



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA,
INOVAÇÃO E TECNOLOGIA PARA A AMAZÔNIA - CITA



**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR DE pH A
PARTIR DO NANOCOMPÓSITO CARBOXIMETILCELULOSE
E NANOCRISTAIS DE CELULOSE COM EXTRATO DE AÇAÍ-
SOLTEIRO (*Euterpe precatoria*)**

BRUNO ROSENO DE SOUZA MAIA

RIO BRANCO-AC
2024

BRUNO ROSENO DE SOUZA MAIA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR DE pH
A PARTIR DO NANOCOMPÓSITO CARBOXIMETILCELULOSE
E NANOCRISTAIS DE CELULOSE COM EXTRATO DE
AÇAÍ-SOLTEIRO (*Euterpe precatoria*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência, Inovação e Tecnologia para a Amazônia, da Universidade Federal do Acre, como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências e Inovação Tecnológica**.

Orientador: Prof. Dr. Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez

RIO BRANCO-AC
2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA, INOVAÇÃO E
TECNOLOGIA PARA A AMAZÔNIA - CITA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR DE pH A PARTIR
DO NANOCOMPÓSITO CARBOXIMETILCELULOSE E NANOCRISTAIS DE
CELULOSE COM EXTRATO DE AÇAÍ-SOLTEIRO (*Euterpe precatoria*)

BRUNO ROSENO DE SOUZA MAIA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 04/06/2024

Prof. Dr. Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez
Universidade Federal do Acre - UFAC

Prof. Dr. Marcelo Ramon da Silva Nunes
Instituto Federal do Acre - IFAC

Prof. Dr. Mateus Bruno Barbosa
Instituto Federal do Acre – IFAC

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UFAC

M217p Maia, Bruno Roseno de Souza, 1994 -

Preparação e caracterização de um sensor de pH a partir do nanocompósito carboximetilcelulose e nanocristais de celulose com extrato de açaí-solteiro (*Euterpe precatória*) / Bruno Roseno de Souza Maia; orientador: Prof. Dr. Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez. – 2024.

58 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Acre, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Inovação Tecnológica para a Amazônia (CITA). Rio Branco, 2024.

Inclui referências bibliográficas.

1. Nanotecnologia. 2. Açaí. 3. Sensor de pH. I. Rodriguez, Anselmo Fortunato Ruiz (orientador). II. Título.

CDD: 509

Bibliotecária: Alanna Santos Figueiredo – CRB 11º/1003.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Acre por proporcionar uma educação pública de qualidade e pelo esforço em manter os programas de pós-graduação apesar de todas as adversidades impostas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência, Inovação e Tecnologia para a Amazônia (PPG-CITA) e a todos os professores que contribuíram compartilhando seus conhecimentos nas mais diversas áreas do saber.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa.

Ao Prof. Dr. Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez, pela orientação concedida durante a pesquisa e pela confiança em mim depositada.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ramon da Silva Nunes, pela amizade, atenção e, principalmente, por ter confiado em mim para a realização deste trabalho. Sem a sua ajuda e orientação, a caminhada teria sido muito mais árdua.

À coordenadora do PPG, Profa. Dra. Berenice Kussumoto de Alcântara da Silva, pela ajuda e esclarecimentos sempre que foi solicitado.

Ao Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais (LCPNano) da UFMG, em especial, à técnica de laboratório Ana Paula, pela grande ajuda na realização das análises laboratoriais das amostras.

Ao Instituto SENAI de Tecnologia Madeira e Móveis, em especial, à gerente Tânia Lúcia Guimarães e ao professor Birajara da Silva Correia, por ter possibilitado a realização do Ensaio de Tração.

Ao Laboratório de Nanobiotecnologia do Complexo Bionorte da Universidade Federal do Acre, por conceder suas instalações físicas, material e equipamentos para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de turma pelo incentivo e parceria durante a convivência, com companheirismo, amizade e apoio.

RESUMO

O presente trabalho aborda a elaboração de um sensor de pH utilizando um material polimérico biodegradável obtido a partir do nanocompósito carboximetilcelulose e nanocristais de celulose, combinados com extrato de açáí-solteiro (*Euterpe precatoria*). Para a produção do sensor, foram inicialmente extraídos a carboximetilcelulose e os nanocristais de celulose do bambu "taboca" (*Guadua weberbaueri*), enquanto a antocianina foi obtida da polpa do açáí-solteiro. O estudo também avaliou os efeitos da adição de diferentes proporções de nanocristais de celulose como reforço da matriz polimérica, a partir de caracterizações físicas e morfológicas dos nanocristais e nanocompósito por meio de diversas técnicas, como análise do teor de celulose, análise do diâmetro hidrodinâmico de partículas (Zetasizer), espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, as propriedades ópticas do sensor de pH foram investigadas por espectroscopia de absorção na região UV-Vis. O objetivo principal do trabalho foi determinar a melhor proporção dos materiais para a fabricação do nanocompósito. Os resultados mostraram-se promissores em relação ao uso dos nanocristais como reforço mecânico de compósitos poliméricos, embora não tenham sido eficazes na redução da solubilidade do material. Já em relação às propriedades ópticas, as análises mostraram que o sensor apresentou uma espectroscopia adequada para ser utilizado na medição de pH. Por fim, destaca-se a vantagem ambiental do sensor, devido à sua característica biodegradável, representando um avanço significativo no campo da sustentabilidade.

Palavras-chave: Sensor de pH; Carboximetilcelulose; Nanocristais de Celulose; Antocianina.

ABSTRACT

The present study addresses the development of a pH sensor using a biodegradable polymeric material obtained from a nanocomposite of carboxymethyl cellulose and cellulose nanocrystals, combined with acai-solitary (*Euterpe precatoria*) extract. For the production of the sensor, carboxymethyl cellulose and cellulose nanocrystals were initially extracted from the "taboca" bamboo (*Guadua weberbaueri*), while anthocyanin was obtained from the pulp of acai-solitary. The study also evaluated the effects of adding different proportions of cellulose nanocrystals as reinforcement for the polymer matrix, based on physical and morphological characterizations of the nanocrystals and nanocomposite through various techniques, such as cellulose content analysis, particle hydrodynamic diameter analysis (Zetasizer), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM). Furthermore, the optical properties of the pH sensor were investigated by UV-Vis absorption spectroscopy. The main objective of the work was to determine the best proportion of materials for the fabrication of the nanocomposite. The results were promising regarding the use of nanocrystals as a mechanical reinforcement for polymeric composites, although they were not effective in reducing the material's solubility. Regarding the optical properties, the analyses showed that the sensor exhibited suitable spectroscopy for use in pH measurement. Finally, the environmental advantage of the sensor is highlighted due to its biodegradable nature, representing a significant advance in the field of sustainability.

Keywords: pH Sensor; Carboxymethyl Cellulose; Cellulose Nanocrystals; Anthocyanin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do Polietileno Tereftalato.	15
Figura 2. Polímeros artificiais ou sintéticos.	16
Figura 3. Exemplos de polímeros naturais.	18
Figura 4. Estrutura de diferentes tipos de compósitos oriundos da interação do silicato lamelar com o polímero: (a) microcompósito; (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado.	24
Figura 5. Micrografias de MET de nanocompósitos de PVC/MMT.	25
Figura 6. Estrutura química das antocianinas.	26
Figura 7. Possíveis mudanças estruturais das antocianinas de acordo com o pH.	27
Figura 8. Coleta do bambu <i>Guadua weberbaueri</i>	32
Figura 9. Processo de deslignificação da polpa.	34
Figura 10. Processo de branqueamento da polpa.	34
Figura 11. Hidrólise ácida e produção dos nanocristais.	35
Figura 12. Preparação dos filmes poliméricos com NCC como agente de reforço.	38
Figura 13. Distribuição do tamanho diametral de NCC obtida por DLS.	41
Figura 14. Espectroscopia de Infravermelho - FTIR (a) polpa deslignificada; (b) polpa branqueada; e (c) nanocristais.	43
Figura 15. DRX da amostra de bambu triturado.	44
Figura 16. DRX da amostra de NCC.	44
Figura 17. TGA da amostra de NCC.	45
Figura 18. Imagens de MEV do NCC (a) 500 μm ; (b) 100 μm ; (c) 50 μm ; e (d) 20 μm	46
Figura 19. Filmes poliméricos de CMC com (a) 5% de NCC, (b) 7% de NCC e (c) 10% de NCC.	46
Figura 20. Teste de solubilidade do nanocompósito de CMC com (a) 5% de NCC, (b) 7% de NCC e (c) 10% de NCC.	47
Figura 21. Ensaio de Tração no corpo de prova CMC + 10% NCC (a) antes do rompimento; e (b) depois do rompimento.	48
Figura 22. Variações nas propriedades mecânicas dos diferentes corpos de prova (CP)	49
Figura 23. Sensor de pH 0,25g CMC (a) 5% ANT; (b) e 10% ANT; (c) 15% ANT.	51
Figura 24. Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-VIS).	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da Fibra Vegetal.....	40
Tabela 2 - Variações na Composição da Fibra Vegetal	50

LISTA DE ABREVIATURAS

CMC - Carboximetilcelulose
DNA - Ácido Desoxirribonucleico
DRX - Difração de Raio-X
DTG - Termogravimetria Derivada
EDS - Espectroscopia por Dispersão de Elétrons
FDA - Fibra em Detergente Ácido
FDN - Fibra em Detergente Neutro
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
H₂O₂ - Peróxido de Hidrogênio
LCPNano - Laboratório de Caracterização e Processamento da Nanomateriais
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
NaOH - Hidróxido de Sódio
NCC - Nanocristais de Celulose
PAN - Poliacrilonitrila
PEG - Polietileno Glicol
PMMA - Polimetilmetacrilato
PP - Polipropileno
PS - Poliestireno
PTFE - Politetrafluoretileno
PVA - Poliacetato de Vinila
PVC - Policloreto de Vinila
PVP - Polivinilpirrolidona
TGA - Termogravimétrica
UFAC - Universidade Federal do Acre

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 POLÍMEROS	15
2.1.1 Polímeros Artificiais ou Sintéticos	15
2.1.2 Polímeros Naturais	17
2.2 NANOCOMPÓSITOS	19
2.2.1 Tipos de Nanocompósitos	20
2.2.1.1 Nanocompósitos de Matriz Metálica	20
2.2.1.2 Nanocompósitos de Matriz Cerâmica.....	21
2.2.1.3 Nanocompósitos de Matriz Polimérica.....	22
2.2.2 Estruturas dos Nanocompósitos	23
2.3 ANTOCIANINA	25
2.4 SENSORES	28
2.4.1 Biosensores	29
3. OBJETIVOS	31
3.1 GERAL	31
3.2 ESPECÍFICOS	31
4. MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1 COLETA DO BAMBU.....	32
4.1.1 Trituração dos Colmos do Bambu	33
4.2 PREPARAÇÃO DE CARBOXIMETILCELULOSE	33
4.3 PREPARAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE	34
4.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DO NCC.....	35
4.4.1 Análise do Teor de Celulose	35
4.4.2 Análise do Diâmetro Hidrodinâmico das Partículas (Zetasizer)	36
4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	36
4.4.4 Difração de Raio-X (DRX)	37
4.4.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	37
4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
4.5 PREPARAÇÃO DO EXTRATO DE AÇAÍ	37
4.6 PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO CMC E NCC	38

4.7 PREPARAÇÃO DO SENSOR	38
4.8 ENSAIO DE TRAÇÃO	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 TEOR DE CELULOSE.....	40
5.2 ANÁLISE DO DIÂMETRO HIDRODINÂMICO DAS PARTÍCULAS.....	40
5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)	42
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	43
5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	45
5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	45
5.7 NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO DE CMC E NCC	46
5.8 ENSAIO DE TRAÇÃO	48
5.8 SENSOR DE pH	51
6. CONCLUSÕES.....	53
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos, que em sua maioria são produzidos a partir de derivados do petróleo, estão presentes em toda cadeia produtiva da indústria moderna. Eles são utilizados para a fabricação de embalagens, recipientes, peças automotivas, equipamentos, entre outras diversas aplicabilidades (GEYER et al., 2017). No entanto, apesar da sua importância, esses materiais demoram décadas para se decompor, fato que acarreta em inúmeros problemas ambientais, como o acúmulo de resíduos urbanos e a poluição de rios e oceanos (SCOTT, 2008). Neste cenário, pesquisas e estudos relacionados aos polímeros biodegradáveis têm ganhado cada vez mais espaço como alternativa sustentável para reduzir os impactos ao meio ambiente (STOICA et al., 2020).

Os polímeros biodegradáveis são oriundos de matérias-primas renováveis (PALAI et al., 2020). Eles também são conhecidos como biopolímeros, pois sofrem degradação de microrganismos, como bactérias e fungos. Além disso, também podem sofrer efeitos degradantes de fatores como temperatura, umidade e luminosidade (ALSHEHREI, 2017). Nestes materiais, o tempo de decomposição é drasticamente menor que dos polímeros sintéticos, podendo variar entre 20 e 500 dias (VOLOVA et al., 2010).

Entre os diversos tipos de biopolímeros, um dos mais utilizados é a Carboximetilcelulose (CMC), que consiste em um polissacarídeo derivado da celulose, obtido a partir de diferentes fontes naturais, como a cana-de-açúcar e o bambu (SANTOS, 2013). Este fato a torna acessível, abundante e de baixo custo de obtenção. Além disso, possui importantes características como a não toxicidade, a solubilidade em água e a presença de uma cadeia linear de hidroxilas em sua composição química, o que facilita modificações nas estruturas matriciais das moléculas e favorece a preparação de biofilmes poliméricos com alta maleabilidade (SANTOS et al., 2021). Entretanto, apesar de sua versatilidade, o CMC possui limitações em relação a suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, as quais podem ser melhoradas com a inserção de nanopartículas como agentes de reforço. Esta combinação permite a fabricação de nanocompósitos poliméricos com importantes utilidades comerciais (NETO, 2012).

Os nanocompósitos referem-se à associação de materiais em escala nanométrica, cujo objetivo é a obtenção ou melhoramento de propriedades de interesse específico (ESTEVEES et al., 2004). No vasto campo de aplicações dos nanocompósitos, destacam-

se as combinações de matérias-primas naturais visando a substituição de materiais sintéticos poluentes.

Como exemplo prático de nanocompósitos, é possível citar os biofilmes poliméricos indicadores de pH, os quais são preparados a partir da inserção de corantes naturais como a antocianina, substância responsável pelas pigmentações roxa, azul e vermelha de diversas frutas e vegetais (ARENAS, 2012). Os níveis de pH influenciam diretamente na coloração das antocianinas, uma vez que os meios ácidos e alcalinos alteram sua estrutura química (BORDIGNON et al., 2009).

