

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação de mestrado

**Filmes de álcool polivinílico reforçado com nanocelulose proveniente da casca
de arroz**

Gabriel Monteiro Cholant

Pelotas, 2021

Gabriel Monteiro Cholant

**Filmes de álcool polivinílico reforçado com nanocelulose proveniente
da casca de arroz**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Amanda Dantas de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. André Luiz Missio

Pelotas, 2021

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

C547f Cholant, Gabriel Monteiro

Filmes de álcool polivinílico reforçado com nanocelulose proveniente da casca de arroz / Gabriel Monteiro Cholant ; Amanda Dantas de Oliveira, orientadora ; André Luiz Missio, coorientador. — Pelotas, 2021.

75 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

1. Resíduos agroindustriais. 2. Nanoreforço. 3. Matriz polimérica. 4. Embalagens biodegradáveis. I. Oliveira, Amanda Dantas de, orient. II. Missio, André Luiz, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Elaborada por Aline Herbstrith Batista CRB: 10/1737

Gabriel Monteiro Cholant

Filmes de álcool polivinílico reforçado com nanocelulose proveniente da casca de arroz

Data da defesa: 27/09/2021

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Amanda Dantas de Oliveira (Orientadora)
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. André Luiz Missio (Coorientador)
Doutor em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Marcéo Auler Milani
Doutor em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Renata Barbosa
Doutora em Engenharia de Processos pela Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. José Henrique Alano (suplente)
Doutor em ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente à Deus, Minha família e principalmente meus pais, Orlando e Maria, pelo exemplo de vida, por não medirem esforços para que eu alcançasse todos meus objetivos.

À minha orientadora, Profa. Dra. Amanda Dantas de Oliveira, pelos ensinamentos, conselhos que me acompanham desde o início da graduação. Por me motivar ir sempre atrás dos meus objetivos.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. André Luiz Missio, por ter aceitado fazer parte deste trabalho e poder me auxiliar.

Aos meus colegas e amigos do laboratório LabCom, Alexandra, Mariane, Mariana, Jonas, Gabriela, Vanessa e a Kássia que dividiram todos desafios e ensinamentos e puderam me auxiliar durante esse período.

Aos laboratórios, Novonano, ao Centro de Desenvolvimento e Controle em Biomateriais (CDC-Bio), ao Laboratório de materiais poliméricos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMa/ UFSCar), à Estação experimental Cascata (Embrapa Clima Temperado) e ao Laboratório de Engenharia de Energias Renováveis e Ambiente (EERA/ Unipampa), pelas análises realizadas

Também Gostaria de agradecer ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, à Universidade Federal de Pelotas e à Capes pela concessão da bolsa.

Resumo

CHOLANT, Gabriel Monteiro. **Filmes de álcool polivinílico reforçado com nanocelulose proveniente de casca do arroz**. 2021. 75 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

O desenvolvimento de materiais biodegradáveis tem sido estimulado nos últimos anos, na busca de alternativas sustentáveis a utilização de recursos oriundos de fontes fósseis. Alia-se a isso, a possibilidade de utilizar matérias-primas a partir de resíduos agroindustriais, que são muitas vezes passivos ambientais, possuem baixo custo e elevada potencialidade para elaboração de novos materiais. Desta maneira, este trabalho visou desenvolver filmes biodegradáveis de matriz de álcool polivinílico (PVA), reforçado com nanocelulose extraída da casca de arroz para aplicação em embalagens. Para isto, a casca de arroz na forma *in natura* foi submetida a dois processos para extração da celulose: o tratamento alcalino e branqueamento. Logo após, deu-se início a obtenção da nanocelulose a partir de uma hidrólise ácida com ácido sulfúrico. A casca de arroz, celulose e nanocelulose foram caracterizadas através das análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e termogravimétrica (TGA). Por meio dessas análises foi possível notar que houve alteração nas estruturas dos materiais após os tratamentos realizados. Posteriormente, por meio da técnica *solvent casting* foram desenvolvidos os filmes de PVA (Puro), PVA reforçado com casca de arroz, PVA reforçado com celulose e por fim o filme de PVA reforçado nanocelulose. Dessa forma, utilizou um teor de 1% em massa de reforço como padrão para todos os filmes. A partir das análises de espessura, gramatura e densidade dos filmes, identificou-se um acréscimo nos resultados para os filmes com os reforços em comparação ao filme de PVA (Puro). Ao realizar a inspeção visual dos filmes, verificou-se que o único filme que não apresentou alteração nesse aspecto foi o filme reforçado com nanocelulose. Já quando se analisou a flexibilidade dos filmes, verificou-se que a presença dos reforços na matriz de PVA não influenciou nesta propriedade. O filme reforçado com nanocelulose demonstrou ser menos solúvel, também exibiu a menor taxa de permeabilidade ao vapor d' água. Através da microscopia óptica observou-se uma superfície livre de defeitos para o filme reforçado com nanocelulose ao contrário dos filmes reforçados com celulose e casca de arroz, que apresentaram alguns defeitos como por exemplo rugosidade e aglomerados. Ao avaliar o comportamento térmico dos filmes notou-se uma certa instabilidade térmica para o filme reforçado com celulose em relação aos demais filmes. No ensaio de biodegradabilidade, o filme com reforço de nanocelulose foi o único que suportou as condições do ensaio, chegando a se degradar totalmente ao fim dos 45 dias. Por último, ao analisar as propriedades mecânicas, foi visto que o módulo de elasticidade e a resistência a tração dos filmes reforçado de nanocelulose aumentou 295,45% e 29,6%, respectivamente em relação ao filme de PVA puro. Portanto, o filme de PVA reforçado com nanocelulose, indica ser uma grande alternativa para ser aplicado como embalagens biodegradáveis.

Palavras chaves: Resíduos agroindustriais; nanoreforço; matriz polimérica; embalagens biodegradáveis.

Abstract

CHOLANT, Gabriel Monteiro. Nanocellulose reinforced polyvinyl alcohol films from rice husks. 2021. 75 f. Dissertation - Postgraduate Program in Materials Science and Engineering. Federal University of Pelotas, Pelotas, 2021.

The development of biodegradable materials has been stimulated in recent years, in the search for sustainable alternatives to the use of resources from fossil sources. Allied to this is the possibility of using raw materials from agro-industrial residues, which are often environmental liabilities, have low cost and high potential for the development of new materials. Thus, this work aimed to develop biodegradable films of polyvinyl alcohol matrix (PVA), reinforced with nanocellulose extracted from rice husk for application in packaging. For this, the rice husk in natura form was submitted to two processes for cellulose extraction: the alkaline treatment and bleaching. Soon after, nanocellulose was obtained from an acid hydrolysis with sulfuric acid. Rice husk, cellulose and nanocellulose were characterized through Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (DRX) and thermogravimetric (TGA) spectroscopy analyses. Through these analyzes it was possible to notice that there was a change in the structures of the materials after the treatments performed. Subsequently, through the solvent casting technique, films of PVA (Pure), PVA reinforced with rice husk, PVA reinforced with cellulose and finally the PVA film reinforced with nanocellulose were developed. In this way, it used a content of 1% by mass of reinforcement as a standard for all films. From the analysis of thickness, weight and density of the films, it was identified an increase in the results for the films with reinforcements compared to the PVA film (Pure). By analyzing the transparency of the films, it was found that the only film that did not show changes in this aspect was the film reinforced with nanocellulose. When analyzing the flexibility of the films, it was found that the presence of reinforcements in the PVA matrix did not influence this property. The film reinforced with nanocellulose proved to be less soluble, it also exhibited the lowest water vapor permeability rate. Through optical microscopy it was observed a surface free of defects for the film reinforced with nanocellulose, unlike the films reinforced with cellulose and rice husk, which showed some defects such as roughness and agglomerates. When evaluating the thermal behavior of the films, a certain thermal instability was noted for the cellulose reinforced film in relation to the other films. In the biodegradability test, the film with nanocellulose reinforcement was the only one that withstood the test conditions for a period of 45 days. Finally, when analyzing the mechanical properties, it was seen that the modulus of elasticity and tensile strength of the reinforced nanocellulose films increased 295.45% and 29.6%, respectively, in relation to the pure PVA film. Therefore, the PVA film reinforced with nanocellulose, indicates to be a great alternative to be applied as biodegradable packaging.

Keywords: Agro-industrial residues; nanoreinforcement; polymer matrix; biodegradable packaging

Lista de Figuras

Figura 1 - Produção global resíduos agroindustriais, referente ao período 2008-2016.....	18
Figura 2 - Unidade de repetição da celulose.....	21
Figura 3 - Representação do caminho difusional de um penetrante (moléculas de água) através de um nanocompósito.....	23
Figura 4 - Representação da síntese do PVA.....	24
Figura 5 - Fluxograma das principais etapas para obtenção dos filmes.....	31
Figura 6 - Imagens de a) Casca de arroz, b) Casca de arroz após pré -tratamento, c) celulose após tratamento alcalino e branqueamento.....	33
Figura 7 -Imagens de a) solução de nanocelulose b) nanocelulose na forma de pó após liofilizar.....	34
Figura 8 – Imagens a) solução de PVA, b) filme vertido em placa de Petri, c) filme de PVA.....	35
Figura 9 - Sistema de taxa de permeabilidade ao vapor de água a) disposição dos recipientes no dessecador aberto, b) disposição dos recipientes no dessecador fechado.....	38
Figura 10 - Disposição dos filmes para avaliação da biodegradação no solo.....	40
Figura 11 - Ensaio mecânico, a) Equipamento de análise mecânica-dinâmica, b) suporte de garras.....	41
Figura 12- Espectros de FTIR para casca de arroz, celulose e nanocelulose.....	43
Figura 13 - DRX da casca de arroz, celulose e nanocelulose.....	45
Figura 14 - Análise de Termogravimetria a) Curvas de TGA e b) DTG das amostras de casca de arroz, celulose e nanocelulose.....	47
Figura 15 - a) Inspeção visual, b) Flexibilidade dos filmes.....	50

Figura 16 - Gráfico da porcentagem de solubilidade dos Filmes.....	51
Figura 17 - Gráfico da taxa de permeabilidade ao vapor d' água dos Filmes.....	53
Figura 18 - Imagens de microscopia dos filmes de: a) PVA, b) PVA reforçado com casca do arroz, c) PVA reforçado com celulose, d) PVA reforçado com nanocelulose.....	55
Figura 19 - Análise de Termogravimetria a) Curvas de TGA e b) DTG dos filmes.....	56
Figura 20 - Curvas do DSC a) resfriamento e b) aquecimento para os filmes.....	58
Figura 21 - Avaliação do aspecto visual do filme de PVA/NC após ensaio de biodegradação.....	60
Figura 22 - Gráfico dos valores médios do Módulo de Young dos filmes.....	61
Figura 23 - Gráfico dos valores médios da Resistência à tração dos filmes.....	62

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Produção do arroz no Brasil	19
Tabela 2 - Ranking dos municípios no beneficiamento do arroz referente a safra 2018/19.....	20
Tabela 3 - Principais bandas na região do infravermelho.....	43
Tabela 4 - Valores do índice de cristalinidade	45
Tabela 5 - Valores da perda de massa em (%) para as amostras.....	47
Tabela 6 - Valores obtidos de espessura, gramatura e densidade para os filmes.....	49
Tabela 7 - Valores calculados da perda de massa e taxa de permeabilidade ao vapor d' água dos filmes.....	53
Tabela 8 - Valores da perda de massa em (%) para os filmes.....	57
Tabela 9 - Dados obtidos das curvas de DSC.....	58
Tabela 10 - Média em gramas dos pesos dos filmes com o passar do tempo.....	59

Lista de equações

Equação 1 - Índice de cristalinidade.....	36
Equação 2 – Cálculo da gramatura dos filmes	36
Equação 3 – Cálculo da densidade dos filmes	37
Equação 4 – Variação de massa	37
Equação 5 – Taxa de permeabilidade ao vapor de água.....	38
Equação 6 – Perda de massa	40

Lista de abreviaturas e siglas

ASTM	American Society for Testing and Materials
CA	Casca de Arroz
CE	Celulose
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DRX	Difração de Raios-x
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Derivada da Variação de Massa
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
IRGA	Instituto Rio Grandense do Arroz
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
NaClO	Hipoclorito de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NC	Nanocelulose
PVA	Álcool Polivinílico
T _c	Temperatura de cristalização
TGA	Termogravimetria
T _m	Temperatura de fusão
TPVA	Taxa de permeabilidade ao vapor de água
ΔH	Variação de entalpia

SUMÁRIO

1. Introdução	15
2. Objetivos	17
2.1 Objetivos Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
3. Referencial Teórico	18
3.1 Geração de resíduos agroindustriais	18
3.2 Aproveitamento da casca de arroz como fonte de matéria-prima	19
3.3 O uso da celulose como reforço em compósitos poliméricos	21
3.4 Nanocelulose	23
3.5 Álcool polivinílico (PVA)	25
3.6 Embalagens biodegradáveis	26
4. Revisão da literatura	28
5. Matérias e métodos	32
5.1 Materiais	32
5.2 Métodos	33
5.2.1 Extração da celulose a partir da casca de arroz	33
5.2.2 Obtenção da nanocelulose	34
5.2.3 Preparo dos filmes	35
5.2.4 Caracterizações	36
6. Resultados e Discussão	43
6.1 Caracterização das amostras casca do arroz, celulose e nanocelulose	43
6.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	43
6.1.2 Difração de Raios-x (DRX)	45
6.1.3 Termogravimetria (TGA)	47
6.2 Caracterização dos filmes	48
6.2.1 Espessura, gramatura e densidade	49
6.2.2 Inspeção visual e flexibilidade	50
6.2.3 Solubilidade	51
6.2.4 Taxa de permeabilidade ao vapor d' água (TPVA)	53
6.2.5 Microscopia Óptica (MO)	55

6.2.6	Termogravimetria (TGA).....	56
6.2.7	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	58
6.2.8	Avaliação da biodegradação no solo	60
6.2.9.1	Ensaio Mecânico de tração	62
7	Considerações finais	65
8.	Sugestões para trabalhos futuros	67
	Referências Bibliográficas.....	68

1. Introdução

Nos últimos tempos tem aumentado o número de pesquisas relacionadas a materiais biodegradáveis para aplicação de embalagens, com objetivo de reduzir os impactos ao meio ambiente causados pelo crescimento exacerbado de polímeros sintéticos derivados do petróleo. Dessa forma, os materiais biodegradáveis, surgem como alternativa para o desenvolvimento de embalagens, podendo substituir de forma completa, na forma de reforço ou de blendas os polímeros sintéticos. Nesse contexto, a utilização de matérias-primas de fontes naturais vêm ganhando cada vez mais espaço, devido ao fato de não serem tóxicos, serem biodegradável e facilmente encontradas na natureza como é caso da celulose, amido, quitosana, quitina, entre outros (XU *et al.*, 2021).

Nesse sentido, a utilização da celulose para obtenção de materiais biodegradáveis se dá pelo motivo desse material ser um polímero natural com estrutura semicristalina e presente de forma abundante na natureza. Sua extração poderá ser feita por diferentes alternativas como por resíduos agrícolas, madeira e até mesmo bactérias. Porém, a celulose apresenta algumas limitações quando incorporada em matriz polimérica como, por exemplo, afinidade e compatibilidade e possui desvantagens quanto as propriedades de barreira, prejudicando assim o material final (ZHANG *et al.*, 2021).

Dessa forma, a nanocelulose é uma alternativa de reforço para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, em geral a nanocelulose quando adicionada em uma matriz polimérica leva a um aumento nas propriedades mecânicas da mesma. Esse acréscimo nas características mecânicas resulta da grande área superficial destas nanopartículas, o que favorece também uma maior área de contato matriz/reforço. Além deste aumento observado nas propriedades mecânicas, a nanocelulose quando utilizada como reforço atua também como barreira a permeação de gases e moléculas de água, melhorando então as propriedades de barreira do material. Portanto, sua utilização é bastante promissora na indústria de embalagens por agregar características importantes ao material final, além de reduzir os impactos ambientais causados por polímeros sintéticos (FERRER; PAL, 2017).

A geração de resíduos agroindustriais é bastante variada, esses resíduos são obtidos por diferentes setores do processamento de produtos agrícolas. Porém, o descarte inadequado desses resíduos vem ocasionando uma série de problemas

ambientais, gerando poluição no solo e corpos hídricos através da lixiviação (MALUCELLI *et al.*, 2017). Dentre estes resíduos tem-se a casca de arroz, um resíduo agrícola que apresenta uma grande quantidade de celulose em sua composição, chegando a 38% (RASHID; DUTTA, 2020). Em um cenário mundial a produção do arroz está em torno de 770 milhões de toneladas, gerando um grande volume da casca de arroz em consequência do processo de beneficiamento (HAFEMANN *et al.*, 2020). Como uma maneira de reutilizar este resíduo, neste trabalho a casca de arroz foi utilizada como fonte de matéria-prima para extração da celulose e nanocelulose.

Nesta pesquisa, os filmes foram confeccionados com álcool polivinílico como matriz. Esse material é conhecido por ser um polímero biodegradável, não tóxico e por sua capacidade de formar filmes, além de ser biocompatível com as fibras naturais e apresentar boa transparência óptica (SOLIMAN; VSHIVKOV, 2019). Já a combinação do PVA com fibras naturais possibilita a obtenção de um material com ótimas propriedades mecânicas e diminuição do custo do produto final quando comparado com polímero puro, além de proporcionar melhora nas propriedades de barreira do material (GOMEZ-ALDAPA, 2020). Desse modo, essas características fazem com que o PVA tenha um grande potencial de aplicação como matriz em filmes biodegradáveis.

Diante das considerações expostas, o presente estudo tem como finalidade a utilização da casca de arroz para obter a celulose a partir dos tratamentos alcalino e branqueamento, em seguida isolar a nanocelulose através do processo de hidrólise ácida. O intuito é adicionar a nanocelulose em uma matriz de álcool polivinílico pelo método de *solvent casting* com o propósito de desenvolver filmes biodegradáveis com melhores propriedades mecânicas e de barreira, visando a aplicação desse material em embalagens.

2. Objetivos

2.1 Objetivos Geral

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver filmes com matriz de álcool polivinílico (PVA), reforçados com nanocelulose e celulose proveniente da casca de arroz, para aplicações em embalagens biodegradáveis de rápida utilização.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter e caracterizar celulose e nanocelulose a partir da casca de arroz;
- Investigar a influência dos diferentes tipos de reforços nas propriedades finais dos filmes de PVA por meio de análises mecânicas, térmicas, morfológicas, de barreira e avaliação de biodegradabilidade;
- Apresentar a capacidade da utilização de resíduos agrícolas como fonte de matéria-prima para desenvolvimento de embalagens biodegradáveis;
- Estudar a possibilidade de aplicação dos filmes biodegradáveis desenvolvidos na indústria de embalagens.

