da difusão de moléculas de gás através da estrutura porosa de um filme polimérico sem reforço (a) e reforçado com nanocelulose cristalina (b)	52
Figura 18 - Permeabilidade ao oxigênio de um filme PET reforçado com celulose nanocristalina (CNC) em função da umidade relativa, a 23°C.....	53
Figura 19 - Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e oxigênio dos filmes (TTO) de PCL-CNC em função das concentrações de nanocelulose (NCC)	58

Figura 20 - Quantidade de publicações relacionadas à nanocelulose e seus diferentes tipos.....	63
Figura 21 - Garrafas de cerveja da marca Carlsberg feitas a base de celulose (A); copos de celulose e amido (B); embalagem a base de acetato de celulose (C); brownies embalados com embalagem celofane (D)	66
Figura 22 - Variação na permeabilidade ao oxigênio de filmes de celulose nanofibrilada e filmes poliméricos comuns em função da umidade relativa a uma temperatura de 23 25°C	69
Figura 23 - Rede reforçada com celulose em escala micrométrica (A) e outra reforçada com celulose em escala nanométrica (B)	74
Figura 24 - Nanocompósitos derivados das interações argila/polímero.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Embalagens rígidas, semi-rígidas e flexíveis.....	19
Tabela 2 - Relação de aditivos comumente utilizado para aprimorar as propriedades das embalagens.....	22
Tabela 3 - Dimensões dos celulose nanocristalina (NCC) preparados a partir de diferentes fontes	32
Tabela 4 - Módulos de elasticidade de diferentes materiais	33
Tabela 5 - Alguns parâmetros e equações utilizados na determinação das propriedades de barreira.....	54
Tabela 6 - Propriedades de barreiras de algumas embalagens de alimentos e os materiais mais utilizados	55
Tabela 7- Taxa de transmissão de oxigênio (TTO) e coeficientes de permeabilidade ao vapor de água (PVA) para filmes nano-biocompósitos de PLA e PLA puro.....	57
Tabela 8 - Permeabilidade ao oxigênio de filmes produzidos a partir de CNF modificada quimicamente.....	60
Tabela 9 - Propriedades de barreira de filmes comumente utilizados em embalagens, de filmes de biopolímero, revestidos e filmes reforçados com nanocelulose. Nas colunas de OP e PVA, o número antes de “/” é o OP ou PVA da amostra revestida ou do material de base.....	70
Tabela 10 - Diferenças das celulosas microcristalinas e microfibriladas e da celulose nanocristalina.....	74
Tabela 11 - Efeito das nanoargilas nas propriedades mecânicas das embalagens..	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FGV	Fundação Getúlio Vargas
ABRE	Associação Brasileira de Embalagens
ONU	Organização das Nações Unidas
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
EUA	Estados Unidos da América
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PP	Polipropileno
BOPP	Polipropileno Orientado Biaxialmente
PET	Polietileno Tereftalato
PE	Polietileno
PVC	Policloreto de Vinila
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IUPAC	União internacional da Química Pura e Aplicada
UV	Ultravioleta
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
NOOA	Administração Oceânica e Atmosférica Nacional
NC	Nanocelulose
CNF	Celulose Nanofibrilada
CNC	Celulose Nanocristalina
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEC	Ministério da Educação
USP	Universidade de São Paulo
LBL	Laminação Camada por Camada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ASTM	American Society for Testing and Materials
TGA	Analizador Termogravimétrico
CET	Coeficiente de Expansão Térmica
TTO	Taxa de Transmissão de Oxigênio
PO	Permeabilidade ao Oxigênio
CPO	Coeficiente de Permeabilidade ao Oxigênio

TTCO ₂	Taxa de Transmissão de Dióxido de Carbono
PVA	Permeabilidade ao Vapor de Água
TTVA	Taxa de Transmissão de Vapor de Água
OPA	Poliamida Orientada
PEF	Polietileno Furanoato
CMF	Celulose Microfibrilada
RGO	Óxido de Grafeno Reduzido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivo Geral	16
2.2. Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Embalagens	17
3.1.1. Breve histórico e importância	17
3.1.2. Classificação	18
3.1.3. Tipos de polímeros utilizados em embalagens plásticas	19
3.1.4. Método de produção	21
3.1.5. Mercado e Perspectivas	24
3.2. Impactos Ambientais	26
3.3. Celulose: Estrutura e Obtenção	28
3.4. Nanocelulose	31
3.4.1. Características, morfologia e propriedades	31
3.4.2. Obtenção das nanopartículas	33
3.4.3. Aplicações	38
4. METODOLOGIA.....	38
5. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA	40
5.1. Processamento de Filmes Nanocompósitos de Nanocelulose	40
5.1.1. Extrusão	41
5.1.2. Moldagem por Injeção	42
5.1.3. Fundição/Evaporação	43
5.1.4. Polimerização <i>in situ</i>	44
5.1.5. Laminação camada por camada (LBL)	45
5.2. Propriedades dos Filmes Nanocelulósicos	46
5.2.1. Propriedades Mecânicas	46
5.2.2. Propriedades Térmicas	48

5.2.3. Propriedades de óticas	49
5.2.4. Propriedades de barreira	51
5.3. Avanços Científicos nas Propriedades de Barreira.....	56
5.4. Utilização dos Filmes com Nanocelulose no Campos das Embalagens Plásticas de Alimentos	62
5.5. Desafios na Utilização da Nanocelulose na Indústria	66
5.6. Fontes Alternativas à Nanocelulose	73
5.6.1. Celulose Microfibrilada.....	73
5.6.2. Nanoargila	75
5.6.3. Nanocompósitos de carbono	78
6. CONCLUSÃO	79
7. REFERÊNCIAS	80

1. INTRODUÇÃO

Cada vez mais as embalagens plásticas vêm ocupando um papel de destaque na indústria alimentícia. Um estudo feito pela Associação Brasileira de Embalagem em parceria com a FGV em 2017 mostrou que os plásticos apresentam o maior valor bruto da produção de embalagens no país. E, visto que, o consumo de alimentos e bebidas cresce a cada ano, a tendência é de que haja um aumento na produção de plásticos (ABRE, 2018).

Além de servir como estratégia de marketing das empresas, sendo um meio de comunicação entre consumidor e produto, as embalagens buscam trazer praticidade e comodidade. No caso do setor alimentício são nelas que irão conter as informações nutricionais, validade e composição. E, quando se trata de segurança alimentar a importância das embalagens plásticas fica mais evidente, já que elas têm contato direto com o alimento, e assim ajudam a preservar sua integridade nutricional evitando que eles estraguem antes do prazo de validade (PADULA & ITO, 2006). Entretanto, atualmente, quando abordamos a questão ambiental notamos que os impactos dos plásticos são significativamente negativos. Segundo a ONU, uma garrafa plástica leva cerca de 450 anos para se decompor. E, de acordo com uma matéria publicada pelo site The Guardian em junho de 2017 foram compradas 1 milhão de garrafas por minuto no mundo, e a tendência é que esse número aumente agravando ainda mais a crise ambiental no mundo (LAVILLE & TAYLOR, 2017).

Dessa forma, faz-se necessário o avanço em estudos e tecnologias para que se produza embalagens com melhor qualidade e ecologicamente corretas. E, nesse contexto, um material que tem chamado a atenção dos pesquisadores é a nanocelulose por seu potencial promissor. As nanoceluloses são partículas de celulose (polímero natural mais abundante da Terra) obtidas de uma fonte de biomassa lignocelulósica que se encontram em nanoescala, e podem ter formatos de nanocristais ou nanofibrilas (ARANTES, 2018).

Em consequência do seu poder de melhorar as propriedades dos polímeros, tais como as propriedades mecânicas e de barreira, estabilidade térmica, a nanocelulose pode ser usada para reforçar plásticos, cimento, como catalisador no processo de cicatrização, transportadores de medicamentos dentro do corpo, e muitas outras funcionalidades. Isso permite que ela alcance os mais diversos

setores da indústria, desde alimentícia, farmacêutica, construção civil, eletrônica, entre outras (FAPESP, 2017).

Por se tratar de uma matéria-prima de origem renovável, esse estudo fundamenta-se na necessidade de se produzir embalagens plásticas sustentáveis inserindo nanocelulose às matrizes poliméricas. Seria analisado como a formação desses nanocompósitos irá contribuir para a diminuição do nível de contaminação no meio ambiente. Além de avaliar seu potencial de aplicação em embalagens plásticas de alimentos com o ganho de propriedades físicas, químicas e biológicas, considerando o cenário atual, as perspectivas futuras e os desafios.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo apresentar de que forma a inserção da nanocelulose às matrizes poliméricas contribuirá para qualidade e sustentabilidade dos plásticos, analisando possíveis impactos econômicos em sua produção.

2.2. Objetivos Específicos

- Encontrar na literatura diferentes meios de produção de embalagens plásticas reforçadas com nanocelulose
- Apresentar os avanços científicos nas propriedades de barreira nos últimos anos
- Levantar os desafios da utilização da nanocelulose nas indústrias
- Avaliar o potencial de aplicação da nanocelulose comparando com outras alternativas sustentáveis
- Mostrar a utilização dos filmes nanocompósitos reforçados com nanocelulose no campo das embalagens plásticas de alimentos
- Apontar a viabilidade ambiental, qualitativa e econômica da aplicação de nanocelulose

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Embalagens

3.1.1. Breve histórico e importância

Até o começo do século XIX conservávamos os alimentos através da salga, defumação ou secagem. Com o passar do tempo houve a necessidade de se criar recipientes que, além de servir para transportar a comida de um lugar para outro, também contribuía com a preservação desses alimentos. Isso tornou-se necessário a partir do momento que a produção e o consumo ocorriam em lugares e momentos distintos. Em 1809 Nicolas Appert percebeu que se o ar fosse retirado desses recipientes os alimentos cozidos seriam preservados por mais tempo. Nesse método, os alimentos eram colocados em frascos vedados com rolhas de cortiça e aquecidos em água fervente. Pasteur aperfeiçoou essa técnica em 1860 mostrando que fechar bem os frascos não era suficiente. Ele elevou a temperatura dos alimentos em torno de 50 a 70° C por um determinado tempo resfriando-os bruscamente em seguida, eliminando assim todas as bactérias dos alimentos (VALIGRA, 2011).

Com o passar dos anos, além do aprimoramento dessas técnicas de conservação, investiu-se muito na evolução desses recipientes, que hoje chamamos de embalagens. Atualmente, mais do que contribuir para a preservação dos alimentos, as embalagens garantem a proteção, servem como um meio de comunicação ao consumidor e tornam-se um instrumento de marketing das empresas.

A conservação dos alimentos por meio das embalagens se dá pelas suas propriedades de barreira. Essas propriedades prolongam a vida útil dos alimentos controlando umidade, luz e oxigênio, e evitando sua deterioração precoce. Os materiais constituintes das embalagens não podem se misturar ao produto em uma quantidade que interfira no sensorial ou que ponha em risco a segurança do consumidor. Sendo assim, as embalagens devem apresentar algumas características essenciais como acondicionamento asséptico, resistência às

temperaturas, permitir variações no volume do produto e outras que variam de acordo com a necessidade do que será embalado (PADULA & ITO, 2006).

Além de conservar, o empacotamento assume um papel de proteção, que consiste em resguardar os alimentos contra impactos e vibrações durante o transporte e distribuição, assegurando sua integridade física. Fornecer informações sobre o produto tais como valor nutricional, prazo de validade, composição, alergenicidade, mais do que uma função é uma obrigação que fabricantes têm para com seus clientes. Também é essencial transmitir instruções de armazenamento e de manuseio e identificação permitindo rastreabilidade do produto (JORGE, 2013).

Somado a isso, tem-se investido pesado nas funcionalidades das embalagens juntamente com o marketing. Sabe-se que um pacote visualmente agradável chama a atenção, assim como tampas dosadoras ou de abertura fácil, a praticidade de se cozinhar ou aquecer e servir na própria embalagem, possibilidade de reutilização. Todos esses atrativos atraem a atenção do consumidor e impactam diretamente nas vendas (PONGRÁ CZ, 2007). Segundo uma pesquisa realizada nos EUA pela empresa de embalagens WestRock em 2015, 66% dos consumidores experimentaram algo novo pois o pacote é atraente, e 60% compraram um produto por causa de sua funcionalidade. Em consequência disso os fornecedores de embalagens acompanham as tendências de consumo e avanços tecnológicos nesse mercado tão competitivo.

3.1.2. Classificação

As embalagens podem ser classificadas de duas maneiras: quanto à sua função ou quanto a estrutura dos materiais. Em relação à função temos as embalagens primárias que estão em contato direto com o produto como os saquinhos, latas, garrafas, etc. As secundárias normalmente contêm dentro várias primárias e tem o papel de protegê-las como as caixas de papelão. As terciárias englobam muitas secundárias e primárias e facilitam o transporte e distribuição, exemplos são os paletes com várias camadas empilhadas e envolvidas por um filme estirável e termo retrátil (JORGE, 2013).

Quanto à sua estrutura, elas podem ser embalagens metálicas, plásticas, de vidro, papel, isopor, e hoje em dia temos as combinadas como a Tetra Pak constituídas por papel-cartão, polietileno e folha de alumínio. De acordo com a

espessura desses materiais elas são chamadas de rígidas, semi-rígidas ou flexíveis, como mostra a Tabela 1. O alumínio produz embalagens leves e resistentes, com elevada propriedade de barreira, indicados para facilitar o resfriamento ou aquecimento por causa da sua capacidade calorífica. Os vidros são frágeis, pesados, recomendados para produtos mais sofisticados, conserva bem as características sensoriais dos alimentos e bebidas. O papelão e papel possuem boa capacidade de impressão, grande variedade de formatos, são recicláveis, mas possuem baixa resistência mecânica e à umidade. Já os plásticos são bastante adaptáveis, leves, inquebráveis, baixo custo de produção, muitas aplicações, e relativa resistência mecânica, térmica e barreira (PONGRÁCZ, 2007).

Tabela 1 - Embalagens rígidas, semi-rígidas e flexíveis

Embalagens	Metálica	Plástica	Vidro	Papel
Rígidas	Latas em folha de alumínio	Bandejas, garrafas, potes e caixas	Garrafas e frascos	Caixas de papelão
Semi-rígidas	Bandejas de alumínio	Bandejas em poliestireno expandido, frascos e copos	-	Caixas e cartuchos em cartolina
Flexíveis	Folha de alumínio e estruturas laminadas	Filmes e estruturas laminadas	-	Folha de papel estruturas laminadas

Fonte: adaptado de Jorge (2013).

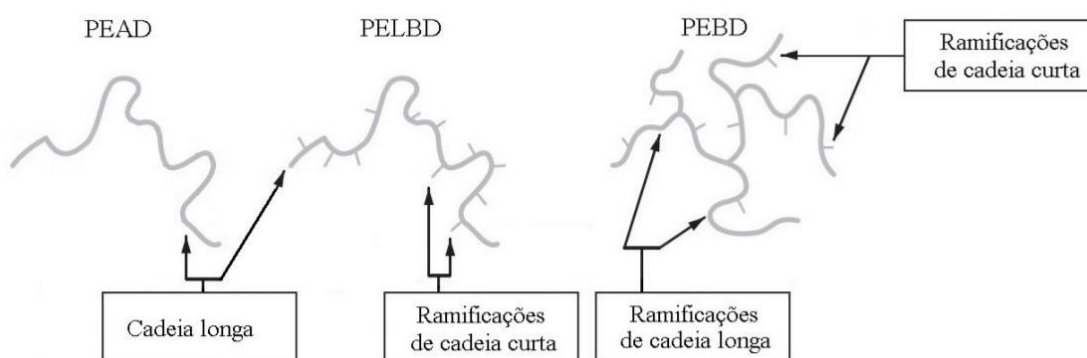
3.1.3. Tipos de polímeros utilizados em embalagens plásticas

Os plásticos são materiais poliméricos macromoleculares, e a maioria dos polímeros são orgânicos termoplásticos com ligações carbono-carbono em sua cadeia principal. Os mais encontrados no mercado de embalagens são polietileno, polipropileno, polietileno tereftalato, poliestireno e cloreto de polivinila.

O *polietileno* pode ser encontrado em diferentes formas. O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) possui estrutura química simples sintetizada através da polimerização do eteno. Apresenta elevada resistência mecânica, leve, impermeável, é reciclável e atóxico por ser constituído apenas de carbono e hidrogênio. Muito utilizado em embalagens de detergente, sacolas de supermercado, garrafas de leite e pode ser obtido através de petróleo ou de fontes vegetais. O

Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) contém estrutura molecular ramificada, elevada resistência mecânica e alta flexibilidade, é muito usado em filmes elásticos, termocontráteis, sacos de lixo e revestimentos. Já o Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) tem em seu arranjo ramificações laterais curtas conferindo-lhe essa característica intermediária entre o PEAD e o PEBD. (MILANI, 2010). Na **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** está ilustrada as diferenças nas estruturas entre essas três variações de polietileno.

Figura 1 - Estruturas da cadeia polimérica do PEAD, PELBD e PEBD



Fonte: Milani (2010).

O *polipropileno*, também conhecido como PP, é um polímero fabricado pela polimerização do gás propileno ou propeno. Considerado um termoplástico devido à sua capacidade de ser moldado quando sujeito à altas temperaturas, é muito utilizado em embalagens flexíveis, copos plásticos, caixa de bebida, recipientes para microondas, etc. Além da sua termoplasticidade, a resistência química, atoxicidade, fácil coloração e moldagem, ser reciclável e possuir baixo custo de produção o torna um material muito utilizado industrialmente. O BOPP (Polipropileno orientado biaxialmente) é uma variação do polipropileno muito usado em embalagens de biscoitos e salgadinhos por ser um plástico metalizado, entretanto é de difícil reciclagem (CALAFUT, 2013).

Formado pela reação do ácido tereftálico com etileno glicol, o *polietileno tereftalato* (PET) é um poliéster que tem em sua cadeia principal grupos de éster, tornando-o um dos polímeros mais resistentes química e mecanicamente para produção de embalagens plásticas. Também apresenta excelentes propriedades de barreira contra gases e odores e é termoplástico. Usa-se muito em peças moldadas

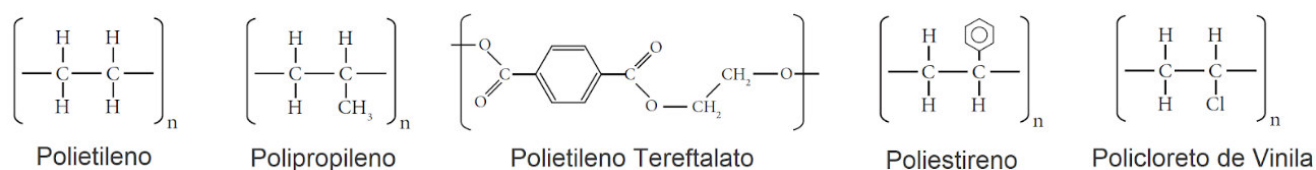
por injeção ou por sopro como as garrafas e frascos, bandejas para microondas, filmes, fibras têxteis, entre outros. Apesar de ser reciclável, quando misturado a outros componentes como fibra de algodão, acaba-se inviabilizando essa reciclagem (JORGE, 2013).

Utilizado em potes para iogurte, caixas térmicas de isopor, copos e aparelhos de barbear descartáveis, brinquedos, o *poliestireno* é resultado da polimerização do monômero estireno. Tem características termoplásticas, são leves, isolantes térmicos, flexíveis e tem baixos custos de produção (PONGRÁCZ, 2007).

O policloreto de vinila (PVC) provém da adição de átomos de cloro ao monômero de etileno. A principal aplicação é na versão rígida em tubos para encanamento, mas pode-se encontrar o PVC flexível que é usado na produção de couro sintético, bandejas de refeições, revestimentos de fios e cabos elétricos, etc. Dentre suas características destaca-se a impermeabilidade, resistência a temperatura, diversidade de aplicações. Entretanto, uma grande desvantagem desse polímero é presença de elementos tóxicos durante sua produção ou incineração como o gás cloro, dicloreto de etileno e a dioxina tem potencial carcinogênico e também pode causar danos no sistema imunológico (JORGE, 2013).

A Figura 2 mostra as estruturas moleculares desses polímeros citados acima.

Figura 2 - Estruturas moleculares do PE, PP, PET, PS e PVC



Fonte: Jorge (2013).

3.1.4. Método de produção de embalagens plásticas flexíveis

Existem diversos meios para se produzir as embalagens plásticas flexíveis. As empresas podem trabalhar com variações, mas os processos no geral são bastante semelhantes. O que pode diferenciar um do outro é algum aditivo, ou até mesmo o maquinário que as empresas trabalham. O processo que será mostrado a seguir utiliza o polietileno como matéria prima principal. Em relação à origem do polietileno, apesar de já produzi-lo a partir do etanol de cana-de-açúcar, resultando no plástico

verde, atualmente o polietileno usado na indústria é derivado do petróleo. Com a destilação fracionada do petróleo bruto obtém-se diversas frações de gasolina, querosene, gás liquefeito (GLP), nafta, graxas, óleos, entre outros. Os monômeros de etileno (ou eteno pela IUPAC) são provenientes da porção de nafta, que por sua vez, passa pelo processo de craqueamento térmico gerando os petroquímicos básicos como buteno, propileno e o etileno. Os petroquímicos finos são formados pelas reações de polimerização desses monômeros, gerando os polímeros como polietileno, propileno, etc. (PIATTI & RODRIGUES, 2005)

Além das vantagens já apresentadas como a leveza, elevada resistência térmica, mecânica e química, baixo custo de produção, baixo consumo energético para se produzir, outro grande benefício dessas resinas poliméricas é a capacidade de se combinar com outros elementos (chamados de aditivos) proporcionando novas propriedades. A Tabela 2 contém uma relação de aditivos usados na produção de plásticos de acordo com a sua função (PIATTI & RODRIGUES, 2005).

Tabela 2 - Relação de aditivos comumente utilizado para aprimorar as propriedades das embalagens

Aditivo	Função
Plastificante	aumentar a flexibilidade
Estabilizante térmico	evitar a decomposição por aquecimento
Lubrificante	reduzir a viscosidade
Antioxidante	minimizar a oxidação provocada pelo oxigênio
Pigmentos	conferir a cor desejada
Antiestático	evitar a eletrização por atrito

Fonte: adaptado de Piatti & Rodrigues (2005).

O processo de extrusão inicia-se com a resina de polietileno, em forma de grãos, que é dosada em um sistema automático de pesagem. Nesse processo de preparação pode-se adicionar algum aditivo para conferir propriedades diferenciadas ao plástico. Na extrusão, esses grãos são derretidos sob altas temperaturas (de 100°C a 250°C) por resistências elétricas, e, utilizando ar comprimido como fonte de pressão, passam pelo centro de uma matriz na qual é formada uma película com

formato de balão, resultando no filme plástico. A quantidade de ar comprimido injetada nesse balão é que vai determinar a largura do filme, influenciando também em sua espessura. Nessa parte do processo pode haver ainda a adição de algum pigmento à matéria-prima para promover um filme colorido, se necessário. Se for uma embalagem plástica que seja impressa, na extrusora, o filme passará pelo tratamento corona, que vai aumentar a umectabilidade por meio de descarga elétrica de alta voltagem e frequência, para que as tintas ou adesivos se fixem à superfície do filme. Então esse filme é enrolado em forma de bobina na saída da extrusora (MOTA, 2004).