O presente trabalho tem como objetivo preparar um sensor natural de pH a partir de filmes de carboximetilcelulose (CMC) com nanocristais de celulose (NCC) obtidos do bambu (*Guadua weberbaueri*), incorporado com antocianina extraída do açaí-solteiro (*Euterpe precatoria*). Serão testadas diferentes concentrações de nanocristais de celulose como agente de reforço da carboximetilcelulose. Além disso, serão analisadas as propriedades ópticas da antocianina como sensor de pH.

O biosensor de pH pode ser utilizado em aplicações de curto prazo, como invólucros de embalagens de alimentos, indicando a boa conservação destes. Pode ser utilizado também de forma a auxiliar pesquisas acadêmicas e estudos científicos que necessitem realizar o controle e/ou verificação dos índices de pH.

É importante destacar que o bambu (*Guadua weberbaueri*) possui um crescimento rápido e é amplamente encontrado na Região Norte. Ademais, o açaí é um dos frutos com maiores níveis de antocianina disponíveis na natureza. Desta forma, a junção dessas características proporciona a obtenção de um material de baixo custo e com matérias-primas abundantes na região.

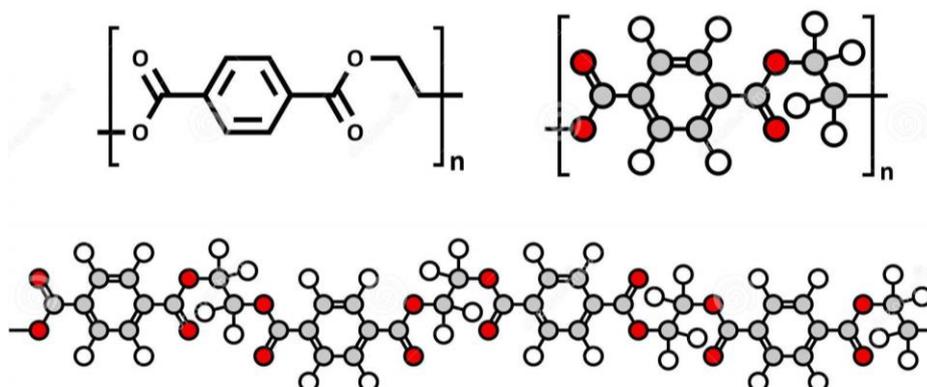
A preparação do referido biosensor traz benefícios ambientais ao produzir um material biodegradável e renovável. Além disso, utiliza insumos característicos da região amazônica, agregando-lhes valor econômico, científico e tecnológico.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLÍMEROS

Polímero é uma palavra que se origina do grego, poli = muitos e mero = unidades de repetição. Logo, polímero é uma macromolécula formada por milhares de unidades de repetição nomeados de meros, conectados por uma ligação covalente. O polímero é produzido a partir do monômero, que é uma molécula com uma unidade de repetição apenas (mono). Os polímeros se dividem em três classes, de acordo com a estrutura química do monômero, do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente. São elas: Plásticos, Borrachas e Fibras (CANEVAROLO JR, 2010).

Figura 1. Estrutura química do Polietileno Tereftalato.



Fonte: CRAWFORD; QUINN (2017)

Os polímeros podem ser classificados de diferentes formas e nos mais variados aspectos. Quanto a sua natureza, classificam-se em naturais e sintéticos ou artificiais (CANEVAROLO JR, 2010).

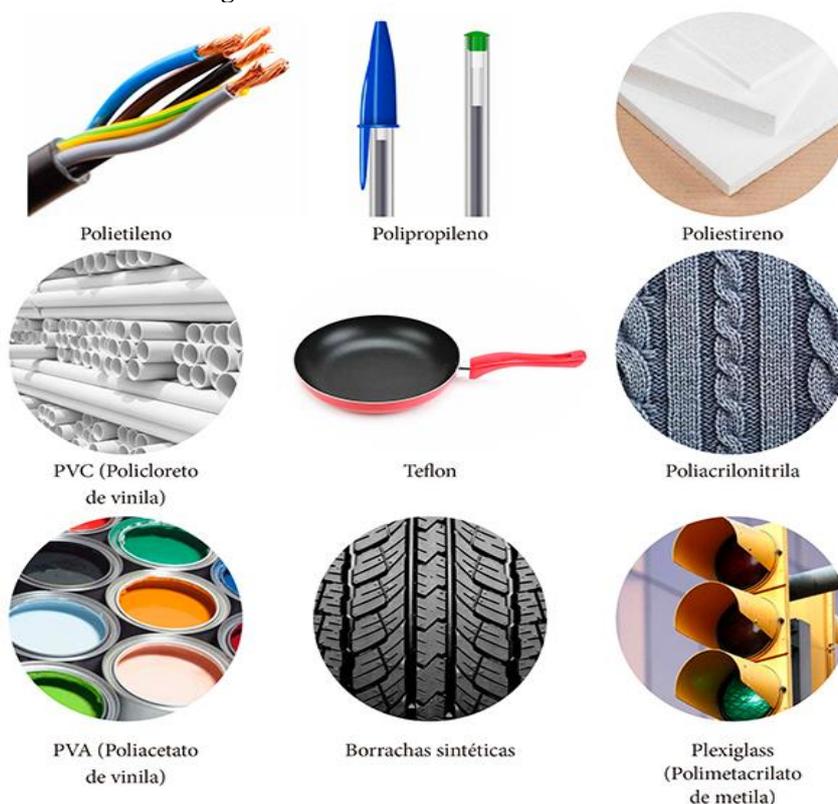
2.1.1 Polímeros Artificiais ou Sintéticos

No início do século XX, com a descoberta das macromoléculas, surgiram diversos produtos que apresentam substâncias macromoleculares que fazem parte do nosso cotidiano, ou seja, os polímeros sintéticos, como tintas, vernizes, plásticos, borrachas, dentre outros (WAN, GALEMBECK E GALEMBECK, 2001).

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada) define a nomenclatura para polímeros de duas formas: (1) de acordo com a estrutura do polímero e (2) através de um sistema alternativo que tem como base a molécula do monômero, assim os polímeros são nomeados de acordo com os monômeros dos quais (eles) são preparados, sendo este sistema mais usado para nomenclatura (CAREY, 2011, *apud* SANTOS, 2016, p. 23).

A classificação dos polímeros, é extensa já que cada polímero é classificado conforme o tipo de reação, crescimento da macromolécula, estrutura e propriedades. O tipo de reação pode ser por adição ou por condensação; o crescimento da macromolécula pode ser por crescimento da cadeia ou pelo crescimento em etapas; a estrutura pode ser linear, ramificada, de ligação cruzada, em escada, em estrela ou dendrímero; e pode ter propriedades termoplástico, termorrígido, elastômero (CAREY, 2011, *apud* SANTOS, 2016). Na Figura 2, são apresentados alguns exemplos de polímeros artificiais ou sintéticos.

Figura 2. Polímeros artificiais ou sintéticos.



Fonte: Manual da química (2022).

Os polímeros de adição resultam da seguida repetição de um mesmo monômero. Alguns exemplos: polietileno, PVC (policloreto de vinila), PTFE (politetrafluoretileno - teflon), PS (poliestireno), PP (polipropileno), PAN (poliacrilonitrila ou orlon), PVA

(poliacetato de vinila), PMMA (polimetilmetacrilato ou plexiglass) e as borrachas sintéticas. Os polímeros de condensação resultam da condensação entre moléculas de substâncias iguais ou diferentes. Podem ser plásticos e de fibras sintéticas, muito usadas no cotidiano. Os polímeros termoplásticos se tornam menos rígidos com a elevação da temperatura, cujas estruturas podem ser lineares ou ramificadas, podendo ser em parte cristalinos ou com grandes estruturas vítreas, possibilitando a moldagem muitas vezes, quando reaquecidas.

Os termoplásticos são os mais usados do mundo e os mais recicláveis. Os polímeros termorrígidos se formam por reações químicas que não podem ser desfeitas, criando ligações cruzadas na proporção em que o polímero termoendurecido é aquecido, tornando-o mais rígido, mais difícil de amolecer e sem forma definida. Sua flexibilidade não se altera com a temperatura, assim, não pode ser moldado ou derretido se aquecido, logo, essa característica impossibilita a reciclagem do material, diferenciando-o dos termoplásticos nesse aspecto. Os polímeros elastômeros apresentam propriedades "elásticas", obtidas depois da reticulação. Ele suporta grandes deformações antes da ruptura (RODRIGUES, 2012).

Os plásticos sintéticos representam uma grave ameaça ao meio ambiente devido à sua durabilidade e toxicidade. Pesquisas indicam que esses materiais podem demorar centenas de anos para se decompor completamente, o que resulta na acumulação de resíduos plásticos em ecossistemas terrestres e aquáticos. Durante seu extenso processo de degradação, os plásticos liberam substâncias químicas nocivas, como bisfenol A (BPA) e ftalatos, que podem contaminar o solo e a água, prejudicando a fauna e a flora. Além disso, a ingestão de microplásticos por organismos aquáticos pode causar danos físicos e químicos, afetando negativamente a saúde e a reprodução das espécies. A exposição humana a esses contaminantes através da cadeia alimentar está associada a diversos problemas de saúde, incluindo distúrbios endócrinos, câncer e impactos no desenvolvimento neurológico (THOMPSON et al., 2009).

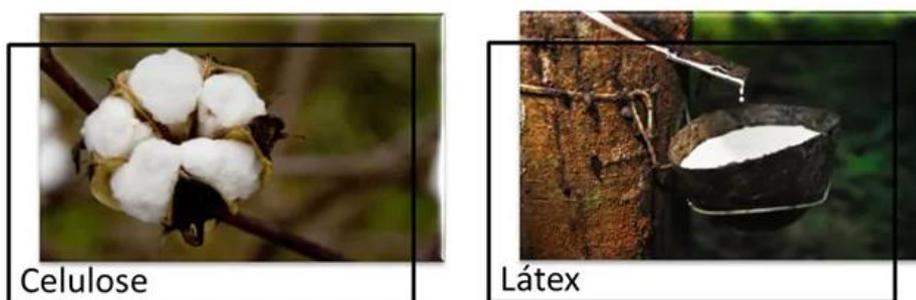
2.1.2 Polímeros Naturais

Polímeros naturais são moléculas com massa molecular de grande peso (as macromoléculas) encontradas na natureza e sua maioria tem origem orgânica, produzidos pelo por meio do metabolismo vegetal e animal. Eles compõem as estruturas de seres vivos, como plantas, bactérias ou animais. As proteínas, o DNA, os polissacarídeos, são

polímeros naturais que podemos encontrar em nosso organismo. A celulose, a seda, fibras de algodão e as borrachas naturais são outros exemplos de polímeros naturais (SANTOS, 2016).

O polímero natural mais conhecido é o látex, um poli-isopreno formado por monômeros do isopreno, mais conhecida como borracha natural, obtida da seiva da seringueira. Existem também os polissacarídeos, como a celulose, por exemplo, encontrada no algodão; o amido, encontrado em vegetais, na forma de grãos, de sementes e de raízes de várias plantas, como a batata, o trigo, o arroz, o milho e a mandioca; o glicogênio, encontrado em quase todas as células dos mamíferos, principalmente no fígado e nos músculos; as proteínas, como a queratina, presente nos cabelos e unhas; a caseína presente no leite e a fibroína presente no fio de seda da teia das aranhas (FOGAÇA, 2022).

Figura 3. Exemplos de polímeros naturais.



Fonte: Manual da química (2022).

A carboximetilcelulose (CMC) é um polímero derivado da celulose amplamente utilizado em diversas aplicações industriais devido às suas propriedades de espessamento, estabilização e modificação de viscosidade em soluções aquosas. Este polímero apresenta alta biocompatibilidade e biodegradabilidade, além de ser solúvel em água, o que o torna uma escolha ideal para formulações em alimentos, cosméticos, farmacêuticos e materiais biodegradáveis. A CMC é obtida pela modificação química da celulose natural, introduzindo grupos carboximetil na estrutura polimérica, o que confere suas propriedades únicas (ALVES, 2004).

A utilização de CMC em biofilmes tem sido explorada como uma alternativa sustentável e ecologicamente correta para reduzir o impacto ambiental de materiais poliméricos convencionais. Estes biofilmes podem incorporar nanopartículas de quitosana e extratos de plantas como a cúrcuma, agregando propriedades antimicrobianas e antioxidantes aos materiais finais (SANTOS et al., 2021).

2.2 NANOCOMPÓSITOS

Para aprimorar propriedades de certos materiais, como resistência à tração, rigidez e temperaturas de transições térmicas e, para reduzir os custos destes materiais, foram realizados estudos visando o desenvolvimento de novos materiais com acréscimo de cargas minerais, metais e fibras a resinas termoplásticas ou termofixos. Essas misturas são denominadas de compósitos (SILVA, 2012).

Os nanocompósitos são materiais que tem em sua composição, pelo menos um componente com dimensões nanométricas. Da mesma forma que nos compósitos tradicionais, um dos componentes é a matriz, onde as partículas do segundo material se encontram espalhadas. Seus constituintes podem ter origem inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica (SILVA, 2012).

A procura pelos nanocompósitos vem aumentando significativamente nos últimos anos, pois esses compostos apresentam propriedades superiores aos compósitos convencionais. “Essa melhora nas propriedades do material ocorre devido ao fato de que as interações na interface entre matriz/reforço tendem a aumentar em escala nanométrica e isto faz com que haja um aumento nas propriedades do material” (MORAES, BOTAN e LONA, 2014, P.18),

Os nanocompósitos poliméricos são formados a partir da junção de um termoplástico ou borracha com um material disperso, que pode ser um mineral, como a sílica, a argila, o zeólito, dentre outros, cuja partículas tenham dimensões nanométricas (SILVA, 2012).

A interação dessas partículas nanométricas com as moléculas do polímero ocorre em escala molecular, além disso, a área superficial onde estas interações ocorrem é extremamente maior em comparação aos materiais de dimensões convencionais, tais fatores determinam uma melhoria significativa em compósitos tradicionais (PAIVA, MORAES E GUIMARÃES, 2006, *apud* SILVA, 2012, p. 5).

A relação entre comprimento e largura da partícula é chamada de relação de aspecto pois, quanto mais eficiente esta relação, maior será seu efeito sobre a resina base. A concentração e a homogeneidade são agentes importantes na distribuição da nanopartícula na matriz polimérica (SILVA 2012).