3. Referencial Teórico

3.1 Geração de resíduos agroindustriais

Com o intuito de minimizar os impactos ambientais oriundos do descarte incorreto e pela demanda cada vez maior de materiais que sejam biodegradáveis e renováveis, surge como possibilidade a utilização de resíduos ou subprodutos de origem vegetal como, por exemplo, resíduos de frutas (casca, sementes e caules) e resíduos agroindustriais provenientes de grãos (casca de arroz, palha da soja e do trigo). É importante ressaltar que a nível mundial cerca de 14,8% de frutas e legumes foram desperdiçados e 12,9% do processamento de cereais. Dessa forma, a utilização desses resíduos é observada como uma alternativa de sustentabilidade e uma oportunidade econômica para a sociedade, pelo fato de apresentarem características como a não toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e um baixo custo no produto final, além de contribuir com a diminuição de resíduos agrícolas em aterros ou até mesmo a queima desses resíduos (ROSSETO *et al.*, 2019).

Os resíduos agroindustriais podem ter como origem atividades como agricultura, indústria têxtil e de papel. Conforme Ramesh; Radhakrishnan (2019), cada vez mais tem aumentado a quantidade de estudos relacionados ao aproveitamento de resíduos agroindústrias como fonte de matéria - prima para o desenvolvimento de materiais. Desse modo, essa possibilidade surge como uma opção para reduzir os impactos negativos causados pelo descarte destes materiais no meio ambiente. Em geral, os resíduos agroindústrias apresentam em sua composição alguns componentes importantes como a celulose, lignina e hemicelulose. Esses componentes podem ser isolados e utilizados como reforço em matrizes poliméricas (SUNDARRAJ; RANGANATHAN., 2018).

De acordo com dados obtidos entre os anos de 2008 à 2016, a produção global de grãos (tais como trigo, milho, arroz, aveia, cevada, entre outros) atingiu o valor de 3200 milhões toneladas. Sendo que este valor tem aumentando aproximadamente cerca de 14,3% nos últimos nove anos. Neste contexto, cerca de 114 mil toneladas de biomassa de arroz é queimada, já para o milho este valor é ainda maior, de aproximadamente 186 mil toneladas.

A China e a Índia ocupam lugares de destaque quando se fala em geração de resíduos, sendo os países que mais geram resíduos agroindustriais no mundo, com aproximadamente 672,7 e 604,7 mil toneladas, respectivamente, seguidos da

Indonésia e dos Estados Unidos. Já o Brasil ocupa a 8ª colocação na geração de resíduos, conforme pode ser visto na Figura 1 (VERGARA; LUNA; POOL., 2019).

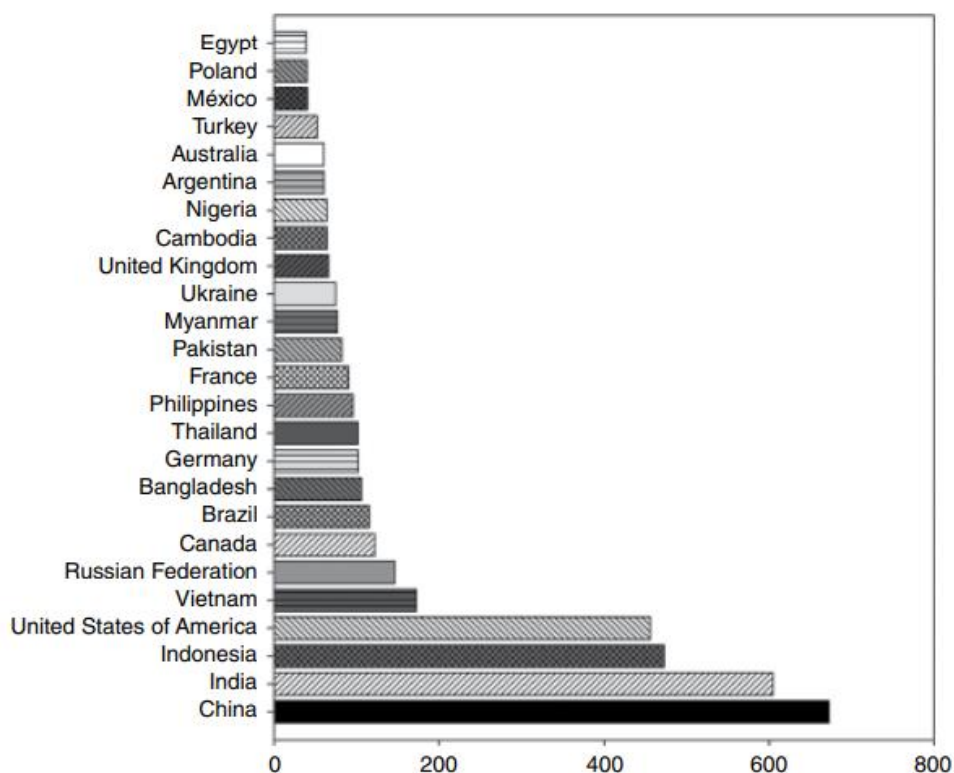


Figura 1- Produção global de resíduos agroindustriais, referente ao período 2008-2016.
Fonte: adaptado de VERGARA; LUNA; POOL., 2019.

Geralmente grande parte desses resíduos é descartada de maneira inadequada como, por exemplo, o descarte em aterros. Também é utilizado como alternativas de destinação desses resíduos à queima, aproveitado para ração animal ou até mesmo reutilização como fertilizante. Porém, com o crescimento da produção agroindustrial mundial e com acúmulo exacerbado de resíduos agroindústrias sem ter controle adequado, esses resíduos acabam sendo uma grande preocupação para o meio ambiente e para sociedade (AHMAD KHORAIRI, 2021).

3.2 Aproveitamento da casca de arroz como fonte de matéria-prima

O arroz é considerado o principal alimento de mais da metade da população mundial. Sua produção cresce gradativamente a cada ano em todo o mundo por ser tratado como essencial para a alimentação de diversificadas culturas e também por sua capacidade de ser cultivado em diferentes ecossistemas. Nesse sentido, o consumo do arroz mundialmente está em torno de 54 kg por pessoa ao ano, já no

Brasil essa média chega em torno de 32 Kg por pessoa ao ano, fazendo com que o país seja o 10º maior produtor mundial de arroz (USDA, 2020).

No Brasil a produção do arroz está centralizada em cinco principais regiões, com base nos dados obtidos da safra 2020/21 (Tabela 1) e fornecidos pelo ministério da agricultura, pecuária e abastecimento (CONAB, 2020).

Tabela 1 - Produção do arroz no Brasil.

Arroz	Safra 2020/21 (mil toneladas)	%
Produção Nacional	10.943,7	100
Sul	8.929,8	82
Norte	1.005,7	9,2
Centro-Oeste	643,2	5,9
Nordeste	322,5	2,9
Sudeste	42,5	0,4

Fonte: Adaptado CONAB, 2020b.

No município de Pelotas-RS o sistema adotado para produção do arroz é chamado “irrigação”, a partir do mecanismo de inundação ou por um sistema elétrico. Pelotas e regiões próximas caracterizam-se por dispor de lavouras extensas e com alta tecnologia agregada, e por implementar a técnica de rotação de cultura do arroz com soja fazendo um revezamento entre esses dois produtos (CONAB, 2015).

De acordo com dados obtidos correspondentes a safra 2018/19, Pelotas ocupava o primeiro lugar no processo de beneficiamento do arroz na região sul, conforme é exibido na Tabela 2.

Tabela 2- Ranking dos municípios no beneficiamento do arroz referente a safra 2018/19.

Cidade	Beneficiamento safra
	2018/19 (Toneladas)
Pelotas	769.724
Itaqui	742.640
Camaquã	486.839
São Borja	385.399
Alegrete	310.138

Fonte: Adaptado do Instituto Rio Grandense do Arroz - IRGA

A casca de arroz é considerada como um resíduo originado do processo de beneficiamento do arroz, sendo removida na etapa de descascamento, a qual corresponde a aproximadamente 20% do peso do grão do arroz (LOPES *et al.*, 2017). Geralmente tem como destinação a queima, descarte em aterros, ou até mesmo pode ser utilizada como cama ou alimento para os animais (PERUMAL *et al.*, 2018). Ainda, a casca de arroz é constituída por 38% de celulose, 25% de hemicelulose, 20% de lignina e 17% de sílica e cinzas. (RASHID; DUTTA, 2020)

Dessa maneira, o alto teor de celulose encontrado na casca de arroz, a torna como uma fonte bastante atrativa de extração de celulose para utilização como reforço em matrizes poliméricas e assim no desenvolvimento de novos materiais, resultando em uma redução nos impactos ambientais, além de proporcionar um valor agregado para a casca de arroz (PERUMAL *et al.*, 2018).

3.3 O uso da celulose como reforço em compósitos poliméricos

Os materiais compósitos são aqueles considerados materiais multifásicos, que possuem uma proporção considerável das propriedades das fases presentes, e possuem como intuito obter um material com melhor combinação de propriedades. A maior parte dos compósitos desenvolvidos tem como objetivo melhorar aspectos mecânicos dos materiais como a rigidez, tenacidade, resistência as condições do ambiente, entre outras características (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

De acordo com Callister; Rethwisch (2016), os compósitos são formados por duas fases distintas: a matriz a qual é considerada a fase contínua e a fase dispersa. Para que o material compósito tenha um bom desempenho é preciso que haja uma boa adesão interfacial e também uma boa interação entre ambas as fases, isto vai depender das quantidades relativas de fase matriz e fase dispersa, da geometria da fase dispersa, da forma como estará distribuída a fase dispersa na matriz, sua orientação e tamanho.

A celulose apresenta como característica uma estrutura fibrosa com unidades de repetição chamada celobiose. Essa estrutura é constituída por unidades de β -D-glicopirranose formadas por ligações glicosídicas entre os carbonos 1 e 4, onde suas moléculas exibem alta massa molecular. A Figura 2 apresenta a unidade de repetição da celulose (VILARINHO *et al.*, 2018).

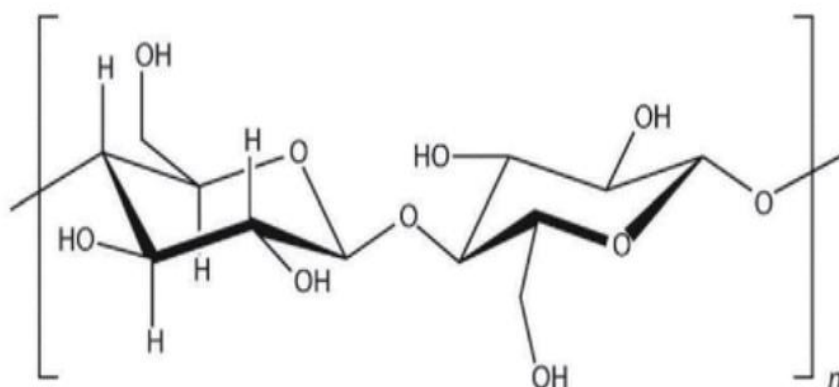


Figura 2 – Unidade de repetição da celulose.
Fonte: Adaptado de VILARINHO *et al.*, 2018.

A aplicação da celulose em diversos produtos vem chamando atenção nos últimos anos, pois a mesma é o biopolímero mais abundante na natureza, é obtida a partir de fonte renovável e possui preço relativamente baixo quando comparado aos materiais derivados do petróleo. Este material também chama atenção em virtude de sua característica de reciclabilidade (VILARINHO *et al.*, 2018).

A celulose e a quitosana estão entre os polissacarídeos mais encontrados na terra, sendo materiais propícios para a utilização como agente de reforço em razão de sua grande abundância. A celulose representa cerca de 1.5×10^{15} Kg da produção anual de biomassa, considerando-se uma fonte quase ilimitada de matéria-prima para fabricação de produtos biodegradáveis. No entanto, é importante destacar que a

celulose possui algumas desvantagens quando utilizada no desenvolvimento de filmes como, por exemplo, a baixa propriedade de barreira e dificuldade de dispersão. Estudos reportados na literatura mostram a possibilidade de combinar PVA com celulose, com o intuito de aumentar as propriedades física e térmicas da celulose, melhorando assim as suas propriedades de barreira devido as características encontradas no PVA (CAZON; VAZQUEZ, VELAZQUEZ, 2018).

3.4 Nanocelulose

A nanocelulose é considerada uma fibra natural oriunda da celulose. Esse material dispõe de uma escala nanométrica, em média menor que 100 nanômetros. Além disso, apresenta excelentes propriedade quando comparada com a fibras sintéticas, como por exemplo, biodegradabilidade, reciclabilidade, baixa densidade e grande disponibilidade. Também é conhecida por aumentar as propriedades mecânicas de matrizes poliméricas quando adicionadas na mesma e reduzir o custo do produto final (ZINGE; KANDASUBRAMANIAN, 2020).

Ainda segundo Zinge; Kandasubramanian (2020), a nanocelulose pode ser dividida em três principais tipo: cristalina (CNC), nanofibrilada (CNF) e bacteriana (CNB). A CNC é conhecida também por nanowhiskers de celulose e por apresentar como característica uma alta cristalinidade. Sua obtenção se dá por meio de hidrólise ácida aplicada na região amorfa da celulose. Desse modo, existem diversos ácidos que podem ser utilizados no processo de hidrolise ácida, dentre eles o mais usado é o ácido sulfúrico (H_2SO_4). A nanocelulose cristalina apresenta dimensões da ordem de nanômetros, alcançando em torno de 4 a 55nm de diâmetro e 90 a 400nm de comprimento. (PHANTHONG *et al.*, 2018). A CNF por sua vez é isolada da celulose a partir de um processo mecânico, o qual resulta em partículas com tamanho maior do que a nanocelulose cristalina, atingindo em média 6 a 100 nm de diâmetro e 200 a 1800 nm de comprimento. Sua estrutura é composta tanto por regiões cristalinas como também por regiões amorfas, as quais criam uma rede de nanofibrilas com características flexíveis (THACHE *et al.*, 2020). Já a CNB possui características bem diferente das outras, pois é considerada um hidropolímero renovável por apresentar um estrutura bem compacta e ultrafina, com a capacidade de manter cerca de 90% de água, fazendo com que apresente ótimas propriedades biológicas, físico-químicas e alta pureza, além de ser não tóxica (KARL *et al.* 2020). Sua obtenção se dá a partir

de bactérias e não por meio de materiais celulósicos. Sendo assim, sua morfologia consiste em nanofibrilas em forma de fitas com 20 –100 nm de diâmetro, que se entrelaçam formando uma rede tridimensional. Esse material vem sendo bastante utilizado nas indústrias de tecidos e de alimento (THACHE *et al.*, 2020).

Nos últimos anos tem se observado um aumento da quantidade de estudos relacionados a utilização da nanocelulose cristalina como reforço em matrizes poliméricas. A nanocelulose apresenta grande área superficial, fazendo com que ocorra boa interação desse material com os diferentes tipos de matrizes (AHANKARI *et al.* 2020).

A nanocelulose possui habilidade de formar ligações de hidrogênio, criando uma estrutura forte e densa, o que dificulta a passagem de moléculas pela sua rede estrutural. Quando adicionada em matrizes poliméricas, a nanocelulose, na grande maioria dos casos, melhora as propriedades de barreira no material de origem, uma vez que estas nanofibrilas dificultam o caminho de difusão de gases e moléculas de água, tornando o percurso tortuoso, conforme mostra a Figura 3. Essa propriedade é importante quando se deseja aplicar o material em embalagens (ZHANG *et al.* 2020).

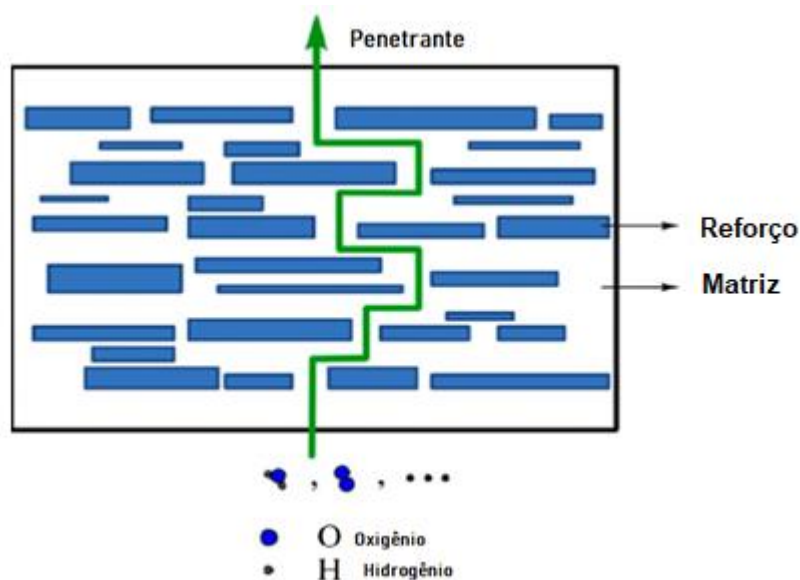


Figura 3 - Representação do caminho difusional de um penetrante (moléculas de água) através de um nanocompósito.

Fonte: PRASAD; NIKZAD; SBARSKI., 2018.

3.5 Álcool polivinílico (PVA)

O álcool polivinílico vem sendo muito utilizado em materiais de embalagem em virtude de sua facilidade de ser solubilizado em água e por apresentar boa capacidade de formar filmes homogêneos e com ótimas propriedades óticas. Além disso, possui propriedades promissoras quando combinado a outro material, ajudando a melhorar propriedades mecânicas, de barreira ao oxigênio e resistência química. Estas características tornam o PVA um bom material para ser utilizado como matriz (QIN *et al.*, 2020).

A origem do álcool polivinílico se deu a partir de pesquisas realizadas por Hermann e Haehnel no ano de 1924, através da hidrólise do acetato de polivinila em etanol em uma solução de hidróxido de potássio (NAGARKAR; PATEL., 2019). Dessa forma, a produção comercial do PVA consiste na síntese por meio de uma reação de hidrólise, conforme ilustra a Figura 4. Inicia-se a síntese do PVA através da polimerização do monômero de acetato de vinila em acetato polivinílico, onde os iniciadores de radicais livres são polimerizados formando o PVA (ARANTES, 2018).

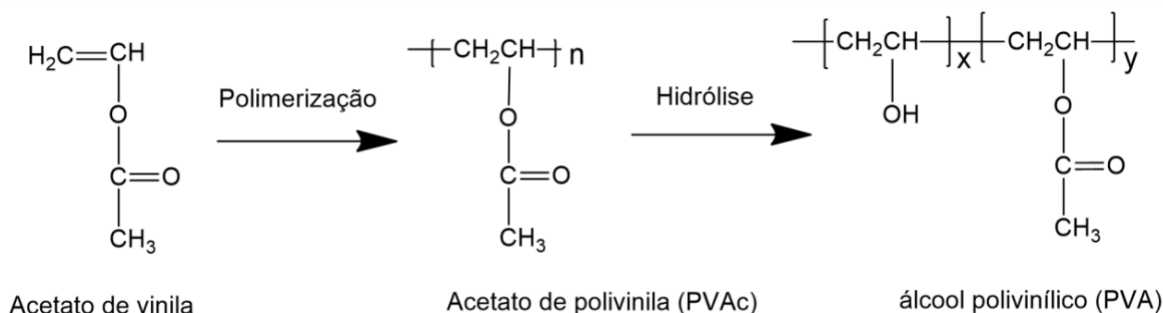


Figura 4 – Representação da síntese do PVA.