Existem várias técnicas de impressão, as mais comuns de se utilizar na produção de embalagens são a flexografia e a rotogravura. A flexografia utiliza chapas de borracha, chamadas de fotopolímero ou clichê, pressionadas sobre o filme com a forma ou imagem em relevo para passar a tinta no filme, como se fosse um carimbo. Nesse método utiliza-se tintas com alta capacidade de secagem à base água, solventes ou curadas por luz UV. Já a rotogravura consiste na impressão por meio de cilindros. Os cilindros são envolvidos por um filme transparente (fotolito), que contém as imagens ou formas grafadas, gerado e processado por um software de pré-impressão, formando assim uma matriz de baixo relevo. Cada cor usada no processo necessita de um cilindro diferente. Essa técnica é sugerida para impressões com grande número de tiragem, pois é rápida e menos suscetível a erros. No fim dessa etapa de impressão o filme é novamente rebobinado (JORGE, 2013).

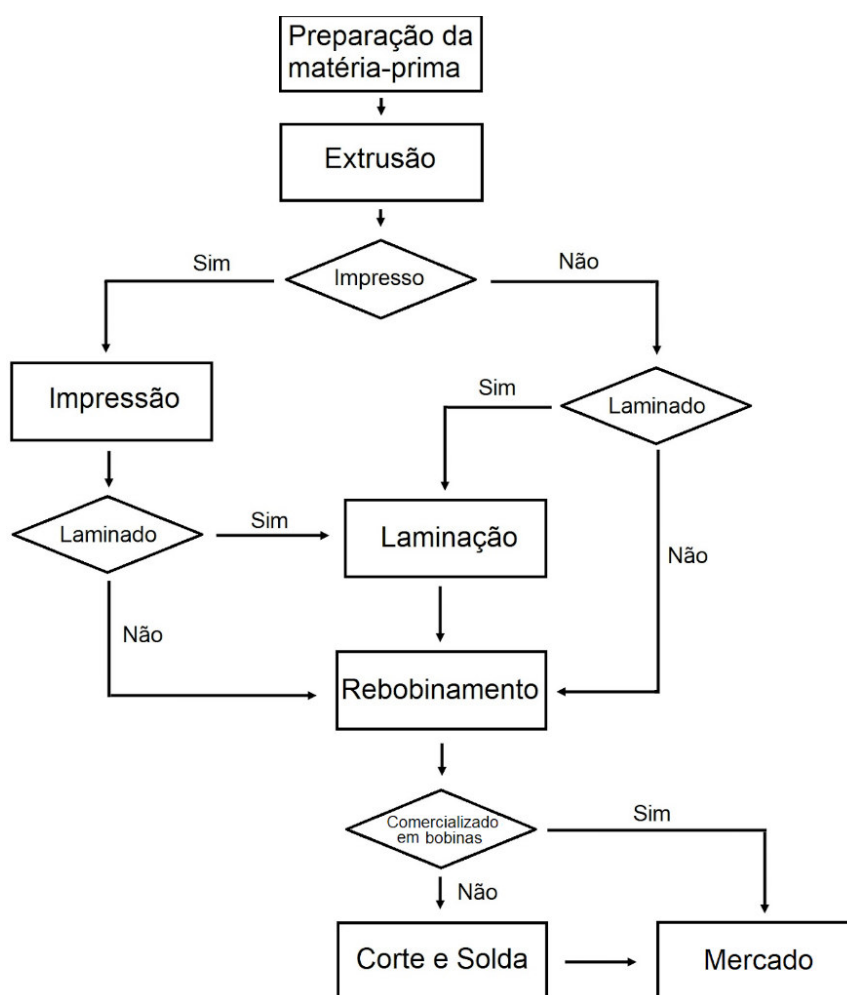
O processo de laminação é aplicado em embalagens que exigem propriedades melhores, como as de barreira ou mecânicas. Aqui um adesivo é aplicado à parte interna de uma das camadas do filme. Caso seja um adesivo com solvente esse laminado passa por um processo de secagem em estufa para a evaporação dos solventes, se o adesivo não utilizar solvente (solventless) o filme vai direto para uma calandra aquecida que prensa o filme mais adesivo, formando de fato o filme laminado (JORGE, 2013).

A parte final da cadeia produtiva é o rebobinamento. Nessa etapa o filme é rebobinado e refilado. O refile consiste no corte das extremidades da bobina com a intenção de dar o acabamento e atender às dimensões desejadas, esse corte é feito com a bobina girando. Essas bobinas são paletizadas e vendidas para o mercado. A parte de corte e solda será necessária em casos que a embalagem seja

comercializada em sacos. Nessa etapa uma lâmina quente corta e solda o filme ao mesmo tempo, em medidas pré-estabelecidas. Geralmente a comercialização é feita pelo peso líquido do produto final (MOTA, 2004).

Na Figura 3 - Fluxograma do processo de fabricação de embalagens plásticas flexíveis abaixo está esquematizado o processo de produção das embalagens plásticas flexíveis.

Figura 3 - Fluxograma do processo de fabricação de embalagens plásticas flexíveis



Fonte: Adaptado de Jorge (2013).

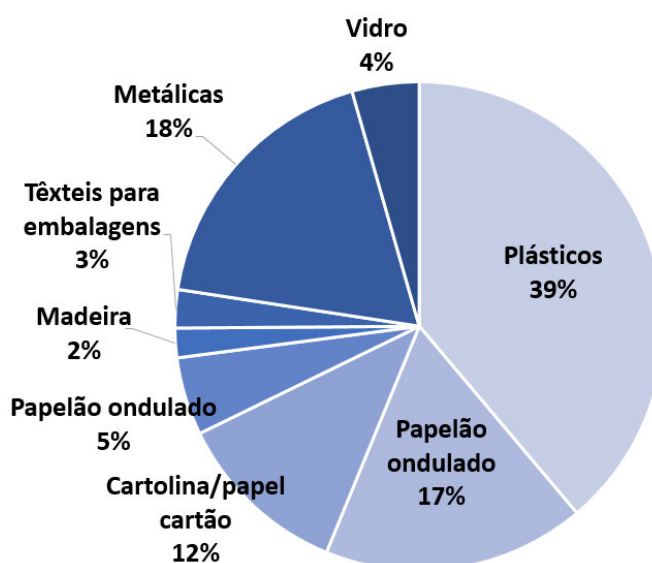
3.1.5. Mercado e Perspectivas

O mercado dos materiais plásticos vem crescendo a cada ano. Embora o fator de proteção das embalagens plásticas sofra uma redução quando comparados aos

dos vidros e metais, devido à sua permeabilidade a gases ser maior, a produção de plásticos cresce mais. Isso porque as vantagens de se produzir materiais plásticos são maiores que as desvantagens. Por exemplo, os polímeros têm a capacidade de serem moldados a temperaturas menores que as dos metais, gastando menos energia térmica. Podem apresentar elevada resistência mecânica, química, além da vasta aplicabilidade e habilidade de se misturar com outros componentes, sem contar o baixo custo de produção (JORGE, 2013).

Segundo dados de um estudo publicado pela Associação Brasileira de Embalagem em 2018, o valor bruto da produção de embalagens no Brasil havia atingido R\$ 71,5 bilhões no ano anterior. Os materiais plásticos correspondiam a 38,85% do total, seguidos por 18,15% das embalagens metálicas, e o papelão ondulado com 17,36% conforme a Figura 4 (ABRE, 2018). De acordo com um site de consultoria e pesquisa de mercado dos Estados Unidos, a tendência é que o mercado de embalagens plásticas flexíveis cresça mais do que as rígidas até 2025. Ainda, conforme essa pesquisa, estima-se que o mercado global de embalagens plásticas movimente cerca de U\$ 198,0 bilhões em 2017, com a expectativa de alcançar U\$ 269,6 bilhões em 2025 (GVR, 2018).

Figura 4 - Valor bruto da produção por segmento de embalagem



Fonte: Adaptado de ABRE (2018).

Dentre os setores que mais utilizam as embalagens plásticas flexíveis, as indústrias de alimentos e bebidas são, de longe, as que mais consomem esse tipo de material. A tendência nos próximos anos é aumentar, uma vez que a demanda por essas embalagens será impulsionada pelo rápido crescimento da população mundial, urbanização e a mudança no estilo de vida dos consumidores, que estão cada vez mais procurando embalagens práticas e visualmente agradáveis (GVR, 2018).

Com esse setor em constante expansão, somado a um maior crescimento no mercado de embalagens plásticas em comparação com o de papel, empresas de papel e celulose como Suzano e Klabin, entre outras, têm adotado estratégias desafiadoras. A Klabin, por exemplo, tem aumentado o investimento em P&D com a finalidade de aprimorar as características do papel e com isso competir com a indústria do plástico. A companhia tem combinado seu produto a outras fontes renováveis em embalagens, canudos, pratos, bandejas e até hastes de cotonetes. Alguns desses materiais já estão circulando no mercado. Tal movimento das indústrias justifica-se em razão dos impactos ambientais causados pelos materiais plásticos. Espera-se que a busca por opções renováveis aumente nos próximos anos (PACHECO, 2019).

3.2. Impactos Ambientais

Embora os números apontem para uma redução na taxa de fertilidade global, estima-se que em 2050 a população mundial atingirá cerca de 9,8 bilhões de habitantes (em 2017 esse número era de 7,6 bilhões). Isso porque a tendência da expectativa de vida mundial passe de 71 para 77 anos em 2050 (ONU, 2017). Dessa forma, como já mencionado anteriormente, o consumo de alimentos e bebidas se expandir, e conseqüentemente haverá um crescimento na utilização de embalagens plásticas.

Por serem derivados do petróleo, uma fonte não renovável, os plásticos contribuem significativamente com os níveis de poluição mundial. Segundo a NOAA (Administração Oceânica e Atmosférica Nacional), instituição governamental dos Estados Unidos, os materiais plásticos levam cerca de 450 anos para se decompor na natureza (NOOA, 2014). Considerando que a produção de plástico se deu no início do século XX, todo plástico fabricado está espalhado pelo planeta. Para

agravar ainda mais o cenário, até 2015 havia-se gerado 6,3 bilhões de toneladas de resíduos plásticos no mundo. Desses, apenas 9% tinham sido reciclados e 12% incinerados, os outros 79% estavam acumulado na natureza e aterros sanitários, segundo matéria publicada pela rede britânica de rádio e TV BBC (BBC, 2017).

Para se ter uma ideia dos danos ambientais causados, o jornalista ambiental americano, John Tibbetts publicou na revista Coastal Heritage um artigo mostrando como os microplásticos estão destruindo a saúde dos oceanos. Os plásticos quando expostos à radiação UV da luz do sol, calor e as ondas, vão se quebrando em partículas cada vez menores até ficarem imperceptíveis a olho nu. E esses fragmentos são consumidos por peixes, camarões, tartarugas e muitos outros animais da fauna marinha, e conseqüentemente, a espécie acima da cadeia alimentar (TIBBETTS, 2014).

Diversos fatores contribuem para esses dados tão alarmantes. Podemos citar a ausência de uma divulgação mais incisiva sobre esses impactos por parte dos meios de comunicação, redes sociais e empresas, alertando sobre as conseqüências que o uso desenfreado do material está provocando. Paralelamente, investir na conscientização da população, sobre coleta seletiva, reciclagem, reaproveitamento, uma vez que as pessoas entendem que a embalagem plástica após o uso é lixo e não resíduo. Essas medidas são importantes para que possamos ter um processo de reciclagem rentável. Nosso processo de reciclagem é caro porque temos que limpá-lo, devido ao descarte incorreto, e isso encarece o processo, podendo ter um custo equivalente ao da produção a partir da matéria-prima virgem. O planeta está sofrendo com o uso desenfreado, excessivo e desordenado dos materiais plásticos no passado (VASCONCELOS, 2019).

As vantagens da reciclagem do plástico são inúmeras para o meio ambiente. Entretanto, a procura por fontes renováveis além de extremamente importante, é necessária. Os consumidores mais novos estão se conscientizando e enxergando os estragos causados ao meio ambiente. Em vista disso, as grandes empresas como Nestlé, Danone, Unilever, entre outras, que são grandes consumidoras de plásticos, estão buscando que suas embalagens sejam descartadas corretamente e assim suas marcas não fiquem expostas no meio do lixo e oceanos (PACHECO, 2019).

Dessa forma, os materiais derivados de celulose, como a nanocelulose, vem ganhando espaço nesse cenário. Um exemplo é a empresa produtora de fibras de celulose, Melhoramentos, que tem investido em pesquisas com esse material, a

Klabin que realiza estudos com celulose microfibrilada em suas linhas de produção. Recentemente, duas das maiores produtoras de celulose do país, Suzano e Fibria, se fundiram originando a maior companhia produtora de celulose do mundo. Esses dados mostram o movimento atual em busca de alternativas para o mercado de embalagens plásticas (CASARIN, 2018).

3.3. Celulose: Estrutura e Obtenção

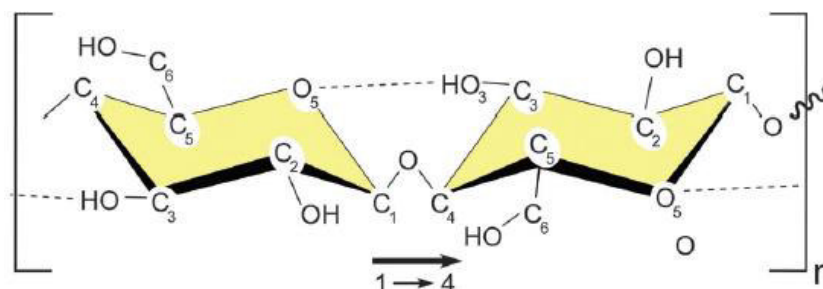
Além de buscarem fontes alternativas que ajudem a reduzir os impactos ambientais, as empresas têm o desafio de assegurar que as embalagens preservem as características de seus produtos, protegendo contra os fatores externos como umidade, gases e luz. Dessa forma, associado ao investimento em sustentabilidade, elas visam um ganho com a qualidade dos materiais plásticos. Isso significa uma melhoria nas propriedades de barreira, ou seja, que as embalagens aumentem sua capacidade de resistir a esses fatores, garantindo uma estabilidade térmica, física, sensorial e microbiológica, ampliando o tempo de prateleira dos alimentos e bebidas (JORGE, 2013).

Nesse contexto, um material que vem chamando a atenção dos pesquisadores é a nanocelulose. A nanocelulose é derivada do polímero natural mais abundante na Terra, a celulose. Esse homopolissacarídeo, juntamente com a lignina e hemicelulose, compõem a estrutura das plantas, sendo a celulose o constituinte em maior proporção, aproximadamente 40%. A celulose é composta por monômeros de glicose ligados covalentemente entre si por átomos de oxigênio na posição β -1,4, denominadas ligações glicosídicas (Figura 5). Outro tipo de ligação extremamente importante na estrutura da celulose são as ligações de hidrogênio. Elas são responsáveis pela distribuição espacial linear da molécula contribuindo para estabilidade dos polimorfos de celulose, tornando as fibras insolúveis e dificultando a sua degradação (MOON et al., 2011).

Os polimorfos de celulose existentes são, celulose I, II, III e IV. A celulose I corresponde ao arranjo natural das cadeias, e pode ser dividida em celulose I α e I β . O polimorfo I α encontra-se, predominantemente, em algas e bactérias, é metaestável e pode ser convertido em I β por tratamentos hidrotérmicos em solução alcalina e tratamentos com elevada temperatura em solventes orgânicos, além de apresentar estrutura cristalina triclinica. Já o polimorfo I β tem estrutura monoclinica e

é encontrada na parede celular de plantas superiores e tunicados. A celulose II pode ser originada a partir da celulose I por meio de tratamento com hidróxido de sódio (mercerização), exibindo orientação antiparalela das cadeias, o que garante maior estabilidade quando comparada ao tipo I. Embora o polimorfo do tipo II seja mais estável, a celulose I apresenta maior módulo elástico, ou seja, é mais resistente à tensão de ruptura, mais rígida. Por fim, o polimorfo do tipo III pode ser obtido por meio de tratamento da celulose I ou II com amônia líquida a -80°C , seguido da evaporação da amônia. E a celulose IV obtém-se aquecendo a celulose III em glicerol a 260°C (SIQUEIRA & ARANTES, 2016; TAIPINA, 2012; MOON et al., 2011).

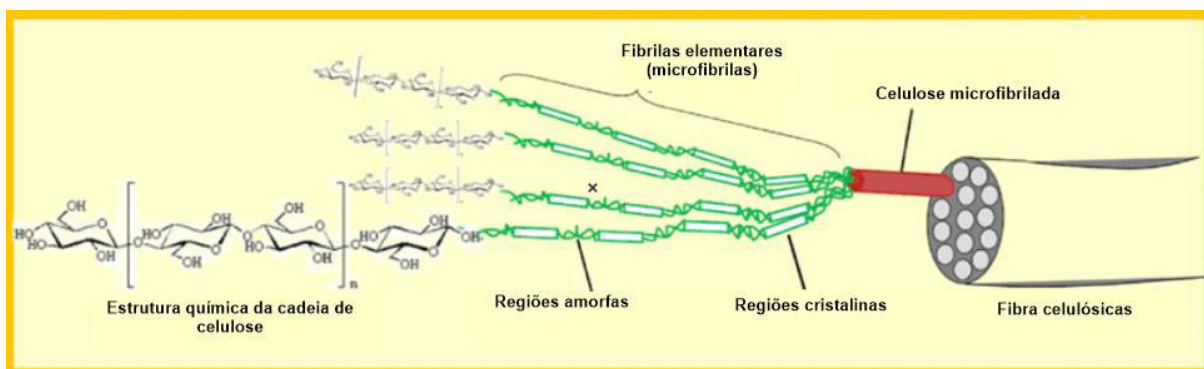
Figura 5 - Esquema da unidade de repetição da celulose mostrando suas ligações



Fonte: Moon et al. (2011).

Como já foi comentado anteriormente, a estrutura das plantas, ou seja, a biomassa lignocelulósica é composta por diferentes macromoléculas, com tamanhos e pesos diferentes, e diversos tipos de ligações. O primeiro passo para a extração das nanoceluloses é a obtenção de celulose. E para isso é fundamental conhecer-se o básico da parte estrutural desse polímero. Com relação a fração celulósica, suas fibrilas elementares, ou microfibrilas são resultados das interações entre suas cadeias simples, e seu tamanho pode variar de 5 a 50 nm. O agrupamento dessas microfibrilas constituem a matriz fibrilar que é a base da parede celular das plantas (Figura 6). Nessa estrutura fibrilar encontram-se regiões cristalinas, mais organizadas, e regiões amorfas, menos organizadas (MOON et al., 2011).

Figura 6 - Níveis estruturais da fibra de celulose



Fonte: adaptado de Lavoine et al. (2012).

Existem diversos tipos de polpação mecânica, química ou quimiomecânica atualmente. Neste trabalho será abordado brevemente alguns processos de polpação química, visto que são os mais utilizados hoje.

O processo Kraft é o mais aplicado para a obtenção de celulose. Resumidamente, consiste no descascamento e corte da madeira em cavacos. Estes cavacos são cozidos com hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) em digestores. Dessa parte extrai-se uma solução aquosa residual (licor negro) com a lignina e os reagentes que seguem para o processo de recuperação. Após o cozimento a polpa de celulose sai do digestor, passa por uma lavagem e é branqueada em etapas com agentes de branqueamento como oxigênio, peróxido de hidrogênio, soda cáustica, entre outros. Na fase final ocorre a secagem com a utilização de fornos. Esse processo remove mais de 90% da lignina e cerca de 40 a 65% de hemicelulose, resultando em celulose a 65-80% em peso seco (CASTRO, 2009; SIQUEIRA & ARANTES, 2016)

Outro processo é a Polpação Sulfito, que consiste basicamente nas etapas do processo anterior, diferindo na parte do cozimento, em que se utiliza como agente deslignificante soluções de ácido sulforoso e sais que formam íons sulfito ou bissulfito. O branqueamento é mais fácil que o Kraft, porém seu uso é limitado a certas espécies de madeira, e apresenta certa dificuldade de regeneração dos produtos químicos, contribuindo assim para a poluição das águas. O rendimento da polpa obtida é de aproximadamente 40 a 60% (RUZENE, 2005).

Já a Polpação Organosolv colabora com a diminuição do impacto ambiental em comparação com os métodos Kraft e sulfito, uma vez que utiliza solventes

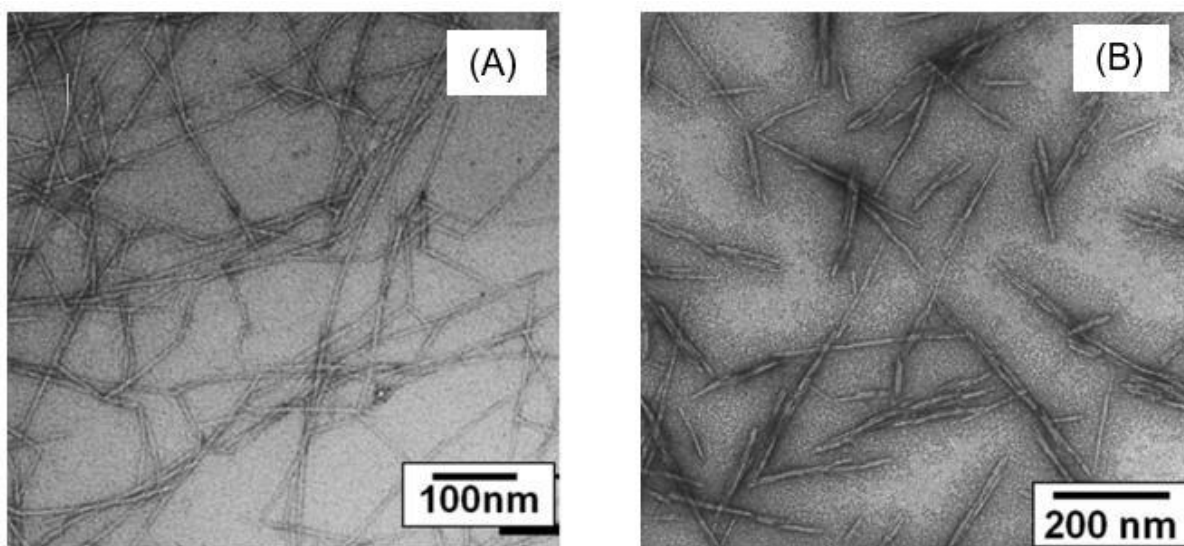
orgânicos como etanol ou metanol, além de catalisador com alta temperatura e pressão, na fase de cozimento. Entretanto, esse processo não permite uma lavagem rápida da polpa por causa da precipitação da lignina sobre as fibras da polpa e a volatilidade do solvente exigindo um controle maior do processo (RUZENE, 2005).

3.4. Nanocelulose

3.4.1. Características, morfologia e propriedades

As nanoceluloses (NC) podem ser divididas em nanofibriladas (CNF) e nanocristalinas (CNC). As nanofibriladas são obtidas a partir do tratamento, químico ou mecânico, das microfibrilas de celulose, e seu formato é mais alongado. Já os nanocristais de celulose são partículas mais curtas em forma de bastonetes ou agulhas, geradas através da região cristalina das fibrilas elementares (Figura 7) (MOON et al., 2011).

Figura 7- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de celulose nanofibrilada (A) e celulose nanocristalina (B)



Fonte: adaptado de Moon et al. (2011).