2.2.1 Tipos de Nanocompósitos

O que determina a classificação dos nanocompósitos é sua matriz, que pode ser: nanocompósitos de matriz metálica, nanocompósitos de matriz cerâmica e nanocompósitos de matriz polimérica. Dependendo do método de preparação, podem ser percebidas diferenças consideráveis entre elas. Frequentemente, os metais e os polímeros são escolhidos para serem usados como os materiais de matrizes pelas indústrias, pelos mesmos apresentarem ductilidade, importante característica para o mercado industrial (PEIXOTO, 2012).

2.2.1.1 Nanocompósitos de Matriz Metálica

Sobre os nanocompósitos de matriz metálica, é importante ressaltar que:

Num material composto a matriz metálica é responsável pelas propriedades físicas requeridas pelos componentes, sejam elas propriedades térmicas, elétricas, magnéticas ou ópticas, além de facilitar a conformação do material composto. A seguir serão relacionados os materiais metálicos tipicamente usados como matriz no processo de mecanossíntese (VIEIRA JR. *et al*, 2009, p. 199).

Materiais metálicos geralmente resultam de combinações de elementos metálicos. Esses materiais costumam apresentar grande número de elétrons que não estão ligados a qualquer átomo em particular, e diversas propriedades dos metais são imputadas diretamente a esses átomos (PEIXOTO, 2009).

Por serem excelentes condutores de eletricidade e calor, não serem transparentes à luz visível, muito resistentes e deformáveis, os metais são muito utilizados em aplicações estruturais (PEIXOTO, 2009).

Callister destaca como característica de um composto de matriz metálica, a vantagem em relação aos materiais convencionais por combinar os atributos do metal matriz com os atributos do material de reforço. Esta combinação é maior que a dos compostos poliméricos (CALLISTER, 2002).

Se compararmos a quantidade de aplicações onde se utiliza os compostos metálicos com os demais compostos, ela é inferior. Isso se deve ao elevado preço de produção e difícil processamento. Por fim, as fibras podem ser utilizadas como reforços incluindo também reforços de natureza cerâmica (CALLISTER, 2002).

Existem muitos materiais metálicos utilizados como matriz nos compósitos como: ligas de CU, Ti, Mg, Al, Fe. Porém, explica que as ligas leves Al e Mg são as mais utilizadas, porque apresentam mais vantagens em relação as outras, como razão (tensão/densidade), custo e facilidade de processamento. “Em aplicações até 450° o Al é de primeira referência. Para aplicações a elevadas temperaturas, o Ti e as ligas de Ni são os que se apresentam com melhores capacidades” (DUARTE, 1988).

Metais de baixa intensidade, como o alumínio e magnésio reforçado com partículas ou fibras cerâmicas, são usados para produzir os compósitos com matriz metálica. Esses metais, se comparados com materiais sem reforço, são mais resistentes, mais duros, suportam maiores temperaturas e alta resistência ao desgaste (GOMES, 2015).

2.2.1.2 Nanocompósitos de Matriz Cerâmica

Materiais cerâmicos são aqueles cujas características comuns é a sua constituição ser formada de elementos metálicos e elementos não metálicos, unidos por ligações de caráter misto, iônico-covalente (CALLISTER, 2002).

Os materiais cerâmicos tendem a ser duros e quebradiços. com baixa resistência à tração e ao choque. Geralmente a estrutura cristalina dos materiais cerâmicos é mais intrincada do que a dos metais, pois são compostos por pelo menos dois elementos, em que cada tipo de átomo ocupa posições específicas na rede cristalina (ESTEVES, TIMMONS, TRINDADE, 2004).

Além das propriedades mecânicas mencionadas, os cerâmicos possuem alto ponto de fusão ou dissecação, baixa reatividade em alta temperatura e tem baixa condutividade térmica além de ter baixa resistência ao choque térmico. Os metais detêm condutividade térmica muito maior do que a cerâmica. Esse fator tem relação com ao mecanismo de transferência de calor. A este respeito, três mecanismos de transferência de calor devem ser notados: transferência de elétrons, transferência de fônons e transferência de radiação (CAGNOTO *et al*, 2018).

Se muitos elétrons livres estiverem presentes, eles podem ser uma forma importante de transferência de calor. Os metais possuem elétrons livres, capaz de se movimentar pela estrutura. Elétrons livres nas partes mais quentes do corpo ganham energia e carregam esse calor com eles enquanto viajam para as partes mais frias. Suas propriedades elétricas usualmente são isoladas. Embora possa haver materiais

semicondutores, condutores elétricos e até cerâmicas supercondutoras (os dois últimos em uma determinada faixa de temperatura) (CAGNOTO *et al*, 2018).

Os compósitos de matriz cerâmica são inerentemente resistentes a oxidação e a deterioração sob temperaturas elevadas, são leves e rígidos, apresenta melhor resistência em relação as cerâmicas convencionais e são suscetíveis à fratura frágil (CALLISTER, 2002).

Compósitos de matriz cerâmica reforçados por fibras, são definidos como “materiais desenvolvidos para contornar a fragilidade e a baixa confiabilidade das cerâmicas monolíticas”. As fibras oferecem maior resistência ao dano, agindo nos compósitos e tornando-os apropriados a aplicações intensas, que exijam altas temperaturas de operação, baixa densidade, resistência à corrosão e tolerância adequada ao dano (HABLITZEL, GARCIA E HOTZA, 2011),

A condição da convivência entre matriz e fibras é fundamental para os mecanismos de tenacificação que respondem pelo aumento na resistência mecânica desses compósitos. A conexão torna as fibras passíveis ao aumento das trincas durante a fratura da matriz. Conexões fracas contribuem para a integridade das fibras. Assim sendo, os compósitos mantêm a resistência mecânica apesar da fratura da matriz, graças aos mecanismos de tenacificação como deflexão da trinca e arrancamento da fibra (HABLITZEL, GARCIA, HOTZA, 2011).

Duros, porém frágeis, os materiais cerâmicos são pouco resistentes a tração e ao impacto. Geralmente a estrutura cristalina dos materiais cerâmicos é mais difícil que a dos metais, visto que eles são formados, no mínimo, por duas partes, em que cada tipo de átomo ocupa uma determinada posição no reticulado cristalino (PEIXOTO, 2012).

2.2.1.3 Nanocompósitos de Matriz Polimérica

Os materiais compósitos são basicamente a união de duas ou mais fases que possuem propriedades diferentes. Esses materiais são chamados de reforço e matriz. Essa combinação é feita no intuito de combinar as propriedades de ambos para adquirir um único material com propriedades que não seriam possíveis de se obter isoladamente. Os nanocompósitos são compostos formados por uma matriz polimérica reforçada com uma carga nanométrica (ARENAS, 2012).

Os nanocompósitos poliméricos se configuram em uma recente classe de compósitos constituídos pela associação e liga de um termoplástico ou borracha com um

material esparso, que pode ser partículas de um mineral, como sílica, argila, zeólito, dentre outros, cuja ao menos uma das suas dimensões tenham no mínimo ordem de grandeza em nanômetros (ARENAS, 2012).

A interação dessas partículas nanométricas com as moléculas do polímero ocorre em escala molecular, além disso, a área superficial onde estas interações ocorrem é extremamente maior em comparação aos materiais de dimensões convencionais, tais fatores determinam uma melhoria significativa em compósitos tradicionais (Paiva *et al*, 2006 *apud* SILVA, 2012, p. 6).

Os polímeros, de maneira geral, são estruturados por moléculas simples com pontos reativos. Ou seja, são monômeros, que em condições ideais podem se unir a outras moléculas. Se estas forem simples, de natureza similar, dessa união nasce os homopolímeros. Se as moléculas forem diferentes, a união dará origem aos copolímeros. O autor esclarece que, normalmente, os monômeros ésteres têm pontos reativos e podem formar polímeros (SILVA, 2012).

O estudo dos nanocompósitos poliméricos principalmente os desenvolvidos com argilas em camada, que representam uma alternativa aos compósitos desenvolvidos com cargas convencionais, se intensificaram, pela necessidade de materiais com mais propriedade e pelos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades fundamentais para funções definidas (MORALES *et al*, 2010).

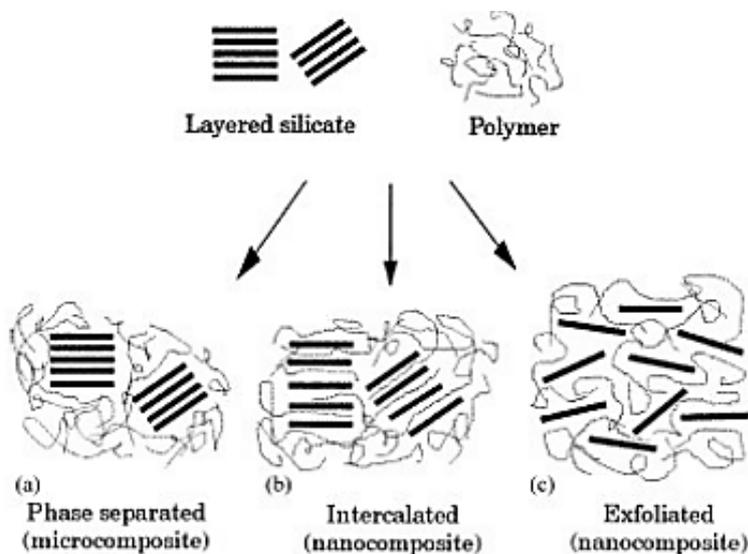
2.2.2 Estruturas dos Nanocompósitos

A adição de argila em um polímero produz três tipos diferentes de compósitos, que variam de acordo com a natureza dos componentes utilizados, como o tipo e concentração de silicato, cátion orgânico e matriz polimérica e, do método utilizado na preparação (MARTINZ, 2009).

O microcompósito tem propriedades semelhantes às dos compósitos tradicionais e é formado quando o polímero não se interpõe entre as camadas da argila, como pode-se verificar na figura 4, onde observa-se que as partículas do silicato continuam juntas sob a forma de tactóides com a mudança de propriedades moderadamente prejudicadas. Quando uma ou mais cadeias de polímero são intercaladas entre as camadas de silicatos formam-se as estruturas intercaladas convertendo-se numa morfologia organizada de múltiplas lamelas, formadas pelas variações entre camadas de polímero e de silicato, como apresentado na Figura 4b. Se as camadas de argila são completa e espalhadas

igualmente numa matriz polimérica contínua, obtém-se uma estrutura esfoliada ou delaminada como observa-se na Figura 4c (MARTINZ, 2009).

Figura 4. Estrutura de diferentes tipos de compósitos oriundos da interação do silicato lamelar com o polímero: (a) microcompósito; (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado.



Fonte: MARTINZ (2009).

O polímero distribui as galerias das lamelas de silicato no material intercalado, preservando o acúmulo disposto das camadas, enquanto no nanocompósito esfoliado, as lamelas de silicatos são separadas individualmente na matriz polimérica (MARTINZ, 2009).

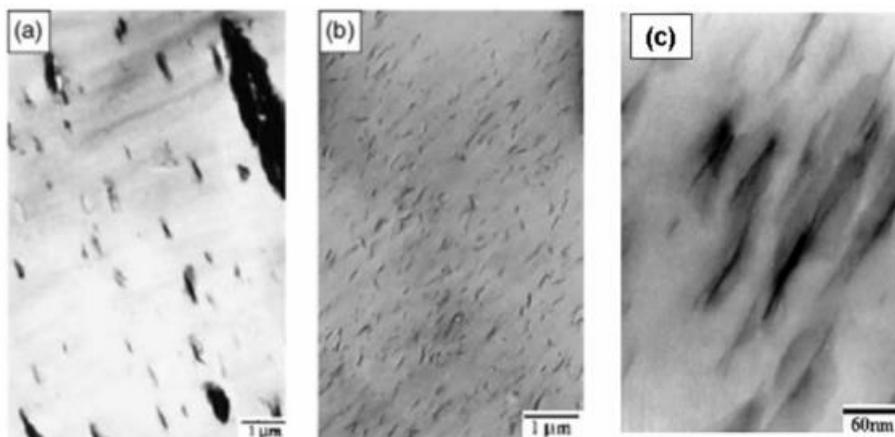
Para descrever as estruturas intercaladas e/ou esfoliadas, utiliza-se, normalmente duas técnicas complementares: a difração de raios-X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) (MARTINZ, 2009).

Para estruturas intercaladas, a técnica de WAXD (*wide angle X-ray diffraction*) permite determinar quantitativamente o espaçamento entre as camadas de argila (*interlayer spacing*) e o deslocamento dos picos para ângulos menores, resultado da intercalação das cadeias do polímero entre as camadas de silicato. Essa determinação segue a Lei de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$) e, na medida em que a esfoliação ocorre, os picos de difração deixam de ser visíveis no difratograma, seja porque a distância entre as lamelas é muito alta (> 8nm), seja porque não há mais ordem no nanocompósito (MARTINZ, 2009, p. 15).

É possível fazer uma análise qualitativa e semi quantitativa da distribuição dos microcompósito intercalados ou esfoliados através da microscopia eletrônica de transmissão (MET). Em um local com onde os microcompósito apresentam baixo grau de dispersão, a imagem revelada no raio-X ficará escura, onde será possível se observar

um agregado de camadas individuais, como pode-se verificar na Figura 5a. Estruturas intercaladas e/ou esfoliadas, se apresentam como faixas irradiadas, indicando as lamelas individuais, como visto nas Figuras 5b e 5c (MARTINZ, 2009).

Figura 5. Micrografias de MET de nanocompósitos de PVC/MMT.



Fonte: MARTINZ (2009).

Existe outro método para descrever estruturas de nanocompósitos poliméricos com argila “é a microscopia de força atômica (MFA), ainda pouco explorada para nanocompósitos de PVC/ argila. A vantagem é valer-se de uma técnica não destrutiva e de preparo de amostra relativamente simples” (MARTINZ, 2009).

2.3 ANTOCIANINA

Antocianina são derivados de sais flavílicos, solúveis em água, que são responsáveis pelas diversidades de cores azul, violeta, vermelho e rosa encontrada em flores e frutos (OKAMURA, SOARES E CAVALHEIRO, 2002).

Esse termo deriva do grego *anthos* (flor) e *kyanos* (azul), e foi usado por Ludwig Clamor Marquart para se referir a substâncias azuis provenientes de algumas flores. Atualmente, utiliza-se esse termo fazendo referência a toda família de pigmentos naturais, independentemente da cor que apresente (ARENAS, 2012).