Fonte: adaptado de CÂMARA. 2019.

O álcool polivinílico também é conhecido por apresentar uma natureza hidrofílica. Com tudo, o PVA se destaca pela sua capacidade de degradabilidade em virtude da presença de um grupo lateral de hidroxila. (ZULKIFLEE; IZZA., 2021).

Segundo Mali *et al.* (2019), o PVA é considerado um material promissor na área de pesquisa e desenvolvimento de materiais biodegradáveis para aplicação de embalagens devido aos fatores já mencionados. Também pode apresentar características superiores aos polímeros convencionais como elevada resistência a

tração e a compressão, elevada barreira para oxigênio, óleos e solventes e uma boa flexibilidade.

Características como praticidade no processamento e hidrofiliidade, fazem com que o PVA seja facilmente combinado com fibras naturais ou até mesmo com polímeros sintéticos. Dentre as aplicações deste polímero pode-se citar os materiais biomédicos para liberação de fármacos, implantes, indústria farmacêutica, curativos para feridas e na indústria de embalagens alimentares (NAGARKAR; PATEL., 2019).

3.6 Embalagens biodegradáveis

Os polímeros sintéticos são muito utilizados na fabricação de embalagens, porém esses materiais representam uma grande preocupação ambiental, pelo fato de levarem anos para se degradarem. Dessa forma, surge como alternativa a utilização de embalagens biodegradáveis, que vêm ganhando cada vez mais espaço na indústria de embalagens, uma vez que estes materiais demonstram grandes benefícios ao meio ambiente porque são recicláveis, não são tóxicos e possuem capacidade de decomposição em curto período de tempo. (BHARGAVA *et al.*, 2020). Tendo em vista que grande parte das embalagens alimentícias convencionais são utilizadas apenas uma vez antes de serem descartadas, a elaboração de materiais biodegradáveis proporciona menor nível de resíduo nocivo ao meio ambiente ao final de sua vida útil (DILKES-HOFFMAN *et al.*, 2018).

Os biopolímeros são uma alternativa nesse cenário para a produção de embalagens, é o caso dos polissacarídeos como quitosana, amido, celulose e seus derivados. Existe também a possibilidade de utilizar alguns lipídios e proteínas (YOUSSEF; EL-SAYED, 2018).

Os polímeros biodegradáveis podem ter como origem atividade microbiana, é o caso por exemplo a xantana, poli-hidroxibutirato e pululano. Há também a classe dos polímeros produzidos pela biomassa como os polissacarídeos, celulose e seus derivados, amido, entre outros. Por fim, existe ainda a classe de polímeros produzidos a partir de monômeros renováveis, é o caso do ácido láctico (LAYCOCK, 2017).

Ao final da vida útil estes materiais podem sofrer ação de microrganismos como bactérias, leveduras, fungos e algas, sem causar grandes danos a natureza quanto aos seus resíduos, além disso, oferecem a oportunidade de serem utilizados como fertilizantes. Diante do que foi exposto, é possível notar os benefícios da utilização

dos polímeros biodegradáveis, pois estes materiais apresentam facilidade no processo de degradação após a sua utilização, quando comparados aos polímeros convencionais (BARENBERG, 2018).

4. Revisão da literatura

O desenvolvimento de materiais compósitos biodegradáveis com matrizes poliméricas, reforçados com fibras naturais, vem crescendo gradativamente, dando, com isso, uma utilidade a esses resíduos e melhorando a propriedades dos materiais. Portanto, neste tópico serão abordados alguns trabalhos encontrados na literatura que falam sobre desenvolvimento de materiais biodegradáveis com a utilização de álcool polivinílico como matriz e nanocelulose extraída de diferentes fontes como reforço.

Fortunati *et al.* (2013), utilizou o quiabo como matéria-prima para a obtenção de nanocristais de celulose. As fibras foram incorporadas em uma matriz de álcool polivinílico em diferentes teores para formação de nanocompósitos. A metodologia adotada no trabalho se dividiu em três etapas, a primeira consistiu de um tratamento alcalino com hidróxido de sódio nas fibras com objetivo de remover a lignina, já a segunda etapa foi uma hidrólise com ácido sulfúrico para obtenção da nanocelulose e pôr fim a obtenção dos filmes utilizando o método *solvent casting*. O nanocompósito que apresentou melhor dispersão do reforço foi o com menor teor de nanocristais. Foi possível verificar ainda a sensibilidade da fibra tratada com ácido sulfúrico a temperatura de fusão da matriz, em consequência da ação de nucleantes das nanofibrilas. Os resultados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier mostraram que não houve reação oxidativa nos nanocompósitos, o que indica que a presença da nanocelulose não afeta a estabilidade do material.

Wahyuningsih *et al.* (2016) desenvolveu um trabalho abrangendo PVA com nanocelulose. Neste trabalho a celulose foi extraída da folha de abacaxi a partir de um tratamento alcalino, em seguida nanocristais de celulose foram isolados por hidrólise ácida, utilizando ácido sulfúrico. A metodologia adotada para preparar os filmes foi *solvent casting*, utilizou-se 10% e 50% em massa de nanocelulose e como plastificante foi utilizado 1% em massa de glicerol. Os resultados demonstraram uma melhora nas propriedades térmicas e de barreira dos nanocompósitos quando comparados ao PVA puro, porém houve uma perda de transparência do filme, resultando em um filme opaco.

Perumal *et al.* (2018) analisou o efeito da incorporação de palha do arroz como reforço em biocompósitos, a fim de utilizar este material em filmes para embalagens (utilizadas para armazenar manga após colheita) em uma matriz formada por um nanocompósito de PVA/argila montmorilonita. A palha do arroz passou por um

tratamento alcalino com hidróxido de sódio, posteriormente por hipoclorito de sódio e ácido acético. Em seguida, obteve-se os nanocristais de celulose através de hidrólise ácida, utilizando ácido sulfúrico. Por último, preparou-se os filmes por *solvent casting*. Esse nanocristais obtidos mostraram aumento na cristalinidade. Os resultados mostraram também que houve um aumento na estabilidade térmica dos filmes reforçados com os nanocristais de celulose e uma melhora nas propriedades de tração.

Wang; Qiao; Sun (2018) desenvolveram filmes compostos de uma matriz de PVA reforçados com nanofibrilas e microfibras de celulose, as quais foram obtidas a partir da palha do arroz. Os filmes foram obtidos por *solvent casting* e investigadas as propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas do material. Os filmes compostos por PVA reforçado com nanofibrilas de celulose apresentaram uma boa dispersão das fibras na matriz e melhores propriedades mecânicas e transparência dos filmes, já as propriedades térmicas mostraram resultados semelhantes quando comparados com os filmes de microfibrilas de celulose.

Popescu *et al.* (2018) elaborou filmes baseados em biocompósitos com álcool polivinílico e nanocristais de celulose e amido. O método empregado para obter os filmes foi *solvent casting*. Os filmes foram preparados utilizando concentrações de 5, 10 e 15% em massa de nanocristais de celulose, os quais foram adicionados em soluções com PVA e amido. Os resultados de FTIR demonstraram a existência de forte interações de ligações de hidrogênio entre os materiais presentes e uma alteração na disposição dos arranjos estruturais das moléculas. Resultados do DRX possibilitaram investigar alteração na estrutura cristalina dos materiais, onde foi possível observar uma redução da cristalinidade a medida que aumenta a quantidade amido. Outro aspecto analisado foi a rugosidade, utilizando microscopia de força atômica, e verificou-se que adição dos nanocristais de celulose e amido aumentaram a rugosidade do filme de PVA.

Em um estudo de Cazon; Vazquez; Velazquez (2018), foram preparados filmes baseados com álcool polivinílico e celulose com 3% e 4% em massa, além disso usou o glicerol como plastificante com 2,5% e 5% em massa. Desse forma, aplicou a metodologia *casting* para preparação dos filmes. Os resultados indicaram um aumento na dureza e na resistência a ruptura do material, porém houve uma diminuição na tenacidade do filme quando aumenta o teor de glicerol. Também nota-se um aumento na absorção de água e na espessura dos filmes quando adicionado o reforço de

celulose. Por fim, os filmes apresentam boa transparência e alta capacidade de proteção UV com aumento da quantidade de glicerol. Esses resultados mostram que a adição simultânea de celulose e glicerol em matriz de PVA são opções viáveis para aumentar propriedade de filmes.

Shukla *et al.* (2019), obteve filmes álcool polivinílico reforçado com celulose microcristalina extraída da casca do arroz. A extração da celulose se deu a partir do tratamento alcalino seguido de branqueamento e então a celulose foi submetida a hidrólise ácida com ácido sulfúrico resultando na celulose microcristalina. Por fim os filmes foram preparados por mistura de solução, em que utilizou 10% em peso de PVA e em seguida incorporado celulose microcristalina em quantidade de 5, 10 e 15% com 2ml de glicerol como plastificante. Imagens obtidas através do MEV mostraram uma boa interação entre PVA e celulose microcristalina. As propriedades de barreira dos filmes foi aumentada com adição do reforço, mostrando que celulose micricristalina extraída da casca do arroz apresenta propriedades interessantes para ser aplicada como reforço em filmes de embalagem para armazenamento de alimento.

Patel; Joshi (2020), Investigaram as propriedade de filmes de álcool polivinílico reforçado com concentrações 1%,2% e 5% em peso de nanocelulose de oriunda de resíduos da banana. Os filmes foram desenvolvidos por *Casting*. Através das imagens da microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar a boa dispersão do reforço na matriz PVA, por meio FTIR verificou a presença de grupos celulósicos nos filmes reforçados. Enquanto, as características de transparência dos filmes diminuíram conforme foi incorporado concentrações de nanocelulose, tornando o filme mais opaco a medida que aumenta o reforço de nanocelulose. No ensaio mecânico os filmes preparados com 2% de nanocelulose apresentou um aumento de 56% na resistência a tração. Também observou que a solubilidade dos filmes com o reforço de 2% diminuiu.

Qin *et al.* (2020), desenvolveu filmes de álcool polivinílico reforçados amido e betalaína obtida através da cascas de pitaya vermelha com o intuito de aplicar esse material como embalagens ativas. O método utilizado na produção dos filmes foi *solvent casting* com adição de 25% de glicerol em peso. Observou através microscopia eletrônica de varredura boa afinidade entre álcool polivinílico e a betalaína e o amido. Em relação as propriedade de barreira a adição dos reforços aumento a barreira ao vapor de água e sua barreira contra luz UV, esse fato se explica pela forte interação entre os materiais formando barreira de ligações de hidrogênio

fazendo com que o filmes seja menos susceptível a moléculas de água. Além disso, verificou aumento nas propriedade mecânicas dos filmes e uma melhora características antimicrobianas e antioxidantes.

5. Matérias e métodos

Neste item serão abordados os seguintes temas: materiais, procedimentos e caracterizações. As etapas da metodologia estão mostradas no fluxograma da Figura 5.

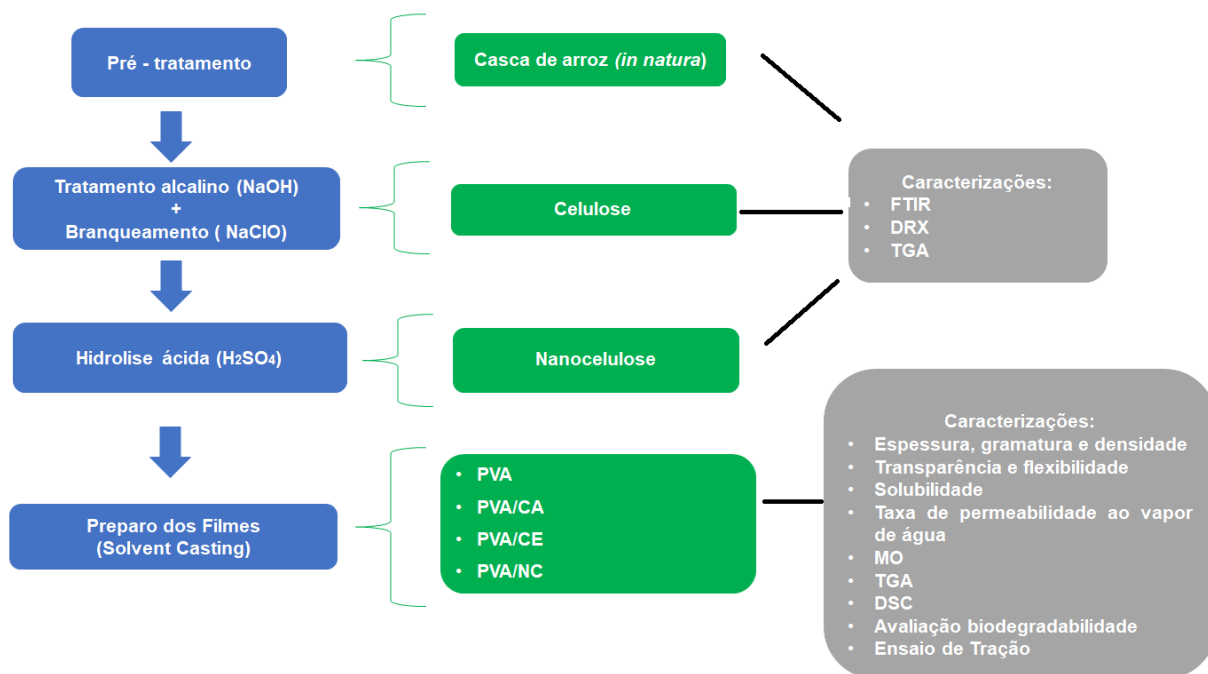


Figura 5- Fluxograma das principais etapas para obtenção dos filmes.
Fonte: Próprio autor.

5.1 Materiais

- Álcool Polivinílico (PVA), utilizado como matriz polimérica dos filmes, da marca Vetec, com massa molar de 86,09 g/mol e índice de hidrólise 87,84%;
- Casca de arroz, que foi doada pela empresa Cerealista Polissul, localizada na cidade de Pelotas/RS;
- Hidróxido de sódio (NaOH) da marca Synth, utilizado no tratamento alcalino para extração da celulose;
- Hipoclorito de sódio (NaClO) da marca Princesa, utilizado no branqueamento da celulose e para remover derivados de lignina, ainda remanescentes na celulose.
- Glicerol da marca Synth, com massa molar 92,09 g/mol, utilizado para a plastificação dos filmes.

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4). Utilizado para a isolar a nanocelulose, a partir de uma hidrólise ácida.

5.2 Métodos

5.2.1 Extração da celulose a partir da casca de arroz

A extração da celulose proveniente da casca de arroz foi realizada em três etapas: um pré-tratamento da casca na forma *in natura*, seguido do tratamento alcalino e por último o branqueamento. Para isto, as cascas *in natura* foram lavadas em água corrente e secas em estufa, durante 24 h a 50 °C para retirada da umidade. Após a secagem completa, o material foi moído em moinho de facas modelo MA 340 da marca Marconi e peneirado com peneira de granulometria de mesh 32 para manter a uniformidade do tamanho das partículas.

Posteriormente, a casca de arroz *in natura* foi submetida ao tratamento alcalino por uma solução de hidróxido de sódio com concentração de 10% m/v, com objetivo de remover componentes de lignina e hemicelulose presente na fibra. As fibras *in natura* ficaram em contato com esta solução por um período de 1 h, a 80 °C, sob agitação magnética. Logo em seguida, as fibras foram recuperadas por filtração e lavadas com água destilada até que o resíduo da filtragem atingissem o pH neutro. Ao fim da avaliação do pH as fibras foram secas em estufa a 50 °C durante um período de 24 h (SHAPOVALOVA, 2018).

Após tratamento alcalino foi realizado o branqueamento, onde a fibra foi adicionada em uma solução de 2,5% m/v de hipoclorito de sódio, por um período de 24 h, com objetivo de remover componentes remanescentes da lignina, sendo assim obtendo a coloração branca característica da celulose. O material resultante foi filtrado e também lavado com água destilada até adquirir pH neutro, em seguida, foi seco em estufa a 60 °C, por 24 h (DOS SANTOS *et al.*, 2013). A Figura 6 ilustra o resultado do material após os tratamentos envolvidos.



Figura 1 - Imagens de: a) Casca de arroz *in natura*; b) Casca de arroz após pré -tratamento; c) celulose após tratamento alcalino e branqueamento.

Fonte: Próprio autor.

5.2.2 Obtenção da nanocelulose

O procedimento para isolar a nanocelulose (NC) da celulose, foi realizado com base na metodologia de Rashid; Dutta (2020) com algumas adaptações. O processo consistiu em realizar uma hidrólise ácida da celulose, utilizando para isto o ácido sulfúrico 65%, com a proporção de 1:20 m/v (celulose para ácido sulfúrico) por um período de 90min, à uma temperatura de 45 °C no ultrassom. Em seguida, a reação foi interrompida com adição de água destilada e logo após centrifugada a 12.000 rpm por 10 min para remover o excesso do ácido, a centrifugação foi repetida mais cinco vezes, até separar por completo o sobrenadante do precipitado. Por fim, a suspensão foi dialisada utilizando uma membrana de diálise 26 (Spectra/Por 6, MWCO = 3500 g/mol⁻¹) até adquirir o pH neutro. Após diálise a suspensão foi seca por congelamento a partir de um liofilizador modelo MSSL-404, por 48 h a uma pressão de 60 mmHg com temperatura de -42 °C, a fim de obter a nanocelulose na forma de pó para caracterizar o material. Para melhor compreensão a Figura 7 demonstra a solução de nanocelulose e a nanocelulose na forma de pó

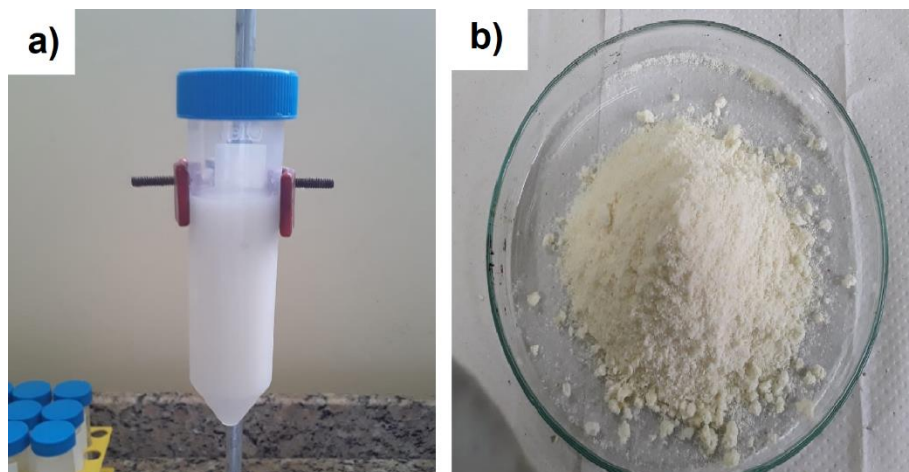


Figura 7 - Imagens de: a) solução de nanocelulose; b) nanocelulose na forma de pó após liofilização. Fonte: Próprio autor.