Para ser considerada nanocelulose as dimensões dessas partículas precisam apresentar diâmetros de 5 a 50 nm, embora haja divergências quanto a esse número, visto que as dimensões podem divergir em função das fontes de celulose (Tabela 3) e métodos de obtenção. Essas medidas são comumente estimadas

utilizando-se técnicas microscópicas, podendo-se usar dispersão de luz e a ressonância magnética nuclear também. É importante ressaltar essa discordância pois as propriedades mecânicas do material podem mudar (CORREIA, 2015; SIQUEIRA & ARANTES, 2016).

Tabela 3 - Dimensões dos celulose nanocristalina (NCC) preparados a partir de diferentes fontes

Origem da celulose	Comprimento (nm)	Largura (nm)
Eucalipto	145	6
Algodão	100 - 150	5 - 10
	70 - 170	7
	200 - 300	8
Carboximetilcelulose (CMC)	35 - 265	3 - 48
	250 - 270	23
	≈ 500	10
Sisal	100 - 500	3 - 5
	150 - 280	3,5 - 6,5
Casca de arroz	100 - 150	10 - 15
Bagaço de cana	84 - 300	2 - 12

Fonte: Pereira et al. (2014).

As dimensões das nanopartículas também são importantes para definir o grau de polimerização delas. Ou seja, estabelecer o número de resíduos de glicose em cadeias simples. Quanto mais unidades na cadeia, maiores as CNCs e CNFs, e assim maior as macromoléculas poliméricas que podem ser obtidas. Já a cristalinidade é uma característica relacionada ao nível de organização da celulose, interferindo diretamente nas propriedades físicas e mecânicas das nanopartículas. CNFs apresentam cristalinidade de aproximadamente 80% e as CNCs de aproximadamente 96%. Existem muitas divergências na literatura em relação a esse tema. Há relatos em que a cristalinidade após a obtenção das nanopartículas aumentou, e alguns relatos afirmando que não houve alteração. No caso das CNCs é mais surpreendente ainda, visto que as regiões amorfas da estrutura fibrilar são removidas, e com isso esperava-se um aumento na cristalinidade (SIQUEIRA & ARANTES, 2016).

As propriedades mecânicas desse material são fascinantes. Quando comparadas às fibras celulósicas elas são muito melhores devido ao aumento na superfície de contato, resultado da grande quantidade de ligações de hidrogênio no processo de desfibrilação. O módulo de elasticidade do nanocristal de celulose (estimado entre 130-250 GPa) é maior que o de materiais como aço, vidro e alumínio, o que chama a atenção de diversos setores da indústria (Tabela 4). E essas propriedades podem melhorar dependendo da matéria-prima e a técnica de produção. Além das excelentes características mecânicas, outras particularidades tornam as nanoceluloses bem vantajosa, como a biocompatibilidade, transparência e alta reatividade devido à presença dos grupos hidroxílicos (DAMASIO, 2015).

Tabela 4 - Módulos de elasticidade de diferentes materiais

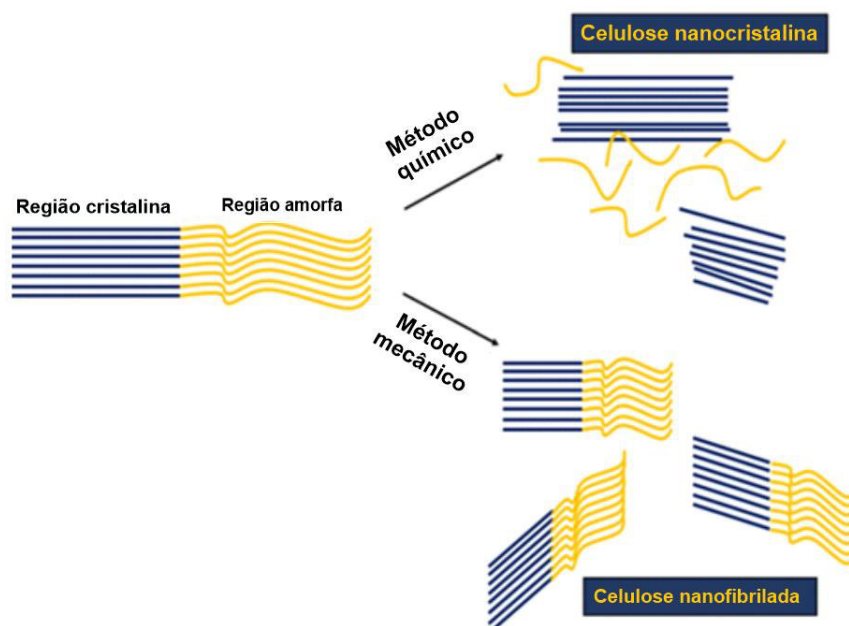
Material	Módulo elástico / GPa
Kevlar	124 – 130
Fibra de carbono	150 – 500
Fio de aço	210
Nanotubos de carbono	270 – 950
Fibra vegetal	~ 20
t-NCC	143-150
NCC	50-100

Fonte: Pereira et al. (2014).

3.4.2. Obtenção das nanopartículas

A partir da polpa celulósica (tratada no item 3.3) pode-se obter a nanocelulose por diversas técnicas. Aqui serão mencionados os métodos mais comuns encontrados na literatura, abordando separadamente as CNCs e CNFs. Quando tratamos a celulose com processos mecânicos, o resultado é a obtenção de nanofibras, já os nanocristais, comumente, são gerados por hidrólise ácida ou enzimática (Figura 8) (SIQUEIRA & ARANTES, 2016).

Figura 8 - Representação da diferença estrutural entre celulose nanocristalina (CNC) e celulose nanofibrilada (CNF)



Fonte: adaptado de Qasim et al. (2021).

3.4.2.1. Celulose Nanofibrilada

Dos processos de polpação de celulose, o mais utilizado para obtenção das nanofibrilas, é a polpação Kraft. Visto isso, a celulose nanofibrilada é gerada a partir das microfibrilas de celulose que compõem as fibras maiores presentes na parede celular. Devido às ligações de hidrogênio entre essas fibras são necessários processos mecânicos vigorosos para quebra dessas ligações. Com o cisalhamento inicial, provoca-se uma fragmentação do eixo longitudinal das microfibrilas. Porém, é comum os tratamentos mecânicos serem aplicados repetidas vezes para a obtenção de partículas menores e dimensões mais homogêneas. Dessa maneira, há um aumento da superfície externa proporcionando um crescimento da área de contato e melhora na ligação entre as microfibrilas nos grupos hidroxílicos terminais reativos (DAMASIO, 2015).

Além disso, como as fibras são expostas ao cisalhamento intenso, as CNFs contêm zonas altamente fibriladas, e por apresentarem regiões amorfas e cristalinas, seu formato é mais alongado. E com seus grupos hidroxílicos expostos, a formação das ligações de hidrogênio é favorecida. Assim, no processo de secagem, é comum o

aparecimento de aglomerados resultantes dessas ligações, que são difíceis de serem removidos mecanicamente. Portanto, as fibras de celulose que serão utilizadas no isolamento das CNFs são reidratadas, a fim de deslocar as ligações de hidrogênio e facilitar a extração de fibras superiores (DAMASIO, 2015; CORREIA, 2015).

Além do tratamento mecânico para produção das celulosas nanofibriladas, tem-se os químicos e enzimáticos, que podem ser usados em associação com o intuito de melhorar a qualidade da fibrilação. Dos processos de isolamento das CNFs podemos citar a Homogeneização de Alta Pressão, Microfluidização, Moagem e Crioesmagem, que irão produzir um gel aquoso que poderá ou não passar por secagem. Os pré-tratamentos à polpa celulósica usuais são o enzimático, e o hipoclorito de sódio (NaClO) com o catalisador 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO). Esses pré-tratamentos são necessários, visto que o consumo de energia no processo mecânico é muito alto. Além do mais, a deslignificação favorece a fase de fibrilação, reduzindo esse consumo e contribuindo para a obtenção de uma CNF de melhor qualidade (CORREIA, 2015; DAMASIO, 2015; SIQUEIRA & ARANTES, 2016).

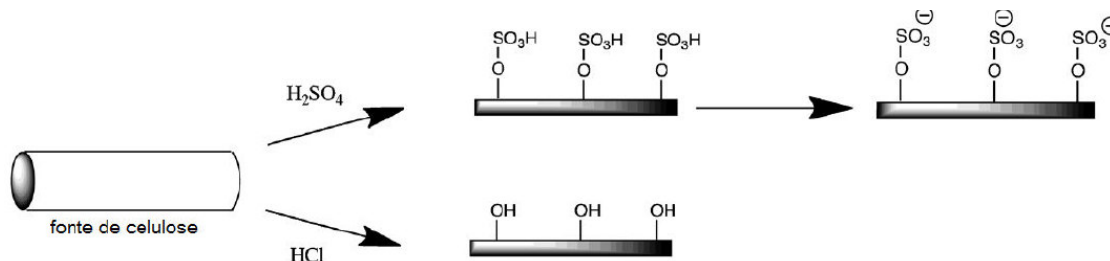
3.4.2.2. Celulose Nanocristalina

As CNCs são obtidas das fibrilas elementares da celulose, e como mencionado anteriormente, essas estruturas apresentam regiões amorfas menos organizadas e mais acessíveis, e regiões cristalinas mais organizadas e menos acessíveis. Dessa forma, em um processo de hidrólise as partes amorfas são removidas preferencialmente, preservando as zonas cristalinas de onde saem os nanocristais em forma de “arroz” (SIQUEIRA & ARANTES, 2016).

A eficiência da hidrólise vai depender do tipo de ácido empregado, da concentração, tempo, temperatura da reação, além do método de obtenção da polpa de celulose. Isso também influencia diretamente no grau de polimerização (durante a hidrólise diminui), e também no tamanho dos nanocristais. Os ácidos mais usados são o sulfúrico (H_2SO_4) e o clorídrico (HCl). O H_2SO_4 , além de hidrolisar eficientemente a região amorfa e promover maior homogeneidade, propicia maior estabilidade na suspensão do que o HCl, uma vez que a formação das ligações éster-sulfato cria cargas negativas na superfície dos nanocristais, causando a repulsão eletrostática das partículas. Já a hidrólise com HCl gera grupos hidroxila na superfície que podem

reagir e formar ligações de hidrogênio, e com isso favorecer a formação de aglomerados (Figura 9) (SIQUEIRA & ARANTES, 2016; CORREIA, 2015).

Figura 9 - Representação das ligações nas superfícies das nanopartículas após hidrólise com H_2SO_4 e HCl



Fonte: Correia (2015).

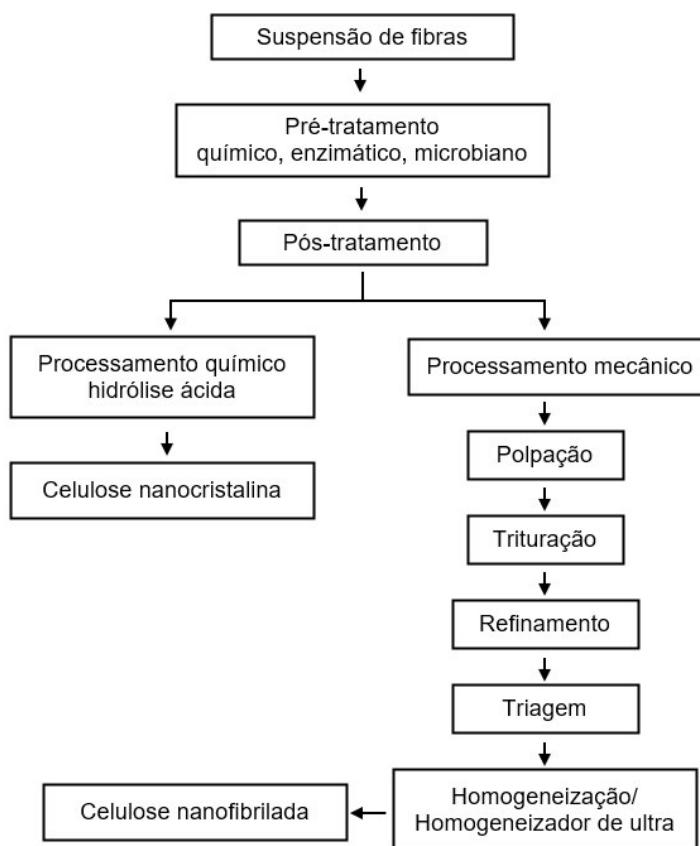
Para neutralizar a solução final utiliza-se, geralmente, lavagem por centrifugação, e em seguida os cristais passam por um processo de diálise exaustiva para remoção de ácido residual da suspensão. A diálise pode ser feita através de uma membrana de celulose com água deionizada. No final do processo a suspensão de nanocristais passa por uma etapa de secagem nas quais pode-se utilizar técnicas como a liofilização ou sublimação (CORREIA, 2015; SIQUEIRA & ARANTES, 2016). Como o crescimento dos nanocristais na natureza se dá em condições controladas, somado a uma hidrólise eficiente, tem-se como resultado suspensões com elevado grau de pureza. Além disso, o alto nível de ordenação das estruturas nanocristalinas assegura propriedades de alta resistência (DAMASIO, 2015).

Outro meio de se obter CNCs é por via enzimática. Esse método surgiu devido a algumas desvantagens da hidrólise ácida tais como agressividade dos ácidos corrosão de equipamentos, impactos ambientais (elevado consumo de água nas etapas de neutralização das suspensões), formação de subprodutos da degradação de açúcares que são indesejáveis e exigem etapas de purificação no final do processo (SIQUEIRA & ARANTES, 2016). As enzimas comumente utilizadas são da classe das celulasas como as endoglucanases, exoglucanases e celobiohidrolases, formando um complexo enzimático. O objetivo da hidrólise enzimática é clivar as regiões amorfas e obter os nanocristais de modo mais eficiente e menos agressivo. Embora na literatura os rendimentos encontrados da hidrólise enzimática em comparação com a ácida sejam menores, pesquisadores acreditam haver um uso inadequado das misturas enzimáticas. Outras vantagens do processo enzimático é a

maior especificidade das reações e o fato de não gerar resíduos químicos, além da possibilidade de poder se obter tanto nanofibras quanto nanocristais. No entanto, quando são necessárias grandes quantidades esse método se torna inviável devido aos elevados custos de produção (CORREIA, 2015).

Para a análise da morfologia das nanopartículas podem ser usadas diferentes técnicas de microscopia, sendo a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) a mais apropriada, pois os procedimentos e equipamentos, na preparação das amostras, são menos severos. Em relação a medição do grau de polimerização, ele pode ser calculado pelo valor da viscosidade de uma solução de celulose e convertido para grau de polimerização utilizando a equação de Mark-Houwink. Ou então utilizar cromatografia de exclusão por tamanho, dissolvendo a amostra em solução de dimetilacetamida com cloreto de lítio. As técnicas de difração de raio-X, ressonância magnética nuclear, difratograma podem ser usadas para determinação da cristalinidade (SIQUEIRA & ARANTES, 2016). O fluxograma da Figura 10 mostra resumidamente os processos químicos e mecânicos para obtenção de nanocelulose.

Figura 10 - Fluxograma para obtenção de nanocelulose por via mecânica e química



Fonte: Adaptado de Bharimalla et al. (2017).

3.4.3. Aplicações

Embora o estudo seja voltado para as aplicações de nanocelulose às embalagens plásticas flexíveis de alimentos e bebidas, é importante mostrar a utilização dos nanocompósitos de celulose em outras áreas para se ter uma ideia de seu potencial de aplicação.

Os polímeros reforçados com partículas de nanocelulose apresentam uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas, estabilidade térmica, tenacidade, nas propriedades de barreira, reologia, etc. Por isso, esse material tem sido alvo de grandes indústrias de diversos setores como papel e celulose, automotiva, construção civil, alimentícia e outras. Um exemplo é a indústria farmacêutica, em que os nanocompósitos de nanocelulose exercem a função de veículo de transporte de medicamentos para sua liberação controlada dentro do corpo. Outra aplicação é a utilização em cicatrizantes na forma de curativos em gel, e também podem ser empregados como implantes médicos, regenerando o tecido ósseo e cartilagens, sendo absorvido pelo corpo. Ainda na área da saúde, esse nanomaterial, junto com o cimento, formam um composto mais resistente que pode ser usado nas obturações dentárias (FAPESP, 2017; ARANTES, 2018).

Na área da construção civil, a celulose nanocristalina usada na hidratação do concreto aumenta a resistência à tração, possibilitando uma redução na quantidade de cimento utilizada. Com a sua capacidade de estabilizar a interface óleo e água, melhorando características reológicas, os nanocristais de celulose podem ser empregados nos fluidos de perfuração de poços de petróleo. Também há estudos relatando que cristais líquidos na superfície na celulose nanocristalina produz uma película iridescente. E essas propriedades de absorver e refletir luz estão sendo base de pesquisa na utilização da nanocelulose em biossensores para embalagens inteligentes (FAPESP, 2017; ARANTES, 2018).

Enfim, esses são apenas alguns exemplos que ilustram a grandeza do campo de aplicação da nanocelulose.

4. METODOLOGIA

Visando atender aos objetivos propostos, a metodologia será baseada em uma pesquisa bibliográfica exaustiva buscando sempre o que há de mais recente tanto em avanços científicos como industriais no campo das embalagens plásticas flexíveis para alimentos.

Pesquisa Bibliográfica

Segundo Gil (2008) “A pesquisa bibliográfica é desenvolvida a partir de material já elaborado, constituído principalmente de livros e artigos científicos. E em muitas situações, não há outra maneira de conhecer os fatos passados senão com base em dados secundários”. Durante o trabalho abordou-se temas fundamentais que poderão servir de base para estudos futuros.

Inicialmente foi discutido acerca dos tipos de embalagens, seus materiais constituintes e métodos de fabricação mais utilizados. Também foi apresentado as perspectivas futuras desse mercado, além de ressaltar os impactos ambientais gerados. Com isso partiu-se para uma revisão da utilização da nanocelulose na área das embalagens plásticas, percorrendo primeiramente sobre sua matéria-prima, a celulose. Em seguida, foi feita uma revisão sobre os métodos de obtenção da nanocelulose, suas aplicações e os nanocompósitos por ela formados.

Os livros, artigos científicos, publicações e outros documentos, foram extraídos de fontes confiáveis dentro de buscadores como o Google Acadêmicos, Portal de Periódicos Capes/MEC, Biblioteca Digital de Trabalhos Acadêmicos da USP, entre outros, sempre averiguando a confiabilidade da fonte. A parte da pesquisa bibliográfica foi conduzida do mesmo modo, com o intuito de garantir que trabalhos fundamentados em fontes inconsistentes não sejam propagados. Dentre os assuntos que foram abordados na pesquisa tem-se:

- Utilização dos compósitos de nanocelulose no campo das embalagens plásticas flexíveis para alimentos;
- Dispersão das nanopartículas de celulose em matrizes poliméricas;
- Os avanços científicos nas propriedades de barreira;
- Fontes alternativas à nanocelulose aplicadas em embalagens plásticas;
- Os desafios e perspectivas desse nanomaterial em termos ambientais, qualitativos e econômicos.

Palavras chaves mais utilizadas nos buscadores: nanocellulose, packaging, nanotechnology, food packaging, nanocomposites.

5. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

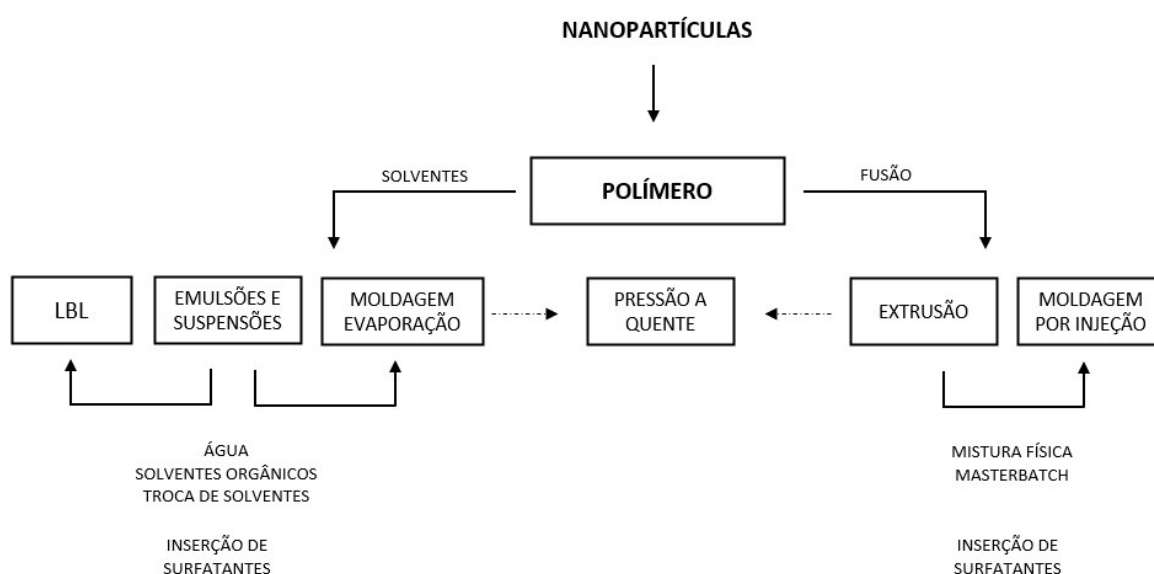
5.1. Processamento de Filmes Nanocompósitos de Nanocelulose

Um nanocompósito é formado por uma matriz e uma fase de reforço com propriedades diferentes, que são combinadas para se obter um material com características particulares (BHARIMALLA et al., 2017).

A utilização das nanoceluloses como reforço de nanocompósitos poliméricos vem crescendo nos últimos anos. Apesar do alto gasto energético empregado na etapa de isolamento das nanoceluloses, a melhora nas propriedades mecânicas, térmicas, dielétricas, sua leveza, elevada área superficial, biodegradabilidade entre outras, justifica esse crescimento (CORREIA, 2015).

Existem diferentes meios de processamento de nanocompósitos poliméricos reforçados com celulose, e cada método interfere diretamente nas propriedades finais do material. A Figura 11 mostra algumas técnicas comuns. É importante enfatizar que, independentemente da técnica selecionada, o grande desafio na preparação de nanocompósitos é a qualidade da dispersão das partículas (MARIANO et al., 2017).

Figura 11 - Métodos mais comuns de processamento de nanocompósitos de celulose



Fonte: adaptado de Kargarzadeh et al. (2017).

Em escala nanométrica, as dimensões e a elevada energia superficial das nanopartículas prejudicam essa dispersão na matriz polimérica. Isso ocorre em função das fortes ligações de hidrogênio entre as CNCs, podendo acarretar na formação de aglomerados, dificultando uma rede de percolação adequada (KARGARZADEH et al., 2017). Uma vez que a natureza hidrofílica das nanoceluloses dificulta a dispersão nas matrizes poliméricas, que em sua maioria são hidrofóbicas (CORREIA, 2015).

Em decorrência desse problema, muitas vezes faz-se o uso de surfactantes como estratégia para aumentar a dispersão e evitar a formação de aglomerados. Os surfactantes atuam como modificadores de superfície em que a parte hidrofílica do surfactante adsorve na superfície da nanocelulose e a parte hidrofóbica se dissolve na matriz, favorecendo a compatibilidade entre nanocelulose e matriz. Um exemplo de surfactante é o éster de fosfato ácido de nonilfenol etoxilado usado para melhorar a dispersão da CNC em poli (ácido láctico) (PLA) (AZEREDO et al., 2017).

O revestimento físico de nanopartículas com o uso de *masterbatches* é outro meio de evitar aglomerados. Esse agente de revestimento é adicionado à suspensão de partículas e com essa etapa pode-se obter uma boa dispersão dentro da matriz polimérica. E em decorrência dessa proteção física que as nanopartículas recebem é possível trabalhar-se com temperaturas um pouco mais altas (KARGARZADEH et al., 2017).