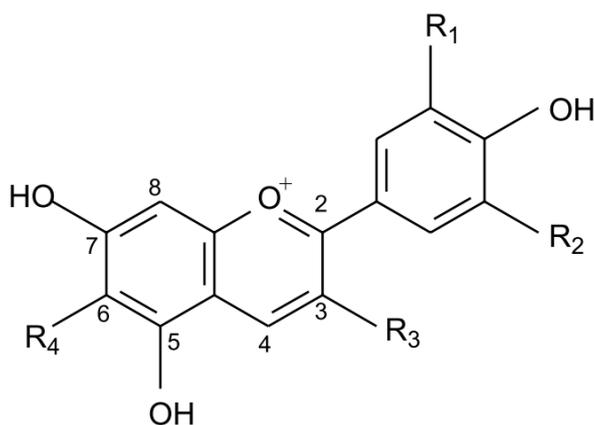
As antocianinas são encontradas, na natureza, associadas a moléculas de açúcares e, quando não estão associadas aos açúcares são conhecidos como antocianidinas (agliconas). A maioria dos pigmentos solúveis em água do reino vegetal é composta por antocianinas, que são mais abundantes nas angiospermas (ARENAS, 2012).

A infinita variedade de cores observada nas antocianinas e antocianidinas é o resultado de interações entre inúmeros fatores, incluindo o pH local do meio, o número de substituintes, a presença ou ausência de outras moléculas capazes de estabilizar a cor, fusão com outros flavonóides, complexação, autoassociação e a natureza do microambiente no qual as antocianinas são encontradas (ARENAS, 2012).

Antioxidantes, mecanismos de defesa e até funções biológicas são alguns dos papéis desempenhados pelas antocianinas em plantas, flores e frutas. Suas cores vibrantes e intensas desempenham um papel crucial nos mecanismos de reprodução da planta, como a polinização e a dispersão de sementes (FREITAS, 2005).

A Figura 6, mostra a estrutura química básica das antocianinas, baseada em uma estrutura policíclica de quinze carbonos.

Figura 6. Estrutura química das antocianinas.



Fonte: GUIMARÃES; ALVES; FILHO (2012)

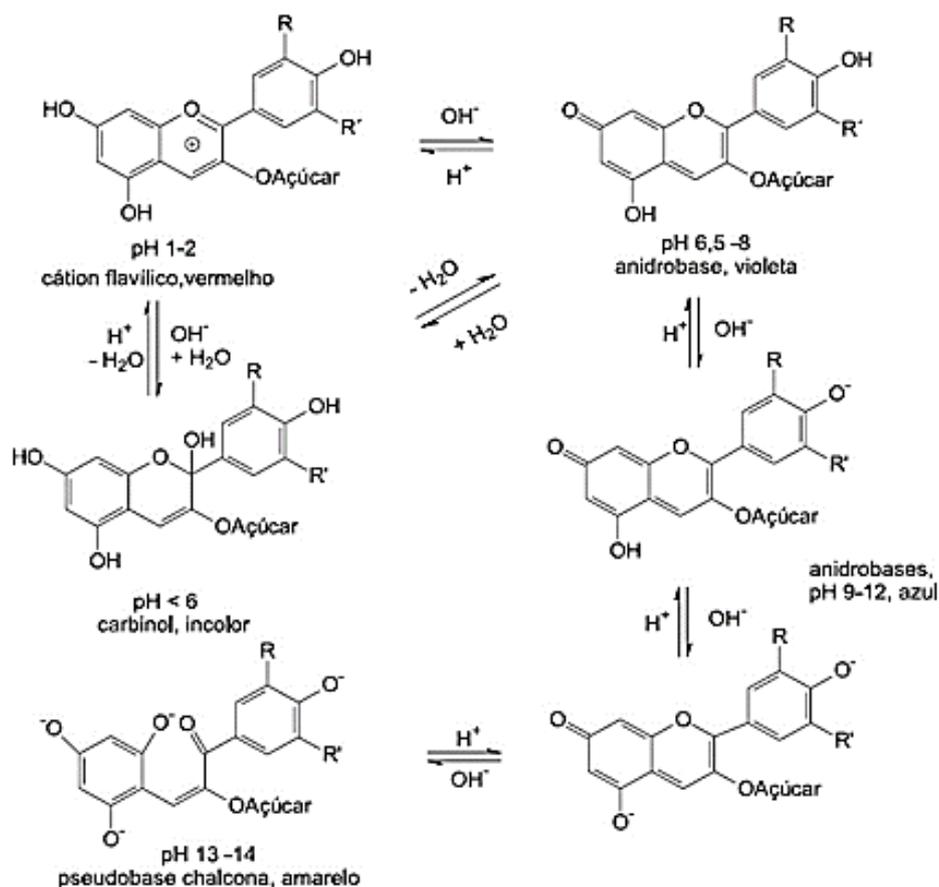
Existe uma enorme variedade de antocianinas encontradas na natureza devido a alterações nas estruturas dos grupos relacionadas à sua estrutura fenólica, que dá origem às várias cores que aparecem em várias frutas, flores e folhagens (TERCE E ROSSI, 2002).

Os autores ainda apontam que os grupos metoxila e hidroxila têm um impacto significativo na cor e na estabilidade das antocianinas. Dependendo do pH, da estrutura e concentração dos pigmentos, da temperatura de armazenamento, da presença de oxigênio, luz e co-pigmentos, entre outros fatores, a antocianina pode apresentar variadas cores. Quando aumenta o número de hidroxilas, a coloração das antocianinas muda de rosa para azul (TERCI e ROSSI, 2002).

O pH e a estrutura da antocianina influenciam diretamente em suas propriedades e em sua cor e, a sensibilidade ao pH é o principal limitador do processo de utilização da mesma, alterando sua estabilidade química (TERCI e ROSSI, 2002).

A grande instabilidade da molécula de antocianina, provoca mudanças estruturais com a variação do pH, interagindo com íons H⁺, OH⁻ e a água. As alterações podem acontecer também, de acordo com o meio solvente se for prótico ou aprótico, explicadas pelo esquema das principais transformações representadas na Figura 7 (ARENAS, 2012).

Figura 7. Possíveis mudanças estruturais das antocianinas de acordo com o pH.



Fonte: TERCI; ROSSI (2002).

Pesquisas recentes focaram seus estudos na estabilização química das antocianinas, devido às suas aplicações abundantes e potenciais, seus efeitos benéficos e sua utilização como alternativa a corantes artificiais (ARENAS, 2012).

2.4 SENSORES

Os sensores desempenham um papel fundamental em diversas áreas da vida moderna, desde a indústria até a saúde, passando pela agricultura e até mesmo pela nossa rotina diária. Esses dispositivos são projetados para detectar e medir uma ampla variedade de parâmetros físicos, químicos ou biológicos e converter essas informações em sinais úteis para análise, controle ou monitoramento (AHMAD et al., 2020).

Esses dispositivos são utilizados em uma variedade de aplicações, desde o controle de processos industriais até a medição de parâmetros ambientais. Por exemplo, na indústria automotiva, os sensores são empregados para monitorar a temperatura do motor, a pressão dos pneus e até mesmo a qualidade do ar dentro do veículo (FERNANDES et al., 2019). Na área da saúde, desempenham um papel crucial em dispositivos médicos, como monitores cardíacos, medidores de glicose e dispositivos de monitoramento da pressão arterial (JOSEPH et al, 2019). Na agricultura, são utilizados para monitorar a umidade do solo, a temperatura ambiente e até mesmo a qualidade da água, contribuindo para uma agricultura mais eficiente e sustentável (AHMAD et al., 2020).

Existem diferentes tipos de sensores, cada um projetado para detectar um tipo específico de parâmetro. Os sensores de temperatura, por exemplo, são projetados para medir a temperatura de um determinado ambiente ou objeto. Eles podem ser baseados em diferentes princípios de operação, como resistência, termopares ou semicondutores (PATEL; KIM; HAHN, 2019). Outro exemplo são os sensores de pressão, que são usados para medir a pressão de um gás ou líquido. Eles podem ser do tipo piezoelétrico, capacitivo ou baseado em células de carga, dependendo da aplicação específica (SINGH et al, 2020).

Além dos sensores físicos, existem também sensores químicos e biológicos, projetados para detectar a presença de substâncias químicas específicas ou biomarcadores em um determinado ambiente. Esses sensores são amplamente utilizados em aplicações como detecção de poluentes ambientais, monitoramento de qualidade da água e diagnóstico médico (KIM et al, 2020).

O avanço da tecnologia tem permitido o desenvolvimento de sensores cada vez mais sofisticados e precisos. Por exemplo, os sensores MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) são dispositivos miniaturizados que integram componentes mecânicos e eletrônicos em uma única plataforma, permitindo a fabricação de sensores

compactos e de baixo custo (TAN et al, 2018). Além disso, os avanços na área de nanotecnologia têm possibilitado o desenvolvimento de sensores com capacidade de detecção em escala molecular, abrindo novas possibilidades em áreas como medicina personalizada e diagnóstico precoce de doenças (LIU et al., 2019).

O impacto dos sensores na sociedade é significativo e abrangente. Eles contribuem para melhorar a eficiência e a segurança em diversos setores, ajudam a proteger o meio ambiente e a saúde pública, e possibilitam o desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações inovadoras. No entanto, é importante ressaltar a importância de considerar questões éticas e de privacidade relacionadas ao uso de sensores, garantindo que os dados coletados sejam utilizados de forma responsável e ética (ROMANO et al, 2020).

Como dispositivos analíticos, os sensores desempenham um papel crucial em nossa sociedade, permitindo a medição e o monitoramento de uma ampla variedade de parâmetros físicos, químicos e biológicos. Com o avanço da tecnologia, espera-se que esses dispositivos continuem a desempenhar um papel cada vez mais importante em nossa vida cotidiana, contribuindo para um mundo mais conectado, seguro e sustentável (FERNANDES et al., 2019)

2.4.1 Biosensores

Os biosensores são dispositivos analíticos que combinam um componente biológico com um componente transdutor para detectar a presença ou quantidade de uma substância específica. Esses dispositivos desempenham um papel crucial em diversas áreas, incluindo medicina, meio ambiente, segurança alimentar e biotecnologia (VODINH; CULLUM, 2000).

Projetados para detectar uma ampla variedade de biomoléculas, incluindo proteínas, enzimas, ácidos nucleicos e células vivas, os biosensores são compostos por três principais componentes: o elemento de reconhecimento biológico, que interage seletivamente com o analito alvo; o transdutor, que converte o sinal biológico em um sinal mensurável, como elétrico, óptico ou químico; e o sistema de processamento de sinal, que amplifica, processa e apresenta os resultados da detecção (TURNER, 2013).

Dependendo do tipo de elemento de reconhecimento biológico e do princípio de transdução utilizado, existem diferentes tipos de biosensores. Por exemplo, os biosensores enzimáticos utilizam enzimas como elemento de reconhecimento para catalisar uma reação química específica em presença do analito alvo, gerando um sinal

detectável. Já os biossensores de DNA utilizam sondas de DNA complementares para detectar sequências específicas de ácido nucleico (DZYADEVYCH et al., 2008).

Além disso, esses dispositivos podem ser classificados com base no tipo de transdutor utilizado. Os biossensores eletroquímicos, por exemplo, utilizam um transdutor elétrico para medir a corrente ou potencial gerado pela reação bioquímica. Já os biossensores ópticos utilizam um transdutor óptico para medir a absorção, emissão ou reflexão de luz associada à interação entre o elemento de reconhecimento biológico e o analito alvo (LUONG; MALE; GLENNON, 2008).

Esses dispositivos têm uma ampla gama de aplicações em diversas áreas. Na medicina, eles são utilizados para diagnóstico de doenças, monitoramento de terapias e detecção de biomarcadores de interesse clínico. Na indústria alimentícia, são empregados para detectar contaminantes, como patógenos e toxinas, em alimentos e bebidas. Na agricultura, são utilizados para monitorar a qualidade do solo, detectar pesticidas e herbicidas e diagnosticar doenças de plantas (WANG, 2006).

Em aplicações ambientais, os biossensores desempenham um papel importante, como no monitoramento da qualidade da água, detecção de poluentes e monitoramento da qualidade do ar. Na área de segurança, são utilizados em sistemas de detecção de agentes biológicos e químicos, contribuindo para a prevenção de ataques terroristas e biológicos (SCHELLER; SCHUBERT, 2013).

Como dispositivos analíticos poderosos que combinam elementos biológicos e transdutores para detectar e quantificar biomoléculas específicas, os biossensores possuem diversas aplicações e vantagens. Esses dispositivos desempenham um papel crucial em áreas como medicina, meio ambiente, segurança alimentar e biotecnologia, contribuindo para um mundo mais seguro, saudável e sustentável (DZYADEVYCH et al., 2008; TURNER, 2013).

3. OBJETIVOS

3.1 GERAL

Preparar e caracterizar um sensor de pH a partir do nanocompósito carboximetilcelulose e nanocristais de celulose com extrato de açáí-solteiro (*Euterpe precatoria*).

3.2 ESPECÍFICOS

- Extrair a carboximetilcelulose e os nanocristais de celulose a partir do bambu “taboca” (*Guadua weberbaueri*);
- Testar diferentes concentrações de nanocristais de celulose como agente de reforço da carboximetilcelulose;
- Extrair a antocianina a partir do açáí-solteiro (*Euterpe precatoria*);
- Analisar as propriedades ópticas da antocianina como sensor de pH;
- Preparar o sensor polimérico a partir da junção da carboximetilcelulose, nanocristais de celulose e antocianina.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 COLETA DO BAMBU

O bambu foi coletado no Campus da Universidade Federal do Acre, localizado na Rodovia BR-364, km 04, Bairro Distrito Industrial, em Rio Branco-Acre, nas coordenadas 9°57'25.2"S 67°52'12.4"W (próximo ao Anexo do Bloco Djalma Batista).

Foram coletadas 04 (quatro) varas de bambu no total, as quais foram cortadas em pedaços de 1 metro para facilitar o manuseio. As amostras apresentavam coloração verde-claro, com manchas brancas ao longo do colmo e espinhos nos entrenós.

Foi separada uma parcela para a produção de exsiccatas, as quais foram inicialmente identificadas pela professora e bióloga Susana Maria Melo Silva como da espécie *Guadua weberbaueri*, popularmente conhecida como “taboca”. Posteriormente, as exsiccatas foram levadas ao Herbário do Parque Zoobotânico da UFAC para catalogação, sendo registradas pelo tombamento UFAC-PZ nº 28061.