5.2.3 Preparo dos filmes

A técnica *solvent casting* foi utilizada para preparar os filmes de PVA com os respectivos reforços casca de arroz, celulose e nanocelulose. Os filmes foram preparados com uma concentração fixa de 1% em massa para cada formulação, foi preparado também um filme controle de PVA puro. A metodologia adotada foi de Kord *et al.* (2016) com algumas alterações.

Primeiramente, preparou-se uma solução com 5 g de PVA e 1 g de glicerol em 95 ml de água destilada, a uma temperatura de 70 °C, por um período de 60 min, sob agitação magnética com intuito de dissolver o PVA. Posteriormente, os reforços de casca de arroz, celulose e nanocelulose foram adicionados na solução sob agitação constante e temperatura de 45 °C a fim de dispersar o reforço na matriz. A solução resultante com os reforços e com a solução controle de PVA puro, foram vertidos 20 ml em cada placa de vidro (100 mm de diâmetro) e secas em estufa por 24 h a uma temperatura de 40 °C, a fim de evaporar a água. Após secagem os filmes foram desmoldados e guardados para realização de futuras análises. As etapas de obtenção dos filmes podem ser observadas na Figura 8.

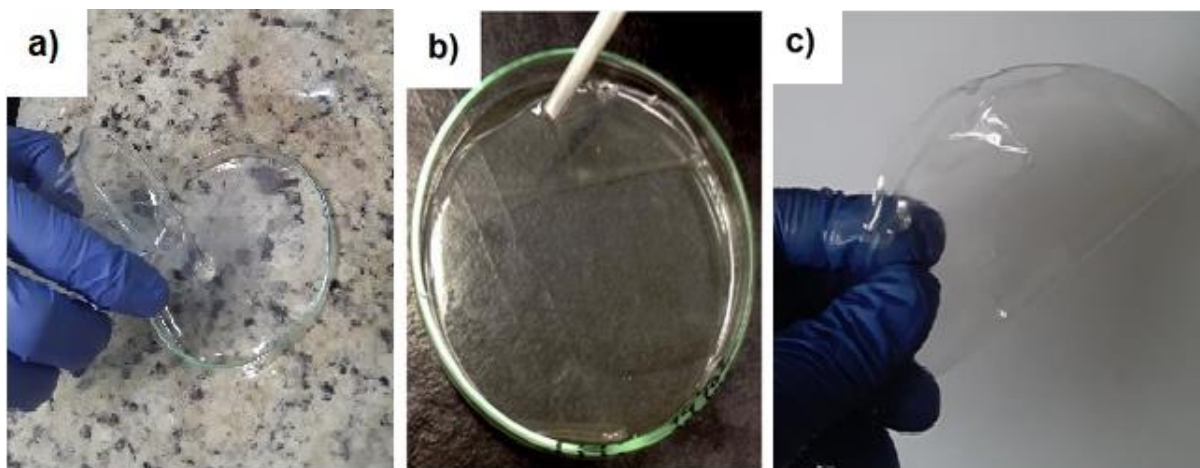


Figura 8 – Imagens: a) solução de PVA; b) filme vertido em placa de Petri; c) filme de PVA.
Fonte: Próprio autor.

5.2.4 Caracterizações

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações utilizadas para as amostras e para os filmes.

5.2.4.1 Caracterização das amostras de casca de arroz, celulose e nanocelulose

5.2.4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi aplicada para identificar grupos funcionais presentes na estrutura das amostras, através da característica de vibrações moleculares. Os espectros de infravermelhos foram definidos entre as regiões de 400 a 4000 cm^{-1} . Utilizou-se um equipamento da marca Shimadzu, do modelo Prestige-21, situado no laboratório CDCBio (Centro de Desenvolvimento e Controle em Biomateriais) da Universidade Federal de Pelotas (UFPe).

5.2.4.1.2 Difração de raios-x (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para identificar a composição das fases e comparar o índice de cristalinidade obtida das amostras após os tratamentos envolvidos. O equipamento utilizado é da marca Shimadzu, modelo XDR-6000. Foi utilizado como parâmetro uma velocidade de varredura de 0,5°/min, para valores de

2θ entre a região 10° e 90° , com comprimento de onda (λ) = 1,541 Å, operando a 40 kV e 40 mA. As análises foram realizadas no Laboratório de Nanotecnologia (Novonano) do curso de Engenharia de Materiais da UFPel.

O índice de cristalinidade das amostra de casca do arroz, celulose e nanocelulose foi calculado a partir da equação 1, conforme Segal *et al.* (1959):

$$IC = \frac{I(002) - I(am)}{I(002)} \times 100 \quad (1)$$

Onde: I_{am} é a intensidade referente a região de $2\theta = 16^\circ$; I_{002} é a intensidade máxima do pico de difração atribuído ao material cristalino, na região de $2\theta = 22^\circ$.

5.2.4.1.3 Termogravimetria (TGA)

A análise por Termogravimetria foi realizada em um equipamento da marca TA Instruments, modelo Q50, com intervalo de temperatura de 25 a 800 °C, com taxa de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio. As análises foram realizadas no laboratório de materiais poliméricos da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/ UFSCar). A partir desses ensaios foi possível avaliar a estabilidade térmicas das amostras.

5.2.4.2 Caracterização dos Filmes

5.2.4.1 Espessura, gramatura e densidade

Para determinar a espessura dos filmes foi utilizado um micrômetro externo de 0 à 25 mm, com leitura de 0,01, da marca Eda Profissional em cinco pontos diferentes para cada composição de filme. Em seguida calculou-se as médias e desvio padrão dos filmes.

Enquanto que para verificar a gramatura dos filmes foi utilizado a equação 2

$$G = \frac{m}{A} \quad (2)$$

Onde a gramatura é representado pelo G (g/cm²), a massa por m (g) e a área por A (com unidade cm²). Os filmes foram cortados com a mesma área de 16cm², em seguida foram pesados em uma balança analítica. (IEWKITTAYAKORN *et al.*, 2020).

A densidade dos filmes foi averiguada a partir do peso e das dimensões dos mesmos por meio da equação 3 (HIREMANI *et al.*, 2020).

$$D = \frac{m}{A \times T} \quad (3)$$

Onde: m é a massa (g), A é a área (cm²) e T é a espessura dos filmes em cm.

Todas as análises foram realizadas no laboratório de Materiais Poliméricos do curso de Engenharia de Materiais (UFPeI).

5.2.4.2 Inspeção visual e flexibilidade

Também foi realizado no laboratório de Materiais Poliméricos do curso de Engenharia de Materiais (UFPeI) inspeção visual e flexibilidade dos filmes, por meio de fotografias com câmera de resolução de 12 Megapixels. A distância utilizada para realização das fotografias de transparência foram de 10 cm de forma semelhante para todos filmes (LEE *et al.*, 2020).

5.2.4.3 Solubilidade

A avaliação da solubilidade dos filmes foi realizada utilizando a metodologia descrita por Luchese *et al.* (2018), onde foram separadas três amostras para cada formulação, com tamanhos de 4 cm x 4 cm. Estas amostras foram secas em estufa a 60 °C por um período de 24 h para determinar o peso inicial dos filmes. Posteriormente, os filmes foram imersos em um Becker com 50 mL de água destilada na temperatura ambiente e agitados em um agitador magnético por 24 h. Ao fim desse período os filmes foram retirados da água e secos em estufa por 24 h à 45 °C para verificar o peso final. Por fim, a solubilidade foi calculada pela equação 4:

$$\text{Variação de massa (\%)} = \frac{(M_i - M_f)}{(M_i)} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde: M_i é o peso inicial do filme e M_f é o peso final após a imersão em água. Os ensaios também foram realizados no laboratório de materiais poliméricos da UFPel.

5.2.4.4 Taxa de permeabilidade ao vapor d' água (TPVA)

Foi verificada a propriedade de permeabilidade ao vapor de água com objetivo de observar a influência dos reforços nas características de barreira do material. Para isto, a análise foi conduzida de acordo com a norma ASTM E 96/E.

As análises foram realizadas em triplicata para cada tipo de filme, utilizando a equação 5 para calcular a taxa de permeabilidade ao vapor de água (DAVLETBAEVA *et al.*, 2019).

$$TPVA = \frac{G}{tA} \quad (5)$$

Onde: G se refere a variação de massa, t é o período do ensaio em dias e A é a área do recipiente ocupada pelo filme em m^2 .

A análise consistiu em prender os filmes com auxílio de um elástico em um recipiente de vidro com área de $0,0007 m^2$, como mostra a Figura 9. Foi colocado no recipiente 50 ml de água destilada, em seguida disposto no dessecador com sílica e verificado a perda de peso a cada 24 h por cinco dias. O sistema foi realizado no laboratório de Materiais Poliméricos da UFPel.

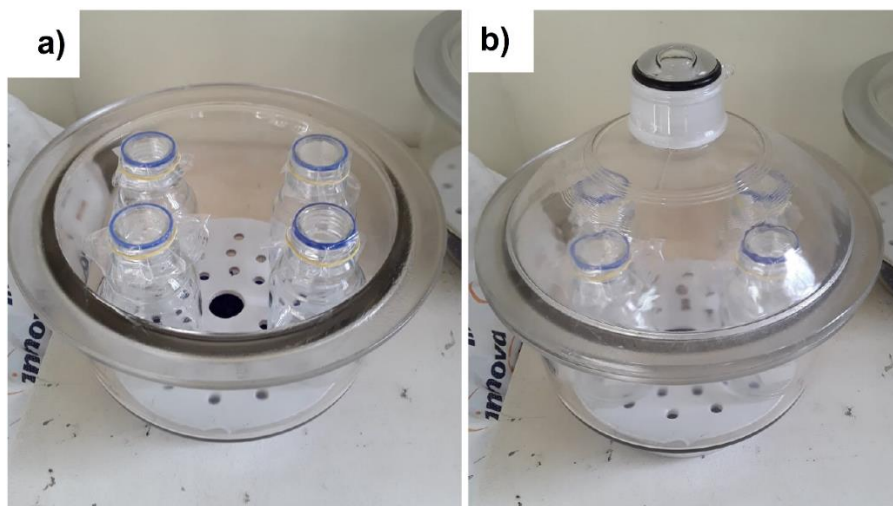


Figura 9 - Sistema de taxa de permeabilidade ao vapor de água: a) disposição dos recipientes no dessecador aberto; b) disposição dos recipientes no dessecador fechado.

Fonte: Próprio autor.

5.2.4.5 Microscopia Óptica (MO)

A análise de microscopia ótica serviu para avaliar a morfologia e distribuição dos reforços na matriz de PVA. As imagens foram feitas em estereomicroscópio trinocular modelo 06-KTESD5000, da marca Laborama, com zoom de 4x. A análise foi realizada na Estação experimental Cascata, situada na Embrapa Clima Temperado.

5.2.4.6 Termogravimetria (TGA)

Com o objetivo de averiguar se houve interferência das cargas na estabilidade térmica dos filmes, foi realizada a análise termogravimétrica (TGA). O local, as condições de ensaio e o equipamento utilizado foram as mesmas descritas na seção 5.2.4.1.3.

5.2.4.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC foi utilizada para determinar as temperatura de fusão e cristalização dos filmes. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar. Foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000, em atmosfera de nitrogênio com fluxo constante de 50 ml por min. Os filmes foram submetidos ao aquecimento da temperatura ambiente até 200°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Após o aquecimento foi realizada uma isoterma de 3 minutos, seguida do resfriamento até a temperatura ambiente, utilizando uma taxa também de 10°C/min.

5.2.4.8 Avaliação da biodegradação no solo

Para a preparação do solo simulado foi utilizado 1,4 kg de areia de praia, 1,4 kg de esterco de cavalo seco durante 48 horas e 1,4 kg de solo fértil, em parte iguais. O solo foi misturado com auxílio de uma pá e regado com água com o intuito de não deixar o solo ressecado. Antes da realização dos ensaios de biodegradação o solo ficou 3 meses maturando dentro de um balde de acordo com norma ASTM G 160-03.

A taxa de biodegradação dos filmes foi verificada pela análise de perda de massa, calculada por meio da equação 6 (COELHO; ALMEIDA; VINHAS., 2008).

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{(M_i - M_f)}{(M_i)} \cdot 100 \quad (6)$$

Onde: M_i é a massa inicial e M_f corresponde a massa final.

Para a realização da análise o solo já maturado foi alocado em recipientes de plástico juntamente com os filmes (cortados em dimensões de 5cmx5cm, como mostra a Figura 10). Os filmes foram separados em recipientes para cada tipo de composição, para enfim serem colocados em estufa, onde utilizou-se uma temperatura de 30°C. Posteriormente, foram realizadas retiradas nos respectivos intervalos: 15, 30, 45 e 60 dias. Ao final de cada intervalo os filmes foram cuidadosamente limpos com auxílio de um pincel e pesados.

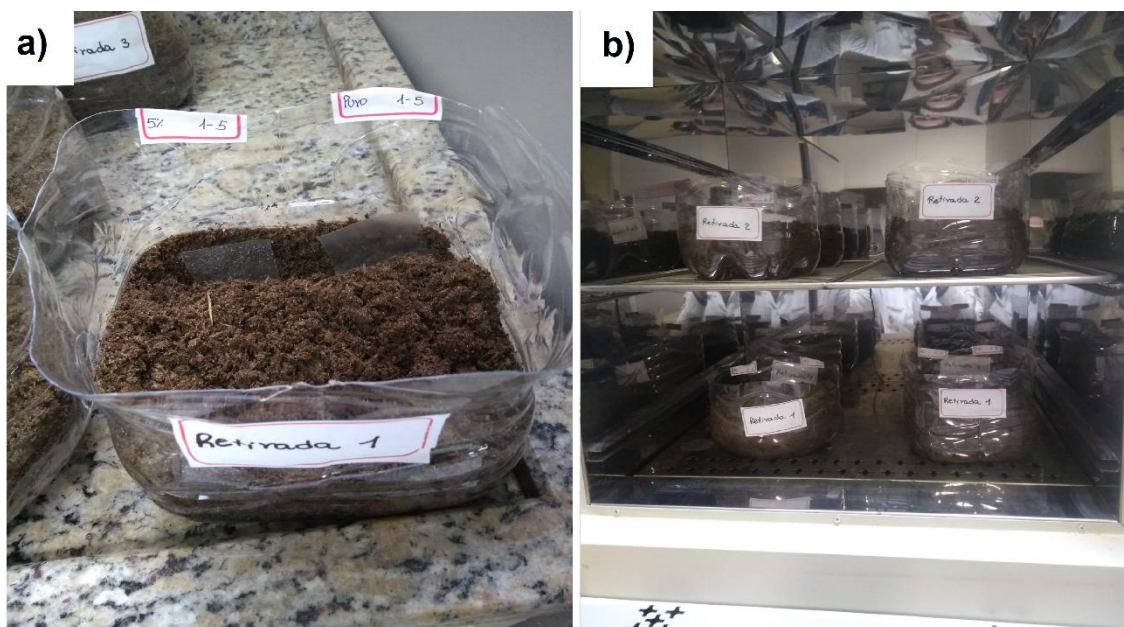


Figura 10 – Disposição dos filmes para avaliação da biodegradação no solo.
Fonte: Próprio autor.

A preparação e avaliação da biodegradação das amostras foram realizados no laboratório de Materiais Poliméricos da UFPel.

5.2.4.9 Ensaio Mecânico de tração

A caracterização mecânica de tração foi realizada através do Analisador Mecânico-Dinâmico (AMD), modelo Q800TM com auxílio software TA Instruments como mostra à Figura 11. O ensaio foi realizado a 25°C com célula de carga de 18N e aplicação de pré-carga de 0,5N, com velocidade de ensaio de 3 N/min.

Os filmes foram cortados em dimensões de 5mm de largura e 30mm de comprimento. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia de Energias Renováveis e Ambiente (EERA-1104), Unipampa – campus Bagé.

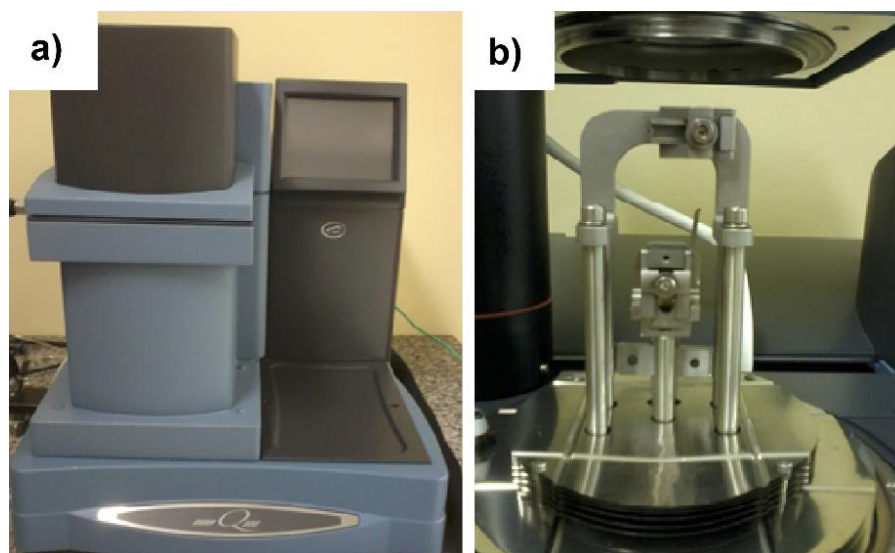


Figura 11 - Ensaio mecânico, a) Equipamento de análise mecânica-dinâmica , b) suporte de garras.
Fonte: Autor próprio.

6. Resultados e Discussão

6.1 Caracterização das amostras casca do arroz, celulose e nanocelulose

6.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para identificar as modificações na estrutura química da casca de arroz *In natura*, celulose e nanocelulose após os tratamentos realizados.

Através da Figura 12 é possível verificar uma região bastante intensa entre 3321 cm^{-1} e 3376 cm^{-1} , a qual está presente em todas as amostras de forma similar. Os espectros dessa região estão relacionados ao estiramento axial dos grupos hidroxila (O-H), originados pelas ligações de hidrogênio intramoleculares para a celulose tipo I (DE SOUZA; BARBOSA; ROSA, 2020).

Os espectros encontrados entre a região de 2883 cm^{-1} e 2907 cm^{-1} estão atribuídos a vibrações de alongamento simétrico da ligação C-H. A região entre 898 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} , são ligações β -glicosídicas de celulose referentes as vibrações de alongamento C - O - C. Nota-se uma alteração na intensidade dos picos para as amostras de celulose e nanocelulose. Esse fato indica que houve uma mudança na estrutura dos materiais após os tratamentos aplicados (RASHID; DUTTA, 2020).

A região localizada entre 1688 cm^{-1} e 1719 cm^{-1} , estão associadas ao alongamento das vibrações de grupos carbonila (C=O), que são constituintes característicos da hemicelulose. As bandas localizadas entre 1411 cm^{-1} e 1438 cm^{-1} refere-se a estrutura de anéis aromáticos de lignina representa por trechos C=C. Portanto, a celulose e nanocelulose apresentam uma ligeira redução nas intensidades desses picos, à medida em que é submetida aos tratamentos. Dessa forma, sugere-se que houve um decréscimo nos constituintes de hemicelulose e lignina presentes nas amostras após a realização dos tratamentos (NANG AN *et al.*, 2020).