Em função de algumas desvantagens em relação ao uso da nanocelulose como material de reforço, tais como absorção da umidade, incompatibilidade com a maioria das matrizes poliméricas e limitações na temperatura de processamento, cientistas são encorajados a buscar tanto a modificação de nanocelulose como das matrizes poliméricas, e também a buscarem novas técnicas de processamento, para se obter nanocompósitos com propriedades melhoradas. No geral, o processo pode ser feito com a utilização de solventes ou por fusão, como mostra a figura 11 (MARIANO et al., 2017). A seguir apresenta-se algumas dessas técnicas de processamento.

5.1.1. Extrusão

A extrusão é um processo por fusão no qual um composto ou mistura passa por uma rosca de alta pressão e temperatura sem um equipamento de moldagem no

final, ou seja, o material é extrudado continuamente (FERRER et al., 2017). Esse método não utiliza solventes diretamente, e por meio de tensão mecânica aumenta a dispersão de nanopartículas em uma matriz. Porém, a utilização de nanocelulose pode dificultar o processo, podendo haver degradação térmica e fragmentação das partículas (HUBBE et al., 2017).

As propriedades dos nanocompósitos de celulose podem ser afetadas pela rotação da rosca. Uma alta rotação pode prejudicar o processo, pois a tensão mecânica da rosca pode gerar o cisalhamento das nanopartículas, dificultando a formação de uma rede de percolação adequada. Portanto, afim de manter a distribuição e dimensão das partículas, é necessário trabalhar com o parâmetro de rotação adequadamente (KARGARZADEH et al., 2017).

Geralmente, as câmaras de extrusão são apertadas, o que aumenta a pressão sobre a matéria prima e gera um atrito adicional, fazendo com que a temperatura do meio aumente. Como o trabalho é feito em nanoescala esse acréscimo na temperatura pode degradar as nanopartículas. E caso haja a formação de aglomerados, a degradação é ainda mais intensa uma vez que as nanopartículas estão muito próximas umas das outras e os pontos de contatos tornam-se maiores causando uma reação em cadeia (KARGARZADEH et al., 2017).

Em razão dessas adversidades é necessário escolher cuidadosamente a velocidade de rotação da rosca e a temperatura para evitar o sobreaquecimento e o excesso de cisalhamento. Algumas técnicas podem ser utilizadas para evitar a aglomeração e obter materiais homogêneos. Os métodos mais comumente usados são modificação química e revestimento físico de nanopartículas (como o uso de masterbatches). Uma vez que o polímero solidificou, as partículas ficam fixas nesta posição de modo reversível (KARGARZADEH et al., 2017).

5.1.2. Moldagem por Injeção

No processo de moldagem por injeção há a existência de um molde com forma pré definida. Após feita a dosagem, a matéria prima passa por uma rosca e é aquecida por meio de resistências elétricas. Esse material amolecido é transportado para dentro da cavidade do molde, onde irá se solidificar. Geralmente os moldes têm um sistema de resfriamento para acelerar a solidificação do material, e adquirir a

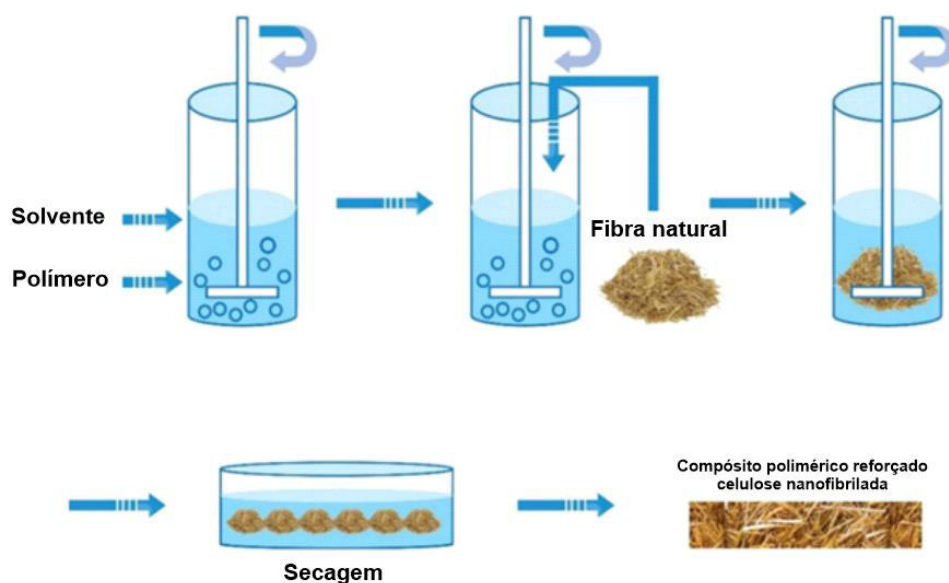
forma final do produto sem que ocorram deformações. O produto final é extraído por meio de pinos extratores, placas extratoras, entre outros (ZHOU et al., 2017).

Para assegurar um nível mínimo de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, normalmente, antes de passarem pela moldagem por injeção os materiais passam pelo processo de extrusão. Durante a injeção é necessário um controle rigoroso da temperatura, pois a viscosidade pode interferir na dispersão das nanopartículas, e consequentemente nas propriedades dos nanocompósitos. Entretanto, alguns termoplásticos demandam uma temperatura mais elevada no processo de injeção para diminuir a viscosidade do material fundido. Caso o tempo de residência for longo essa temperatura pode prejudicar as nanopartículas de celulose (KARGARZADEH et al., 2017).

5.1.3. Fundição/Evaporação

Esse tipo de processamento de nanocompósitos é dividido em duas etapas: suspensão das partículas em um meio líquido adequado, seguido de um processo de evaporação, para remoção do solvente (Figura 12). O uso de um solvente com baixo ponto de ebulição e adequada viscosidade permite uma boa dispersão e rápida evaporação do solvente do filme, e evita o trabalho com altas temperaturas (HUBBE et al., 2017).

Figura 12 - Representação do método de fundição em solvente



Fonte: adaptado de Qasim et al. (2021).

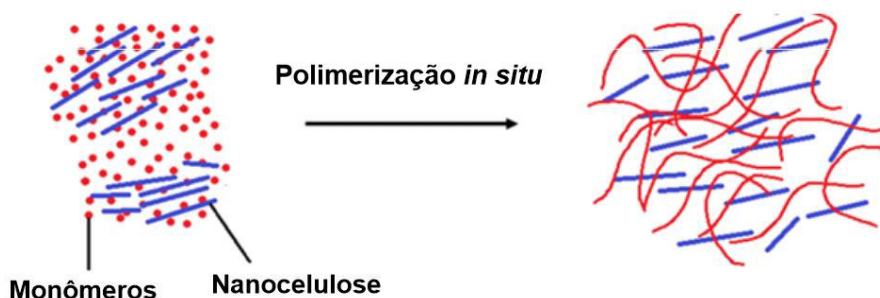
Na primeira parte é necessário suspender a nanocelulose e a matriz polimérica em um meio adequado. Esse meio pode ser aquoso ou não aquoso. Em meio aquoso as dispersões são mais estáveis por preservarem o estado individual das nanopartículas de celulose, garantindo uma melhor dispersão quando comparado a meios não aquosos (LI et al., 2015). Um filme sólido de nanocompósito pode ser obtido após a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, por meio de uma fusão simples seguida da evaporação da água (MARIANO et al., 2017). Já os meios não aquosos são utilizados quando a matriz é muito hidrofóbica para dissolver em água (HUBBE et al., 2017). Neste caso pode-se trocar água por acetona, dimetilformamida, piridina, tolueno e clorofórmio (KARGARZADEH et al., 2017).

É importante ressaltar que a capacidade de organização das nanopartículas é afetada não só pela fração volumétrica dos componentes da suspensão e do solvente, mas também pela carga superficial e força iônica do meio. Além disso, essa técnica possibilita a fabricação de materiais com espessuras bem controladas usando uma pequena quantidade de nanopartículas e temperatura baixa. Esse método é muito utilizado em escala laboratorial (LI et al., 2015).

5.1.4. Polimerização *in situ*

Outro método que utiliza solvente é a polimerização *in situ*. Geralmente a polimerização é feita em um solvente adequado em que os monômeros são solúveis e as nanopartículas podem ser dispersas, podendo ser precedida por uma etapa de secagem (Figura 13). Na polimerização *in situ* o uso de alguns solventes pode restringir a utilização dessa técnica em escala industrial (KARGARZADEH et al., 2017).

Figura 13 - Mecanismo de polimerização *in situ* para a preparação de nanocompósitos usando monômeros e nanocelulose



Fonte: adaptado de Bharimalla et al. (2017).

A presença das nanopartículas modifica a viscosidade do sistema, exigindo aumento do tempo de reação para completar a polimerização. Este aumento da viscosidade pode ocorrer pela inserção de celulose na superfície durante a polimerização. Entretanto, vários estudos relataram que a presença de CNC aumentou o módulo de Young e a resistência à tração do nanocompósito gerado, utilizando-se da polimerização *in situ* (KARGARZADEH et al., 2017).

5.1.5. Laminação camada por camada (LBL)

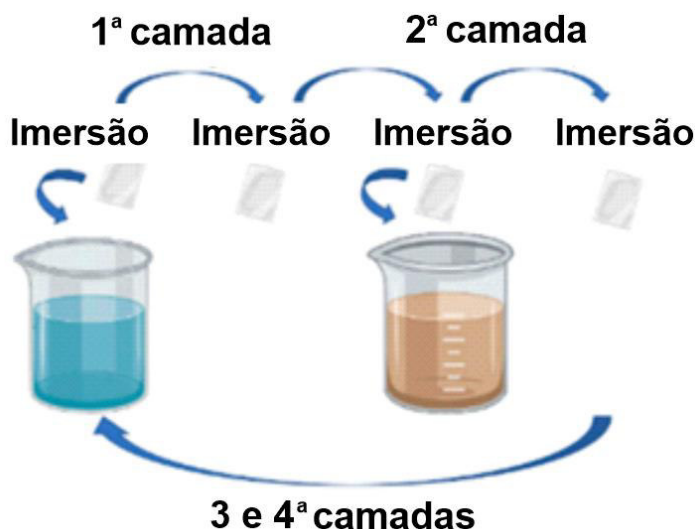
O processo de laminação camada por camada (LBL) é outra técnica empregada por meio da imersão em solução. A aplicação de camadas intercaladas é um meio simples para moldar os produtos e pode ser feita manualmente ou com um pulverizador (HUBBE et al., 2017). Geralmente, esse método usa meio aquoso para dispersar as camadas alternadamente com cargas opostas (FERRER et al., 2017).

O preparo é feito substituindo a solução de eletrólitos carregados negativamente, pela suspensão de nanocelulose. Ou pode-se converter a carga da nanocelulose positivamente e então fazer a substituição. A adsorção sequenciada dos materiais com cargas opostas permite a construção de filmes multicamadas bem organizados com espessura uniforme e controlável. Isso graças as interações eletrostáticas e pelas ligações de hidrogênio (HUBBE et al., 2017).

As propriedades para diferentes sistemas LBL dependem do número de camadas, pH, força iônica, grau de polimerização dos materiais e condições de deposição. Por meio de combinações das propriedades de cada camada as características do produto laminado podem ser melhoradas (LI et al., 2015).

A versatilidade e simplicidade desse método, juntamente com controle da espessura em nanoescala e o potencial de revestimento em determinadas embalagens plásticas (garrafinhas) são pontos vantajosos na utilização dessa técnica (FERRER et al., 2017). Porém, o tempo gasto nas etapas de deposição das multicamadas é relativamente lento. E quando somado a fase de enxágue entre cada adsorção das camadas que a maioria dos procedimentos exige, essa técnica acaba se tornando desvantajosa (HUBBE et al., 2017).

Figura 14 - Representação do método laminação camada por camada (LBL)



Fonte: adaptado de Silva et al. (2020).

5.2. Propriedades dos Filmes Nanocelulósicos

Existem várias técnicas para se determinar as propriedades e morfologia dos nanocompósitos de celulose. Por exemplo, a microscopia eletrônica de varredura utilizada para analisar a superfície dos filmes, espectrofotometria de infravermelho para observar mudanças estruturais, análise termogravimétrica, ensaios de tração, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e muitas outras (BHARIMALLA et al., 2017).

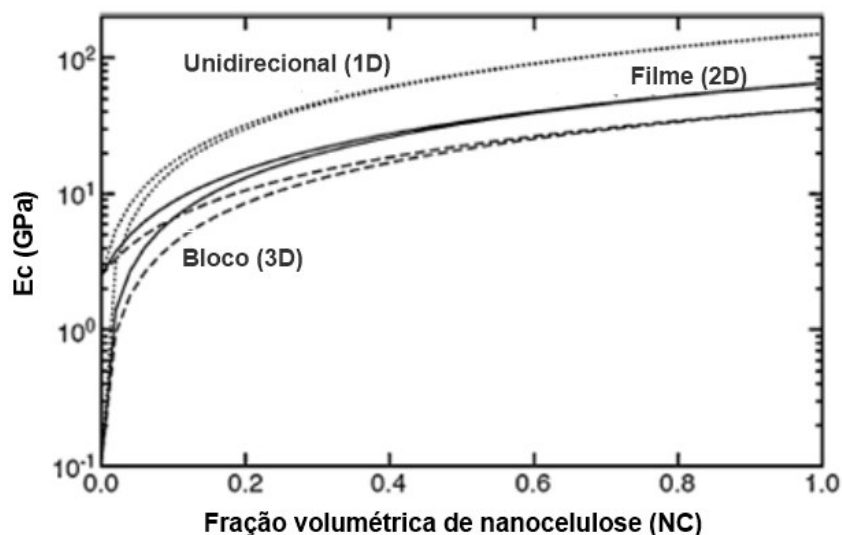
5.2.1. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes com nanocelulose como elasticidade, plasticidade, tenacidade, resiliência entre outras podem ser determinadas através de ensaios de tração, compressão, flexão, cisalhamento e torção. Um teste bastante utilizado é o ASTM D882, no qual amostras do filme no formato de tiras são puxadas até a falha na máquina de teste (SOBHAN et al., 2019).

As propriedades mecânicas desses filmes estão relacionadas com as dimensões da nanocelulose utilizada. Portanto, a escolha apropriada das nanopartículas é essencial para se obter as propriedades desejadas. Além das

dimensões e da cristalinidade das nanoceluloses, o alinhamento delas também é muito importante. Compostos altamente alinhados possuem propriedades mecânicas superiores, consequentemente maiores módulos de Young (E), como mostrado na Figura 15 (MOON et al., 2011).

Figura 15 - Módulos de elasticidade para compósitos com diferentes orientações 3D (tracejado), filme 2D (contínuo) e 1D (pontilhado)



Fonte: adaptado de Moon et al. (2011).

Um indicador que pode ser usado como parâmetro para se ter uma compreensão sobre as propriedades mecânicas é a razão de aspecto (L/d), no qual L é o tamanho da nanocelulose e d é o diâmetro. A uma fração de volume constante de NC, o módulo de elasticidade teórico (E_c) varia em função da razão de aspecto (KARGARZADEH et al., 2017). Para elucidar esse indicador, quando deseja-se produzir um filme com melhor reforço mecânico recomenda-se a utilização de CNC. Já para filmes com maior controle das propriedades de barreira as CNF são preferíveis (HUBBE et al., 2017).

Outro ponto relevante para as propriedades mecânicas do filme são as interações das NCs através de suas ligações de hidrogênio que formam uma rede de percolação. O princípio da percolação está baseado na formação de uma estrutura contínua e bem dispersa dentro da matriz polimérica, com uma concentração de nanocelulose adequada para se obter a melhoria nas propriedades do filme (BHARIMALLA et al., 2017). Portanto, o limite de percolação seria a concentração

máxima de NC dentro da matriz para que não haja a formação de aglomerados, e com isso não prejudique as propriedades do nanocompósito (HUBBE et al., 2017).

A aplicação de surfactantes ou outros modificadores de superfície pode promover a degradação de algumas matrizes poliméricas, como por exemplo o PLA. Isso caso haja excesso de substância não adsorvida nas nanopartículas após o tratamento, podendo gerar poros e reduzir o grau de cristalinidade dos filmes. Porém, realizando-se uma dispersão correta com o uso dos modificadores, observa-se um significativo aumento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos (CORREIA, 2015).

5.2.2. Propriedades Térmicas

Utilizando um calorímetro de varredura diferencial (DSC) e um analisador termogravimétrico (TGA) é possível obter as propriedades térmicas do filme de nanocelulose.

A temperatura na qual a nanocelulose começa a sofrer degradação térmica é de aproximadamente 185°C. E a estabilidade térmica é fundamental para garantir sua aplicabilidade na produção de filmes biocompósitos, em que a temperatura pode passar dos 200°C (ARRIETA et al., 2016). Em geral, a nanocelulose tem baixa estabilidade térmica quando comparada a matriz polimérica, sobretudo quando ela é obtida por meio de hidrólise com ácido sulfúrico. Isso deve-se ao fato dos grupos éster de sulfato que são incorporados à superfície das nanopartículas na reação (DUFRESNE, 2019).

A temperatura afeta a difusividade do gás através do filme. Quanto mais elevada for a temperatura, principalmente acima da temperatura de transição vítrea (T_g), maior é a mobilidade dos segmentos moleculares presentes nos filmes, e consequentemente, maior a difusão pelo filme (GOKHALE et al., 2014). Algumas formas de melhorar a estabilidade térmica da nanocelulose antes do processo de fabricação dos filmes seria o uso de masterbatches e surfactantes como já visto anteriormente (AZEREDO et al., 2017).

Apesar da baixa estabilidade térmica da nanocelulose pura, sua utilização, na concentração adequada (5 a 15% em peso), em alguns casos aumenta a temperatura de degradação térmica do nanocompósito. Com concentrações maiores

as propriedades térmicas são prejudicadas, em função da formação de aglomerados (DUFRESNE, 2019).

Em um trabalho feito com a mistura das matrizes poliméricas Polihidroxibutirato (PHB) e ácido polilático (PLA), e com a dispersão adequada de NC, a temperatura de fusão dos nanocompósitos caiu de 175°C para 160°C aproximadamente, quando comparado com o PHB puro. A presença de nanocelulose também aumentou a temperatura de início da degradação térmica da mistura PLA-PHB, de 266°C para 278°C, levando a uma melhoria na estabilidade térmica dos nanocompósitos PLA-PHB-CNC (ARRIETA et al., 2016). Outro estudo relata uma melhora de 30% na estabilidade térmica com a adição de 5% em peso da nanocelulose, utilizando álcool polivinílico (PVA) e quitosana para a formação do filme (ARRIETA et al., 2016).

O motivo dessa melhora, tanto na temperatura de fusão quanto na estabilidade térmica, deve-se a estrutura mais resistente formada pelas fortes ligações de hidrogênio entre nanopartículas e matriz, que restringe a mobilidade das cadeias poliméricas (SOBHAN et al., 2019). Além disso, a nanocelulose pode atuar como agente de nucleação induzindo um aumento na cristalinidade da matriz, e com isso também pode melhorar as propriedades térmicas do nanocompósito (KARGARZADEH et al. 2017).

Em alguns processos o filme nanocelulósico deve passar por uma secagem, pois, a presença de água pode facilitar o processo de hidrólise dos polímeros durante a mistura (ARRIETA et al., 2016). Após a secagem das suspensões de NCs, o filme que se forma possui um coeficiente de expansão térmica (CET) muito baixo devido a sua alta cristalinidade e fortes ligações. Esse baixo CET das nanopartículas, combinado com sua estrutura altamente resistente, pode ser usado para reduzir o CET dos filmes de nanocompósitos, restringindo a expansão térmica da matriz (DUFRESNE, 2019).

Normalmente, os filmes de nanocompósitos de nanocelulose são termicamente estáveis a uma temperatura de 270°C (SOBHAN et al., 2019).

5.2.3. Propriedades de óticas

As propriedades óticas dos filmes nanocompósitos podem ser determinadas através da transmitância de luz por meio de um espectrômetro de UV-visível

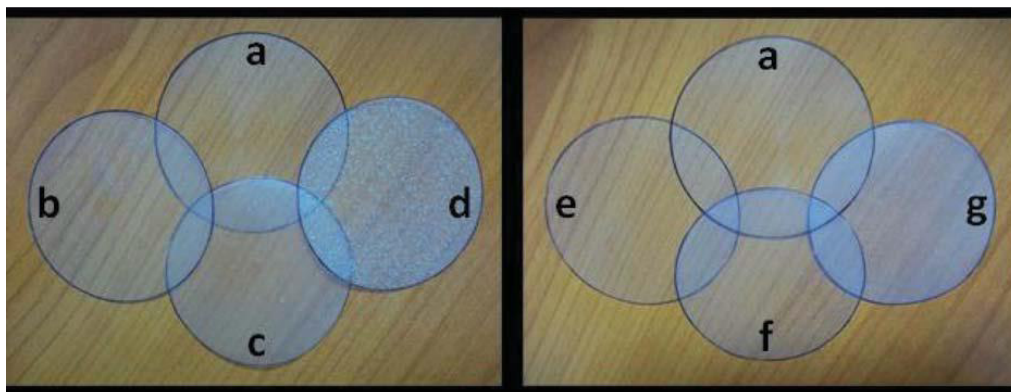
utilizando uma faixa de comprimento de onda de 200-1000 nm. A maioria dos estudos relatam que a transmitância de luz usual ocorre na faixa de comprimento de onda de 600 nm (ZHANG et al., 2021).

Além da melhora nas propriedades térmicas e mecânicas, muitas vezes busca-se nos filmes reforçados com nanocelulose uma certa transparência ótica. Já em outros casos, deseja-se criar uma proteção contra a luz, ou seja, as propriedades óticas do filme para embalagens de alimentos podem variar de acordo com a finalidade para o qual será aplicado (BHARIMALLA et al., 2017).

A incorporação de NC aos filmes geralmente contribui para o aumento da opacidade, quando comparados aos filmes sem NC. A modificação química das NCs contribui muito para o aumento da transparência dos filmes, como mostrado na Figura 16. Pode-se observar que aumentando a quantidade de nanocelulose no filme, a opacidade também aumenta, mesmo nos filmes com NCs modificadas, os quais não se observaram a formação de aglomerados. Isso indica que a concentração da suspensão de nanopartículas também afeta a transmitância do nanocompósito (MARIANO et al., 2017).

Os valores de transmitância são maiores para filmes com baixa concentração de NC, geralmente entre 1-5% em peso. Com essa concentração, a transparência dos filmes praticamente não é afetada quando as nanopartículas estão uniformemente distribuídas na matriz polimérica e a largura é de cerca de 10 nm, o que não contribui para dispersão da luz, tornando o filme transparente (ARRIETA et al., 2016).

Figura 16 - Fotografias de (a) filme de PLA puro e nanocompósitos reforçados com (b) 2,5, (c) 7,5 e (d) 15% em peso não modificados ou (e) 2,5, (f) 7,5 e (g) 15% em peso nanocristais de celulose quimicamente modificados



Fonte: Mariano et al. (2017).

A transmitância do filme diminui com uma maior concentração de CNC, em torno de 5-15% em peso, principalmente na faixa do UV. O aumento na quantidade de fase dispersa de nanopartículas e a formação de redes contínuas contribui para o espalhamento da luz. Portanto, gera uma maior opacidade à radiação UV e melhora a proteção contra as reações induzidas pelos raios ultravioletas (DUFRESNE, 2019).