Figura 8. Coleta do bambu *Guadua weberbaueri*.



Fonte: (AUTOR)

4.1.1 Trituração dos Colmos do Bambu

O bambu foi inicialmente lavado com água corrente, cortado em espaços entronó e levado para desidratação em estufa a 39 °C por 36 horas. Em seguida, foi cortado em cavacos de cerca de 0,5 cm e, posteriormente, triturado em um moinho de facas TECNAL® Tipo Cróton Te-625 e peneirado em tamises de malha 70 (212 µm).

Os processos foram realizados no Laboratório de Nanobiotecnologia do Complexo Bionorte da Universidade Federal do Acre.

4.2 PREPARAÇÃO DE CARBOXIMETILCELULOSE

Foi utilizado o método adaptado de Machado (2000) para a obtenção da Carboximetilcelulose (CMC) a partir do bambu “taboca” (*Guadua weberbaueri*).

Primeiramente, foram adicionados 200 gramas de colmo de bambu triturado a um béquer contendo 4 litros de água destilada. Em seguida, o recipiente foi colocado em um agitador magnético por 1 hora, sob uma temperatura de 70 °C. Ao término do período, o bambu foi lavado com água destilada e, logo depois, posto na estufa a uma temperatura de 80 °C, visando a secagem.

Posteriormente, foram incorporadas, em um reator de aço inoxidável, 25 gramas do material em uma solução de água/etanol na proporção de 1:1 (v/v) com licor-fibra na proporção de 11:1 (v/m). A mistura permaneceu no reator sob agitação constante a uma temperatura de 190 °C por 1 hora. Ao término do período, já com o reator resfriado, a mistura foi filtrada em funil e a polpa lavada com etanol técnico. A seguir, o bambu foi colocado em um béquer com 200 ml de etanol e posto no agitador magnético por 30 minutos. Ao final, o bambu foi novamente filtrado e lavado com etanol.

Após secar na estufa sob uma temperatura de 50 °C, o material passou pelo processo de branqueamento por meio da adição de hipoclorito de sódio e foi colocado novamente na estufa a 70 °C, resultando, por fim, na Carboximetilcelulose (CMC) em pó.

Todos os processos citados foram realizados no Laboratório de Nanobiotecnologia do Complexo Bionorte da Universidade Federal do Acre.

4.3 PREPARAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Inicialmente, foi realizada a remoção dos compostos amorfos (lignina e hemicelulose), seguindo o método proposto por Machado (2014). Dessa forma, o material foi lavado com solução de NaOH a 2% na proporção de 30 g de bambu para 1.200 mL de solução por 4 h, sob aquecimento em temperatura constante de 80 °C e agitação branda. Em seguida, foi lavada com água corrente. O processo foi repetido por 3 vezes.

Figura 9. Processo de deslignificação da polpa.



Fonte: (AUTOR)

Para o branqueamento da polpa foi seguido o método usado por Pereira (2013), para tanto, 1 g da fibra obtida na etapa anterior a essa, foi adicionada a uma solução de H₂O₂ a 24% com outra de NaOH a 4% na proporção de 1:1 (v/v). A mistura permaneceu por 2 h a 50°C e agitação constante. Em seguida, a mistura foi lavada com água corrente. O processo foi repetido por 2 vezes consecutivas.

Figura 10. Processo de branqueamento da polpa.



Fonte: (AUTOR)

Para o preparo de NCC foi seguido o método de hidrólise ácida de Sá et al. (2018) e Souza et al. (2020) com adaptações. Para tanto, foi adicionado 8,0 mL de uma solução de H_2SO_4 a 64% (m/m) para cada 1,0 g de polpa branqueada, obtida na etapa anterior a essa. A mistura foi condicionada a agitação mecânica a 45 °C por 35 minutos. Em seguida, a reação foi cessada com adição de água destilada a 5 °C. Para neutralização do ácido, a suspensão resultante foi centrifugada por 10 ciclos em uma centrífuga da Quimis modelo Q222TM. Em seguida, a mistura foi sonicada por 5 minutos em ultrassom de ponteira da Bandelin modelo UW 2070 para completa dispersão e em seguida foi filtrada, congelada e liofilizada.

Figura 11. Hidrólise ácida e produção dos nanocristais.



Fonte: (AUTOR)

Todos os processos citados foram realizados no Laboratório de Nanobiotecnologia do Complexo Bionorte da Universidade Federal do Acre.

4.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DO NCC

4.4.1 Análise do Teor de Celulose

A análise do teor de celulose dos nanocristais foi determinada pelo método Fibra em Detergente Neutro/Fibra em Detergente Ácido - FDN/FDA, proposto por Van Soeste (1991), realizado no Laboratório de Bromatologia da Embrapa Acre.

Foi utilizado ácido sulfúrico a 72% para a realização da análise, além disso, todos os resultados foram corrigidos com base na matéria seca à 105 °C.

As células vegetais podem ser divididas em paredes celulares menos digeríveis (contendo hemicelulose, celulose e lignina) e paredes celulares mais digeríveis (contendo amido e açúcares). Para essa separação, o método utiliza dois detergentes: um neutro e um ácido.

A hemicelulose, a celulose e a lignina são indigeríveis em não ruminantes, enquanto a hemicelulose e a celulose são parcialmente digeríveis em ruminantes. A fibra em detergente neutro é um bom indicador do “volume” e, portanto, do consumo de fração. A fibra em detergente ácido é um bom indicador da digestibilidade e, portanto, da ingestão de energia.

4.4.2 Análise do Diâmetro Hidrodinâmico das Partículas (Zetasizer)

Os nanocristais de celulose tiveram seu diâmetro hidrodinâmico e estabilidade determinados por meio do equipamento Zetasizer, Modelo Nano ZS90, da Marca Malvern, disponível no Laboratório de Nanobiotecnologia do Complexo Bionorte da Universidade Federal do Acre.

As suspensões de nanocristais em água destilada (0,4% p/v) foram previamente colocadas em banho de ultrassom por 150 segundos, visando a dispersão das partículas aglomeradas. Posteriormente, a solução de 1 mL foi colocada diretamente na cubeta específica do equipamento. O diâmetro hidrodinâmico das partículas da amostra foi determinado em cinco repetições a 25 °C, os dados foram analisados usando o software Zetasizer (Malvern), tendo como parâmetros o diâmetro (d.nm) e o percentual de volume.

4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Para a espectroscópica de infravermelho por absorção realizada nos nanocristais de celulose, foi utilizado o equipamento PerkinElmer Frontier FT-IR/NIR do Laboratório de Síntese e Materiais Cerâmico LabSMaC, situado na Universidade Federal de Campina Grande.

As pastilhas foram preparadas com KBr e então as amostras foram analisadas com 16 varreduras, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.4.4 Difração de Raio-X (DRX)

A cristalinidade dos nanocristais de celulose foi determinada utilizando o equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), operando a 30 kV, 30 mA e 2,0 deg/min.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Síntese e Materiais Cerâmico LabSMaC, da Universidade Federal de Campina Grande.

4.4.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise de termogravimétrica visou avaliar a estabilidade dos nanocristais de celulose em função da alteração controlada da temperatura, sendo realizada no Laboratório de Síntese e Materiais Cerâmico LabSMaC da Universidade Federal de Campina Grande, por meio de um DTG 60H da Shimadzu.

A atmosfera de nitrogênio estava ajustada para um fluxo de 100 mL/min, e a taxa de aquecimento ajustada para um aumento de 10 °C a cada minuto, até que se chegasse à temperatura final de 600 °C. A quantidade de nanocristais de celulose analisada foi de 4,45 mg, em recipientes de óxido de alumina.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura de bancada Hitachi TM4000Plus, o qual trabalha com tensões de aceleração de 5 kV, 10 kV e 15 kV. Além disso, possui detectores para elétrons retroespalhados (BSE), elétrons secundários (SE) e EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), que possibilitam análise elementar.

A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais (LCPNano) da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.5 PREPARAÇÃO DO EXTRATO DE AÇAÍ

Primeiramente, 400 g do fruto do açaí foram imersos em 500 ml de água morna por 12 horas. Então, os frutos foram macerados até formar um líquido em tom violáceo, que foi filtrado com filtro de papel para retirada dos resíduos sólidos.

O líquido foi colocado no ultrafreezer a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, posteriormente, levado para o processo de liofilização.

4.6 PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO CMC E NCC

A preparação do nanocompósito CMC e NCC foi realizada seguindo o método de Fiori et al. (2014) com adaptações. Inicialmente, foi misturado 25 ml de H_2O a 1% de NCC. A mistura foi sonicada por 3 minutos, com 30% de amplitude e um pulso a cada segundo. Posteriormente, foi adicionado 360 μl de ácido acético e depois 0,25 g de CMC. A mistura ficou em agitação magnética por 24h.

Após o término da agitação, a solução do nanocompósito foi adicionada sobre a placa de petri (dimensão 90x15 mm vidro neutro com tampa de fundo plano). O filme ficou 72 horas na estufa a 45°C até a completa secagem.

O processo foi repetido com as proporções de 2%, 3%, 5%, 7% e 10% de NCC. Todos os procedimentos foram realizados no Laboratório de Nanobiotecnologia do Complexo Bionorte da Universidade Federal do Acre.

Figura 12. Preparação dos filmes poliméricos com NCC como agente de reforço.



Fonte: (AUTOR)

4.7 PREPARAÇÃO DO SENSOR

A preparação do sensor foi realizada seguindo o método de Fiori et al. (2014) com adaptações. Inicialmente, foi misturado 25 ml de H_2O a 5% de Antocianina. A mistura foi sonicada por 3 minutos, com 30% de amplitude e um pulso a cada segundo.

Posteriormente, foi adicionado 360 µl de ácido acético e depois 0,25 g de CMC. A mistura ficou em agitação magnética por 24h.

Após o término da agitação, a solução do nanocompósito foi adicionada sobre a placa de petri (dimensão 90x15 mm vidro neutro com tampa de fundo plano). O filme ficou 72 horas na estufa a 45° C até a completa secagem.

O processo foi repetido com as proporções de 7% e 10% de Antocianina. Todos os procedimentos foram realizados no Laboratório de Nanobiotecnologia do Complexo Bionorte da Universidade Federal do Acre.

4.8 ENSAIO DE TRAÇÃO

Nos ensaios de tração, foram seguidos os procedimentos de acordo com o levantamento das propriedades mecânicas dos filmes finos utilizando a Máquina Universal de Ensaio Mecânicos Destrutivos da Marca EMIC, linha DL (Digital Line). Os testes foram realizados no Instituto Senai de Tecnologia (IST) de Rio Branco-Acre.

Para determinar a tensão normal, foi utilizada a metodologia de Caruso (2015), que envolve a divisão da força aplicada nos filmes finos pela sua área da seção transversal. Assim, a força foi indiretamente obtida pela pressão do fluido hidráulico do sistema e pela área do cilindro, conforme a equação 1:

$$p (\sigma) = F / A$$

Onde:

p (σ): é a pressão do fluido hidráulico medida no manômetro do equipamento (em MPa);

F: é a força que o cilindro imprime no filme fino;

A: é a área do cilindro hidráulico, definida pelo equipamento utilizado de 6,5 cm².

Essa abordagem permite uma análise precisa da resistência dos filmes finos sob tensão, fornecendo informações valiosas sobre suas propriedades mecânicas. Os ensaios de tração são fundamentais para compreender o comportamento dos materiais sob carga e auxiliam no desenvolvimento de aplicações práticas desses filmes finos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TEOR DE CELULOSE

Tabela 1 - Composição da Fibra Vegetal

Amostra	Repetição da Análise	Composição da Fibra Vegetal (%)						
		MS	Umidade	FDN	FDA	Hemicelulose	Celulose	Lignina
NCC	01	76,66	2,33	82,2	71,49	10,71	40,94	32,17
	02	77,01	2,30	81,14	68,14	13,00	40,70	28,57
	03	77,05	2,30	81,12	71,24	9,88	42,96	32,66

Fonte: (AUTOR)

Ao analisar os dados das amostras de fibra vegetal, observa-se uma consistente redução nos compostos amorfos, representados pelos baixos teores de lignina e hemicelulose. Por exemplo, na amostra NCC-01, a lignina apresentou um teor de 32,17%, enquanto na NCC-02 foi de 28,57%, e na NCC-03 foi de 32,66%. Isso sugere um processo eficaz de purificação ou tratamento da fibra vegetal, visando remover esses componentes indesejáveis. Além disso, os teores de celulose nas amostras estão dentro de faixas consideradas satisfatórias para materiais de qualidade, como visto nos resultados da NCC-01 (40,94%), NCC-02 (40,70%), e NCC-03 (42,96%). Esses dados indicam uma boa pureza da celulose presente nas amostras, o que é crucial para diversas aplicações industriais.

5.2 ANÁLISE DO DIÂMETRO HIDRODINÂMICO DAS PARTÍCULAS

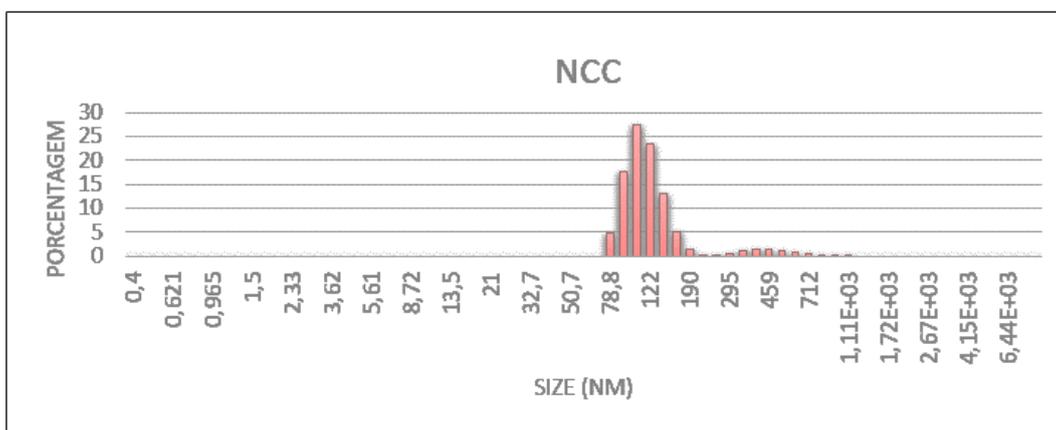
A suspensão aquosa de NCC mostrou um maior percentual de nanopartículas com aproximadamente 120 nm de diâmetro. No entanto, observou-se um volume significativo de nanomateriais abaixo de 100 nm e acima de 500 nm, como evidenciado no gráfico da Figura 13. Estes valores são considerados adequados para os diâmetros de NCC, levando em conta sua relação de aspecto (a proporção entre largura e comprimento).