É possível observar ainda na amostra de nanocelulose um aumento na intensidade da região entre 1250 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} (indicada com seta vermelha), associada às vibrações de alongamento de S = O, respectivamente. Essa alteração indica que grupos de sulfato ácido foram incorporados na superfície da fibra, assim comprovando a eficácia do tratamento de hidrólise ácida com ácido sulfúrico (ZHAO *et al.*, 2019).

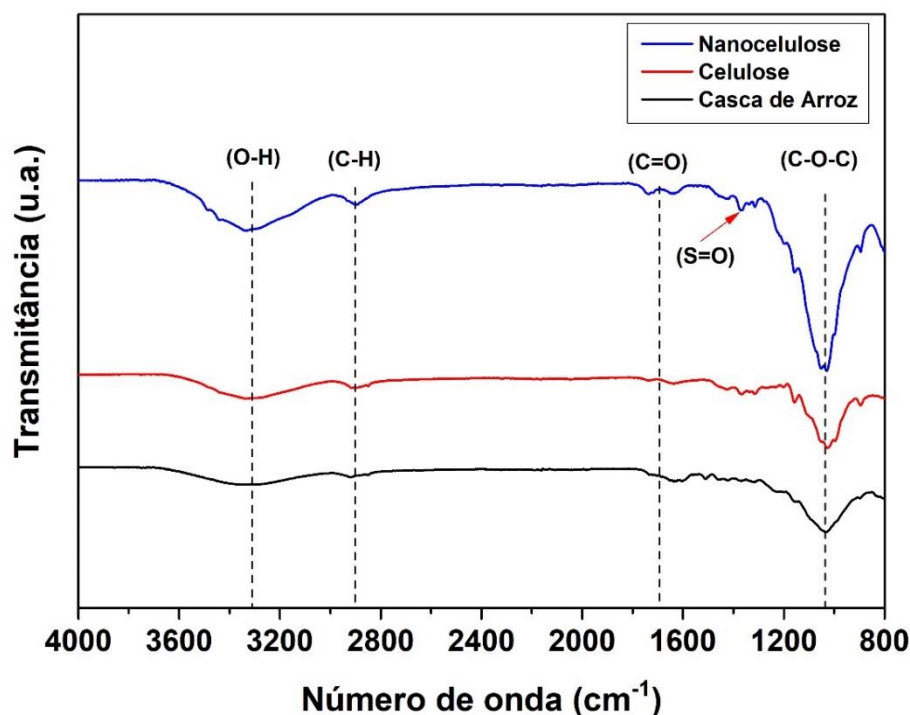


Figura 12 - Espectros de FTIR para casca de arroz, celulose e nanocelulose

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 3 apresenta as principais bandas encontradas nos espectros de infravermelho para a casca de arroz, celulose e nanocelulose.

Tabela 3 - Principais bandas na região do infravermelho

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3321 - 3376	Estiramento da ligação O-H referente a celulose tipo I
2883 - 2907	Estiramento da ligação C-H referente a hemicelulose e lignina
1688 - 1719	Vibrações da ligação C=O referente a hemicelulose
1411 - 1438	Estiramento da ligação C=C referente a lignina
1250 - 1375	Vibrações da ligação S=O referente a esterificação do ácido sulfúrico
898 - 1035	Estiramento da ligação C-O-C referente a celulose

Fonte: Próprio autor

6.1.2 Difração de Raios-x (DRX)

Os difratogramas de raios-X possibilitaram investigar e comprovar a estrutura química das amostras de casca de arroz, celulose e nanocelulose, conforme demonstrado na Figura 13.

O gráfico demonstra a presença de três picos para cada amostra e com intensidades diferentes. Esse fato está relacionado a estrutura cristalina tipo I da celulose nativa. Os sinais de difração tem intensidades em 2θ de 16° referente ao plano 110, 22° atribuído ao plano 002 e 34° que corresponde ao plano 004 (RASHID; DUTTA, 2020).

A partir dos difratogramas observa-se que todas as amostras apresentaram estrutura semicristalina com picos em 16° correspondente à região amorfa e em 22° atribuído a região cristalina, o que é característico desses materiais. É possível verificar também no pico em 22° um comportamento semelhante entre as amostras, indicando que não houve uma alteração significativa na cristalinidade desses materiais quando comparado ao material não tratado (HAFID *et al.*, 2021).

Fica evidente também na região de 16° uma diminuição na intensidade do pico para amostra de nanocelulose, essa diminuição está atribuída a remoção dos componentes amorfos como lignina e hemicelulose encontrados na estrutura da casca de arroz. Contudo, o aumento na cristalinidade e diminuição de compostos amorfos podem contribuir para o aumento das propriedades dos filmes quando incorporados na matriz polimérica (GUO *et al.*, 2020).

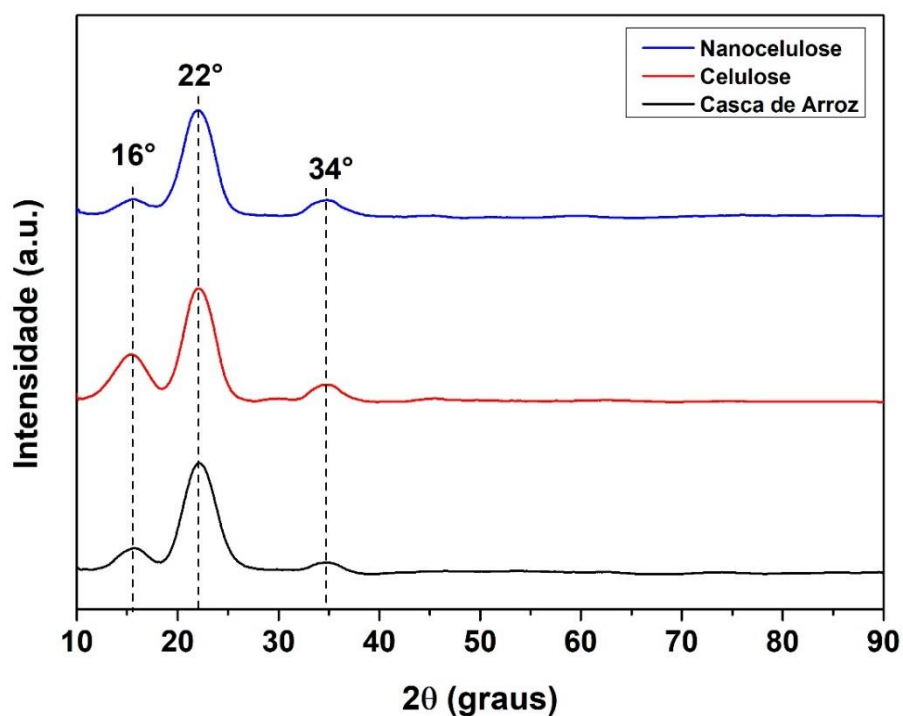


Figura 13 - DRX da casca de arroz, celulose e nanocelulose.

Fonte: Próprio autor.

Através dos difratogramas foi possível calcular o índice de cristalinidade para amostras estudadas, os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores do índice de cristalinidade

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
Casca do Arroz	46%
Celulose	62%
Nanocelulose	74%

Fonte: Próprio autor.

Nota-se que ocorre um aumento no índice de cristalinidade das amostras de celulose e nanocelulose à medida que se realiza os tratamentos, chegando ao valor de 62% para celulose e 74% para nanocelulose, sugerindo a redução gradativa de elementos amorfos presentes na estrutura da fibra, evidenciando com isso a eficácia dos processos aplicados na fibra.

Para Rashid; Dutta (2019) o aumento no índice de cristalinidade dos materiais tratados quando comparados ao material não tratado está relacionado a dois motivos: ordenamento dos cristais em uma configuração com maior orientação, a remoção de compostos amorfos no caso a lignina e hemicelulose.

6.1.3 Termogravimetria (TGA)

A estabilidade térmica da casca de arroz (CA), celulose (CE) e nanocelulose (NC) foi estudada a partir das curvas de perda de massa em função da temperatura (TGA) e a derivada da variação de massa (DTG), conforme mostra a Figura 14.

Por meio das curvas de TGA e DTG, pode-se observar que a casca de arroz apresenta quatro estágios de perda de massa, enquanto a celulose e a nanocelulose apresentaram três estágios.

O primeiro estágio, entre a faixa 25°C e 123°C, representa uma perda inicial de massa atribuída à evaporação de água e outros extrativos voláteis. O segundo estágio, evidenciado apenas na amostra de casca de arroz, ocorre aproximadamente entre 232°C - 300°C, devido à decomposição da hemicelulose. A ausência desse último estágio nas amostras de celulose e nanocelulose comprova que houve uma diminuição de material amorfo após os tratamentos aplicados (DE OLIVEIRA *et al.*, 2019).

O terceiro estágio em aproximadamente 300°C - 355°C, corresponde a degradação da celulose ocasionada pela desidratação e decomposição de unidades glicosídicas da celulose. Enquanto o quarto estágio localizado na faixa de 400 °C - 600°C é atribuído a decomposição da lignina e sílica e consequentemente a degradação de resíduos de carbono (HAFID *et al.*, 2021).

Analisando as curvas de TGA e DTG, pode-se observar ainda em torno de 220°C correspondendo terceiro estágio, uma pequena diminuição na estabilidade térmica da nanocelulose em relação as amostras de casca de arroz e celulose, devido à incorporação de grupos sulfatos do ácido sulfúrico na superfície da nanocelulose, ocasionando a degradação deste material em temperaturas mais baixas (DAI *et al.*, 2018; NADUPARAMBATH *et al.*, 2018).

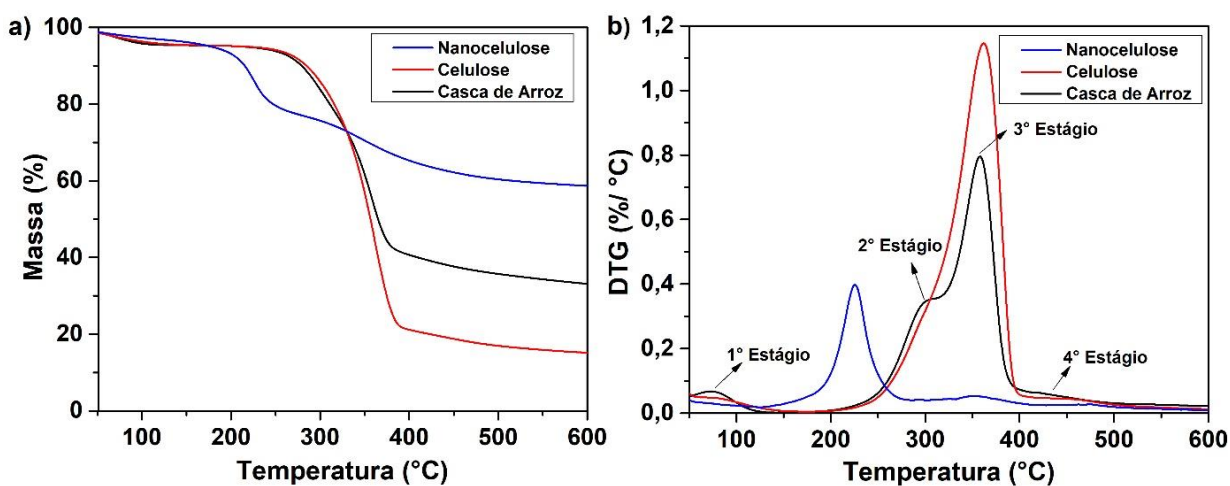


Figura 14 – Análise de Termogravimetria a) Curvas de TGA e b) DTG das amostras de casca de arroz, celulose e nanocelulose

Fonte: Próprio autor

A partir dos dados obtidos das curvas de TGA e DTG é possível aferir os respectivos estágios e percentuais de perda de massa de cada amostra. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores da perda de massa em (%) para as amostras

	1º Estágio	2º Estágio	3º Estágio	4º Estágio
Amostra	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)
Casca do Arroz	10	37,3	43,2	14
Celulose	8,3	-	57,5	12,2
Nanocelulose	8,1	-	38,2	9,6

Fonte: Próprio autor.

6.2 Caracterização dos filmes

Nesta seção serão apresentados os resultados para os filmes de PVA puro, PVA com casca de arroz (PVA/CA), PVA com celulose (PVA/CE) e PVA com nanocelulose (PVA/NC).

6.2.1 Espessura, gramatura e densidade

Através dos dados obtidos para espessura, gramatura e densidade demonstrados pela Tabela 6, é possível investigar se houve alguma alteração nos resultados dos filmes com adição dos reforços.

A espessura é uma importante característica para ser avaliada, pois possibilita controlar a dispersão do reforço na matriz. Nesse sentido, a espessura pode afetar diferentes características dos filmes, como por exemplo propriedades mecânicas, permeabilidade e óticas. Através da Tabela 6 é possível notar um aumento dos valores de espessura a medida que é incorporado o reforço na matriz. O filme que apresentou a maior espessura foi o filme de PVA reforçado com casca de arroz e o de menor espessura os filmes de PVA puro, sendo esse aumento explicado pelo tamanho de partículas da casca de arroz e por sua baixa dispersão na matriz de PVA. Enquanto o filme de PVA reforçado com nanocelulose não apresentou um aumento significativo em relação ao filme PVA puro, em virtude de sua capacidade de dispersar de forma uniforme na matriz, ocasionando uma boa homogeneidade entre matriz e reforço (COLLAZO - BIGLIARDI ; ORTEGA-TORO; CHIRALT, 2018).

Na Tabela 6 também estão apresentados os valores de gramatura dos filmes, essa propriedade está associada ao peso do material e assim pode também interferir nas características mecânicas dos filmes. Observa-se que o filme de PVA reforçado com a casca de arroz apresentou o maior valor de gramatura em comparação aos demais filmes, esse fato se dá pela incorporação da casca de arroz na forma *in natura* sem qualquer tratamento, ocasionando partículas maiores e com dificuldade de distribuição na matriz e assim contribuindo para esse aumento da gramatura (PEGO; BIANCHI; YASUMURA, 2020).

A densidade está associada a gramatura e espessura dos filmes, consequentemente tem influência nas propriedades de barreira e mecânicas do material. Verificou-se através dos resultados de densidade apresentados na Tabela 6, que o filme de PVA com nanocelulose não possui uma grande diferença em relação ao valor de densidade do filme de PVA puro. Esse resultado está atribuído a interação entre o PVA e nanocelulose, resultando em uma estrutura mais compacta e menos densa. Em contrapartida, os filmes reforçados com casca de arroz e celulose obtiveram um aumento significativo com relação ao filme de PVA puro, devido à baixa capacidade de dispersão desses materiais na matriz (KURT; KAHYAOGU, 2014).

Tabela 6 - valores obtidos de espessura, gramatura e densidade para os filmes.

Amostra	Espessura (mm)	Gramatura (g/cm²)	Densidade (g/cm³)
PVA	0,16 ± 0,02	0,020 ± 0,003	1,25 ± 0,15
PVA/CA	0,22 ± 0,04	0,031 ± 0,002	1,41 ± 0,05
PVA/CE	0,20 ± 0,03	0,028 ± 0,001	1,40 ± 0,03
PVA/NC	0,18 ± 0,03	0,023 ± 0,002	1,27 ± 0,06

Fonte: Próprio autor.

6.2.2 Inspeção visual e flexibilidade

A utilização de álcool polivinílico possibilita ao material apresentar importantes características quando se pensa no desenvolvimento de materiais para aplicação em embalagens, como por exemplo capacidade de transparência e de flexibilidade (LEE *et al.*, 2020).

Na Figura 15 (a) estão expostas as imagens da inspeção visual dos filmes. Observa-se que os filmes de PVA puro e PVA reforçado com nanocelulose apresentaram nitidez em suas imagens com superfícies lisas, uniformes e livre de rugosidade. Em relação ao filme reforçado com nanocelulose, esse desempenho está atribuído ao fato da nanocelulose conseguir uma melhor distribuição na matriz de PVA, devido a capacidade de interação entre matriz e o reforço de nanocelulose e também ao tamanho de partícula da mesma, gerando uma boa adesão entre eles, e assim resultando em características de transparência semelhantes ao filme de PVA puro. Lee *et al.* (2020), também não observou mudanças na característica transparente do PVA quando incorporou nanocelulose.

Por outro lado, os filmes reforçados com casca de arroz e celulose exibiram uma névoa sobre os símbolos com superfície rugosa e áspera, ocasionando filmes com baixa visibilidade. Estes resultados indicam a dificuldade desses materiais em dispersar na matriz de PVA, ocasionando aglomerados, o que pode interferir nos resultados de propriedades mecânicas dos filmes (HIREMANI *et al.*, 2020).

Nota-se na Figura 15 (b) a capacidade de flexibilidade dos filmes, o que demonstra que a adição dos reforços não influenciou esta propriedade. Portanto, os filmes com reforço são promissores para utilização em embalagens.

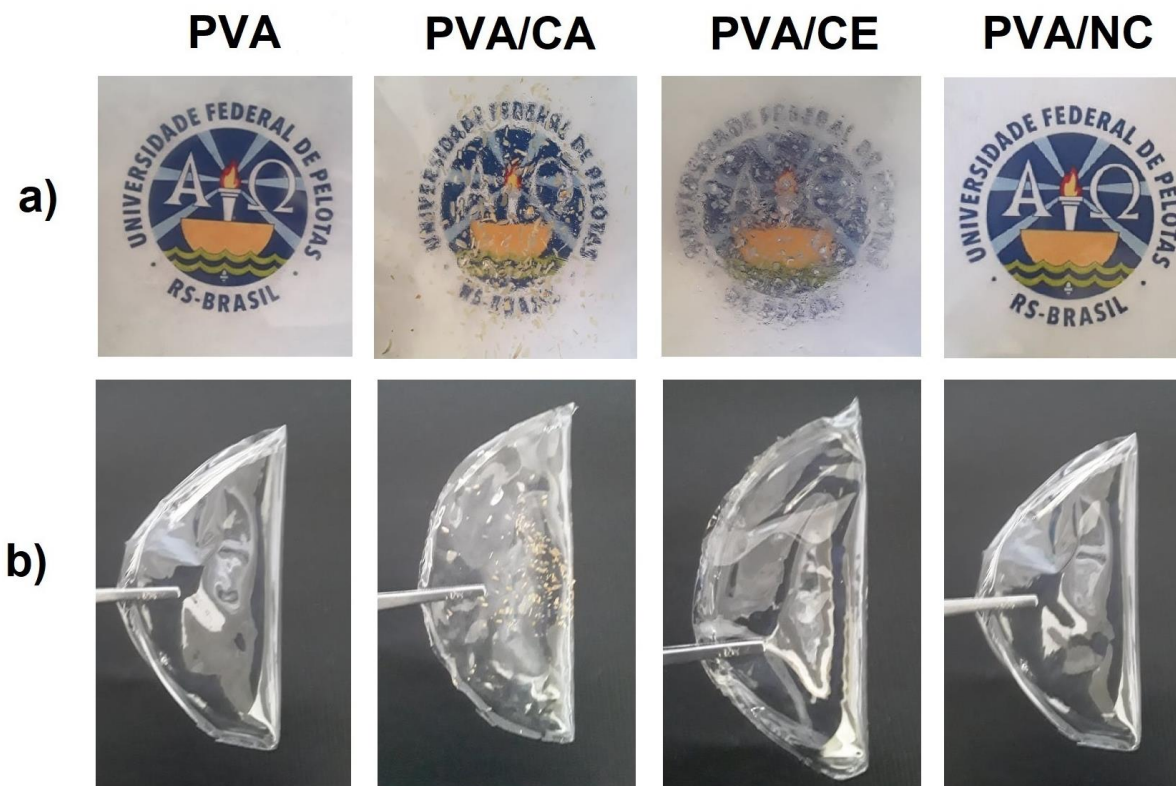


Figura 15 – Avaliação a) Inspeção visual, b) Flexibilidade dos filmes.
Fonte: Próprio autor.