Desta forma, a explanação das propriedades óticas dos filmes para embalagens de alimentos reitera a importância e dependência de uma dispersão das nanopartículas na matriz polimérica de forma adequada (ARRIETA et al., 2016).

5.2.4. Propriedades de barreira

Uma das propriedades mais importantes para as embalagens de alimentos é a propriedade de barreira. Além de preservar os alimentos contra danos físicos, as embalagens devem fornecer proteção contra reações que degradam os alimentos, tais como, oxidação, crescimento microbiano, reações fisiológicas, entre outras (SILVA et al., 2020). E para isso é necessário controlar a permeabilidade de gases como o oxigênio e dióxido de carbono, e de vapor de água, que são os grandes responsáveis por essas reações (VILARINHO et al., 2017).

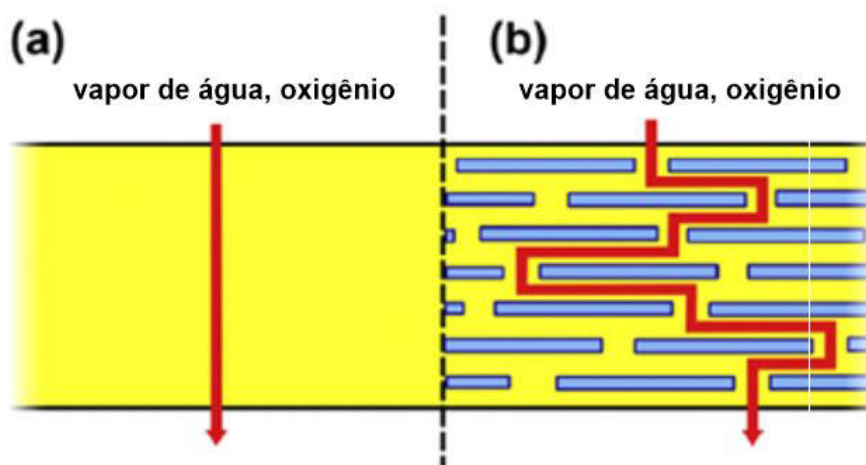
O fenômeno de transporte de massa através do filme envolve a adsorção, dissolução, difusão e dessorção. Os gases ou vapor de água entram na superfície do material pelo lado de maior densidade. Depois de se difundir dentro do material, ele é dessorvido no lado de baixa densidade (MARIANO et al., 2017)

A permeabilidade dos gases e vapor de água através dos filmes nanocelulósicos é influenciada por diversos fatores. Alguns deles são a morfologia e espessura do filme, polaridade da matriz, tortuosidade do caminho das moléculas pelo filme, área superficial e o tamanho das moléculas do gás. No geral, os plásticos são relativamente permeáveis a moléculas pequenas (MONDAL, 2017). Em função disso, muitos pesquisadores têm usado a nanocelulose como alternativa (ARRIETA et al., 2016).

A capacidade da nanocelulose em formar uma densa rede de percolação por meio das fortes interações de hidrogênio com a matriz polimérica, associada a natureza altamente cristalina da nanocelulose, dificulta o caminho das moléculas penetrantes, e, com isso, reduz a permeabilidade do filme. Esse aumento na

tortuosidade é mostrado na Figura 17 (MARIANO et al., 2017). No geral as celulosas nanofibriladas apresentam excelentes barreiras aos gases, mas o desempenho dos filmes reforçados com CNFs diminui na presença de umidade. Já as celulosas nanocristalinas são menos sensíveis à umidade devido a sua natureza altamente cristalina, porém os filmes são mais propensos à fratura (TYAGI et al., 2019).

Figura 17 - Esquema da difusão de moléculas de gás através da estrutura porosa de um filme polimérico sem reforço (a) e reforçado com nanocelulose cristalina (b)



Fonte: Duncan (2011).

Entretanto, sabe-se que a nanocelulose é uma partícula higroscópica, em função da elevada quantidade de grupos hidroxila em sua estrutura. Desse modo, a eficácia da dispersão das nanopartículas na matriz polimérica reduz a existência desses grupos e com isso a absorção de água diminui (MONDAL, 2017).

Um estudo realizado com filme de metilcelulose reforçado com 1% de nanocelulose mostrou uma redução de 26% da permeabilidade ao vapor de água. Devido à presença de nanopartículas menos permeáveis que aumentam a tortuosidade nos filmes baseados em metilcelulose, levando a uma difusão mais lenta de moléculas penetrantes (MONDAL, 2017).

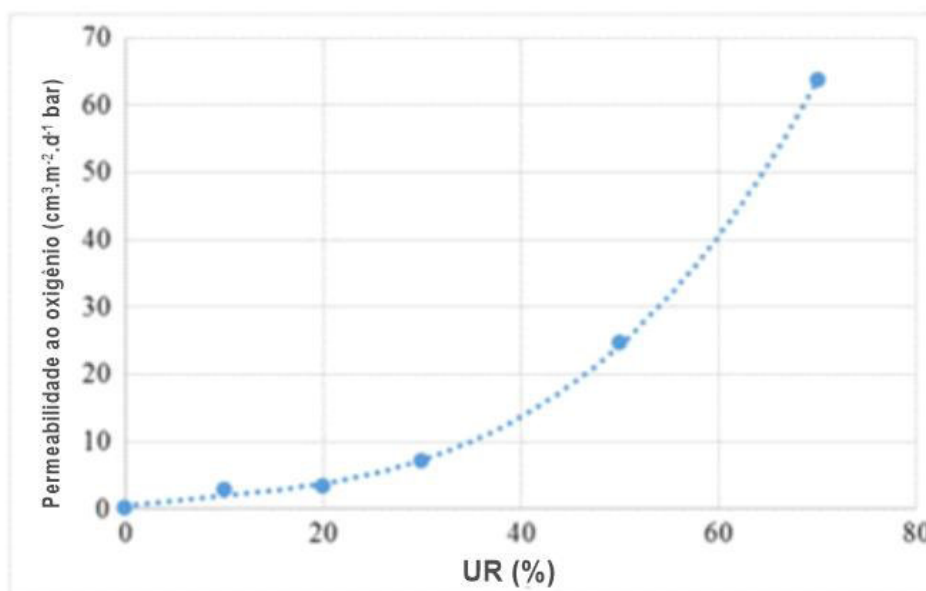
5.2.4.1. Propriedades de barreira de gás

Para estender a vida útil dos alimentos nas prateleiras é muito importante criar uma barreira aos gases por meio das embalagens, principalmente para o oxigênio e dióxido de carbono. A presença de oxigênio facilita o crescimento de

microrganismos aeróbios que estragam os alimentos. Além disso, as reações de oxidação que ocorrem nos alimentos prejudicam suas propriedades nutricionais, como sabor, aroma, cor, e em alguns casos podem gerar até substâncias tóxicas (GOKHALE et al., 2014).

O processo de permeabilidade do oxigênio depende de sua dissolução e de sua taxa de difusão no filme. E esses fatores podem ser influenciados, não só por aqueles citados anteriormente, mas também pela umidade relativa do ar (UR) (WANG et al., 2018). Conforme a umidade relativa ambiente aumenta a difusão das moléculas penetrantes também aumenta, como mostra o exemplo de uma embalagem PET revestida com CNC na Figura 18. Mostrando que se deve levar em consideração as condições atmosféricas ao se projetar uma embalagem (AHANKARI et al., 2020). Muitos estudos relatam que acima de 65-70% de umidade relativa, a permeabilidade ao oxigênio pode aumentar na ordem de até 5 vezes (WANG et al., 2018).

Figura 18 - Permeabilidade ao oxigênio de um filme PET reforçado com celulose nanocristalina (CNC) em função da umidade relativa, a 23°C



Fonte: adaptado de Rampazzo et al. (2017).

A taxa de transmissão de oxigênio (TTO) pode ser determinada pela propagação de oxigênio por espessura do filme em $\text{cm}^3.\text{mm}.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$, ou pelo cálculo dos coeficientes de permeabilidade ao oxigênio (CPO, $\text{kg}.\text{mm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) (ARRIETA et al., 2016). Diversos estudos relatam uma diminuição na TTO e na taxa

de transmissão de dióxido de carbono (TTCO₂) com a incorporação de NC em filmes para embalagens de alimentos (MARIANO et al., 2017). Alguns parâmetros de barreiras e equações podem ser vistos na Tabela 5.

Tabela 5 - Alguns parâmetros e equações utilizados na determinação das propriedades de barreira

Propriedade de barreira	Equação	Unidade
Taxa de transmissão de vapor de água (TTVA)	$TTVA = \frac{\text{massa que passou pelo filme}}{\text{área} * \text{tempo}}$	g/m ² .dia
Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	$PVA = \frac{TTVA * \text{espessura}}{\text{pressão saturada} * \Delta\%UR}$	g.µm/m ² .dia.kPa
Taxa de transmissão de oxigênio (TTO)	$TTO = \frac{\text{volume que passou pelo filme}}{\text{área} * \text{tempo}}$	cm ³ /m ² .dia
Permeabilidade ao oxigênio (PO)	$PO = \frac{TTO * \text{espessura}}{\text{diferença de pressão parcial de oxigênio}}$	cm ³ .µm/m ² .dia.atm

Fonte: Wang et al. (2018).

5.2.4.2. Propriedades de barreira de vapor de água

No geral, as propriedades de barreira dos filmes de NC são muito boas para gases, mas não para vapor de água. A barreira ao vapor de água é um problema muito crítico em virtude do excesso de grupos hidroxila nas nanoceluloses. A taxa de transmissão de vapor de água (TTVA) de um filme nanocelulósico pode ser afetada pela pressão, temperatura, cristalinidade, hidrofiliabilidade, densidade e espessura do filme, tamanho e estrutura dos poros (AHANKARI et al., 2020).

Em decorrência dessa criticidade muitas pesquisas vêm sendo feitas para melhorar as propriedades de barreira ao vapor de água. Para a celulose nanofibrilada alguns pesquisadores aqueceram os filmes produzidos e observaram uma redução na permeabilidade de vapor de água. Esse aquecimento provocou um aumento na cristalinidade e hidrofobicidade da CNF e redução da porosidade do filme. Outros estudos foram feitos aplicando-se uma camada de revestimento externa com um material hidrofóbico, o que protegeria o filme contra a penetração de água, conferindo desempenho semelhante aos filmes de polímero a base de petróleo. Porém, iria elevar os custos de produção (AHANKARI et al., 2020).

Contudo, esses estudos reforçam a importância de garantir uma boa dispersão, e que muitas das vezes é alcançada com a aplicação de surfactantes (ARRIETA et al., 2016). A adição de 1% de surfactante na formulação do filme reduz a taxa de transmissão de vapor de água em cerca de 34%, e de oxigênio em 26%, por exemplo (CRIADO et al., 2018).

A escolha da matriz polimérica que será empregada contribui para a resistência à água dos filmes nanocompósitos. Matrizes hidrofílicas como o amido plastificado, carboximetilcelulose e quitosana ajudam na diminuição da absorção de água em função das fortes ligações de hidrogênio. Já as matrizes hidrofóbicas como acetato de polivinila, poli metacrilato de metila, e borracha natural favorecem a absorção de água pelos filmes, pois as moléculas de água vão se ligar aos grupos hidroxilas livre da nanocelulose (MARIANO et al., 2017).

Um estudo feito com papel Kraft branco de baixa gramatura utilizou um revestimento de celulose nanofibrilada com um revestimento mais externo de celulose nanocristalina. Nessa configuração a taxa de transmissão de vapor de água do nanocompósito foi de aproximadamente 90 g/m².dia, quando comparado aos 143 g/m².dia sem revestimento (TYAGI et al., 2019).

A Tabela 6 a seguir mostra as propriedades de barreira e os materiais comumente utilizados nas embalagens para alguns tipos de alimentos.

Tabela 6 - Propriedades de barreiras de algumas embalagens de alimentos e os materiais mais utilizados

Produto	WVTR (g.m⁻².dia⁻¹) 23° C	Permeabilidade ao oxigênio (cm³.m⁻².dia⁻¹.Pa⁻¹) 23°C	Tempo de Prateleira (meses)	Materiais comumente usados
Salgadinhos, lanches, nuts	0,093 - 3,0	1,6x10 ⁻⁶ - 9,6x10 ⁻⁵	3 - 12	filmes metalizados, laminados com EVOH, PP
Café	0,61 - 1,1	8,7x10 ⁻⁶ - 1,3x10 ⁻⁵	12 - 18	PP ou PET metalizados
Cerveja	1,4 - 3,0	4,5x10 ⁻⁷ - 2x10 ⁻⁶	6 - 12	Vidro, PVDC, PET e metal
Leite UHT	2,7 - 5,3	3,5x10 ⁻⁶ - 5,6x10 ⁻⁵	2,5 - 5	Multicamadas assépticas
Frutas, vegetais e saladas	10 - 4000	1x10 ⁻¹ - 2	0,25	PP e LDPE
Carne e produtos a base de carne	2 - 100	2x10 ⁻⁴ - 1x10 ⁻¹	0,25 - 0,5	PS e bandejas PET

Fonte: adaptado de Wang et al. (2018).

5.3. Avanços Científicos nas Propriedades de Barreira

Como visto no item 5.2.4 diversos fatores podem influenciar as propriedades de barreira de filmes nanocelulósicos. Muitos estudos vêm sendo realizados ao longo dos anos utilizando diferentes matrizes poliméricas, algumas com caráter hidrofílico, outras hidrofóbicas. Somado a isso, outros aspectos que costumam ser analisados nas pesquisas são as variações na concentração de nanocelulose, funcionalização química e o tipo de nanocelulose utilizado (CRIADO et al., 2018; ARRIETA et al., 2016). A seguir serão apresentados alguns trabalhos realizados nos últimos anos em relação as propriedades de barreira e seus avanços.

Em 2010, um estudo foi realizado utilizando a matriz PLA e nanocelulose como reforço. Os pesquisadores aplicaram dois métodos diferentes de dispersão: CNC liofilizado e CNC obtido após a troca de solvente com clorofórmio. Os filmes foram desenvolvidos pelo método de fundição em solução de clorofórmio. A melhor dispersão foi observada para os CNCs liofilizados (com 3% em peso), resultando em uma redução de até 82% e 90% na permeabilidade à água e ao oxigênio, respectivamente, em comparação com o PLA puro. Os estudiosos atribuíram esse efeito a cristalinidade da nanocelulose, ao desenvolvimento da cristalinidade do PLA e ao efeito de plastificação obtido pela umidade absorvida em decorrência da presença das nanoceluloses nos filmes (SANCHEZ-GARCIA et al., 2010).

A importância dos tensoativos na dispersão das nanoceluloses vem sendo estudada há algum tempo. Em 2012 E. Fortunati, Peltzer, et al. afirmaram que, para aumentar a barreira ao vapor de água e ao oxigênio, é preciso garantir uma boa dispersão de NC na matriz do polímero. A utilização dos surfactantes além de evitar a aglomeração também atua como um compatibilizante entre NC e matriz. A permeabilidade à água foi reduzida em 34% para os filmes CNC-PLA contendo 1% em peso de nanocelulose com surfactante (s-CNC). A Tabela 7 abaixo mostra os resultados obtidos (FORTUNATI et al., 2012).

Tabela 7- Taxa de transmissão de oxigênio (TTO) e coeficientes de permeabilidade ao vapor de água (PVA) para filmes nano-biocompósitos de PLA e PLA puro

Amostras	OTR (cm ³ .mm.m ⁻² .dia ⁻¹)	Redução na OTR (%)	WVP.10 ¹⁴ (kg.m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	Redução na WVP (%)
PLA	30.5 ± 1.0		1.04 ± 0.18	
PLA/1 CNC	27.8 ± 0.1	9	1.05 ± 0.02	-
PLA/1 s-CNC	22.7 ± 1.1	26	0.69 ± 0.01	34
PLA/5 CNC	17.4 ± 1.4	43	0.99 ± 0.10	4
PLA/5 s-CNC	15.8 ± 0.6	48	0.88 ± 0.13	15

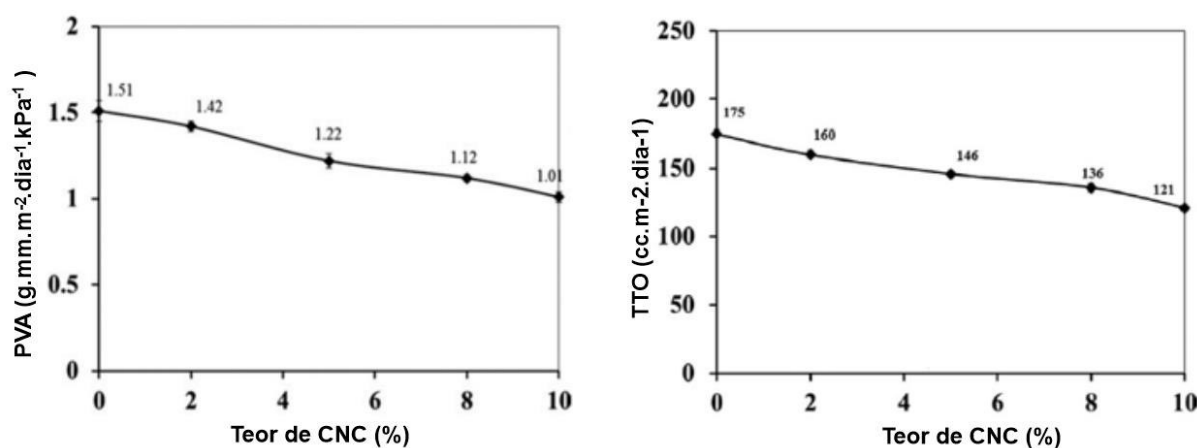
Fonte: Fortunati et al. (2012).

O processamento por deposição de camada por camada (LBL) foi usado por AULIN et al. para preparar filmes de PLA com 50 bicamadas de polietilenoimina/celulose nanofibrilada. O estudo destacou o potencial da técnica LBL para fabricação de filmes finos e com boas propriedades de barreira. Tanto a permeabilidade ao oxigênio como ao vapor de água diminuiu quando comparados aos filmes de PLA puro e filmes de polietilenoimina/carboximetilcelulose. Resultado do aumento da tortuosidade criado pelas CNFs e pela alta razão de aspecto das nanofibrilas, combinado com a estrutura densa do filme proporcionada pela técnica LBL. Além disso, a polietilenoimina (PEI) é uma molécula altamente carregada e ramificada conhecida por sua estrutura globular em água e capaz de penetrar nos espaços vazios dos filmes de CNF (AULIN et al., 2013).

Em uma pesquisa realizada por KHAN et al., 2013, utilizando como matriz o poliéster alifático poli (caprolactona) reforçado com celulose nanocristalina foram avaliadas a PVA, TTO e T_{TCO₂} dos filmes. A técnica usada para a preparação dos nanocompósitos foi a moldagem por compressão. As concentrações de CNC empregadas variaram de 2 a 10% em peso. Produziram-se filmes de PCL puro e reforçado com CNC, e suas propriedades foram avaliadas com e sem exposição à radiação gama. Somente com a adição de 5% em peso de CNC o PVA caiu de 1,51 para 1,22 g.mm.m⁻².dia⁻¹.kPa⁻¹, e os valores de TTO e T_{TCO₂} diminuíram 19 e 17%, respectivamente (Figura 19). As propriedades melhoraram ainda mais quando expostas à radiação gama até um valor de aproximadamente 10 kGy. O PVA, TTO e T_{TCO₂} diminuiu 25-35% em relação ao PCL não tratado. Essa melhora foi atribuída a reticulação de moléculas causada pela irradiação, que reduziu a hidrofiliabilidade da matriz e aumentou a tortuosidade. As ligações de hidrogênio criadas pela radiação

também melhoraram o PVA. E por último, a diminuição da PVA do filme PCL-CNC deve-se também ao consumo de grupos hidroxila livre na superfície do CNC que reage com o PCL resultando em uma menor hidrofiliabilidade do material (KHAN et al., 2013).

Figura 19 - Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e oxigênio dos filmes (TTO) de PCL-CNC em função das concentrações de nanocelulose (NCC)



Fonte: Khan et al. (2013).

Em 2014 Lani et al. realizou um estudo com nanocelulose obtida a partir das fibras de frutos de dendê, utilizando como matriz polimérica uma mistura de álcool polivinílico (PVA) e amido. Os filmes foram obtidos por fundição/evaporação. Nesse trabalho a análise da capacidade de absorção de água dos filmes mostrou que a NC melhorou significativamente as propriedades de barreira até uma proporção de 5% (v/v). Sem nanocelulose a capacidade de absorção de água foi de 50%. Com 5% de NC esse valor caiu para, aproximadamente 19%. Incrementando-se mais nanocelulose os valores aumentaram em cerca de 25 a 32%. Esses resultados foram explicados pela alta razão de aspecto da NC e pela estrutura da rede formada nos filmes que dificultaram o transporte das moléculas penetrantes. Os pesquisadores constataram que esse aumento na capacidade de absorção de água dos nanocompósitos, com a adição de mais NC, foi devido a fraca dispersão das fibras de nanocelulose em função da formação de aglomerados (LANI et al., 2014).

Outro trabalho realizado por pesquisadores italianos teve por objetivo analisar as embalagens PET revestidas com nanocelulose de línter de algodão obtidas por duas vias diferentes. Uma por hidrólise ácida com H₂SO₄, e outra por persulfato de

amônio (APS). O tratamento com APS dá a oportunidade de obter CNCs carboxiladas e aumentar o grau de cristalinidade. Foi avaliada a permeabilidade ao oxigênio a 0% e a 50% de UR. Os resultados mostraram uma queda acentuada nos filmes revestidos com NC em ambas as condições, sobretudo para aqueles filmes com nanocelulose obtida com tratamento APS. O que se pôde perceber foi uma maior sensibilidade à umidade das CNCs do processo APS em comparação com as do tratamento ácido. Atribuiu-se esse efeito à maior densidade de carga das nanoceluloses obtida por APS, devido aos grupos carboxílicos formados durante o processo. Os estudiosos sugeriram que a umidade mais alta (80%), as embalagens PET revestidas com CNC-APS precisariam ser laminadas com outra camada de plástico hidrofóbico para garantir boas propriedades de barreira (MASCHERONI et al., 2016).

Filmes de carboximetilcelulose e amido reforçados com nanocristais de celulose foram produzidos por MIRI et al. O método utilizado para a produção dos filmes foi o de fundição da solução. Os CNC foram extraídos do bagaço de cana-de-açúcar por hidrólise com ácido sulfúrico. A permeabilidade do vapor de água dos filmes de carboximetilcelulose puro foi de $13,6 \times 10^{-7}$ gm/m².h.Pa, diminuindo para $6,05 \times 10^{-7}$ gm/m².h.Pa quando o amido é adicionado. O resultado torna-se melhor ainda quando o filme obtido dessa mistura carboximetilcelulose/amido é reforçado com CNC. O PVA cai para $4,01 \times 10^{-7}$ gm/m².h.Pa a uma concentração de 2,5% em peso de CNC. O resultado foi atribuído ao amido que interagiu com a carboximetilcelulose por meio das ligações de hidrogênio diminuindo o número de grupos hidroxila livres na matriz. Somado ao aumento da tortuosidade na transmissão das moléculas de vapor de água gerada pelo nanocelulose (MIRI et al., 2015).