É importante notar que o diâmetro hidrodinâmico medido pela técnica DLS não se limita apenas ao tamanho das nanopartículas, como nas medições por microscópios, mas também inclui as substâncias adsorvidas na superfície das nanopartículas (incluindo

impurezas) e a espessura da dupla camada elétrica que se movimenta junto com a nanopartícula (TOMASZEWSKA et al., 2013).

Neste ponto do desenvolvimento da pesquisa, buscava-se obter medidas mais precisas dos NCC. No entanto, a técnica utilizada aqui (DLS) foi crucial para acelerar os trabalhos, uma vez que era a única disponível em nosso laboratório. Apesar de sua imprecisão, a técnica de DLS foi fundamental para a detecção de partículas na escala nanométrica. Porém, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram utilizadas (e serão discutidas mais adiante) para confirmar e aprimorar os resultados já obtidos.

Figura 13. Distribuição do tamanho diametral de NCC obtida por DLS.



Fonte: (AUTOR)

A estabilidade coloidal está diretamente ligada ao valor do Potencial Zeta, em que partículas com valores superiores a +30 mV ou inferiores a -30 mV demonstram alto grau de estabilidade (TUAN et al., 2015) devido à significativa repulsão entre elas. Neste estudo, os NCC produzidos exibiram uma notável estabilidade em suspensão aquosa, demonstrando um Potencial Zeta de -50,1 mV.

O índice de polidispersividade (PDI), que avalia a amplitude da distribuição de tamanho ou o grau de aglomeração do nanomaterial, pode variar de 0 a 1 (KAUR et al., 2018). Amostras com PDIs elevados são mais polidispersas, enquanto valores baixos indicam amostras monodispersas. Valores de PDI maiores que 1 indicam uma dispersão tão polidispersa que não é adequada para DLS (KAUR et al., 2018). Os NCC produzidos neste estudo (em suspensão aquosa) são polidispersos e adequados para DLS, uma vez que o valor de PDI encontrado foi de $0,811 \pm 0,059$.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A diminuição nos teores de lignina, hemicelulose e extrativos, acarretando o incremento no teor de alfa-celulose, foi comprovada através do ensaio de FTIR, que mostrou também uma diminuição na absorção máxima de água da amostra, após tratamentos realizados (Figura 14). Essas curvas são resultadas das vibrações correspondentes às bandas de elementos químicos na faixa de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . O pico de 1.732 cm^{-1} , referente ao grupo acetil e carboxílicos das xilanas (presentes nos compostos amorfos), quase desaparece do bambu triturado para as amostras de polpas, confirmando a extração parcial de lignina e extrativos da amostra. A queda dos teores de lignina, hemicelulose e de extrativos é, também, comprovada através da diminuição das bandas de 1.602 cm^{-1} , que representa vibrações no esqueleto aromático mais estiramento C=O, indicando diminuição no teor de polioses.

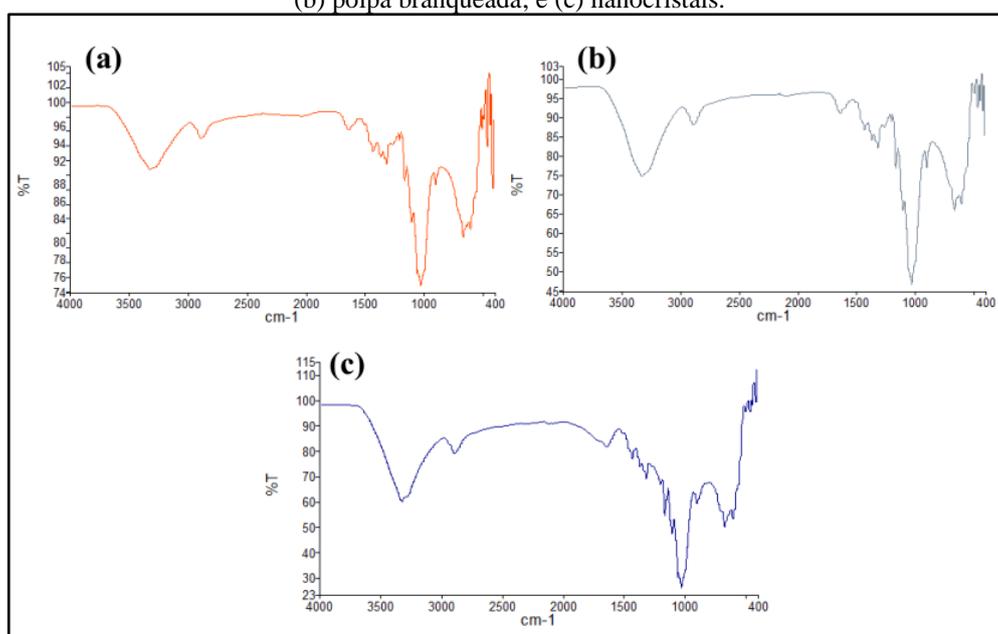
Em 1.243 cm^{-1} , que representa deformação axial assimétrica de =C–O–C–, comum em meio onde está presente =C–O–, como em éster e éter (muito comum nas moléculas dos componentes amorfos), praticamente desaparecem após os tratamentos. Além disso, as amostras processadas apresentaram menor absorção, em comparação ao bambu triturado, em 1.372 cm^{-1} , referente à vibração de deformação do grupo C–H, devido a remoção de polissacarídeo de baixa massa molecular (presentes em compostos amorfos). Esse mesmo comportamento foi observado em 1.513 cm^{-1} e 1.427 cm^{-1} , relacionadas a vibração dos grupos aromáticos de lignina, específicas dos anéis do tipo guaiacílicos.

A diminuição da banda de 3.330 cm^{-1} indica o sucesso da reação de esterificação na amostra e na diminuição de umidade. O alargamento das bandas de 898 cm^{-1} e 1.047 cm^{-1} indica um incremento no valor do teor de alfa-celulose, enquanto o aumento da banda de 1.160 cm^{-1} indica incorporação do grupo éster à polpa. A banda de 2.900 cm^{-1} , atribuída ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico de CH₂ e CH₃ de grupos alifáticos, tornou-se menor após os tratamentos de polpação aplicados ao bambu.

Por outro lado, apesar de apresentar uma vasta semelhança com as polpas de celulose branqueadas, o FTIR dos NCC mostrou diferença na absorção de determinados comprimentos de onda. A absorção em 1.160 cm^{-1} , por exemplo, não apareceu nos NCC, de modo que é possível afirmar que os grupos ésteres foram eliminados durante a reação química de hidrólise ácida, como mostrado no gráfico da figura 14. Enquanto isso, em 1.513 cm^{-1} e 1.427 cm^{-1} , relacionadas a vibração dos grupos aromáticos de lignina,

específicas dos anéis do tipo guaiacílicos, reduziu significativamente, endossando o efeito dos tratamentos químicos na remoção dos compostos amorfos da celulose. Os demais picos de absorção apresentaram-se muito semelhantes ou idênticos aos da polpa de celulose branqueada.

Figura 14. Espectroscopia de Infravermelho - FTIR (a) polpa deslignificada; (b) polpa branqueada; e (c) nanocristais.

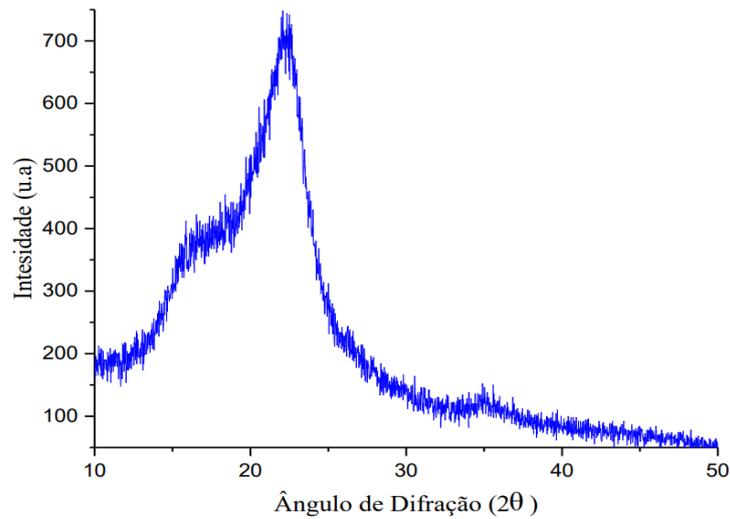


Fonte: (AUTOR)

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para a determinação da cristalinidade das amostras percussoras, foi usado o método de Segal (1959), onde o percentual cristalino foi determinado pela diferença entre o pico de maior intensidade (I_{c+a}), correspondente ao pico cristalino e o de menor intensidade (I_a), do pico amorfo. A figura 15 mostra o gráfico de DRX da amostra de bambu triturado. É possível observar a típica absorção da celulose completamente amorfa em 2θ próximo a 23° .

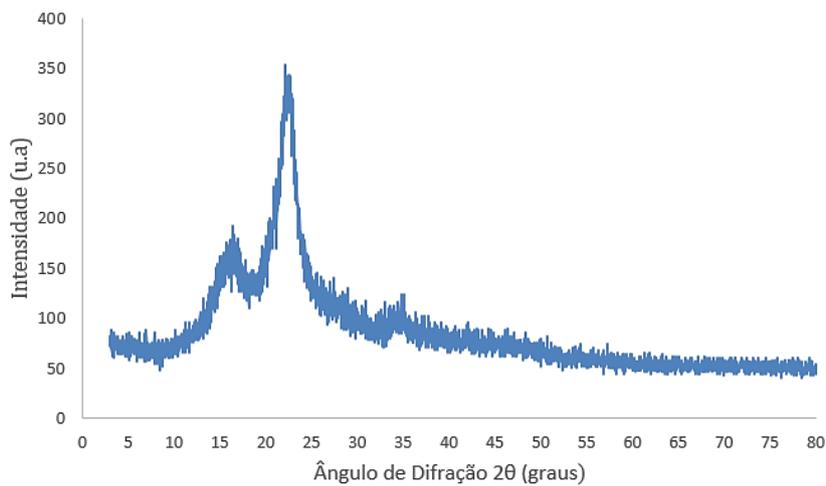
Figura 15. DRX da amostra de bambu triturado.



Fonte: (AUTOR)

O difratograma da amostra de NCC revelou um material mais cristalino em comparação com as polpas de bambu (89%). Na figura 16 é possível observar picos de difração da estrutura cristalina em $2\theta = 15,5^\circ$ e $23,5^\circ$ correspondentes aos planos 10^{-1} e 002 71 respectivamente, além de picos mais suaves em torno de $2\theta = 35^\circ$, atribuído ao plano 040 de celuloses (PARK, 2010).

Figura 16. DRX da amostra de NCC.



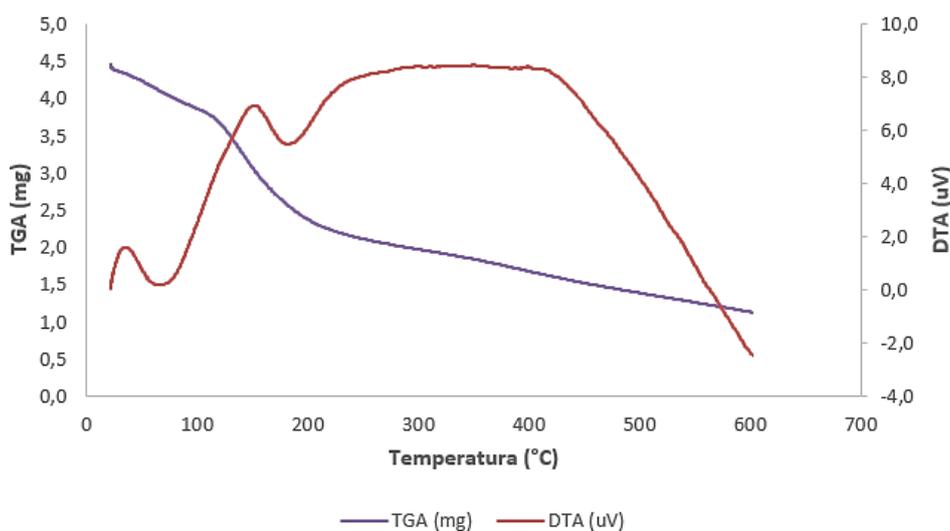
Fonte: (AUTOR)

5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise do gráfico de TGA do NCC revelou um comportamento semelhante para todas as amostras (figura 17). O primeiro evento visualizado foi a desidratação das amostras que ocorrem entre um intervalo médio de 43,8 °C e 108,6 °C, com uma perda de massa média de 6,18%. A decomposição térmica ocorre em um pico médio de 356 °C, com temperatura *onset* em 334,4 °C e *endset* em 362,2 °C para as quatro amostras analisadas. A Perda de massa média foi de 80,51%. Na curva de DTG, fica evidente dois picos dos eventos endotérmicos que ocorreram nas amostras.

A Análise Termogravimétrica demonstrou que a resistência e a estabilidade térmica do material se mostraram satisfatórios.

Figura 17. TGA da amostra de NCC.

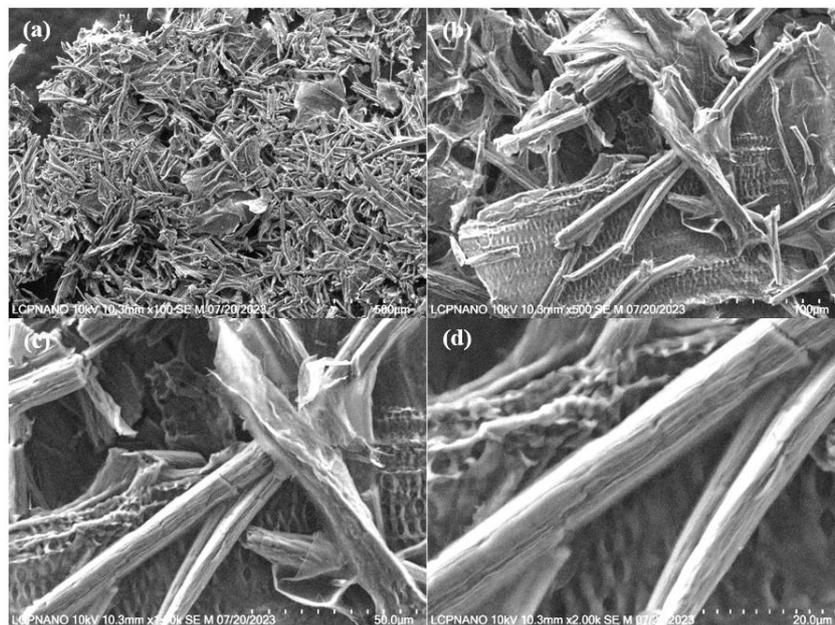


Fonte: (AUTOR)

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na literatura é encontrado NCC com dimensões entre 4 e 16 (nm) de largura e 300 a 500 nm de comprimento (MORAES et al., 2016). As imagens de MEV dos NCC (figura 18) foram obtidas em escalas de 100 nm e 200 nm. Foi possível observar nanoestruturas em forma de bastões com uma média de 12 nm de diâmetro e comprimento entre 100 nm e 490 nm. Além disso, é possível detectar estruturas fora desses padrões dimensionais o que leva a crer que a hidrólise ácida da polpa do bambu ocorreu de modo incompleto ou que gerou produtos intermediário.