6.2.3 Solubilidade

O álcool polivinílico apresenta limitações quanto a sua utilização em ambientes úmidos, o que restringe o emprego desse material para ambientes com temperatura não controlada. Desse modo, é importante averiguar o desempenho dos filmes em água. Os resultados de solubilidade para os filmes estão dispostos na Figura 16.

Verifica-se que o filme de PVA puro apresentou a maior solubilidade em água, cerca de 60,3%. Este comportamento está atribuído ao seu caráter hidrofílico e por ser altamente solúvel em água devido a presença de grupos hidroxilas em sua estrutura, o que facilita que moléculas de água penetrem facilmente no PVA, resultando em sua deterioração por hidrólise (PATEL; JOSHI, 2020). Em contrapartida, nota-se que a solubilidade do PVA reduz com a incorporação dos

reforços para 43,5% para o filme reforçado com casca de arroz e 40,6% para o filme com celulose, fazendo com que esses filmes proporcionem maior resistência à água em comparação ao filme de PVA puro. Esse desempenho se deve ao fato desses materiais não serem solúveis em água (JAIN; SINGH; CHAUHAN, 2017).

Em relação ao filme de PVA reforçado com nanocelulose, verifica-se uma diminuição na solubilidade, cujo valor encontrado foi de 13,7%, tal comportamento está associado a redução de grupos hidroxilas livres presentes na estrutura do PVA após a incorporação da nanocelulose, fazendo com que se forme uma barreira física na estrutura do filme, limitando a mobilidade das cadeias e assim proporcionando uma boa retenção na absorção de moléculas de água nos filmes. Este desempenho do filme de PVA com nanocelulose é importante para prolongar o tempo de preservação do alimento na embalagem em ambientes com umidade não controlada (LEE *et al.*, 2020).

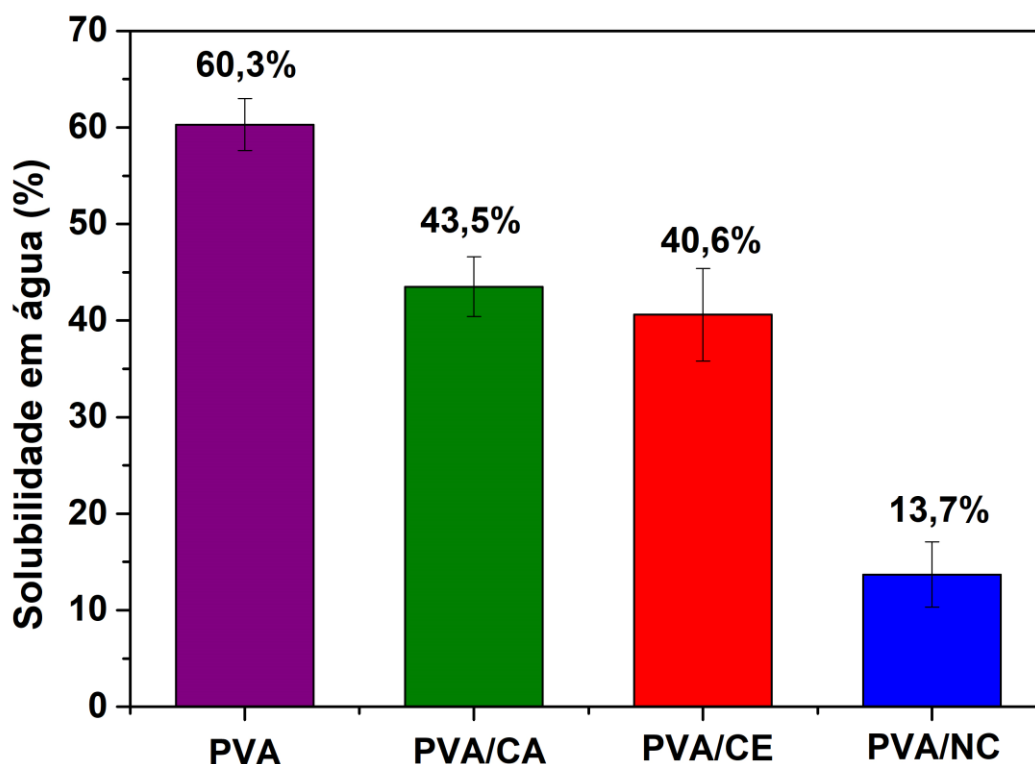


Figura 16 – Gráfico da porcentagem de solubilidade dos Filmes.
Fonte: Próprio autor.

Patel; Joshi (2020), também observaram diminuição da solubilidade em água para o filme de PVA reforçado com nanocelulose obtida a partir de resíduos agroindustriais da bananeira. Os autores perceberam que a solubilidade dos filmes

com 1% em massa de reforço diminuiu cerca de 2,04% em comparação ao filme de PVA puro, comportamento semelhante também foi verificado para os filmes com 2% e 5% de nanocelulose. Este comportamento se justifica pela característica cristalina da nanocelulose e por forças intermoleculares entre a matriz e o reforço.

Para Noshirvani *et al.* (2018), ao desenvolver filmes de PVA, amido e nanocristais de celulose. Constatou que a solubilidade dos filmes diminuiu com adição do reforço de nanocristais de celulose. Contudo, esse fato se deu por meio de ligações de hidrogênio formada entre os grupos de hidroxilas presente no PVA, amido e nanocristais de celulose, gerando um rede tridimensional e estabilizando à movimentação das cadeias e assim diminuindo absorção de água para os filmes reforçados.

6.2.4 Taxa de permeabilidade ao vapor d' água (TPVA)

O ensaio de TPVA é uma caracterização importante para materiais que visam aplicação em embalagem, pois através dessa análise é possível determina quanto de água foi transferido pelo filme. Espera-se que os filmes protejam o produto contra os agentes externos, ou seja, apresente valores de TPVA baixos.

A Tabela 7 exibe os resultados de perda massa e da taxa de transmissão, no momento em que as moléculas de água se difundem através dos filmes ao longo do período de 120h. Nota-se que a medida em que se adiciona o reforço na matriz de PVA, os valores de perda de massa e TPVA diminuíram, ou seja, as moléculas de água tiveram maior dificuldade de penetrar nos filmes com reforços em comparação ao filme de PVA puro.

Para as amostras com nanocelulose o valor obtido para perda de massa foi de 0,237g, conseqüentemente apresentando a menor taxa de transmissão de vapor de água em relação aos demais filmes. Esse resultado sugere que a nanocelulose e o PVA possuem uma boa interação, devido à grande afinidade desses materiais pela presença de grupos hidroxilas, o que favorece a criação de uma barreira de hidrogênio que dificulta a passagem de moléculas de água, proporcionando assim uma melhora de aproximadamente 17% das propriedades de barreira dos filmes em relação ao filme de PVA puro. (CHIULAN *et al.*, 2018).

Pode-se concluir então que à medida que é introduzido reforço na matriz de PVA, a taxa de transmissão de vapor de água diminui. Para melhor entendimento a Figura 17 demonstra o gráfico de taxa de permeabilidade.

Tabela 7 – Valores calculados da perda de massa e taxa de permeabilidade ao vapor d'água dos filmes.

Amostras	Perda de massa (g/120h)	TPVA (g/ m².120h)
PVA	0,287 ± 0,12	410 ± 60,82
PVA/CA	0,275 ± 0,10	392 ± 40,23
PVA/CE	0,251 ± 0,09	357 ± 50,93
PVA/NC	0,237 ± 0,14	339 ± 33,16

Fonte: Próprio autor.

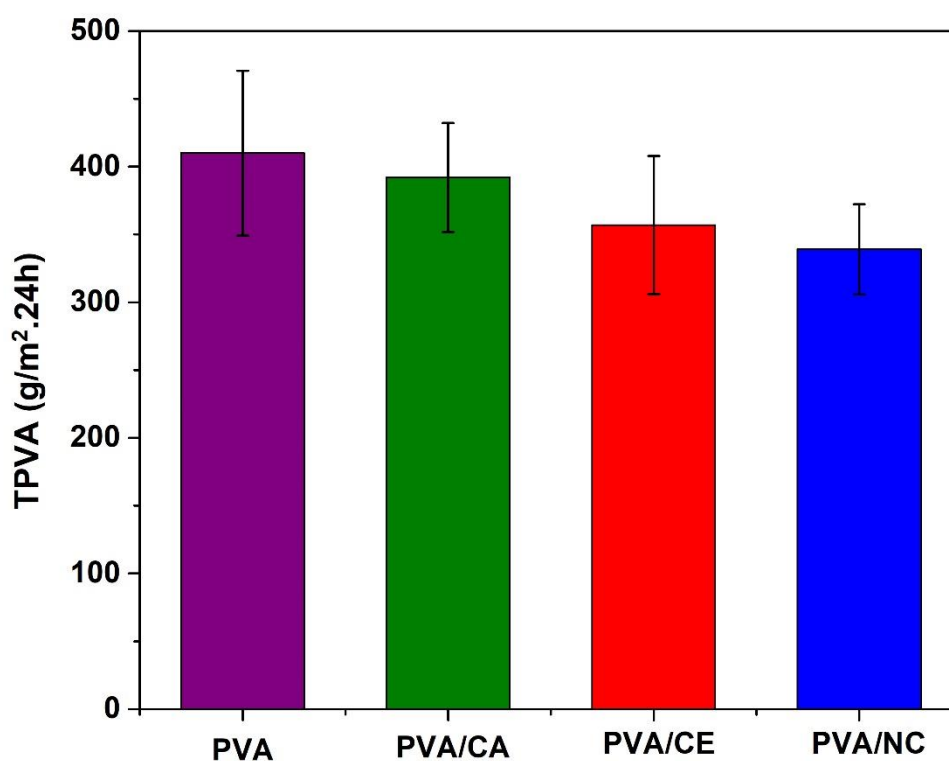


Figura 17 - Gráfico da taxa de permeabilidade ao vapor d'água dos Filmes.

Fonte: Próprio autor

Srivastava *et al.*, (2021) em seu estudo fabricou filmes de PVA reforçados com 0,1; 0,5; 1,3 e 5% de nanocelulose e verificou que a permeabilidade dos filmes reforçados com nanocelulose diminuiu, melhorando cerca 29,7% a propriedade de

barreira comparado ao PVA puro. Da mesma forma, observou Espinosa *et al.* (2019), em seu trabalho utilizando a nanocelulose com e sem lignina residual, isolada da palha do trigo como reforço em uma matriz de PVA, que os valores de permeabilidade diminuíram em consequência da adição da nanocelulose, independentemente do tipo, ocasionando barreira física e impedindo a passagem de umidade.

6.2.5 Microscopia Óptica (MO)

A microscopia óptica é uma técnica utilizada para analisar a estrutura morfológica dos materiais, sendo assim é possível observar a interação e dispersão dos reforços na matriz de PVA. Na Figura 18 estão apresentadas as imagens obtidas através do estereomicroscópio com aproximação de 4x.

Através das imagens nota-se que o filme de PVA puro (Figura 18 (a)) tem uma superfície lisa e homogênea. Dessa maneira, livre de defeitos como bolhas ou trincas em sua superfície. Enquanto que para o filme de PVA reforçado com casca de arroz (Figura 18 (b)), fica evidente a presença de fibras com formatos irregulares em sua extensão, além de apresentar regiões com aglomerados e vazios devido à baixa dispersão.

Na Figura 18 (c) está apresentada a imagem da superfície do filmes de PVA reforçado com celulose. Observa-se uma superfície rugosa e com a presença de algumas bolhas, além de apresentar uma má distribuição. Esses defeitos podem ocasionar impactos negativos nas propriedades mecânicas dos filmes. Por outro lado, verifica-se que os filmes de PVA com adição de nanocelulose (representado na Figura 18 (d)) possuem aspecto bem semelhante ao do filme de PVA puro. Percebe-se uma superfície lisa e sem a presença de defeitos, devido a nanocelulose apresentar um tamanho reduzido em comparação ao reforços de celulose e casca de arroz, facilitando assim uma boa compatibilidade entre reforço e matriz (ESPINOSA *et al.*, 2019)

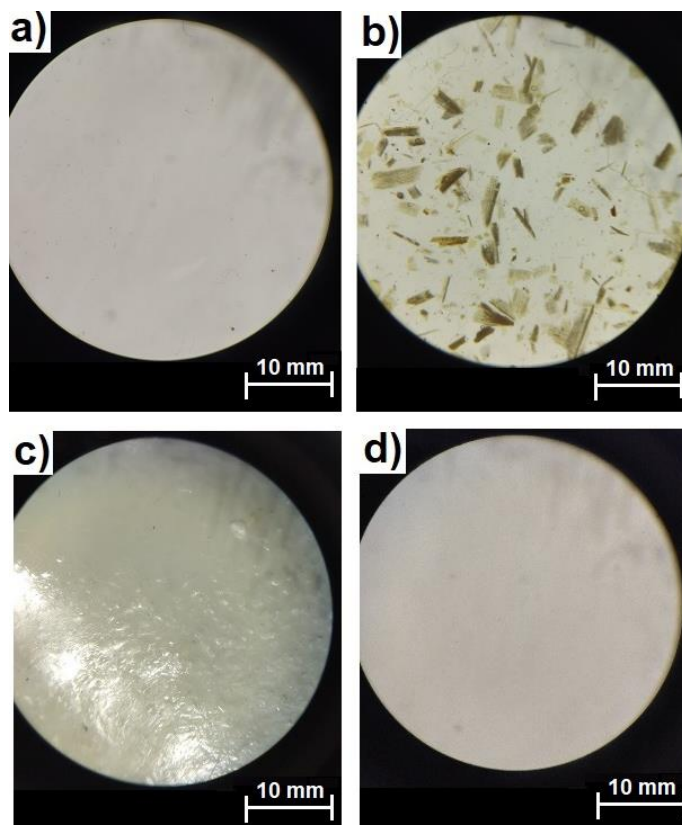


Figura 18 - Imagens de microscopia dos filmes de: a) PVA, b) PVA reforçado com casca do arroz, c) PVA reforçado com celulose, d) PVA reforçado com nanocelulose.
Fonte: Próprio autor.

Wang; Qiao; Sun. (2018) em seu trabalho com filmes de PVA reforçado com nanofibras de celulose da palha do arroz, também verificaram uma melhora na dispersão e uniformidade dos filmes em comparação com os filmes de microfibrilas de celulose. Contudo, ocasionando um aumento nas propriedades mecânicas e transparência dos filmes com a incorporação da nanofibras de celulose.

6.2.6 Termogravimetria (TGA)

Análises de TGA foram realizadas com objetivo de investigar a influência da adição dos reforços na estabilidade térmica dos filmes. As curvas de perda de massa em função da temperatura (TGA) e da derivada da variação de massa (DTG) dos filmes podem ser observadas na Figura 19.

A partir das curvas TGA e DTG é possível verificar que todos os filmes apresentaram três principais estágios de perda de massa. O primeiro estágio em torno de 50 °C – 130 °C, o qual corresponde a decomposição de materiais presentes na superfície dos filmes e a evaporação de umidade absorvida (BABU;

SARAVANAKUMAR, 2021). Posteriormente, observa-se o segundo estágio em aproximadamente 287 °C – 370 °C, associado a degradação de grupos funcionais de oxigênio presentes na estrutura do PVA e evaporação de compostos voláteis encontrados nos filmes. A partir das curvas DTG (Figura 19 (b)), é possível verificar um ligeiro aumento na estabilidade térmica para os filmes de PVA e PVA reforçado com nanocelulose quando comparados aos filmes reforçados com casca de arroz e celulose. Estes resultados sugerem que a incorporação da nanocelulose como reforço em matriz de PVA, pode apresentar propriedades térmicas semelhantes a do PVA puro sem interferir de forma expressiva em sua estabilidade térmica (SARWAR *et al.*, 2018).

Por fim, o terceiro estágio entre 425°C – 487°C se refere a decomposição de compostos de carbono e degradação de grupos funcionais presentes na cadeia principal do álcool polivinílico (SULTANA *et al.*, 2020).

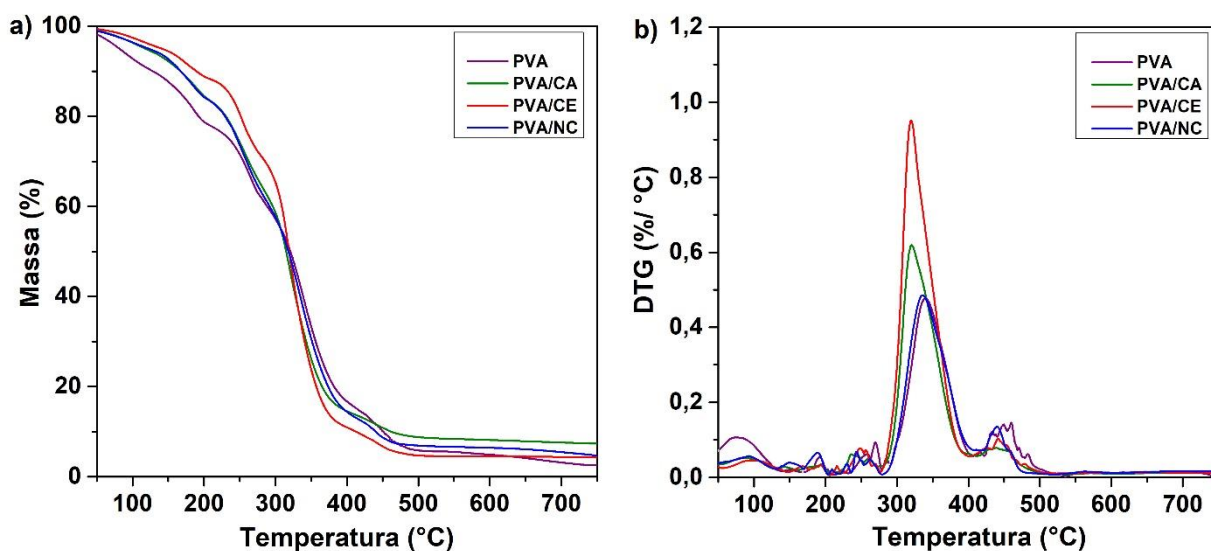


Figura 19 – Análise de Termogravimetria a) Curvas de TGA e b) DTG dos filmes.
Fonte: Próprio autor

Foram calculados para cada estágio de degradação a perda de massa dos filmes. Os resultados estão representados na Tabela 8. Fica nítido a partir dos resultados que os filmes reforçados com celulose e casca de arroz apresentaram um aumento na perda de massa no segundo estágio, enquanto que o filme de PVA reforçado com nanocelulose apresentou um impacto inferior na perda de massa quando comparado ao filme de PVA puro.