Utilizando como matriz o biopolímero de gelatina Mondragon et al. produziu filmes reforçados com nanocelulose. Os filmes foram produzidos por fundição de solvente. Analisando a TTVA, a adição de nanocelulose não teve impacto significativo na barreira ao vapor de água. Entretanto, a uma concentração de 5 e 10% em peso de CNC, a taxa de transmissão de oxigênio caiu 36%. Esse resultado foi atribuído ao caminho de difusão mais longo imposto pela adição de nanocelulose, e a alta cristalinidade (MONDRAGON et al., 2015).

Por meio de diferentes modificações químicas na nanocelulose pode-se obter filmes para embalagens de alimentos com propriedades distintas, pois essas

modificações introduzem diferentes grupos funcionais nas partes externas da nanocelulose. Em 2018 foi feita uma pesquisa com celulose nanofibrilada empregando-se diferentes modificações químicas como pré-tratamentos. Foi utilizado oxidação com periodato, seguidas por redução com borohidreto de sódio, oxidação com clorito ou aminação redutiva. A oxidação TEMPO também foi utilizada de forma isolada e combinada com o periodato. Durante a oxidação do periodato, a ligação C2– C3 é clivada para produzir 2,3-dialdeído-celulose, o que facilita a conversão adicional para diferentes grupos funcionais. Apesar da introdução de aldeídos resultarem em filmes quebradiços, houve uma diminuição na taxa de sorção de umidade mesmo quando a umidade relativa subiu de 50 para 80%. As CNFs sem modificações adicionais após a oxidação do periodato resultaram em filmes reticulados com baixa sorção de umidade e baixa permeabilidade ao oxigênio. A Tabela 8 mostra os valores de permeabilidade ao oxigênio para as diferentes modificações químicas. A presença de reticulações nesses filmes evita que as CNFs se separem umas das outras após a sorção de umidade e, assim, evita a abertura de caminhos para a difusão das moléculas de oxigênio. Quando as CNFs contendo carboxila foram oxidadas com periodato, os filmes exibiram uma permeabilidade ao oxigênio relativamente alta, provavelmente devido a uma maior afinidade com a umidade e um maior inchaço, criando um caminho de difusão mais curto (DURAN et al., 2018).

Tabela 8 - Permeabilidade ao oxigênio de filmes produzidos a partir de CNF modificada quimicamente

Amostras	PO a 23°C, 50% UR (mL.µm/(m ² .dia.kPa))	PO a 23°C, 80% UR (mL.µm/(m ² .dia.kPa))
1: Ref	0,7	13,1
2: IO ₄	0,3	0,3
3: IO ₄ + BH ₄	0,4	11,4
4: IO ₄ + NH ₂ OH/BH ₄	0,4	4,3
5: IO ₄ + ClO ₂	0,5	10,2
6: TEMPO	0,4	11,9
7: TEMPO + IO ₄	0,4	7,7
8: TEMPO + IO ₄ + BH ₄	0,2	9,5
9: TEMPO + IO ₄ + ClO ₂	0,5	14,0

Fonte: Duran et al. (2018).

Fluorocarbonos na forma de substâncias polifluoroalquil (PFAS) são comumente utilizados como antiaderentes nas embalagens de alimentos em função de sua hidrofobicidade. Porém, recentemente, descobriu-se que esses compostos de cadeia longa são responsáveis por doenças relacionadas aos rins, câncer e tireoide. Considerando a estrutura densa proporcionada pelas celuloses nanofibriladas, e a alta cristalinidade das celuloses nanocristalinas, TYAGI et al., 2019, produziu filmes multicamadas combinando os dois tipos de nanoceluloses. A matriz utilizada foi a argila Montmorillonita (MMT) e proteína de soja, com o dispersante copolímero de acrilato de metila. A sensibilidade à umidade dos filmes de CNFs foi contornada por um revestimento externo de CNC. A CNF contribui para a flexibilidade do filme. Os testes realizados mostraram que nessa configuração de filmes (revestimento de CNF na parte interna, e revestimento de CNC na parte externa) as propriedades de barreira ao oxigênio, a umidade e resistência ao ar melhoraram muito. Os resultados foram atribuídos a camada inferior de CNF que aumenta a resistência ao escoamento dos gases, e a camada superior de CNC que inibe a interação do vapor de água com a superfície interna, reduzindo assim a permeabilidade dos papéis revestidos com esses filmes (TYAGI et al., 2019).

As propriedades de barreira à umidade dos filmes NC/CMC foram melhoradas em até 92% quando comparadas com os filmes de nanocelulose puro. Utilizando um método de deposição por spray Nadeem et al. (2020) produziram filmes de NC/CMC nas proporções 5:1, 5:3, 1:1. Essa técnica de processamento apesar de apresentar um tempo de secagem dos filmes um pouco longo (24 horas), no geral é considerado simples e relativamente rápido. Os resultados alcançados em relação a barreira contra umidade são comparáveis aos materiais de embalagem, como tereftalato de polietileno (PET), policarbonatos (PC), principalmente para o filme NC/CMC na proporção 1:1. A incorporação do CMC a NC preencheu os poros entre as nanopartículas aumentando a tortuosidade dos filmes, causando uma difusão mais lenta. Além disso, os grupos carboxila livres presentes no CMC tendem a formar ligações de hidrogênio entre si e com as nanoceluloses, diminuindo a disponibilidade dos grupos polares para reagir com a água, e reduzindo a hidrofilicidade dos filmes (NADEEM et al., 2020).

Considerando os estudos expostos acima, os avanços científicos nas propriedades de barreira estão relacionados as técnicas de dispersão, tipos de dispersantes utilizados, métodos de processamento dos filmes, e também aos meios

de obtenção das nanoceluloses. O simples fato do uso de nanocelulose nos filmes já pode ser considerado um avanço nas propriedades de barreira das embalagens plásticas de alimentos. Soma-se isso, ao avanço das técnicas e tipos de matrizes poliméricas utilizadas e podemos ver como é claro a evolução nas propriedades de barreira. Além disso, diante dos resultados mostrados, é nítido a melhora das propriedades dos filmes reforçados com nanocelulose. O uso de nanocelulose no campo das embalagens plásticas é relativamente recente. Logo, esses avanços nas propriedades de barreira são muito promissores.

5.4. Utilização dos Filmes com Nanocelulose no Campos das Embalagens Plásticas de Alimentos

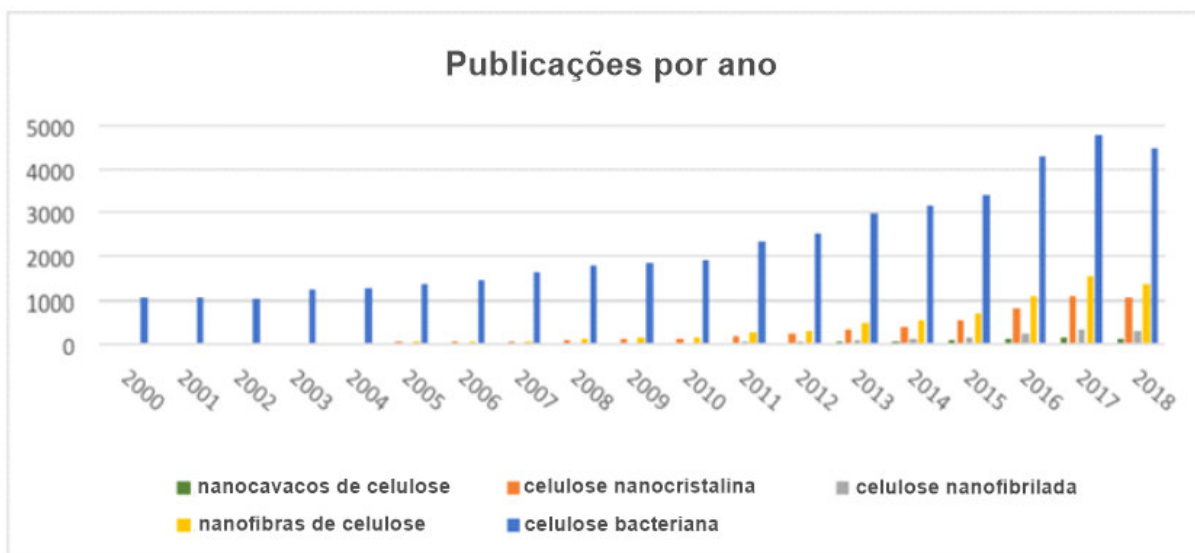
Os plásticos são muito baratos, muito fáceis de serem moldados em infinitas formas, e possuem propriedades bastante interessantes. Essas características os tornam uma opção com excelente custo benefício quando comparados a outros tipos de materiais como vidro, metal e papelão, os quais aumentam os custos de transporte e têm altos custos energéticos para se reciclar. Por esses motivos, o plástico é o tipo de material mais utilizado em embalagens para alimentos (PIATTI & RODRIGUES, 2005).

Por se tratar de um produto derivado do petróleo e com isso constituir uma fonte não renovável, os plásticos levam muito tempo para se decompor na natureza. Além do cenário ambiental, os plásticos vêm sendo tratado como uma questão de saúde pública. Isso porque muitos plásticos possuem em sua composição um composto chamado bisfenol A (ECYCLE, 2013). De fato, muitas pesquisas já comprovaram a capacidade desses materiais em perturbar o sistema endócrino do corpo humano, causando alterações nos hormônios e provocando doenças relacionadas a distúrbios hormonais (SPONCHIATO, 2019).

Diante de tal situação, a nanocelulose se apresenta como uma excelente alternativa. Uma fonte sustentável, não tóxica, se decompõe com facilidade no solo, e pode ser extraída de subprodutos da indústria como o bagaço de cana de açúcar, palha de trigo, milho, arroz e muitos outros. Em virtude disso e de suas propriedades, há um crescente interesse das indústrias e universidades em sua utilização nas embalagens plásticas de alimentos (COLOMBO, 2018).

A Figura 20 evidencia esse crescimento no interesse a respeito da nanocelulose. Muitas dessas pesquisas estão relacionadas a produção de filmes nanocelulósicos aplicados a embalagens plásticas de alimentos (SOUZA et al., 2020). A nanocelulose é utilizada como fase de reforço nesses filmes, juntamente com uma matriz polimérica. Para extrair as melhores características possíveis dos filmes os pesquisadores utilizam diferentes tipos de matrizes como a quitosana, amido, carboximetilcelulose, ácido polilático, álcool polivinílico, e muitas outras, bem como o uso de diferentes técnicas de processamento dos filmes (CORRÊA & MARCONCINI, 2015). Os métodos que se mostraram mais viáveis no contexto industrial, considerados mais simples e eficientes, foram os métodos de extrusão de compósitos, fundição/evaporação, laminação camada por camada, e polimerização *in situ* (QASIM et al., 2021). Além disso, a utilização de diferentes tipos de surfactantes, métodos de dispersão, diferentes vias de obtenção da nanocelulose, dentre outros fatores, constituem meios para que se produza filmes com características distintas (CORRÊA & MARCONCINI, 2015).

Figura 20 - Quantidade de publicações relacionadas à nanocelulose e seus diferentes tipos



Fonte: Souza et al. (2020).

A utilização dos nanocompósitos celulósicos em aplicação para embalagens de alimentos mostrou um potencial imenso (QASIM et al., 2021). A melhora nas propriedades mecânicas, térmicas, óticas e de barreira indica que em um futuro próximo esses filmes poderão substituir os plásticos convencionais nas embalagens

de alimentos (SOUZA et al., 2020). Para exemplificar, já foi comprovado cientificamente que um revestimento de CNC para embalagens PET, OPP, poliamida orientada (OPA) e celofane, produz filmes com propriedades melhores que os plásticos comuns (NADEEM et al., 2020).

Acompanhando a evolução da tecnologia, da engenharia de materiais e de alimentos, novos tipos de embalagens vêm surgindo no mercado. Nesse contexto, um novo conceito de embalagens tem se destacado, as embalagens ativas e embalagens inteligentes (KHALIL et al., 2016). As embalagens ativas liberam um composto desejável para o alimento, como um antimicrobiano, ou absorve um elemento indesejável como o oxigênio (LENGOWSKI, 2016). Dessa forma, essas embalagens auxiliam no controle da oxidação dos alimentos, previnem o crescimento de microrganismos, evitando a contaminação do alimento e aumentando a estabilidade do produto. Esses compostos, como os probióticos, vitaminas, flavonoides, são encapsulados na própria embalagem e sua liberação é controlável (SOUZA et al., 2020). Já a embalagem inteligente é incorporada com nanossensores que indicam mudanças no ambiente, tais como temperatura, umidade e nível de exposição ao oxigênio. E também monitoram a degradação dos produtos e a contaminação microbiana (LENGOWSKI, 2016). Esse alerta ao consumidor geralmente é feito pela mudança na coloração do rótulo. Esses agentes ou compostos desses tipos de embalagens, tais como óxido de zinco e nitrato de prata, seriam incorporados nas nanoceluloses para a composição das embalagens (KHALIL et al., 2016).

Para dimensionar o potencial de aplicação dos filmes nanocelulósicos nas embalagens de alimentos, basta olhar o papel que a celulose já exerce no campo das embalagens plásticas. O celofane, um filme derivado de celulose é muito utilizado, assim como a carboximetilcelulose, metilcelulose, acetato de celulose e outros (Figura 21). Em 2008, a empresa Innovia Films lançou um filme de celulose, NatureFlex™, com boas propriedades de barreira a gases, boa capacidade de impressão, boa estabilidade térmica, que permitiu a aplicação em mercados como o de alimentos desidratados, confeitaria, produtos frescos, laticínios, carnes, embalagens de chá entre outras. A Elopak, uma das maiores fornecedoras de embalagens para alimentos líquidos desenvolveu a embalagem Pure-Paks que consiste em um cartão revestido com uma camada de polietileno para melhorar a propriedade de barreira (KHALIL et al., 2016).

A maior rede de fast food do mundo, o McDonald's, recebeu em 2015 o selo da FSC (*Forest Stewardship Council*) em todas as embalagens de papel utilizadas em seus restaurantes, mostrando que a empresa também está preocupada com as questões ambientais. Além disso, o McDonald's tem substituído suas embalagens de plástico sintético por embalagens de plástico biodegradável a base de celulose (CELULOSE ONLINE, 2015).

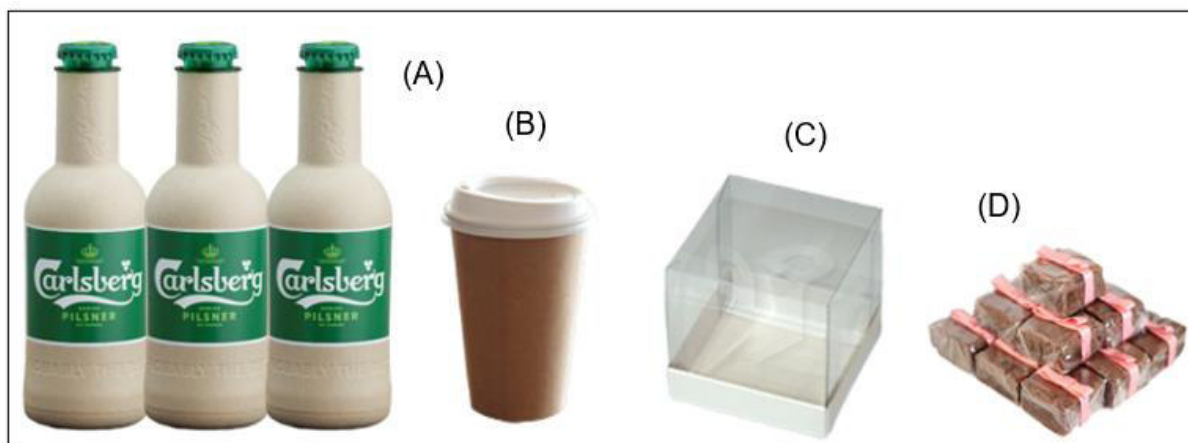
Sendo assim, as empresas que produzem a nanocelulose são peças fundamentais para se obter um aumento na utilização dos nanocompósitos de nanocelulose em embalagens. Além da questão ambiental, essas empresas têm uma motivação extra no desenvolvimento desses nanomateriais, uma vez que a indústria do papel está em queda, e os avanços nas tecnologias de materiais são cada vez maiores. A Suzano possui uma fábrica em Aracruz especialmente para a produção de nanocelulose. Além disso, em 2016, investiu aproximadamente US\$ 4 milhões por 8,3% na participação do capital da empresa canadense CelluForce, primeira a produzir comercialmente nanocristais de celulose (FOLHA DO LITORAL, 2020). Em 2019, a Suzano lançou no mercado o Loop®, um material celulósico especialmente desenvolvidos para produção de canudos (ABC da Comunicação, 2019).

A empresa de biotecnologia industrial, GranBio, foi considerada uma das empresas mais inovadoras do Brasil em 2015. Ela desenvolveu duas tecnologias de produção de nanocelulose patenteadas. Esses métodos de produção, conhecidos como BioPlus® com AVAP® e a BioPlus® com GreenBox®, são economicamente viáveis e permite a comercialização da nanocelulose com custo baixo. A companhia afirma que está em constante colaboração com empresas de outros ramos como de cosméticos, borracha e de embalagens plásticas (FAPESP, 2017).

Garrafas de cerveja feitas de papel estão sendo desenvolvidas pela marca de cerveja Carlsberg (Figura 22). As embalagens são feitas de fibra de origem renovável e possuem propriedades de barreira que possibilita o uso em produtos líquidos. Nos modelos apresentados pela empresa, as embalagens contêm um filme fino interno de polímero PET reciclado e polietileno furanoato (PEF) de base biológica. Entretanto, o desejo da Carlsberg é desenvolver uma embalagem totalmente de origem biológica sem o uso de polímero sintéticos. A empresa também substituiu os anéis de plásticos utilizados para segurar as latas de cerveja

por cola. Além disso, ela tem feito parcerias com outras empresas como a Ecoxpac, BillerudKorsnäs, Absolut, Coca-Cola e L'Oréal (YOUNG, 2019).

Figura 21 - Garrafas de cerveja da marca Carlsberg feitas a base de celulose (A); copos de celulose e amido (B); embalagem a base de acetato de celulose (C); brownies embalados com embalagem celofane (D)



Fonte: Young (2019).

Os caminhos para a utilização dos nanocompósitos nanocelulósicos em embalagens plásticas de alimentos é continuar investindo em pesquisas, em meios de viabilizar financeiramente a produção dos filmes em escala industrial. A motivação criada em torno da nanocelulose é entendível, tendo em vista a série de benefícios que ela trará com a sua utilização nos filmes de embalagens de alimentos. Também é nítido o seu potencial de expansão nesse campo (CORRÊA & MARCONCINI, 2015). Tanto em termos de produção e processamento, como em termos econômicos. Ainda que a nanocelulose seja usada como revestimento para filmes poliméricos, diminuiríamos a quantidade de plástico descartado na natureza.

5.5. Desafios na Utilização da Nanocelulose na Indústria

Levando em consideração as funções que uma embalagem plástica deve exercer, os desafios para a implementação da nanocelulose em escala industrial são muitos. O enfoque básico para o desenvolvimento industrial de qualquer produto, seja ele sustentável ou não, é o custo e a qualidade. Em virtude disso, muitos fatores devem ser analisados para a elaboração de embalagens plásticas de base biológica, tais como a durabilidade do produto, a tecnologia empregada,

reciclabilidade, entre outros. Muitas vezes o mercado-alvo e a finalidade da embalagem limitam a produção, pois outros produtos com melhor custo-benefício são preferidos. As pesquisas em escala laboratorial são extremamente importantes uma vez que exploram os problemas, buscam alternativas, propõem soluções, ou seja, é a base da implementação de novas ideias (QASIM, et al., 2021).

Além do interesse relacionado a parte ambiental e qualitativa da aplicação da nanocelulose em embalagens plásticas, pode-se acrescentar a busca dos consumidores por produtos minimamente processados e sem conservantes. O que motiva ainda mais o interesse das indústrias em torno da nanocelulose, visto que esse nanomaterial pode fazer uma liberação controlada de agentes conservantes quando aplicados em conjunto na composição da embalagem de alimento (BHARIMALLA et al., 2017).

O primeiro desafio que se deve levar em consideração é o isolamento das nanopartículas. No caso da celulose nanofibrilada é comum que os tratamentos mecânicos sejam aplicados diversas vezes para obtenção de nanoceluloses menores e mais homogêneas, por causa das fortes ligações de hidrogênio. E esse processo gasta muita energia, o que custa dinheiro. Além disso, suas zonas altamente fibriladas favorecem a formação das ligações de hidrogênio, o que pode ocasionar o aparecimento de aglomerados, difíceis de serem removidos mecanicamente na etapa de secagem. Portanto, essas nanofibras precisam ser reidratadas. E, para a produção dos filmes nanocelulósicos essas celulosas nanofibriladas hidratadas podem passar por um processo de secagem. Ou seja, para remover essa água também vai se consumir muita energia (DAMASIO, 2015; CORREIA, 2015).

No caso das celulosas nanocristalinas, o ácido mais utilizado na hidrólise é o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Embora esse ácido hidrolise eficientemente a região amorfa e promova maior homogeneidade, ele apresenta algumas desvantagens (SIQUEIRA & ARANTES, 2016; CORREIA, 2015). A agressividade do ácido no processo de isolamento, corrosão dos equipamentos, elevado consumo de água nas etapas de neutralização das suspensões e formação de subprodutos da degradação de açúcares que são indesejáveis e exigem etapas de purificação no final do processo, são algumas dessas desvantagens (SIQUEIRA & ARANTES, 2016). Além disso, a hidrólise ácida pode produzir gesso (CaSO_4) e furfural, o que se torna uma

preocupação ambiental, e para eliminar esse problema o custo do processo aumenta (LEISTRITZ, et al., 2006).

A hidrólise enzimática é uma alternativa para clivar as regiões amorfas e obter os nanocristais de modo mais eficiente e menos agressivo (CORREIA, 2015; (DAMASIO, 2015; SIQUEIRA & ARANTES, 2016). Outras vantagens do processo enzimático é a maior especificidade das reações e o fato de não gerar resíduos químicos, além da possibilidade de poder se obter tanto nanofibras quanto nanocristais. No entanto, quando são necessárias grandes quantidades esse método se torna inviável devido aos elevados custos de produção (CORREIA, 2015).

Além do isolamento das nanopartículas a formação de aglomerados nos filmes de nanocelulose é outro grande desafio em sua aplicação industrial (MARIANO et al., 2017). A dispersão homogênea para evitar a formação de aglomerados e com isso formar uma rede de percolação adequada torna-se um desafio em função das ligações de hidrogênio (DUFRESNE, 2010). Diversos estudos relataram esse problema em escala de laboratório, e talvez esse seja um dos maiores problemas para se implementar a nanocelulose na indústria da embalagem plástica de alimentos. Essa natureza das nanopartículas em se aglomerar interfere diretamente nas propriedades dos filmes nanocelulósicos. Após a secagem se houver aglomerados no filme o processo é irreversível, ou seja, o prejuízo financeiro que daria a uma empresa seria grande (KARGARZADEH et al., 2017).