Figura 18. Imagens de MEV do NCC (a) 500 μm ; (b) 100 μm ; (c) 50 μm ; e (d) 20 μm .

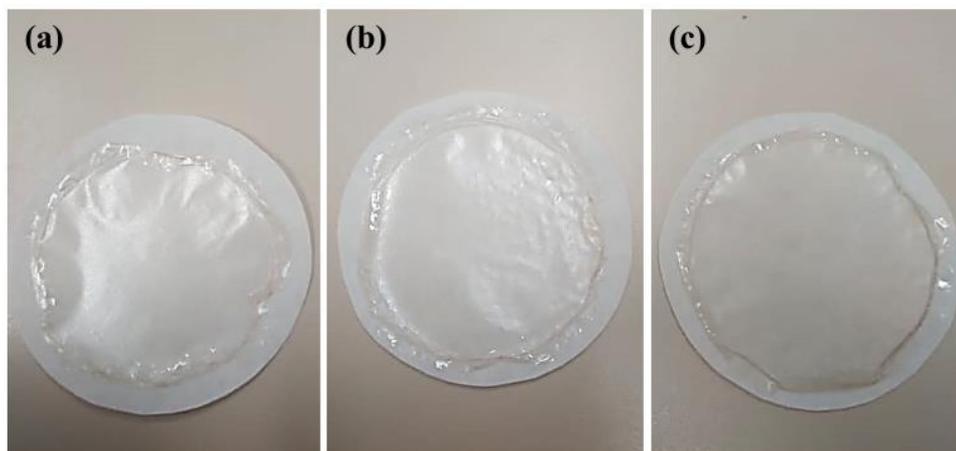


Fonte: (AUTOR)

5.7 NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO DE CMC E NCC

Esta etapa do estudo envolveu a fabricação de filmes compostos por Carboximetilcelulose (CMC) em estado puro e filmes nos quais se incorporaram Nanocristais de Celulose (NCC) em diversas concentrações: 1%, 2%, 3%, 5%, 7% e 10%. Os filmes foram moldados em placas de Petri com dimensões de 90x15 mm.

Figura 19. Filmes poliméricos de CMC com (a) 5% de NCC, (b) 7% de NCC e (c) 10% de NCC.



Fonte: (AUTOR)

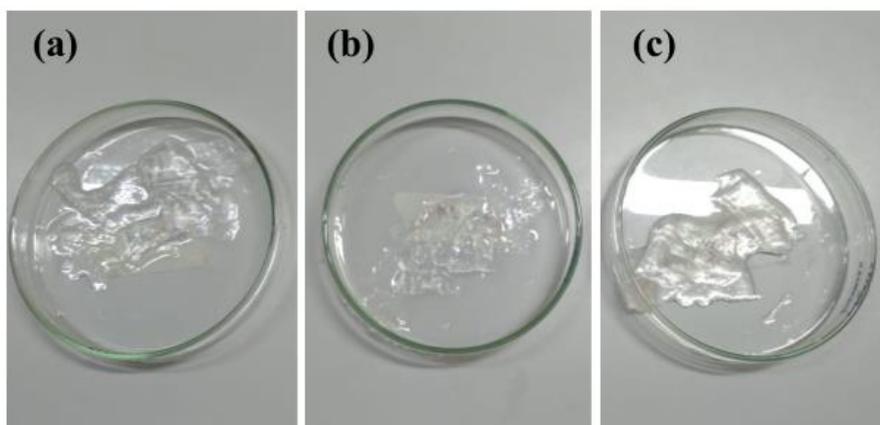
Os resultados obtidos revelaram melhorias substanciais nas propriedades do material quando se adicionaram os nanocristais de celulose. Os filmes manifestaram maior ductilidade e resistência, sugerindo um potencial incremento na resistência mecânica do material.

A solubilidade do nanocompósito polimérico ao ter contato com água se mostrou excessivamente alta durante o experimento. Visando mitigar esse problema, foram adicionados agentes plastificantes, como Polietileno Glicol (PEG), Polivinilpirrolidona (PVP) e um surfactante não iônico. No entanto, os resultados obtidos não se mostraram satisfatórios, indicando que o polímero CMC não interagiu de maneira eficaz com esses materiais adicionados para reduzir sua solubilidade em água.

Em uma tentativa subsequente de melhorar as propriedades do filme, foi incorporada uma concentração mais elevada de Nanocristais de Celulose (NCC) de 20% ao material. Embora essa modificação tenha resultando em um aumento notável na resistência mecânica do filme e na qualidade geral do material, não houve uma melhora significativa na redução da solubilidade em água.

Esses resultados sugerem que o desafio da solubilidade do nanocompósito polimérico de CMC e NCC em água não foi resolvido efetivamente por meio da adição dos agentes plastificantes ou do aumento da concentração de NCC. Desta forma, serão necessárias outras abordagens ou formulações para atingir o objetivo de reduzir a solubilidade do material em água, mantendo suas propriedades mecânicas e estruturais desejáveis. Esse é um aspecto importante a ser considerado na busca por aplicações específicas do filme de CMC, como no desenvolvimento de um sensor de pH, e pode requerer investigações adicionais e modificações na formulação.

Figura 20. Teste de solubilidade do nanocompósito de CMC com (a) 5% de NCC, (b) 7% de NCC e (c) 10% de NCC.



Fonte: (AUTOR)

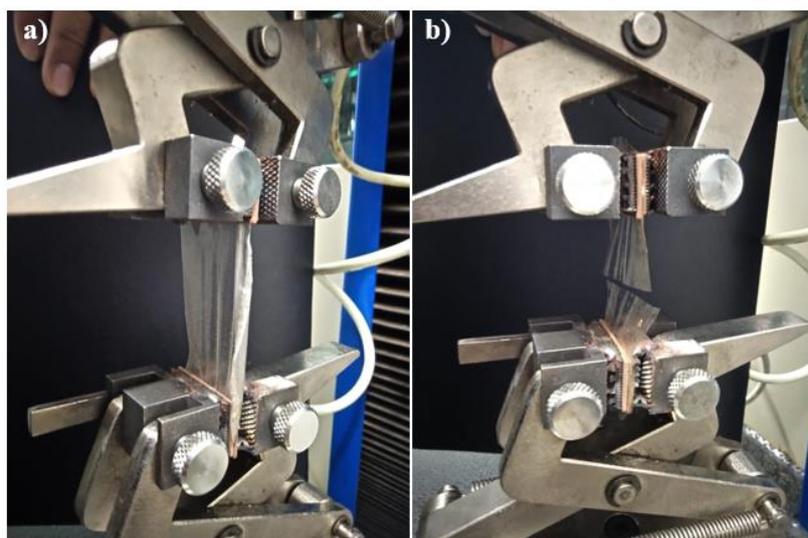
5.8 ENSAIO DE TRAÇÃO

A inclusão dos nanocristais de celulose como agentes de reforço representa uma abordagem promissora para otimizar as características mecânicas e estruturais de polímeros como a CMC. Adicionalmente, a característica biodegradável do material é altamente relevante, contribuindo para a sua aplicação em contextos que promovem a sustentabilidade ambiental.

Com o intuito de quantificar de maneira precisa a melhoria na resistência mecânica do material, foram realizados Ensaios de Tração nos filmes finos biodegradáveis funcionalizados com nanopartículas magnéticas para avaliar suas propriedades mecânicas. Esse procedimento possibilitou a avaliação da força requerida para esticar/romper os filmes de CMC em estado puro e os filmes contendo diferentes proporções de NCC. Os resultados deste ensaio fornecem informações cruciais sobre o impacto da inclusão de nanocristais de celulose na resistência do material, orientando a seleção da proporção mais adequada para a utilização no sensor de pH objeto deste estudo.

A Figura 21 ilustra o ensaio realizado na Máquina Universal de Ensaios Mecânicos Destrutivos, mostrando (a) o filme fino no cilindro antes da aplicação da tensão e (b) o filme fino no cilindro após a aplicação da tensão.

Figura 21. Ensaio de Tração no corpo de prova CMC + 10% NCC (a) antes do rompimento (b) depois do rompimento.

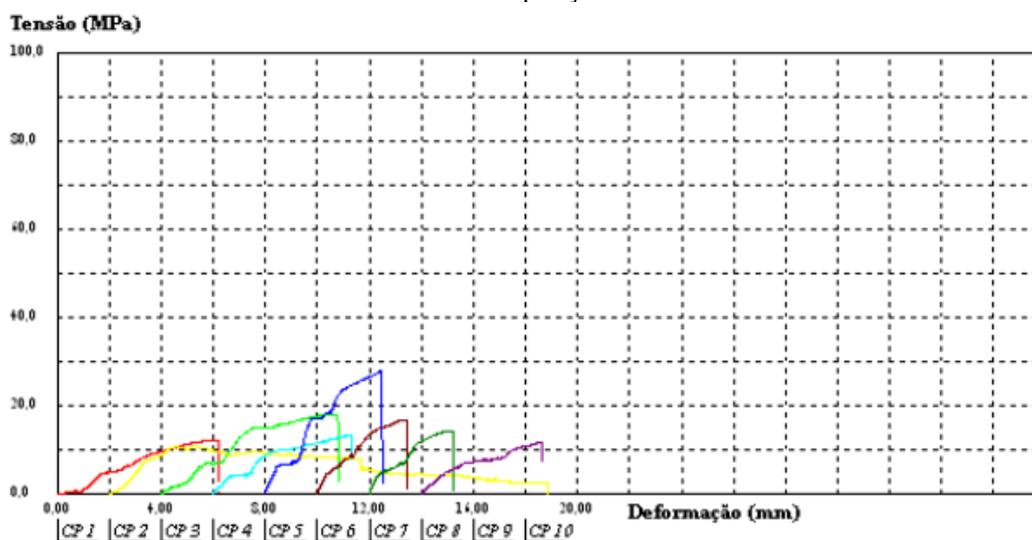


Fonte: (AUTOR)

Devido à natureza polimérica dos filmes finos, eles exibem uma resistência considerável, como evidenciado pelos resultados satisfatórios dos testes de tração. De acordo com Caruso (2015), materiais poliméricos geralmente possuem alta resistência em relação às cargas de tração, devido ao arranjo das macromoléculas poliméricas e ao seu comportamento frente à deformação.

Ao analisar os resultados da figura 22, podemos observar variações significativas nas propriedades mecânicas dos diferentes corpos de prova (CP) com diferentes composições de materiais.

Figura 22. Variações nas propriedades mecânicas dos diferentes corpos de prova (CP) com diferentes composições de materiais.



Fonte: (AUTOR)

Por exemplo, o CP 05, composto por CMC com 20% de NCC, apresentou a maior força máxima de 25,11 N, mas uma deformação máxima de apenas 4,47 mm. Isso indica que esse material pode suportar uma carga maior, porém com uma deformação menor em comparação com outras composições.

Por outro lado, o CP 08, composto por CMC com 5% de NCC e 10% de PUP, mostrou a menor força máxima de 9,82 N e uma deformação máxima de 4,64 mm. Isso sugere que essa composição pode ser mais frágil em comparação com outras, resultando em uma menor capacidade de suportar cargas antes de ocorrer a ruptura.

Essas análises destacam a influência significativa da composição dos materiais nas propriedades mecânicas dos corpos de prova, demonstrando a importância da seleção adequada dos componentes para atender aos requisitos específicos de cada aplicação.

Os ensaios de tração mostraram variações significativas nas propriedades mecânicas dos filmes finos com diferentes composições (Tabela 2). A seleção adequada dos componentes foi crucial para atender aos requisitos específicos de cada aplicação.

Tabela 2 - Variações na Composição da Fibra Vegetal

Corpo de Prova	Componentes	Força Máxima (N)	Deformação Máxima (mm)	Tempo Máximo (s)	Alongamento Total (%)
CP 01	CMC + 5% NCC	18,29	6,23	186,97	3,11
CP 02	Descolamento (erro)				
CP 03	CMC + 7% NCC	21,74	6,80	203,95	3,40
CP 04	CMC + 10% NCC	20,02	5,29	158,73	2,64
CP 05	CMC + 20% NCC	25,11	4,47	134,10	2,23
CP 06	CMC + 5% NCC + 10% PEG	15,22	3,46	103,78	1,73
CP 07	CMC	12,89	3,20	95,95	1,60
CP 08	CMC + 5% NCC + 10% PUP	9,82	4,64	139,28	2,32

Fonte: (AUTOR)

Os resultados da Tabela 2 revelam o comportamento dos filmes finos de nanocompósitos poliméricos em ensaios de tração, fornecendo insights importantes sobre suas propriedades mecânicas. Notavelmente, observa-se uma variação significativa na força máxima, deformação máxima, tempo máximo e alongamento total dos corpos de prova, dependendo da composição dos materiais.

Os corpos de prova CP01 a CP05, contendo diferentes proporções de nanocristais de celulose (NCC), demonstram um aumento gradual na força máxima à medida que a concentração de NCC aumenta. Isso sugere uma maior resistência dos materiais à tração com o aumento do teor de NCC, conforme evidenciado pelos valores de força máxima registrados: 18,29 N para CP01 (5% de NCC), 21,74 N para CP03 (7% de NCC), 20,02 N para CP04 (10% de NCC) e 25,11 N para CP05 (20% de NCC). Esses dados indicam uma tendência de melhoria na resistência mecânica dos filmes com o aumento da concentração de NCC (BEJO et al., 2021).