Tabela 8 - Valores da perda de massa em (%) para os filmes.

	1° Estágio	2° Estágio	3° Estágio
Filmes	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)
PVA	12	42	15
PVA/CA	8,3	48	8,1
PVA/CE	8,1	76	8,3
PVA/NC	8,2	43	12

Fonte: Próprio autor.

6.2.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC foi empregada para investigar o comportamento térmico dos filmes, obtendo resultados de temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), variação de entalpia (ΔH) e o grau de cristalinidade (X_c). Os termogramas de resfriamento e aquecimento estão representadas na Figura 20. Os parâmetros obtidos através das análises de DSC estão expostos na Tabela 9.

De modo geral os filmes apresentaram o início da temperatura de fusão bem parecidas, em torno de 140°C, sem mudanças significativa. Esse fato está atribuído a deterioração de ligações intermoleculares presentes em grupos de hidroxilas dos filmes. Enquanto que para temperatura de fusão (T_m) percebe-se um pequeno aumento dos valores para os filmes com adição dos reforços, especialmente para o filme reforçado com celulose, quando comparado ao filme de PVA puro. Esse fato pode estar associado a capacidade interação entre PVA e os reforços e assim melhorando a estabilidade térmica dos filmes (PERUMAL *et al.*, (2018); NOSHIRVANI *et al.*, (2018).

Após a incorporação dos reforços houve um aumento na temperatura de cristalização (T_c), isso indica que a adição dos reforços potencializou a cristalinidade do material principalmente para o filme com celulose apresentando cerca de 134,15°C em comparação PVA puro que apresentou 126,14°C. Essa alteração na T_c pode estar associado a influência dos reforços na matriz de PVA, atuando como agentes de nucleação e assim promovendo aumento na temperatura de cristalização (KHOO; ISMAIL; CHOW, (2016); ADAMU *et al.*, (2020).

Através da Tabela 9 é possível verificar ainda que o filme de PVA apresentou variação de energia com $\Delta H = 10,92$ J/g, já o filme reforçado com nanocelulose e celulose demonstraram valores bem próximos. Enquanto o filme reforçado com casca de arroz obteve o valor mais alto com cerca de $\Delta H = 12,94$ J/g. Esse fato está atribuído a energia necessária para desorganizar a estrutura molecular do material, ou seja, quanto menor for a energia necessária melhor é ligação interfacial entre a matriz e o reforço (LEE *et al.*, 2020). Também verifica-se que a medida em que é incorporado os reforços na matriz de PVA o índice de cristalinidade do material diminui, alcançando cerca de $X_c = 7,14\%$ para o filme reforçado com nanocelulose.

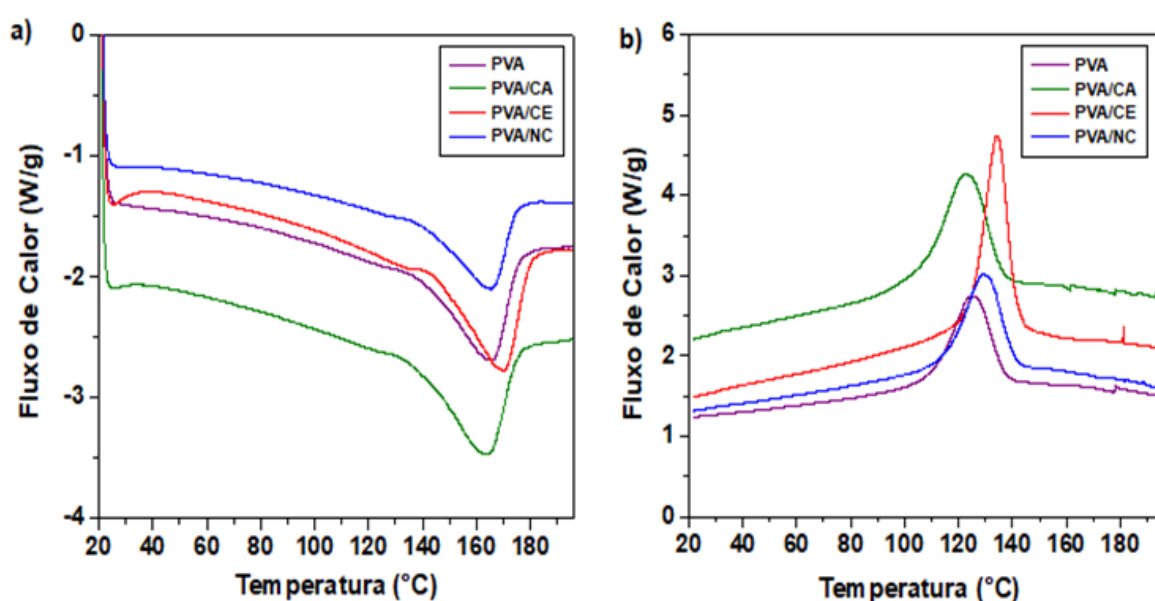


Figura 20 – Curvas do DSC e a) aquecimento, b) resfriamento para os filmes.
Fonte: Próprio autor

Tabela 9 - Dados obtidos das curvas de DSC.

Amostras	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)
PVA	163	126,14	13,92	8,73
PVA / CA	164	122,34	12,94	8,11
PVA / CE	170	134,15	11,58	7,26
PVA / NC	165	129,14	11,39	7,14

Fonte: Próprio autor.

6.2.8 Avaliação da biodegradação no solo

Avaliar a biodegradabilidade do material em solo é de suma importância quando se pensa em utilizar esse material para aplicação de embalagens. A biodegradação em solo compreende uma série de fatores como a umidade, ação de microorganismos, fungos e bactérias encontrados no solo (SYAFRI *et al.*, 2019). No presente trabalho, a biodegradação dos filmes foi avaliada em função da perda de massa nos tempos de 0, 15, 30, 45 e 60 dias de soterramento no solo. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Nota-se que com o passar dos dias o único filme que apresentou resistência ao ensaio de biodegradação foi o filme de PVA reforçado com nanocelulose, apesar de que tanto o PVA e a nanocelulose apresentam natureza hidrofílica, a adição da nanocelulose aumentou a resistência a biodegradação do filme. Ainda assim, mesmo degradando lentamente, o filme com nanocelulose perdeu 100% da massa antes de completar 60 dias, mostrando um resultado satisfatório quando comparado a embalagens tradicionais. Esse desempenho do filme reforçado com nanocelulose nos reporta aos resultados anteriores de solubilidade em que o filmes reforçados com nanocelulose obtiveram menores valores de solubilidade, ou seja, a adição da nanocelulose ao PVA aumenta a resistência do polímero a ambientes úmidos. Esses resultados estão atribuídos a capacidade de interação entre a matriz de PVA e a nanocelulose em formar ligações de hidrogênio, formando uma estrutura tridimensional compacta e densa, produzindo um percurso tortuoso no material e assim dificultando ação de microrganismos e diminuindo a penetração de moléculas de água no material. Dessa forma, limitando o espaço livre na estrutura e nas lacunas da interface do PVA e nanocelulose. (ZHANG *et al.*, (2021); KOHLI; GARG; JANA., 2021).

Tabela 10 - Média em gramas dos pesos dos filmes com o passar do tempo.

Amostra	Dia 0	Dia 15	Dia 30	Dia 45	Dia 60
PVA	0,432	0	0	0	0
PVA/CA	0,494	0	0	0	0
PVA/CE	0,452	0	0	0	0
PVA/NC	0,444	0,267	0,065	0,037	0

Fonte: Próprio autor

Através dos resultados obtidos na Tabela 10, foi possível calcular a porcentagem de perda de massa após cada período de retirada das amostras, no caso só foi possível realizar o cálculo para o filme reforçado com nanocelulose. Nos primeiros 15 dias teve uma perda de massa significativa de 39,8%. Com passar dos dias (30 e 45) à degradação foi aumentada gradativamente de 85,3% e 91,6%, respectivamente, devido ação de moléculas de água e de microorganismos conseguirem penetrar com maior facilidade na estrutura dos filmes e diminuindo sua resistência. Portanto, a umidade do solo fez com que acima de 45 dias o filme com nanocelulose se dissolvesse por completo (IBRAHIM *et al.*, 2019).

Também foi possível perceber as mudanças no aspecto visual do filme de PVA reforçado com nanocelulose no período de 0, 15, 30 e 45 dias, conforme mostra a Figura 21. Através das imagens fica evidenciando uma perda contínua da massa do filme, chegando ao término dos 60 dias sem a presença de resíduos dos filmes.

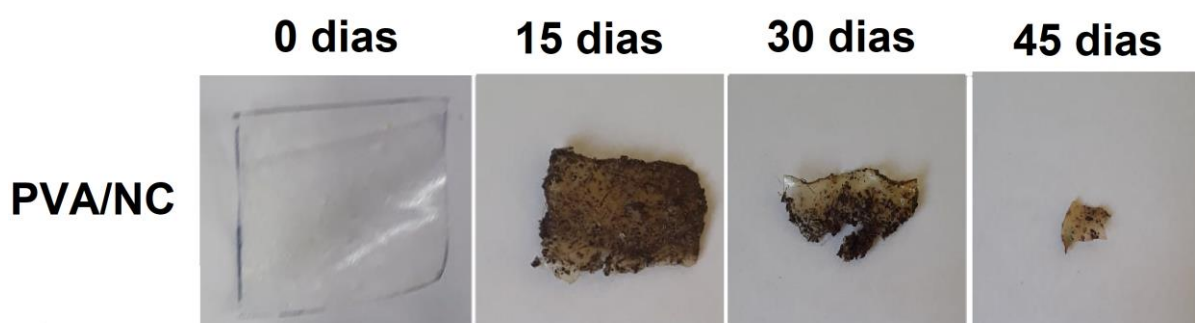


Figura 21 – Avaliação do aspecto visual do filme de PVA/NC após ensaio de biodegradação.
Fonte: Próprio autor.

Ong *et al.* (2020) verificou a biodegradabilidade em solo de filmes com matriz de álcool polivinílico reforçados com 3%, 5% e 10% em massa de diferentes reforços. Os autores utilizaram como reforços a celulose microcristalina, nanocristais de celulose extraídos da fibra da palma e nanocristais comercial. Verificaram que os filmes apresentaram uma taxa de degradação rápida, onde após 7 dias enterrados no solo ocorreu a degradação completa de todos os filmes.

6.2.9.1 Ensaio Mecânico de tração

É imprescindível à determinação das propriedades mecânicas do material, assim como é importante investigar a interação entre reforço e matriz para ter bom desempenho mecânico e assegurar a integridade do produto. A Figura 22 apresenta os resultados do módulo de Young e a Figura 23 demonstra os valores da resistência à tração para as amostras estudadas.

A partir dos resultados da Figura 22 é possível observar um aumento progressivo do módulo elástico com a incorporação dos reforços na matriz de PVA. O módulo elástico está associado rigidez do material, desta forma, quanto maior for o módulo elástico mais rígido será o material (CAZÓN; VAZQUEZ; VELAZQUEZ, 2018). Nesse sentido, verifica-se que o filmes reforçados com nanocelulose apresentaram o módulo elástico mais alto em comparação aos demais filmes e com um aumento significativo quando comparado ao filme de PVA puro. Esse aumento no desempenho mecânico está ligado a forte interação entre PVA e nanocelulose através de ligações de hidrogênio, resultando em uma boa afinidade entre o reforço e matriz e assim proporcionando uma dispersão homogênea da nanocelulose no PVA (ESPINOSA *et al.*, 2019).

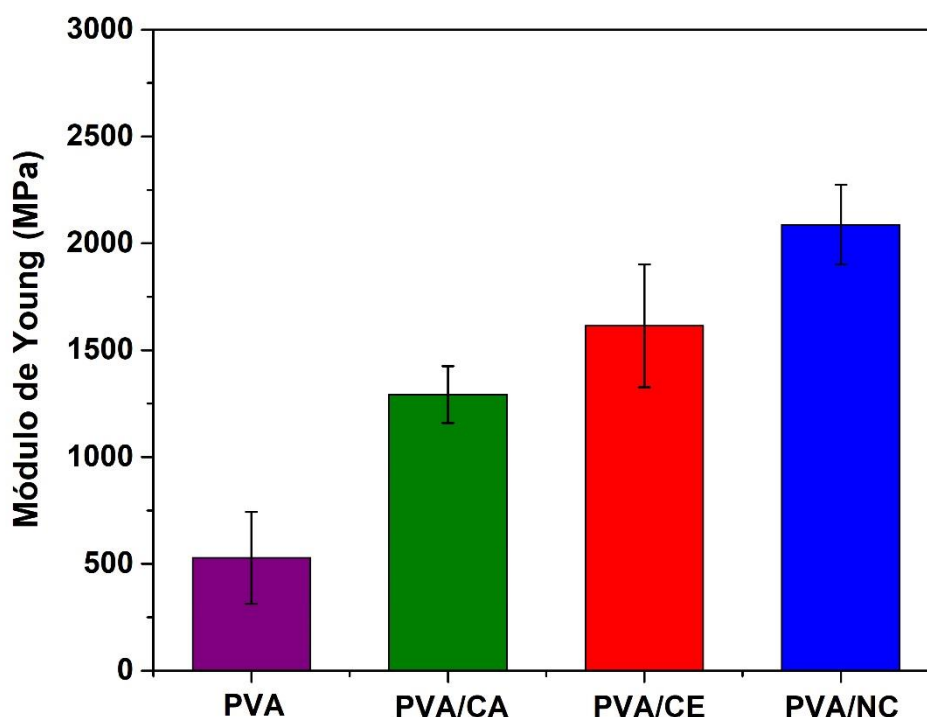


Figura 22 – Gráfico dos valores médios do Módulo de Young dos filmes.
Fonte: Próprio autor.

Em relação aos resultados de resistência a tração dos filmes, os quais estão apresentado na Figura 23, verifica-se que o filme de PVA puro obteve um valor de 2,5 MPa, enquanto que os filmes reforçados com casca de arroz e celulose apresentaram um pequeno decréscimo nos resultados, com 1,7 MPa para o filme reforçado com casca de arroz e 1,45 MPa para filme reforçado com celulose, essa pequena diminuição sugere que o reforço não dispersa de forma homogênea na matriz, fazendo com que a transferência de tensão não ocorra de maneira uniforme. Por outro lado, observa-se que o filme com nanocelulose exibiu um aumento chegando a 3,24 MPa. Portanto, esse aumento está associado a forte interação entre os grupos de hidroxilas dispostas na estrutura da nanocelulose e do PVA, formando ligações de hidrogênio, assim promovendo uma forte adesão interfacial entre a nanocelulose e a matriz de PVA, fazendo com que a tensão transferida na extensão do material seja melhor distribuída (PERUMAL *et al.*, (2018); HAGHIGHI *et al.*, (2021).

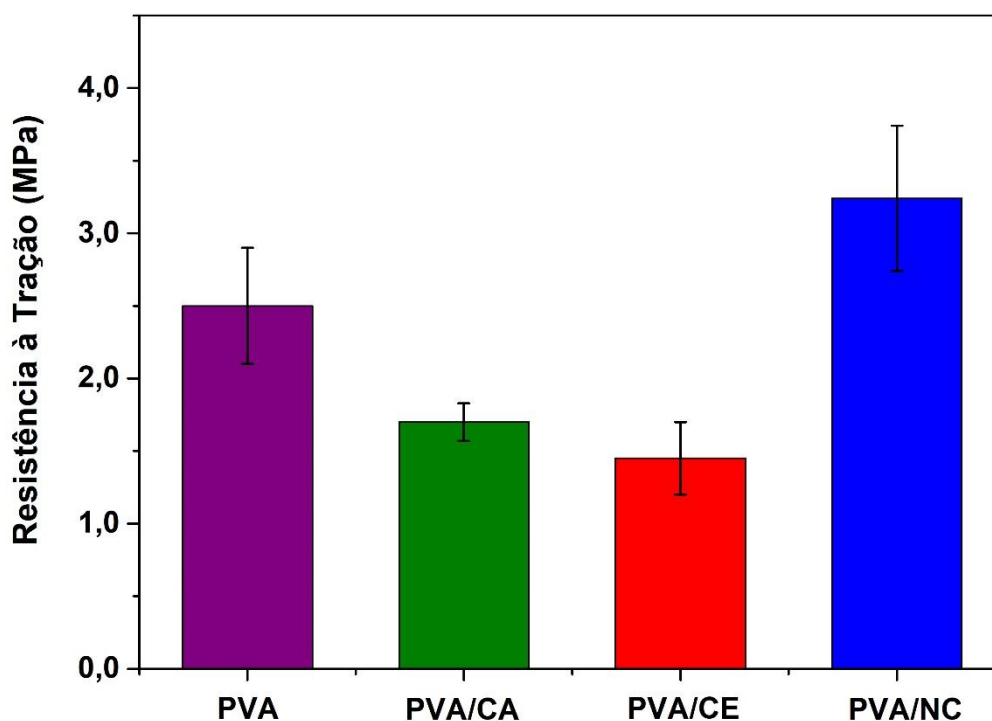


Figura 23 – Gráfico dos valores médios da resistência à tração dos filmes.
Fonte: Próprio autor.

Comportamento semelhante foi observado por Ong *et al.* (2020) ao verificar o comportamento mecânico de filmes de álcool polivinílico reforçado com nanocristais

de celulose, onde os teores de nanoreforço utilizados foram de 3%, 5% e 10 % em massa e os mesmos foram extraídos da fibra de óleo de palma. Os autores relataram uma melhora na resistência a tração e aumento da módulo de elasticidade para os filmes de PVA com teor de 5% de nanocristais de celulose quando comparado ao filme de PVA puro.

Para Srivastava *et al.* (2021) a incorporação de 3% em massa de nanocelulose na matriz de álcool polivinílico, resultou em um aumento de 14,3% na resistência à tração dos filmes em comparação ao filme de PVA puro. Indicando como principal fator desse aumento a presença de ligações de hidroxilas na estrutura do material, ocasionando em uma forte estrutura de rede tridimensional entrelaçada. Dessa maneira, proporcionando um boa adesão interfacial entre reforço e matriz, e assim aumentando a resistência à tração dos filmes.

7 Considerações finais

Neste estudo as metodologias empregadas para extração da celulose e obtenção da nanocelulose se mostraram eficientes de acordo com as análises de FTIR e DRX, indicando modificações na estrutura química das fibras e uma redução de constituintes amorfos após os tratamentos realizados. Em relação às propriedades térmicas das fibras, os resultados obtidos nas análises de TGA mostraram uma redução na estabilidade térmica da amostra de nanocelulose.

A partir das caracterizações de espessura, gramatura e densidade dos filmes, identificou-se um aumento dos resultados para os filmes com adição dos reforços na matriz de PVA. Ao realizar a inspeção visual dos filmes, verificou-se que o único filme que não apresentou alteração no aspecto transparente do PVA, foi o filme reforçado com nanocelulose. Em contrapartida, a presença dos reforços na matriz de PVA não influenciaram na flexibilidade dos filmes. Dessa forma, todos os filmes apresentaram uma boa flexibilidade.