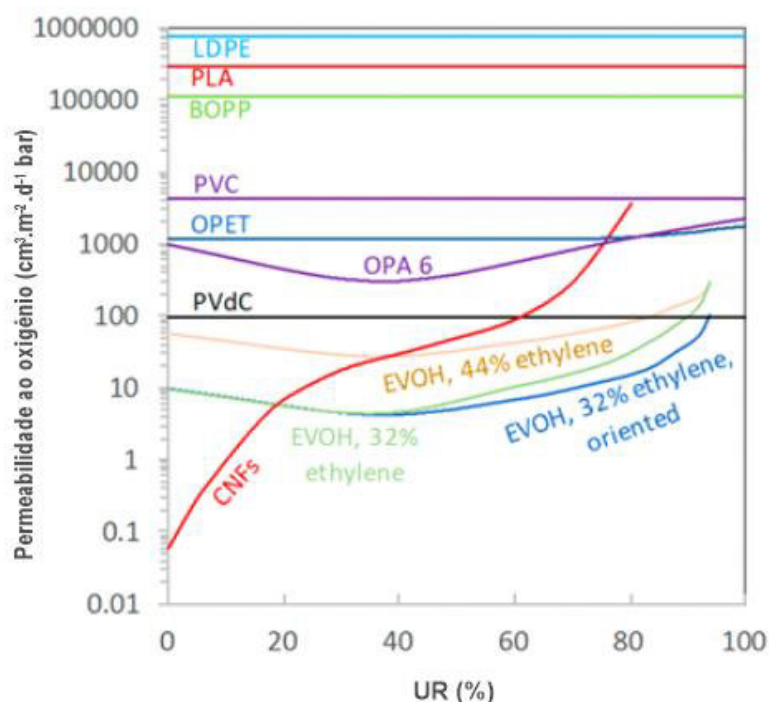
Garantir a utilização de uma técnica de processamento dos filmes de nanocelulose que potencialize suas propriedades, e que seja viável economicamente é desafiador. A técnica usada para preparar filmes é importante pois afeta diretamente na dispersão das nanopartículas, e consequentemente nas propriedades das embalagens plásticas. Portanto, diversos métodos têm sido empregados. Os mais utilizados são laminação camada por camada, fundição por solvente, polimerização in situ e extrusão de compósitos, pois foram consideradas as técnicas mais eficientes e simples, capazes de serem inseridas dentro do contexto industrial (QASIM, et al., 2021)

Geralmente, a nanocelulose é obtida em forma de gel composto por cerca de 96 a 99% de água (LEISTRITZ, et al., 2006). A retirada dessa água é um trabalho muito árduo em função da natureza altamente hidrofílica da nanocelulose (HUBBE et

al., 2017). E isso demanda em um elevado consumo de energia, aumentando o custo de produção das embalagens. Algumas tecnologias de secagem como a liofilização, atomização e secagem em forno têm sido comumente estudadas por se estabelecerem em escala industrial (LEISTRITZ, et al., 2006; SOUZA et al., 2020).

Outro grande problema a ser superado é a perda das propriedades de barreira dos filmes quando são expostos a altas umidades relativas (Figura 22). A tabela 8 apresenta alguns dados de propriedades de barreira de materiais comumente utilizado e de filmes nanocelulósicos. As propriedades de barreira ao oxigênio são excelentes, melhores que as de polímeros sintéticos. Entretanto, muitas pesquisas relatam que para se alcançar propriedades boas em relação ao vapor de água é necessária uma etapa adicional de funcionalização química da nanocelulose, o que é feita por meio do uso de surfactantes. No entanto, essa etapa aumentaria o tempo e o custo de fabricação das embalagens (SOUZA et al., 2020).

Figura 22 - Variação na permeabilidade ao oxigênio de filmes de celulose nanofibrilada e filmes poliméricos comuns em função da umidade relativa a uma temperatura de 23 25°C



Fonte: Wang et al. (2018).

A permeabilidade ao vapor da água em filmes com celulose nanofibrilada foi reduzida em 50% ao se aquecer os filmes por 3 horas. A explicação para esse

resultado é que a redução da porosidade do material que dificulta a difusão das moléculas de água, aumentando a cristalinidade e a hidrofobicidade da embalagem (SHARMA, et al., 2014). Em escala industrial esse aquecimento poderia resultar em um grande impacto no consumo de energia. Outros estudos desenvolveram métodos de revestimento com polímeros para contornar esse problema com a umidade (SOUZA et al., 2020). A Tabela 9 mostra as propriedades de barreira de alguns filmes já utilizados em embalagens e outros que estão sendo estudados.

Tabela 9 - Propriedades de barreira de filmes comumente utilizados em embalagens, de filmes de biopolímero, revestidos e filmes reforçados com nanocelulose. Nas colunas de OP e PVA, o número antes de “/” é o OP ou PVA da amostra revestida ou do material de base

Configurações	Amostras	PO ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)	Condições (temperatura, UR)	PVA ($\text{g} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$)	Condições (temperatura, UR)
Polímeros, biopolímeros e filmes nanocelulósicos	CNFs carboxilada (-COONa)	63-152	23°C, 50%	2.882-4.220	23°C, 50/0%
	CMFs (refino + moagem)	35-43	23°C, 50%	916	23°C, 50/0%
	CMFs (corte + homogeneização)	357-510	23°C, 50%	-	-
	Amilose	709	23°C, 50%	103.000	23°C, 85/50%
	PET	1.000-5.000	Inalterado em todo UR	4-79	37,8 °C, 90/0%
	PE	50.000-200.000	Inalterado em todo UR	23	37,8 °C, 90/0%
	EVOH	1-10	23°C, 0%	20-50	35°C, 90/0%
Filmes NC revestidos com polímeros	PLA, 25 μm (1,5 μm - COONa CNFs)	2/22.500	23°C, 0%	74/75	23°C, 90/10%
	PET, 50 μm (1,5 μm - COONa CNFs)	4/1.571	23°C, 0%	4,6/5,5	23°C, 90/10%
Filmes nanocompósitos de NC + polímeros	ácido poli láctico (PLA)/ PLA + 5% CNCs	30,500/17,400	25°C, 0%	898/855	20°C, 50/0%
	50% CMFs + 50% PVOH/	0,5/0,5	23°C, 0%	22,056/12,237	23°C, 100/50%
	%25 CMFs + 25% PVOH + 50% argila	6.790/190	23°C, 90%	22,056/12,237	23°C, 100/50%

Fonte: adaptado de Wang et al. (2018).

Em relação a custos, o preço da nanocelulose varia de acordo com o tipo de nanocelulose que se deseja, nanocristalina ou nanofibrilada, da origem da celulose, do processo de obtenção, dimensões, se é em forma de gel ou seca, entre outros (CELLULOSELAB, 2020). A Blue Goose Biorefineries comercializa o quilograma de celulose nanocristalina em forma de gel claro e transparente por US\$ 1 mil. A empresa produz 35 kg por semana, tendo como matéria prima polpa de árvores, papel reciclado, línter de algodão entre outros (FAPESP, 2017). Já a Cellulose Lab vende US\$ 1,75 mil a celulose nanofibrilada e US\$ 2,5 mil a celulose nanocristalina (CELLULOSELAB, 2020). Obviamente, isso mostra que a nanocelulose produzida por uma biorrefinaria é mais barata do que a produzida por um laboratório.

Em 2006 foi feito um estudo para analisar a viabilidade de se instalar uma biorrefinaria de etanol com produção de nanocelulose de palha de trigo integrada na cidade norte americana de Dakota do Norte. Essa iniciativa ocorreu devido ao crescimento da produção de etanol para atender a demanda em combustíveis, e também por causa do interesse em torno da nanocelulose. A palha de trigo é composta de 34 a 40% em peso de celulose. De 1995 a 2004 foram produzidas aproximadamente 16 toneladas de palha de trigo na cidade. A produção de nanocelulose seria para competir com as fibras de vidro que estavam custando em torno de US\$ 0,59 a US\$ 0,91 por libra em 2003. A equipe do projeto concluiu que o investimento para a implementação da biorrefinaria é viável financeiramente porque a palha de trigo além de produzir etanol e nanocelulose, também pode produzir produtos de alto valor comercial como o ácido succínico, butanotriol e xilitol. O modelo produz em torno 1.050 toneladas de nanocelulose por ano, com um preço de venda projetado de US\$ 0,85 por libra. O custo de produção da nanocelulose foi estimado em US\$ 0,57 por libra (LEISTRITZ, et al., 2006).

Embalagens plásticas para alimentos tradicionais têm de várias formas, diversos tamanhos e para uma infinidade de aplicações. O preço varia de acordo com o tipo de embalagem, por exemplo se o filme é termoencolhível, multicamadas, se possui sistema de selagem, laminado, pré-estirado, entre tantas outras características que uma embalagem pode apresentar (Jorge, 2013). Usando como exemplo, uma embalagem plástica para embalar alimentos à vácuo de 20x25 cm custa atualmente em torno de R\$ 0,25 a R\$ 0,40 centavos dependendo da quantidade. Isso para consumidores comuns procurando em um site na internet. Para empresas multinacionais como a Ambev o quilograma de uma bobina de filme stretch custa R\$ 5,40, já o filme do tipo shrink sai por R\$ 6,00 o kg (comunicação com Ambev S.A.).

Porém, introduzir uma embalagem plástica reforçada com nanocelulose no mercado requer um projeto de engenharia ou processo de design (SOUZA et al., 2020). Esse projeto consiste em definir os problemas, coletar informações específicas, planejar a metodologia empregada, otimizar o processo de design e executar. O principal papel do design é definir as possibilidades, limitações e promover o desenvolvimento das embalagens plásticas com nanocelulose (KHALIL et al., 2016). O planejamento adequado do processo de design poderá definir o custo ideal desse tipo de embalagem, bem como o processo de fabricação, a

qualidade do produto e sua reciclabilidade minimizando os impactos ambientais (QASIM, et al., 2021).

Sendo assim, continuar investindo em pesquisas e análises direcionadas a aplicação da nanocelulose em embalagens plásticas em escala industrial é o caminho para superar esses desafios. Técnicas de processamento de nanocompósitos nanocelulósicos para uso industrial devem ser desenvolvidas ou aprimoradas. Os métodos de extrusão e moldagem por injeção são comumente usados em polímeros termoplásticos, entretanto, a temperatura de trabalho desse tipo de procedimento pode inviabilizar o uso da nanocelulose em função da possibilidade de haver aglomeração irreversível durante a secagem (MARIANO et al., 2017). Contudo a técnica de mistura por fusão através de extrusoras tem sido utilizada e provou ser uma técnica simples e eficiente e tem potencial para ser usada no nível comercial. Desenvolver novos equipamentos em nível industrial, ou fazer adaptações em equipamentos já existentes, podem viabilizar o uso de técnicas difíceis de serem empregadas na indústria (QASIM, et al., 2021).

Somado a isso, diversos estudos relatam que apenas uma pequena concentração de nanocelulose em torno de 3 a 5% em peso é capaz de melhorar significativamente as propriedades dos filmes, o que constitui uma vantagem dentro do contexto industrial (LANI et al., 2014). Em relação a sensibilidade dos filmes a altas umidades em algumas matrizes, o uso de um revestimento torna-se uma boa alternativa para contornar esse problema (MASCHERONI et al., 2016).

Algumas empresas como a Unilever, Coca-Cola e Billerud têm se empenhado em desenvolver embalagens sustentáveis como alternativa ao plástico convencional. Além do interesse ambiental, nos últimos anos as empresas têm buscado embalagens de base biológica por questão de marketing, pois há uma busca crescente no mercado por alimentos orgânicos, pouco processados, e embalagens ecologicamente corretas harmonizam perfeitamente com esse tipo de alimento e chamam a atenção do público-alvo (KHALIL et al., 2016).

Em síntese, muitos estudos acerca da aplicação da nanocelulose em embalagens plásticas foram feitos em laboratório. Grande parte desses estudos contribuíram para o levantamento dos desafios que podem ser enfrentados na implementação desses prováveis novos tipos de embalagens. A nanocelulose é amplamente considerada um dos nanomateriais mais promissores nos últimos anos, e que em breve poderá ser utilizada em escala industrial e aplicada em diferentes

campos (LI et al., 2015). Provavelmente empresas que produzem filmes para embalagens de alimentos já devem estar investindo na aplicação da nanocelulose como alternativa, porém a confidencialidade das informações torna o conhecimento limitado.

5.6. Fontes Alternativas à Nanocelulose

5.6.1. Celulose Microfibrilada

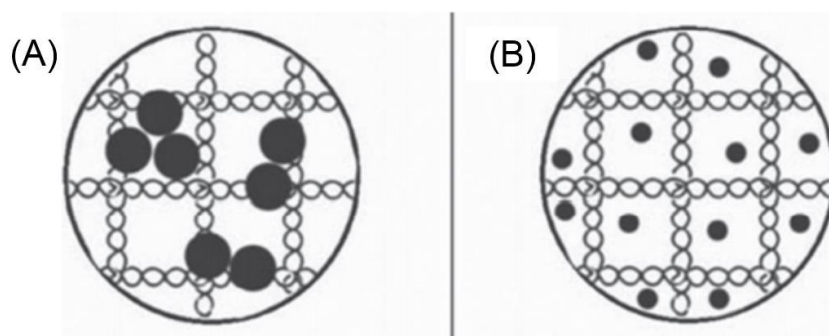
A microcelulose é um material celulósico com alta área de superfície e com dimensões variáveis. É obtida pela desintegração mecânica de materiais celulósicos sem o uso de hidrólise, no caso das celuloses microfibriladas (CORREIA, 2015). O diâmetro, assim como o comprimento variam de acordo com o tratamento mecânico e pré-tratamento que são aplicados. As dimensões típicas da celulose microfibrilada produzida com um homogeneizador, por exemplo, variam de 20-120 nm de largura e vários micrômetros de comprimento. Além do processo aplicado na obtenção, suas dimensões também variam de acordo com a fonte celulósica de onde é retirada (LAVOINE et al., 2012).

Esse material apresenta partes amorfas e cristalinas e uma estrutura semelhante a uma teia. Sua razão de aspecto é alta (10-100 nm de largura e 0,5-10 mm de comprimento), e apresenta boa capacidade de formar uma rede rígida. Em relação as suas propriedades, a celulose microfibrilada tem uma cristalinidade em torno de 70 – 90%. A taxa de transmissão de vapor de água de madeira branqueada é cerca de $200 \text{ g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$. A taxa de transmissão de oxigênio a 0% de umidade relativa fica na faixa de $17-18 \text{ mL.m}^{-2}.\text{dia}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Os filmes de CMF carboximetilados apresentaram um valor de TTO de $0,085 \text{ mL.mm.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ a 50% de umidade relativa (LAVOINE et al., 2012; CORREIA, 2015).

A vantagem da celulose microfibrilada é que ela requer menos tratamentos químicos ou mecânicos em comparação com a nanocelulose. A desvantagem é que assim como a CNF, pra produzir CMF gasta muita energia nos tratamentos mecânicos e também apresenta problemas relacionados a formação de aglomerados em sua rede. No entanto, a nanocelulose é mais promissora do que a celulose microfibrilada, uma vez que suas propriedades de barreira, mecânica e térmicas são melhores. As propriedades mecânicas estão relacionadas com as interações

interfaciais, ou seja, com a força das ligações de hidrogênio, e essas interações entre nanocelulose e matriz são melhores do que as interações entre CMF e matriz. A figura 25 mostra o esquema de uma rede preenchida com celulose em escala micrométrica e outra em escala nanométrica (CRIADO et al., 2018).

Figura 23 - Rede reforçada com celulose em escala micrométrica (A) e outra reforçada com celulose em escala nanométrica (B)



Fonte: adaptado de Criado et al. (2018).

A Tabela 10 apresenta uma comparação entre os tipos de microcelulose e a nanocelulose cristalina.

Tabela 10 - Diferenças das celulosas microcristalinas e microfibriladas e da celulose nanocristalina

	CMF	CMC	CNC
Fonte	polpa	celulose nativa ou polpa	CMC
Processo	mecânico, químico ou enzimático	hidrólise ácida	sonicação
Comprimento	vários micrômetros	1-10 μm	100-600 nm
Diâmetro	5-60 nm	101-150 μm	2-20 nm
Estrutura	semi-cristalina	microcristais em forma de bastão	nanocristais em forma de bastão (cavacos longos e retos)
Cristalinidade	51-69%	80-85 %	54-88 %
Propriedades mecânicas	módulo elástico: 140 Gpa resist. a tração: 2-3 Gpa	módulo elástico: 25 Gpa	módulo elástico: 110-200 Gpa resist. a tração: 7,5-7,7 Gpa

Fonte: Criado et al. (2018).

A celulose microfibrilada apresenta basicamente os mesmos problemas que a nanocelulose, entretanto os benefícios em termos de qualidade que a celulose em escala nanométrica oferece são melhores do que a celulose em escala micrométrica.

5.6.2. Nanoargila

As nanoargilas têm sido uma classe de nanomateriais muito estudadas nos últimos anos, devido à alta disponibilidade, baixo custo, bom desempenho e processabilidade. Esse nanomaterial já é usado comercialmente em materiais de embalagem de alimentos e bebidas. Eles são utilizados em garrafas de cerveja e outras bebidas alcoólicas e também em plásticos para alimentos frescos e desidratados (BUMBUDSANPHAROKKE & SEONGHYUK, 2019).

A argila é um composto inorgânico em camadas constituído de folhas octaédricas de alumínio ou hidróxido de magnésio intercaladas entre folhas tetraédricas de óxido de silício (GOKHALE et al., 2014). Um tipo de argila muito estudada pelos pesquisadores no campo dos nanocompósitos empregados em embalagens plásticas é a montmorilonita (MMT), composta por duas camadas de tetraedros de sílica, com uma folha central com octaedros de alumina no meio. As camadas são unidas, entre si, por átomos de oxigênio comuns a duas camadas vizinhas. O empilhamento das placas de MMT é regido por forças eletrostáticas. (AZEREDO et al., 2012). A MMT é caracterizada por uma carga superficial negativa moderada, importante para definir o espaçamento da camada de equilíbrio, e sua superfície é hidrofílica. Esse tipo de argila é um nanomaterial de reforço eficaz em função da sua elevada área de superfície e alta razão de aspecto (50- 1000) (AZEREDO, 2009).

As interações entre nanoargilas e matrizes poliméricas produzem dois tipos de nanocompósitos: intercalados e esfoliados (Figura 24 - Nanocompósitos derivados das interações argila/polímero

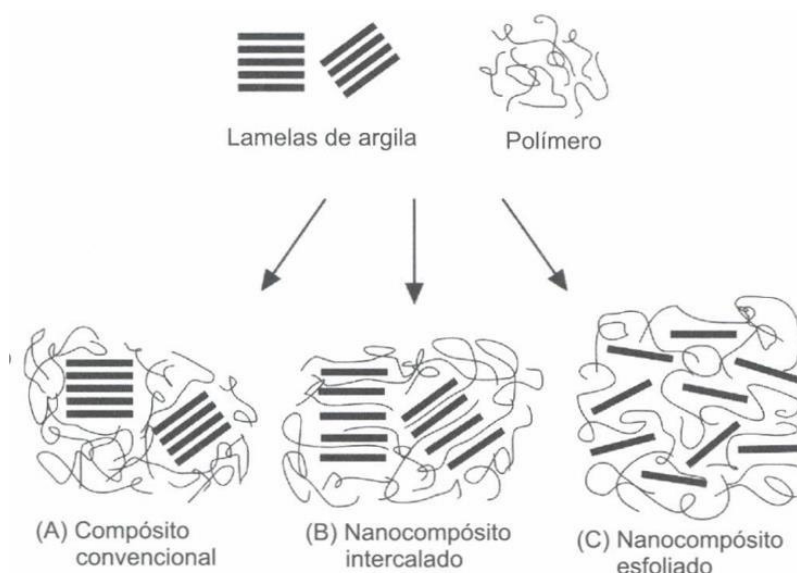
Figura 24 - Nanocompósitos derivados das interações argila/polímero

Figura 24 - Nanocompósitos derivados das interações argila/polímero

Figura 24) (AZEREDO et al., 2012). Os intercalados são produzidos pela introdução de cadeias poliméricas entre as camadas de argila, formando uma estrutura multicamadas ordenada e uniforme, com camadas de polímero alternando com camadas de argila a uma distância de alguns nanômetros (ARORA & PADUA, 2010). Já os esfoliados caracterizam-se pela dispersão aleatória de argila na matriz polimérica. Geralmente, eles têm melhor desempenho do que os nanocompósitos intercalados devido à interação argila/polímero e melhor dispersão de argila (AZEREDO et al., 2012; ARORA & PADUA, 2010).

A vantagem do uso de nanoargila em embalagens plásticas de alimentos consiste na melhora das propriedades dos filmes, sua alta razão de aspecto, boa compatibilidade com a maioria dos termoplásticos orgânicos, baixo custo, alta disponibilidade e o fato de ser um nanomaterial ambientalmente correto (BUMBUDSANPHAROKKE & SEONGHYUK, 2019). Nanocompósitos de argila podem ser usados como excelentes materiais de barreira, reduzindo bastante a permeabilidade a gases e vapor de água (ARORA & PADUA, 2010). As placas de nanoargila criam um caminho tortuoso para as moléculas penetrantes, tornando o caminho mais longo para difusão através do filme (AZEREDO et al., 2012). Estudos relatam que a adição de 4% de nanoargila em peso melhora em 51% as propriedades de barreira de filmes de EVOH (GOKHALE et al., 2014).

Figura 24 - Nanocompósitos derivados das interações argila/polímero



Fonte: Azeredo et al. (2012).

As propriedades mecânicas dos filmes também podem ser melhoradas com a adição de nanoargila como fase de reforço. A Tabela 11 mostra alguns dados relacionados as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de nanoargila. Algumas pesquisas feitas com filmes de amido de milho mencionam um aumento de 20% no alongamento na ruptura, 12% na resistência a tração e mais de 100% no módulo de Young, com a adição de 2,5% em peso de MMT (KUORWEL et al., 2015). Outro exemplo está relacionado aos filmes de acetato de polivinila reticulado (PVA) que possuíam um módulo de Young cerca de 106 GPa, e com a aplicação de nanoargila esse valor quase dobrou, comparando-se ao Kevlar (DUNCAN, 2011).

Além das melhoras nas propriedades dos filmes, as nanoargilas têm sido utilizadas em embalagens ativas e inteligentes. Suas funções como agentes antimicrobianos, substância de controle e liberação, indicador colorimétrico e estimuladores de biodegradabilidade são importantes para os avanços no desenvolvimento de filmes sustentáveis e para a melhoria da qualidade de embalagens plásticas de alimentos (BUMBUDSANPHAROKÉ & SEONGHYUK, 2019).

Tabela 11 - Efeito das nanoargilas nas propriedades mecânicas das embalagens

Embalagem	Nanoargila	Fração % (v/v)	Resistência a tração (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (Mpa)
PLA	Cloisite Na+	5	50,5 / 40,8	2,5 / 3,0	-
Filme a base de ágar	Cloisite Na+	5	70,3 / 67,0	não significativo	-
Quitosana	MMT	5	60,8 / 69,3	3,79 / 3,01	-
Quitosana	Cloisite 30B	5	32,9 / 36,8	54,6 / 66,3	-
Quitosana	Na+.MMT	5	32,9 / 35,1	54,6 / 50,3	-
Amido	MMT	5	3,3 / 5,2	62,6 / 46,8	29,8 / 195,6
Amido	Na+.MMT	5	7,3 / 8,51	45,96 / 49,18	32,47 / 84,28
Amido	Na+.MMT	2,5	7,3 / 8,14	45,96 / 36,85	32,47 / 80,61

Fonte: Kuorwel et al. (2015).

Atualmente já existem nanocompósitos de argila produzidos em escala industrial em forma de masterbatches (forma de pellet), que são utilizados em diversos produtos de marca registrada como Nanocor™, Égide™ e Durethan® (BUMBUDSANPHAROKÉ & SEONGHYUK, 2019).