O filme de PVA reforçado com nanocelulose exibiu o menor valor de solubilidade, demonstrando ser mais resistente em água em comparação aos demais filmes. Também observou-se uma diminuição nos valores de taxa de permeabilidade ao vapor d'água para os filmes com os reforços, principalmente para o filme reforçado com nanocelulose. Desse modo, esse comportamento está atribuído à presença dos reforços na matriz dificultando a passagem de moléculas de água no material. Ao analisar as imagens de microscopia óptica, verificou-se uma baixa dispersão com aparecimento de regiões vazias e aglomerados para os filmes reforçados com celulose e casca de arroz, esse fato está associado ao tamanho de partículas, fazendo com que os reforços não se disperse de maneira uniforme na matriz, em contrapartida o filme reforçado com nanocelulose apresentou qualidade em sua imagem, com aspecto parecido com o filme de PVA puro.

Com relação aos resultados de TGA, observou-se uma pequena instabilidade térmica para o filme reforçado com celulose. Já em relação análise térmica de DSC, os filmes na presença dos reforços não apresentaram grandes mudanças ao comparar com o filme de PVA puro. A partir da avaliação de biodegradabilidade identificou-se que o filme com matriz de PVA reforçado com nanocelulose foi o único que suportou as condições do ensaio por 45 dias, enquanto os demais filmes haviam se degradado antes mesmo dos 15 primeiros dias.

Ao avaliar o desempenho mecânico dos filmes, observou-se um aumento gradativo do módulo elástico a medida que é introduzido os reforços na matriz de PVA, em especial o reforço de nanocelulose. Já para os resultados referentes a resistência a tração, nota-se que houve um decréscimo para essa propriedade nos filmes reforçados com celulose e casca de arroz em relação ao filme de PVA puro. Já para o filme reforçado com nanocelulose obteve-se um aumento nessa propriedade, visto que, esse material provavelmente obteve uma melhor dispersão na matriz do que os demais reforços.

Portanto, os resultados mostraram que a adição da nanocelulose na matriz de PVA, pode agregar grandes vantagens ao material final. Visto que a nanocelulose aumentou a resistência à água e biodegradação em solo, além de não interferir nas propriedades de flexibilidade e transparência do filme e também proporcionar a melhora das propriedades mecânica do material. Nesse sentido, essas características torna a utilização desse material uma alternativa viável e eficaz para aplicação em embalagens de rápida utilização como por exemplo filmes para cobertura de bandeja de alimentos secos ou sacos para plantio de mudas.

8. Sugestões para trabalhos futuros

- Investigar as propriedades morfológicas das cargas e dos filmes através Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Desenvolver filmes com teores de (0,5%, 0,6%, 0,8%, 0,9%) de nanocelulose;
- Implementar os filmes como embalagens para alimentos.

Referências Bibliográficas

ADAMU, Muhammad *et al.* Impact of polyvinyl alcohol/acrylonitrile on bamboo nanocomposite and optimization of mechanical performance by response surface methodology. **Construction and Building Materials**, v.258, n.4, p. 119 - 693, 2020.

AHANKARI, Sandeep S. *et al.* Nanocellulose in food packaging: A review. **Carbohydrate Polymers**, v.255, p. 117-479, 2020.

AHMAD KHORAIIRI, Ain Nadiyah Sofiah *et al.* A Review on Agro-industrial Waste as Cellulose and Nanocellulose Source and Their Potentials in Food Applications. **Food Reviews International**, n.6, p. 1 - 26, 2021.

BABASO, P. N.; SHARANAGOUDA, H. Rice husk and its applications: Review. **International journal of current microbiology and applied sciences**, v. 6, n. 10, p. 1144-1156, 2017.

BABU, A. G.; SARAVANAKUMAR, S. S. Mechanical and physicochemical properties of green bio-films from poly (Vinyl Alcohol)/ nano rice hull fillers. **Polymer Bulletin**, n.5, p. 1 - 23, 2021.

BARENBERG, Sumner A. **Degradable materials: perspectives, issues, and opportunities**. CRC Press, 2018.

BHARGAVA, Nitya *et al.* Active and intelligent biodegradable packaging films using bioactive compounds derived from food and food waste: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 105, n.7, p. 385 – 401, 2020.

CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 9.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 866 p.

CÂMARA, J. N. S. **Síntese de compósitos a partir do álcool polivinílico reforçados com resíduos de placas de circuito impresso**. 2019. Dissertação de Mestrado. Brasil.

CAZÓN, P.; VÁZQUEZ, M.; VELAZQUEZ, G. Cellulose-glycerol-polyvinyl alcohol composite films for food packaging: Evaluation of water adsorption, mechanical properties, light-barrier properties and transparency. **Carbohydrate polymers**, v. 195, p. 432-443, 2018.

CAZÓN, P.; VÁZQUEZ, M.; VELAZQUEZ, G. Novel composite films based on cellulose reinforced with chitosan and polyvinyl alcohol: Effect on mechanical properties and water vapour permeability. **Polymer Testing**, v.69, p.536-544, 2018.

CHIULAN, Ioana *et al.* Surface properties, thermal, and mechanical characteristics of poly (vinyl alcohol)–starch-bacterial cellulose composite films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 6, p. 45800, 2018.

COELHO, N. S.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. A biodegradabilidade da blenda de Poli(β -Hidroxibutirato-co-Valerato)/Amido Anfótero na presença de microrganismos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 270-276, 2008.

COLLAZO-BIGLIARDI, S.; ORTEGA-TORO, R.; CHIRALT BOIX, A. Reinforcement of thermoplastic starch films with cellulose fibres obtained from rice and coffee husks. **Journal of Renewable Materials**, v.6, n.6, p. 599-610, 2018.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos**. Brasília: Conab, v. 6, n. 12, 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos**. Brasília: Conab, v. 7, n. 34, 2019.

CONAB. 2020b. **Séries históricas**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras?start=30>. Acesso em: 5. Ago. 2020.

DAI, Hongjie *et al.* Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application. **Cellulose**, v. 25, n. 3, p. 1743-1756, 2018.

DAVLETBAEVA, I. M. *et al.* Water vapor permeable polyurethane films based on the hyperbranched aminoethers of boric acid. **RSC advances**, v. 9, n. 41, p. 23535-23544, 2019.

DE AMORIM, Julia Didier Pedrosa *et al.* Plant and bacterial nanocellulose: Production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 3, p. 851-869, 2020.

DE OLIVEIRA, Jean Paulo *et al.* Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application in aerogels for food packaging. **International journal of biological macromolecules**, v. 124, p. 175-184, 2019.

DE SOUZA, A. G.; BARBOSA, R. F.S.; ROSA, D.S. Nanocellulose from industrial and agricultural waste for further use in PLA composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 7, p. 1851-1868, 2020.

DILKES-HOFFMAN, Leela S. *et al.* Environmental impact of biodegradable food packaging when considering food waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 325-334, 2018.

DOS SANTOS, R. M *et al.* Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 707-714, 2013.

ESPINOSA, Eduardo *et al.* PVA/(ligno) nanocellulose biocomposite films. Effect of residual lignin content on structural, mechanical, barrier and antioxidant properties. **International journal of biological macromolecules**, v. 141, p. 197-206, 2019.

FERREIRA, D; SILVA, P; MADEIRA, T.F. Embalagens verdes: conceitos, materiais e aplicações. **Revista Americana de Empreendedorismo e Inovação**, v.1.n.2, 2019.

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

FORTUNATI, E., *et al.* Cellulose nanocrystals extracted from okra fibers in PVA nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.128, p.3220-3230, 2013.

GÓMEZ-ALDAPA, Carlos Alberto *et al.* Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, p. 12- 27, 2020.

GUO, Yunfeng *et al.* Isolation and characterization of nanocellulose crystals via acid hydrolysis from agricultural waste-tea stalk. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, n.8, p. 927-933, 2020.

HAFEMANN, Eduardo *et al.* Enhancing chlorine-free purification routes of rice husk biomass waste to obtain cellulose nanocrystals. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 12, p. 6595-6611, 2020.

HAFID, Halimatun Saadiah *et al.* Enhanced crystallinity and thermal properties of cellulose from rice husk using acid hydrolysis treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 260, n.10, p. 117-789, 2021.

HAGHIGHI, Hossein *et al.* Characterization of bio-nanocomposite films based on gelatin/polyvinyl alcohol blend reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 113, p. 106-454, 2021.

HIREMANI, Vishram D. *et al.* Mechanical, optical and antioxidant properties of 7-hydroxy-4-methyl coumarin doped polyvinyl alcohol/oxidized maize starch blend films. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 11, p. 1-18, 2020.

IBRAHIM, M. I. J. *et al.* Potential of using multiscale corn husk fiber as reinforcing filler in cornstarch-based biocomposites. **International journal of biological macromolecules**, v. 139, p. 596-604, 2019.

IEWKITTAYAKORN, Jutarut *et al.* Biodegradable plates made of pineapple leaf pulp with biocoatings to improve water resistance. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 5056-5066, 2020.

INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ. **Ranking municipal do beneficiamento do arroz - 2018**. Porto Alegre, RS: IRGA, 2018a. Disponível em:< <https://irga-admin.rs.gov.br/upload/arquivos/201905/30103917-ranking-municipal-beneficiamento-2018.pdf>>. Acesso em: 08.jan. 2020.

JAIN, N.; SINGH, V. K.; CHAUHAN, S. A review on mechanical and water absorption properties of polyvinyl alcohol based composites/films. **Journal of the Mechanical Behavior of Materials**, v. 26, n. 5-6, p. 213-222, 2017.

KARL, Berit *et al.* Development and characterization of bacterial nanocellulose loaded with *Boswellia serrata* extract containing nanoemulsions as natural dressing for skin diseases. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 587, p. 119-635, 2020.

KHOO, R. Z.; ISMAIL, H.; CHOW, W. S. Thermal and morphological properties of poly (lactic acid)/nanocellulose nanocomposites. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 788-794, 2016.

KOHLI, D.; GARG, S.; JANA, A. K. Physical, mechanical, optical and biodegradability properties of polyvinyl alcohol/cellulose nanofibrils/kaolinite clay-based hybrid composite films. **Indian Chemical Engineer**, v. 63, n. 1, p. 62-74, 2021.

KORD, Behzad, *et al.* Preparation and characterization of nanofibrillated Cellulose/Poly (Vinyl Alcohol) composite films. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v.18,n.4, p.743-752, 2016.

KURT, A.; KAHYAOGU, T. Caracterização de um novo filme comestível biodegradável à base de glucomanano de salep. **Polímeros de carboidratos**, v. 104, p. 50-58, 2014.

LAYCOCK, Bronwyn *et al.* Lifetime prediction of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v.71, p.144-189, 2017.

LEE, Hohyun *et al.* Chemical and physical reinforcement behavior of dialdehyde nanocellulose in PVA composite film: A comparison of nanofiber and nanocrystal. **Carbohydrate polymers**, v. 232, p. 115 - 771, 2020.

LOPES, Emanoelli R., *et al.* Elementary characterization of rice husk and their ashes by mip oes after acid decomposition with reflux system. **Química Nova**, v.40, n.9, p.1009-1017, 2017.

LUCHESI, Cláudia Leites *et al.* Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 33, p. 46- 564, 2018.

LUDUENA, L. N.; ALVAREZ, V. A.; VAZQUEZ, A. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v.460, p.121-129, 2007.

MALI, Suzana *et al.* Filmes de álcool polivinílico com diferentes graus de hidrólise e polimerização. Semina: **Ciências Exatas e Tecnológicas**. v.40, n.2, p.169-178, 2019.

MALUCELLI, L. Centa *et al.* Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agro-industrial residues: a review of recent research. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 16, n. 1, p. 131-145, 2017.

NADUPARAMBATH, Subair *et al.* Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate polymers**, v. 180, p. 13-20, 2018.

NAGARKAR, R.; PATEL, J. Polyvinyl alcohol: a comprehensive study. **Acta Scientific Pharmaceutical Sciences**, v. 3, n. 4, pág. 34-44, 2019.

NANG AN, Vu *et al.* Extraction of High Crystalline Nanocellulose from Biorenewable Sources of Vietnamese Agricultural Wastes. **Journal of Polymers & the Environment**, v. 28, n. 5, 2020.

NOSHIRVANI, Nooshin *et al.* Study of cellulose nanocrystal doped starch-polyvinyl alcohol bionanocomposite films. **International journal of biological macromolecules**, v. 107, p. 2065-2074, 2018.

ONG, T. K. *et al.* Mechanical performance and biodegradability of polyvinyl alcohol nanocomposite films. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 51, n. 6, p. 740-749, 2020.

PATEL, B. H.; JOSHI, P. V. Banana nanocellulose fiber/PVOH composite film as soluble packaging material: Preparation and characterization. **Journal of Packaging Technology and Research**, p. 1-7, 2020.

PEGO, M. F. F.; BIANCHI, M. L.; YASUMURA, P. K. Nanocellulose reinforcement in paper produced from fiber blending. **Wood Science and Technology**, v. 54, n. 6, p. 1587-1603, 2020.

PEREIRA, F. V.; GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Removal of Zn²⁺ from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Journal Hazardous Materials**. v.2, n.4, P. 176, 2010.

PERUMAL, A. B, *et al.* Development of polyvinyl alcohol/chitosan bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals isolated from rice straw. **Applied Surface Science**, v. 449 p. 591-602, 2018.

PERUMAL, A. B, *et al.* Effects of multiscale rice straw (*Oryza sativa*) as reinforcing filler in montmorillonite-polyvinyl alcohol biocomposite packaging film for enhancing the storability of postharvest mango fruit (*Mangifera indica* L.). **Applied Clay Science**, v.158, p.1-10, 2018.

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

POPESCU, M.Cristina *et al.* Structural and morphological evaluation of CNC reinforced PVA/Starch biodegradable films. **International journal of biological macromolecules**, v. 116, p. 385-393, 2018.

PRASAD, K.; NIKZAD, M.; SBARSKI, I. Permeability control in polymeric systems: a review. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 11, p. 1-20, 2018.

QIN, Yan *et al.* Development of active and intelligent packaging by incorporating betalains from red pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) peel into starch/polyvinyl alcohol films. **Food Hydrocolloids**, v. 100, p. 105 - 410, 2020.

RAMESH, S.; RADHAKRISHNAN, P. Cellulose nanoparticles from agro-industrial waste for the development of active packaging. **Applied Surface Science**, v. 484, p. 1274-1281, 2019.

RASHID, S.; DUTTA, H. Characterization of nanocellulose extracted from short, medium and long grain rice husks. **Industrial Crops and Products**, v. 154, p. 112-627, 2020.

RESHMY, R. *et al.* Development of an eco-friendly biodegradable plastic from jack fruit peel cellulose with different plasticizers and *Boswellia serrata* as filler. **Science of The Total Environment**, v. 767, p. 144-285, 2021.

RODRIGUES, Claudia Lopes. *et al.* Development of Polycaprolactone/Poly (Vinyl Alcohol)/Clay Microparticles by Spray Drying. **Materials Sciences and Applications**, v.7, n.10, p.575- 592, 2016.

ROSSETO, Marieli, *et al.* Biodegradable Polymers: Opportunities and Challenges. In: **Bio-based Polymers. IntechOpen**, 2019.

SARWAR, Muhammad Salman *et al.* Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag nanocomposite films for antimicrobial food packaging. **Carbohydrate polymers**, v. 184, p. 453-464, 2018.

SEGAL, L.G.J.M.A *et al.* An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile research journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SHAPOVALOVA, Irina *et al.* Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 5, p. 45796, 2018.

SHUKLA, S. K. *et al.* Micro-cellulose sheet and polyvinyl alcohol blended film for active packaging. **Chemistry Africa**, v. 2, n. 4, p. 723-732, 2019.

SOLIMAN, T. S.; VSHIVKOV, S. A. Effect of Fe nanoparticles on the structure and optical properties of polyvinyl alcohol nanocomposite films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 519, p. 119452, 2019.

SRIVASTAVA, K. R. *et al.* Effect of nanocellulose on mechanical and barrier properties of PVA–banana pseudostem fiber composite films. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101-312, 2021.

SULTANA, Tanvir *et al.* Studies on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Betel Nut Husk Nano Cellulose Reinforced Biodegradable Polymer Composites. **Journal of Composites Science**, v. 4, n. 3, p. 83, 2020.

SUNDARRAJ, A. A.; RANGANATHAN, T. V. A review on cellulose and its utilization from agro-industrial waste. **Drug Invent. Today**, v. 10, n. 1, p. 89-94, 2018.

SYAFRI, Edi *et al.* Effect of sonication time on the thermal stability, moisture absorption, and biodegradation of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) nanocellulose-filled bengkuang (*Pachyrhizus erosus*) starch biocomposites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 6223-6231, 2019.

USDA - UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Production, Supply and Distribution (PSD) on line. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/downloads>. Acesso em: 12.Ago. 2021.

VERGARA-CASTAÑEDA, H. A; LUNA-BÁRCENAS, G; POOL, H. Emerging and Potential Bio-Applications of Agro-Industrial By-products Through Implementation of Nanobiotechnology. **Food Wastes and By-products**, n.5, p.413-443, 2019.

VERMA, Chhavi. **Development of bio-degradable packaging film of nanocellulose reinforced pva for food packaging application using agro waste sugarcane bagasse**. Phd thesis. 2018.

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

WAHYUNINGSIH, K.; IRIANI, E. S.; FAHMA, F. Utilization of cellulose from pineapple leaf fibers as nanofiller in polyvinyl alcohol-based film. **Indonesian Journal of Chemistry**, v.16, n.2, p.181-189, 2016.

WANG, Z.; QIAO, X.; SUN, K. Rice straw cellulose nanofibrils reinforced poly (vinyl alcohol) composite films. **Carbohydrate polymers**, v.197, p. 442-450, 2018.

XU, Yixin *et al.* Development and properties of bacterial cellulose, curcumin and chitosan composite biodegradable films for active packaging materials. **Carbohydrate Polymers** , v. 260, p. 117-778, 2021.

YOUSSEF, A. M.; EL-SAYED, S. M. Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook. **Carbohydrate polymers**, v.193 p.19-27, 2018.

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

ZHANG, Zhichao *et al.* Preparation and characterization of Enteromorpha prolifera nanocellulose/polyvinyl alcohol composite films. **Polymer Composites**, v. 42, n. 4, p. 1712-1726, 2021.

ZHAO, Guomin *et al.* Preparation and thermostability of cellulose nanocrystals and nanofibrils from two sources of biomass: Rice straw and poplar wood. **Cellulose**, v. 26, n. 16, p. 8625-8643, 2019.

ZINGE, C.; KANDASUBRAMANIAN, B. Nanocellulose based biodegradable polymers. **European Polymer Journal**, v. 133, p. 109758, 2020.

ZULKIFLEE, I.; FAUZI, M. B. Gelatin-Polyvinyl Alcohol Film for Tissue Engineering: A Concise Review. **Biomedicines**, v. 9, n. 8, p. 979, 2021.