A boa dispersão garante uma esfoliação adequada, e com isso, há um aumento no espaçamento entre as camadas, facilitando a intercalação das cadeias

poliméricas (AZEREDO et al., 2012). Entretanto, a desvantagem do uso das nanoargilas deve-se ao fato de seu caráter hidrofílico, o que compromete sua dispersão homogênea em matrizes hidrofóbicas, fazendo-se necessário a modificação química para aplicação em embalagens (BUMBUDSANPHAROKE & SEONGHYUK, 2019). Em alguns casos é necessário adicionar outros agentes interfaciais, como ceras oxidadas, para melhorar sua dispersão (GOKHALE et al., 2014). Isso implica em um tempo maior de produção e aumento no custo do processo. Alguns estudos relataram outra desvantagem que é a redução na transparência ótica dos filmes nanocompósitos devido a formação de aglomerados (AZEREDO et al., 2012).

Recentemente, alguns estudos indicaram que as nanoargilas podem causar riscos à saúde humana, principalmente aquelas modificadas com amônio quaternário. Isso porque essas nanopartículas podem migrar das embalagens que estão inseridas para os alimentos, e conseqüentemente serem ingeridas pelos consumidores (BUMBUDSANPHAROKE & SEONGHYUK, 2019). Como as informações sobre os possíveis riscos da migração da nanoargila são limitadas, bem como a falta de legislação relacionada à segurança do consumidor, o que restringe sua utilização, muitos estudos estão sendo feitos nos últimos anos sobre esse tema (CHAUDHRY & CASTLE, 2011; FARHOODI, Mehdi et al.; HUANG, J.-Y. et al.). Além disso, essa migração pode causar alterações organolépticas prejudiciais aos alimentos (KUORWEL et al., 2015; BUMBUDSANPHAROKE & SEONGHYUK, 2019).

Embora a nanoargila possa ser incorporada em filmes de embalagem de alimentos para melhorar o desempenho de muitos polímeros e biopolímeros como a poliamida, PEB, poliestireno, poli (ácido láctico) e PET, ela apresenta algumas desvantagens consideráveis em comparação com a nanocelulose (KUORWEL et al., 2015). Apesar de ambas serem nanopartículas com caráter hidrofílico e apresentarem propriedades de barreira e mecânica semelhantes, as propriedades óticas da nanocelulose aparentemente são melhores. Além disso, o possível risco à saúde que as nanoargilas podem ocasionar, torna o uso da nanocelulose mais atraente.

5.6.3. Nanocompósitos de carbono

A adição de carbono na forma de nanopartículas de negro de fumo, nanoplaquetas de grafeno e nanotubos de carbono mostrou-se bastante interessante para a indústria de embalagens de alimentos. Os nanocompósitos de carbono têm atraído muito a atenção das empresas de embalagens plásticas nos últimos anos. Sua natureza impermeável melhora as propriedades de barreira a gases dos filmes, além de aprimorar as características mecânicas, térmicas e elétricas. Estudos mostraram que o nanocarbono pode ser incorporado em diferentes matrizes poliméricas para produzir filmes nanocompósitos. Um exemplo é o óxido de grafeno reduzido (RGO) utilizado com o álcool polivinílico os filmes com propriedades de barreira ao oxigênio melhoradas. A permeabilidade ao oxigênio de PET revestido somente com PVA é igual a $1,27 \times 10^{-13} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, e com revestimento PVA/RGO 0,3% em peso o valor cai para $0,0514 \times 10^{-13} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ (KIM et al., 2011). Os filmes de PVA/RGO apresentaram uma razão de aspecto muito alta (700), o que contribuiu para valores baixos tanto para a difusividade como para a solubilidade em oxigênio (KIM et al., 2011; GOKHALE et al., 2014).

Algumas vantagens da utilização dos nanotubos de carbono em filmes nanocompósitos são suas propriedades mecânicas extremamente boas. Seu módulo de elasticidade muito alto, pode chegar a 1TPa, e sua resistência à tração pode alcançar cerca de 200 GPa. Mesmo em concentrações baixas como 0,1% em peso, os filmes apresentam alta estabilidade térmica e boas propriedades de barreira. Uma pesquisa comparou filmes de PLA puro e filmes de PLA reforçado com nanotubos de carbono, e o resultado mostrou uma melhora em 200% na taxa de transmissão de vapor de água dos filmes reforçados, além de melhores módulos de elasticidade e resistência a tração (AZEREDO, 2009).

Em grande parte dos estudos conduzidos com os nanotubos de carbono precisou-se realizar a funcionalização química do nanomaterial para que as propriedades fossem melhoradas. Além disso, a utilização dos nanocompósitos de carbono em escala industrial tem sido limitada pelos desafios no seu processamento e dispersão nas matrizes poliméricas, mas sobretudo pelo elevado custo para produção dos filmes (ARORA & PADUA, 2010).

6. CONCLUSÃO

Esse estudo mostrou a melhora que a implementação da nanocelulose pode proporcionar à qualidade das embalagens plásticas de alimentos. Os filmes nanocelulósicos, apesar de terem suas propriedades influenciadas por diversos fatores, mostraram que têm capacidade de estender a vida útil dos alimentos. Além disso, podem servir como controladores na liberação de substâncias ativas nas embalagens, como antioxidantes e antimicrobianos.

Atualmente, os consumidores estão cada vez mais atentos às questões ambientais, e vêm optando por embalagens produzidas com fontes renováveis. Somado a isso, a busca por alimentos orgânicos e minimamente processados, faz com que a utilização de embalagens sustentáveis se torna cada vez mais forte. Consequentemente, o interesse pela nanocelulose das empresas do ramo de celulose e do ramo alimentício tem aumentado. De fato, os dados acerca da poluição causada pelos plásticos são alarmantes, o que justifica a preocupação dos consumidores e o interesse das empresas nesse nanomaterial.

Assim como acontece com toda tecnologia a ser introduzida na indústria, no início pode haver um impacto no custo das embalagens plásticas. Mas como o mercado global de embalagens pra alimentos e bebidas movimenta bilhões de dólares por ano, a tendência é que as aplicações nanotecnológicas despertem novas oportunidades, novos produtos e consequentemente diminua o custo para produção dos filmes nanocelulósicos.

Apesar dos numerosos desafios citados nessa revisão, as técnicas para produção de filmes nanocelulósicos são relativamente recentes. É evidente a necessidade de melhorias no processo, contudo, as vantagens que a nanocelulose oferece para o campo das embalagens plásticas superam essas preocupações. Com o crescente interesse do setor espera-se uma evolução tanto no conhecimento como na aplicação das nanocelulose em embalagens plásticas de alimentos.

7. REFERÊNCIAS

2020 Cellulose Lab Nanocellulose Products Price. **CelluloseLab**, 2020. Disponível em: <<https://www.celluloselab.com/price/CelluloseLab%20Product%20Price%20List%202020.htm>>. Acesso em: 18 jun. 2021.

AHANKARI, Sandeep S. et al. Nanocellulose in food packaging: A review. **Carbohydrate Polymers**, p. 117479, 2020.

ARANTES, V. Com propriedades exclusivas, nanocelulose revoluciona materiais. [Entrevista concedida a] Simone Colombo. **Jornal da USP**, Lorena, 5 fev. 2018. Disponível em: <<https://jornal.usp.br/ciencias/ciencias-exatas-e-da-terra/com-propriedades-exclusivas-nanocelulose-revoluciona-materiais/>>. Acesso em: 7 fev. 2019.

ARORA, Amit; PADUA, G. W. Nanocomposites in food packaging. **Journal of Food science**, v. 75, n. 1, p. R43-R49, 2010.

ARRIETA, M. P. et al. Nanocellulose-based polymeric blends for food packaging applications. **Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements**, p. 205-252, 2016.

AULIN, Christian et al. Transparent nanocellulosic multilayer thin films on polylactic acid with tunable gas barrier properties. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 15, p. 7352-7359, 2013.

AZEREDO, H. M. C. et al. Aplicação da nanotecnologia em embalagens de alimentos. **Embrapa Instrumentação-Capítulo em livro científico (ALICE)**, 2012.

AZEREDO, Henriette MC; ROSA, Morsyleide F.; MATTOSO, Luiz Henrique C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 664-671, 2017.

BBC - British Broadcasting Corporation. **Cinco gráficos que explicam como a poluição por plástico ameaça a vida na Terra**. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-42308171>>. Acesso em 11 de abr. de 2019.

BHARIMALLA, A. K. et al. Nanocellulose-polymer composites for applications in food packaging: Current status, future prospects and challenges. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 56, n. 8, p. 805-823, 2017.

BUMBUDSANPHAROK, Nattinee; KO, Seonghyuk. Nanoclays in food and beverage packaging. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, 2019.

CALAFUT, T. Polypropylene Films. In: EBNEAJJAD, S. (Editor). **Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2013. p. 17-20.

CASARIN, Ricardo. **Melhoramentos irá investir R\$ 55 milhões**. Disponível em: <<https://www.dci.com.br/industria/melhoramentos-ira-investir-r-55-milh-es-1.750013>>. Acesso em 10 de abr. de 2019.

CASTRO, H. F. **Processos Químicos Industriais II, Papel e Celulose, apostila 4**. 2009. 30 slides. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulose.pdf>>. Acesso em: 16 de abr. de 2019.

CHAUDHRY, Qasim; CASTLE, Laurence. Food applications of nanotechnologies: an overview of opportunities and challenges for developing countries. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 11, p. 595-603, 2011.

COLOMBO, Simone. Com propriedades exclusivas, nanocelulose revoluciona materiais. **Jornal da Usp**, 2018. Disponível em: <<https://jornal.usp.br/ciencias/ciencias-exatas-e-da-terra/com-propriedades-exclusivas-nanocelulose-revoluciona-materiais/>>. Acesso em: 9 jun. 2021.

CORRÊA, A. C., MARCONCINI, J. M. **Nanocelulose Aplicada nas Embalagens**. 2015. 34 slides. Disponível em <http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/2015_Nanoceluloses+Embalagens.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2021.

CORREIA, C. A. **Obtenção e Caracterização de PLA Reforçado com Nanocelulose**. 2015. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) - Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2015.

CRIADO, Paula et al. Nanocellulose in food packaging. **Composites Materials for Food Packaging**, p. 297-329, 2018.

DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e Aplicações de Celuloses Nanofibriladas (CNF) e Nanocristalina (CNC)**. 2015. Dissertação para Obtenção do título de Magister Scientiae (Pós-Graduação em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

DE ASSIS, Camilla Abbati et al. Conversion economics of forest biomaterials: risk and financial analysis of CNC manufacturing. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, n. 4, p. 682-700, 2017.

DE AZEREDO, Henriette MC. Nanocomposites for food packaging applications. **Food research international**, v. 42, n. 9, p. 1240-1253, 2009.

DUFRESNE, Alain. Nanocellulose processing properties and potential applications. **Current Forestry Reports**, v. 5, n. 2, p. 76-89, 2019.

DUNCAN, Timothy V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of colloid and interface science**, v. 363, n. 1, p. 1-24, 2011.

EL MIRI, Nassima et al. Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films. **Carbohydrate Polymers**, v. 129, p. 156-167, 2015.

Embalagens do McDonald's no Brasil passam a ser 100% certificadas FSC. **Celulose Online**, 2015. Disponível em: <<https://www.celuloseonline.com.br/embalagens-mcdonalds-no-brasil-passam-ser-100-certificadas-fsc/#content-anchor>>. Acesso em: 7 jun. 2021.

ESTUDO MACROECONÔMICO DA EMBALAGEM ABRE/ FGV. **ABRE Associação Brasileira de Embalagem**, 2018. Disponível em:

<<http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/dados-de-mercado/>>. Acesso em: 28 de mar. de 2019.

FARHOODI, Mehdi et al. Migration of aluminum and silicon from PET/clay nanocomposite bottles into acidic food simulant. **Packaging Technology and Science**, v. 27, n. 2, p. 161-168, 2014.

FERRER, Ana; PAL, Lokendra; HUBBE, Martin. Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 574-582, 2017.

FONTES, S. Produção de plástico no Brasil deverá subir 2,5% em 2019. **Valor Econômico**, 4 Fevereiro 2019.

FORTUNATI, E. et al. Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. **Carbohydrate polymers**, v. 90, n. 2, p. 948-956, 2012.

GIL, A. C. **Métodos e Técnicas de Pesquisa Social**. 6ª edição. São Paulo: Editora Atlas S.A., 2008.

GOKHALE, Ankush A.; LEE, Ilsoon. Recent advances in the fabrication of nanostructured barrier films. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 14, n. 3, p. 2157-2177, 2014.

GVR GRAND VIEW RESEARCH. **Plastic Packaging Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Bottles, Bags, Wraps & Films), By Type (Rigid, Flexible), By Application (Food & Beverages, Industrial), And Segment Forecasts, 2018 – 2025**. Disponível em:

<<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/plastic-packaging-market>>. Acesso em 10 de abr. de 2019.

HUANG, J.-Y. et al. Experimental and mathematical assessment of migration from multilayer food packaging containing a novel clay/polymer nanocomposite. **Food and bioprocess technology**, v. 8, n. 2, p. 382-393, 2015.

HUBBE, Martin A. et al. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review. **BioResources**, v. 12, n. 1, p. 2143-2233, 2017.

JORGE, N. **EMBALAGENS PARA ALIMENTOS**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2013. 194 p. Disponível em:

<<http://www.santoandre.sp.gov.br/pesquisa/ebooks/360234.PDF>>. Acesso em: 27 Março 2019.

KARGARZADEH, Hanieh et al. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, v. 132, p. 368-393, 2017.

KHALIL, HPS Abdul et al. A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 64, p. 823-836, 2016.

KHAN, Ruhul A. et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced poly (caprolactone) composites: Effect of gamma radiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 5, p. 3038-3046, 2013.

KIM, Hye Min; LEE, Jung Kyoo; LEE, Heon Sang. Transparent and high gas barrier films based on poly (vinyl alcohol)/graphene oxide composites. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 22, p. 7766-7771, 2011.

KUORWEL, Kuorwel K. et al. Review of mechanical properties, migration, and potential applications in active food packaging systems containing nanoclays and nanosilver. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, n. 4, p. 411-430, 2015.

KUTZ, M. **Environmentally Conscious Materials and Chemicals Processing**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

LANI, N. S. et al. Isolation, characterization, and application of nanocellulose from oil palm empty fruit bunch fiber as nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, 2014.

LAVILLE, S.; TAYLOR, M. A million bottles a minute: world's plastic binge 'as dangerous as climate change'. **The Guardian**, 28 Junho 2017. Disponível em: <<https://www.theguardian.com/environment/2017/jun/28/a-million-a-minute-worlds-plastic-bottle-binge-as-dangerous-as-climate-change>>. Acesso em: 2 Abril 2019.

LAVOINE, Nathalie et al. Microfibrillated cellulose—its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate polymers**, v. 90, n. 2, p. 735-764, 2012.

LEISTRITZ, F. Larry et al. **Preliminary feasibility analysis for an integrated biomaterials and ethanol biorefinery using wheat straw feedstock**. 2006.

LENGOWSKI, E. C. **Formação e caracterização de filmes com nanocelulose**. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 226. 2016.

LI, Fei; MASCHERONI, Erika; PIERGIOVANNI, Luciano. The potential of nanocellulose in the packaging field: a review. **Packaging Technology and Science**, v. 28, n. 6, p. 475-508, 2015.

LÓPEZ DURÁN, Verónica et al. Effect of chemical functionality on the mechanical and barrier performance of nanocellulose films. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 4, p. 1959-1967, 2018.

Maioria dos plásticos libera compostos parecidos com hormônios, o que pode enganar o organismo e trazer problemas à saúde. **Ecycle**, 2013. Disponível em: <

<https://www.ecycle.com.br/a-maioria-dos-plasticos-libera-estrogenio/>>. Acesso em: 9 jun. 2021.

MANDAL, Arup; CHAKRABARTY, Debabrata. Studies on mechanical, thermal, and barrier properties of carboxymethyl cellulose film highly filled with nanocellulose. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 32, n. 7, p. 995-1014, 2019.

MARIANO, Marcos; EL KISSI, Nadia; DUFRESNE, Alain. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 12, p. 791-806, 2014.

MASCHERONI, Erika et al. Comparison of cellulose nanocrystals obtained by sulfuric acid hydrolysis and ammonium persulfate, to be used as coating on flexible food-packaging materials. **Cellulose**, v. 23, n. 1, p. 779-793, 2016.

MILANI, M.A. **Obtenção de PELBD através da Copolimerização de eteno com α -olefinas produzidas in situ**. 2010. 81 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MONDAL, Subrata. Review on nanocellulose polymer nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 57, n. 13, p. 1377-1391, 2018.

MONDRAGON, G. et al. Bionanocomposites based on gelatin matrix and nanocellulose. **European Polymer Journal**, v. 62, p. 1-9, 2015.

MOON, Robert J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

MOTA, L.R. **CONTROLE DE QUALIDADE DE EMBALAGENS FLEXÍVEIS PARA BISCOITOS**. 2004. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Matemática e Física da Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2004.

NADEEM, Humayun et al. An energy efficient production of high moisture barrier nanocellulose/carboxymethyl cellulose films via spray-deposition technique. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, p. 116911, 2020.

Nanocelulose é aposta da Suzano para o future. **Folha do Litoral**, 2020. Disponível em: <<https://folhalitoral.com.br/nanocelulose-e-aposta-da-suzano-para-o-futuro/>>. Acesso em: 8 jun. 2021.

NOAA - NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. **Talking trash & Taking action**. Disponível em: <<https://marinedebris.noaa.gov/sites/default/files/publications-files/talking-trash-educational.pdf>>. Acesso em 11 de abr. de 2019.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Apesar de baixa fertilidade, mundo terá 9,8 bilhões de pessoas em 2050**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/apesar-de-baixa-fertilidade-mundo-tera-98-bilhoes-de-pessoas-em-2050/>>. Acesso em 11 de abr. de 2019.

PACHECO, Paula. **Klabin busca espaço na indústria do plástico**. Disponível em: <https://www.em.com.br/app/noticia/economia/2019/02/21/internas_economia,1032367/klabin-busca-espaco-na-industria-do-plastico.shtml>. Acesso em 10 de abr. de 2019.

PADULA, M.; ITO, D. Embalagem e Segurança dos Alimentos. **Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA)**, Campinas, 18, Junho 2006. 6. Disponível em: <http://cetea.ital.sp.gov.br/informativo/v18n2/v18n2_artigo2.pdf>. Acesso em: 2 Abril 2019.

PEREIRA, Fabiano Vargas et al. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1209-1219, 2014.

PESQUISA FAPESP. Alternativas de uma Fibra Vegetal. **Revista Pesquisa Fapesp**, São Paulo, n. 253, p. 4, mar 2017. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/2017/03/17/alternativas-de-uma-fibra-vegetal/#prettyPhoto>>. Acesso em: 28 mar 2019.

PIATTI, T. M., RODRIGUES, R. A. F. Plásticos: características, usos, Produção e impactos ambientais. **Série: Conversando sobre Ciências em Alagoas**, 2005. Disponível em: <http://www.usinaciencia.ufal.br/multimidia/livros-digitais-cadernos-tematicos/Plasticos_caracteristicas_usos_producao_e_impactos_ambientais.pdf>. Acesso em: 7 jun. 2021.

PONGRÁCZ, Eva. The Environmental Impacts of Pckaging. In: KUTZ, Myer. **Environmentally Conscious Materials and Chemicals Processing**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., p. 248-289. 2007.

QASIM, Umair et al. Renewable cellulosic nanocomposites for food packaging to avoid fossil fuel plastic pollution: a review. **Environmental Chemistry Letters**, p. 1-29, 2020.

RAMPAZZO, Riccardo et al. Cellulose nanocrystals from lignocellulosic raw materials, for oxygen barrier coatings on food packaging films. **Packaging Technology and Science**, v. 30, n. 10, p. 645-661, 2017.

RUZENE, D. S. **Obtenção de polpas de dissolução por processos organosolv a partir de palha ou bagaço de cana-de-açúcar**. 2005. Tese de Doutorado (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Departamento de Biotecnologia da USP, Lorena, 2005.

SANCHEZ-GARCIA, Maria D.; LAGARON, Jose M. On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. **Cellulose**, v. 17, n. 5, p. 987-1004, 2010.

SHARMA, Sudhir et al. Thermally enhanced high performance cellulose nano fibril barrier membranes. **RSC advances**, v. 4, n. 85, p. 45136-45142, 2014.

SILVA, Francisco AGS et al. Nanocellulose bio-based composites for food packaging. **Nanomaterials**, v. 10, n. 10, p. 2041, 2020.

SIQUEIRA, G.; ARANTES, V. Nanocelluloses from Lignocellulosic Biomass. In: KUMAR, R.; SINGH, S.; BALAN, V. **Valorization of Lignocellulosic Biomass in a Biorefinery from Logistics to Environmental and Performance Impact**. New York: Nova Science Publishers, 2016. p. 293-320.

SOBHAN, Abdus et al. Characterization of nanocellulose and activated carbon nanocomposite films' biosensing properties for smart packaging. **Carbohydrate polymers**, v. 225, p. 115189, 2019.

SOUZA, Erika; GOTTSCHALK, Leda; FREITAS-SILVA, Otniel. Overview of nanocellulose in food packaging. **Recent patents on food, nutrition & agriculture**, v. 11, n. 2, p. 154-167, 2020.

SPONCHIATO, Diogo. Precisamos repensar o uso do plástico pela nossa saúde. **Veja Saúde**, 2019. Disponível em: <<https://saude.abril.com.br/familia/precisamos-repensar-o-uso-do-plastico-pela-nossa-saude/>>. Acesso em: 9 jun. 2021.

Suzano lança papel especial para produção de canudos. **ABC da Comunicação**, 2019. Disponível em: <<https://www.abcdacomunicacao.com.br/suzano-lanca-papel-especial-para-producao-de-canudos/>>. Acesso em: 9 jun. 2021.

TAIPINA, M. O. **Nanocristais de Celulose: Obtenção, caracterização e modificação de superfície**. 2012. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) - Instituto de Química da UNICAMP, São Paulo, 2012.

TIBBETTS, J.H. The Global Plastic Breakdown: How Microplastics Are Shredding Ocean Health. **Coastal Heritage**, Charleston, S.C., v.28, n°3, p.16, 2014.

TYAGI, Preeti et al. Nanocellulose-based multilayer barrier coatings for gas, oil, and grease resistance. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 281-288, 2019.

VALIGRA, Lori. The Father of Food Preservation. **Food Quality & Safety**, 2011. Disponível em: <<https://www.foodqualityandsafety.com/article/the-father-of-food-preservation/>>. Acesso em 3 de abr. de 2019.

VASCONCELOS, Y. Planeta Plástico. **Revista Pesquisa Fapesp**, São Paulo, n. 281, jul. 2019. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/planeta-plastico/>>. Acesso em: 3 abr. 2020.

VILARINHO, Fernanda et al. Nanocellulose in green food packaging. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 58, n. 9, p. 1526-1537, 2018.

WANG, Jinwu et al. Moisture and oxygen barrier properties of cellulose nanomaterial-based films. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 1, p. 49-70, 2018.

YOUNG, Sarah. Carlsberg reveals prototype for 'world's first' beer bottle made from paper. **Independent**, 2019. Disponível em: <<https://www.independent.co.uk/life->

style/food-and-drink/carlsberg-beer-bottle-paper-prototype-sustainable-environment-a9151661.html?r=57811>. Acesso em: 9 jun. 2021.

ZHANG, Wanli et al. Improving the performance of edible food packaging films by using nanocellulose as an additive. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2020.

ZHOU, Xundao et al. Monitoring and dynamic control of quality stability for injection molding process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 249, p. 358-366, 2017.