Além disso, os resultados dos corpos de prova CP06 e CP08, que incluem aditivos como polietileno glicol (PEG) e poliuretano (PUP), respectivamente, mostram uma redução na força máxima em comparação com os filmes contendo apenas CMC e NCC (SIQUEIRA et al., 2018). Isso sugere que a adição desses aditivos pode comprometer a resistência mecânica dos filmes, conforme evidenciado pelos valores de força máxima

registrados: 15,22 N para CP06 (CMC + 5% NCC + 10% PEG) e 9,82 N para CP08 (CMC + 5% NCC + 10% PUP) (SANTOS et al., 2022).

Esses resultados ressaltam a importância da composição química e da formulação dos nanocompósitos poliméricos na determinação de suas propriedades mecânicas (BRITO et al, 2015). Eles também destacam a necessidade de um equilíbrio cuidadoso entre os diferentes componentes para alcançar as características desejadas nos materiais, como resistência, flexibilidade e durabilidade.

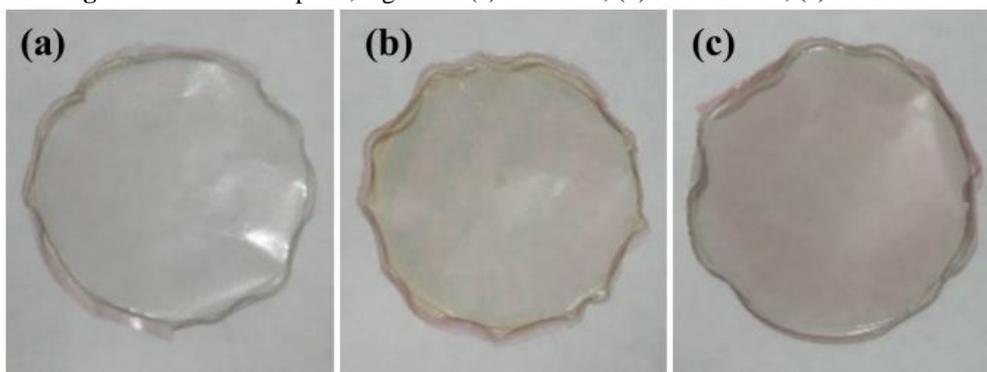
A policaprolactona (PCL) é um poliéster biodegradável com alto potencial para aplicações tecnológicas devido às suas características principais, como boa tenacidade, flexibilidade e compatibilidade com vários polímeros, incluindo poliácido lático (PLA), polihidroxibutirato (PHB) e polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT) (SIQUEIRA et al., 2018).

Outra aplicação promissora é a utilização de misturas compostas por amido e poliácido lático (PLA), que são vantajosas do ponto de vista ambiental e econômico. O amido é um polímero natural abundante e acessível, enquanto o PLA é um polímero biodegradável com boas propriedades mecânicas (BRITO et. al, 2015).

5.8 SENSOR DE pH

Foram produzidos nanocompósitos de Carboximetilcelulose (CMC) com diferentes proporções de antocianina, especificamente 5%, 10% e 15%. Como se sabe, a antocianina possui a propriedade de sofrer alterações cromáticas em resposta a diferentes níveis de pH, e essa característica serve como base para a funcionalidade do sensor de pH polimérico em desenvolvimento neste trabalho.

Figura 23. Sensor de pH 0,25g CMC (a) 5% ANT; (b) e 10% ANT; (c) 15% ANT.

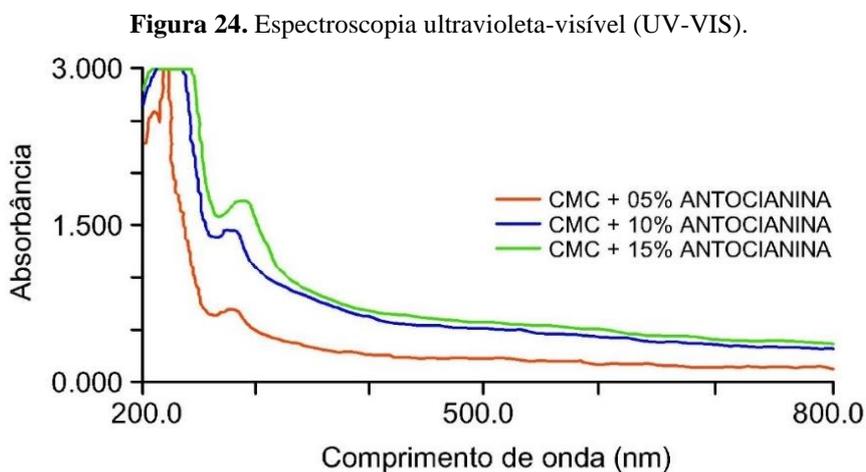


Fonte: (AUTOR)

O objetivo da incorporação de antocianina em diferentes concentrações é analisar qual delas proporcionará o melhor desempenho para a produção do sensor de pH.

Para determinar a concentração mais adequada, foi realizada uma espectroscopia na região do UV-Vis, que se baseia em medidas de absorção da radiação eletromagnética, nas regiões visível e ultravioleta do espectro (SKOOG, 2002). A região ultravioleta do espectro é, geralmente, considerada na faixa de 200 a 400 nm e a região do visível entre 400 a 780 nm.

A espectroscopia ultravioleta-visível indicou que o material com 15% de antocianina é mais adequado para a indicação de pH em comparação aos materiais com menor teor de antocianina. Isso se deve ao maior comprimento de onda e nível de absorbância observados, conforme a figura 24.



Fonte: (AUTOR)

6. CONCLUSÕES

Conclui-se que os resultados obtidos revelaram melhorias substanciais nas propriedades do material com a adição de nanocristais de celulose, demonstrando maior ductilidade e resistência, o que indica um potencial incremento significativo na resistência mecânica do material. Além disso, as propriedades cromáticas dos filmes foram satisfatórias, o que os torna promissores para aplicações em sensores de pH.

Contudo, apesar desses avanços, o material permaneceu solúvel em água, mesmo com a adição de agentes plastificantes. Considerando a questão da solubilidade, uma aplicação alternativa seria a utilização do material como embalagens para grãos que podem ser cozidos diretamente na embalagem, aproveitando o fato de que todos os materiais utilizados são comestíveis.

A preparação de sensores de pH a partir de matérias-primas naturais e biodegradáveis apresenta relevância científica e econômica ao agregar valor tecnológico a recursos característicos da região Amazônica. Isso não apenas impulsiona o desenvolvimento de produtos de alta qualidade, mas também estimula a economia local e promove a preservação ambiental.

No contexto científico, a produção de sensores biodegradáveis utilizando nanobiotecnologia abre caminhos para uma pesquisa interdisciplinar que integra áreas como química, biologia e engenharia de materiais. Isso contribui significativamente para o avanço de tecnologias inovadoras e sustentáveis.

Além de seus benefícios científicos, a criação de um sensor de pH biodegradável e de baixo impacto ambiental responde diretamente às preocupações globais com a sustentabilidade. O uso de materiais biodegradáveis ajuda a reduzir os impactos negativos sobre o meio ambiente, promovendo uma produção mais limpa e sustentável.

Portanto, este trabalho representa um avanço importante em direção a uma pesquisa ecologicamente e economicamente viável, utilizando os recursos naturais da Amazônia para desenvolver produtos tecnológicos e sustentáveis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, L.; ZAHID, M.; JAVED, S. **Agriculture 4.0: Applications of IoT in agriculture.** *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 170, p. 105287, 2020.

ALSHEHREI, Fatimah. **Biodegradation of Synthetic and Natural Plastic by Microorganisms.** *Journal of Applied & Environmental Microbiology*, v. 05, n. 01, p. 8-19. 2017.

ALVES, L. O. **Nanotecnologia e desenvolvimento. Laboratório de Química do Estado Sólido.** Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2004.

ARENAS, A. M. Z. **Filme biodegradável à base de fécula de mandioca como potencial indicador de mudança de pH.** Dissertação (Mestre em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo. 2012.

ARENAS, Ana Maria Zetty. **Filme biodegradável à base de fécula de mandioca como potencial indicador de mudança de pH.** 2012. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo. 2012.

BORDIGNON Jr., Celso Luiz et al. **Influência do pH da solução extrativa no teor de antocianinas em frutos de morango.** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 29, n. 01, p. 183-188, Campinas. 2009.

CANEVAROLO Jr. S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para Tecnólogos e Engenheiros.** 3ª Ed. Editora Artiber. São Paulo, 2010.

CRAWFORD, Christopher Blair, QUINN, Brian. **Physiochemical properties and degradation,** *Microplastic Pollutants*, Elsevier, 2017, Pages 57-100, ISBN 9780128094068, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00004-9>.

DUARTE, J. M. F. **Compositos de matriz metálica estudo da estrutura e comportamento tribológico de um composto.** Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Portugal, 1988.

DZYADEVYCH, S. V.; SOLDATKIN, O. P.; KORPAN, Y. I.; ARKHYPOVA, V. N.; EL'SKAYA, A. V. **Biosensors: Principles and applications.** *Electroanalysis*, v. 20, n. 13, p. 1447-1462, 2008.

ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T.; **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos.** *Química Nova*, v. 27, n. 05, p. 798-806, Aviero. 2004.

FERNANDES, M.; AMARAL, M.; MONTEIRO, M. **Sensors in automotive applications.** *Journal of Sensors*, v. 2019, p. 1-12, 2019.

FIORI, Ana Paula Santos de Melo et al. **Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais**. *Polímeros* [online]. 2014, v. 24, n. 5, pp. 628-635.

FOGAÇA, J. R. V. **O que são os polímeros?** Manual da química. Disponível em: <https://www.manualdaquimica.com/quimica-organica/o-que-sao-os-polimeros.htm>. Acesso em: 01/11/2022.

FREITAS, A. **Reatividade Química e Fotoquímica de Antocianinas em Sistemas Organizados**. 210 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

GEYER, Roland; JAMBECK, Jenna R.; LAW, Kara Lanvender. **Production, use, and fate of all plastics ever made**. *Science Advances*, v. 03, n. 07, p. 25-29. 2017.

GOMES, M. A. **Caracterização mecânica e microestrutural de compósitos de matriz metálica Al/SiCp e Al/Al₂O₃p obtidos via interação por laminação acumulativa**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

GUIMARÃES, W., ALVES, M. I. R.; FILHO, N. R. A. **Antocianinas em extratos vegetais: aplicação em titulação ácido-base e identificação via cromatografia líquida/espectrometria de massas**. *Química Nova*. 35(8):1673–9. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000800030>.

HABLITZEL, M. P.; GARCIA, D. E.; HOTZA, D. **Interfaces fracas em compósitos de matriz de alumina/alumina**. *Revista Matéria*, vol.16, n.3. Rio de Janeiro, 2011.

JOSEPH, S.; JOO, K. H.; YOON, J. D. **Medical sensors: Applications in healthcare**. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 129, p. 244-254, 2019.

KIM, S.; LEE, H.; NAM, J. **Chemical and biological sensors: Recent advances**. *ACS Sensors*, v. 5, n. 8, p. 2321-2331, 2020.

LIU, Q.; LIU, Y.; YUAN, M. **Advances in nanotechnology for sensors**. *Nanotechnology Reviews*, v. 8, n. 1, p. 1-23, 2019.

LUONG, J. H. T.; MALE, K. B.; GLENNON, J. D. **Biosensor technology: Technology push versus market pull**. *Biotechnology Advances*, v. 26, n. 5, p. 492-500, 2008.

MACHADO, B. A. S. et al. **Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes Biodegradáveis de amido plastificados com glicerol**. *Quim. Nova*. v.37, p. 1275-1282, 2014.

MACHADO, Gilmara de Oliveira. **Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada**. 2000. 101 p. Dissertação (mestrado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. São Carlos-SP, 2000.

MARTINZ, D. O. **Nanocompósitos de PVC com Argilas Organofílicas**. Monografia. 109 f. (Pós Graduação em Nonociências e Materiais Avançados) Universidade Federal do ABC. Santo André. São Paulo, 2009.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P.; HAMID, N. S. A.; YUSOF, S. **Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on zeta-potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion**. Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, Amsterdam, v. 315, n. 1/3, p. 47-56, Feb. 2008.

MORAES, S. B.; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar**. Revista Química Nova, v.37, n.1,18-21. São Paulo, 2014.

MORALES, A. R., CRUZ, C. V. M., PERES, L., ITO, E.N. **Nanocompósitos de PEAD/PEBDL – Avaliação da Esfoliação da Argila Organofílica Pela Aplicação do Modelo de Nielsen e das Propriedades Mecânicas, Ópticas e Permeabilidade**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 20, nº 1, p. 39-45. São Paulo, 2010.

NETO, Wilson Pires Flauzino. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz**. 2012. 55 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia-MG, 2012.

OKUMURA, F.; SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Identificação de pigmentos naturais de espécies vegetais utilizando-se cromatografia em papel**. Revista Química Nova, Vol. 25, No. 4, 680-683. São Paulo, 2002.

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., GUIMARÃES, T. R. **Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº 2, p. 136-140. São Paulo, 2006.

PALAI, B.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. **Synergistic effect of polylactic acid(PLA) and Poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) based sustainable, reactive, super toughened eco-composite blown films for flexible packaging applications**. Polymer Testing, v. 83, n. 23, p. 111748. 2020.

PATEL, R.; KIM, D.; HAHN, Y. **Temperature sensors: Principles and applications**. Sensors and Actuators A: Physical, v. 294, p. 144-152, 2019.

PEIXOTO, L.S. **Preparação de Nanocompósitos Poliméricos In Situ**, Exame de Qualificação, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2009.

PEREIRA, C. L. et al. **Use of highly reactive rice husk ash in the production of cement matrix reinforced with green coconut fiber**. Industrial Crops and Products. v.49, p.88-96. 2013.

RATNER, Mark; RATNER, Daniel. **Nanotecnologia: uma introdução suave à próxima grande ideia**. 2002. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/234767925_Nanotechnology_A_Gentle_Introduction_to_the_Next_Big_Idea>. Acesso em: 14/10/2022.

RODRIGUES, T. S. **Polímeros naturais e sintéticos: uma abordagem das características a partir de uma transposição didática**. 51 f. Monografia (Licenciatura em Química). Universidade de Brasília. Brasília – DF, 2012.

ROMANO, E.; PIEMONTESE, L.; MANERA, M. **Ethics and privacy in sensor technology**. *IEEE Sensors Journal*, v. 20, n. 14, p. 7765-7773, 2020.

SÁ, T. A. P. de, O. NETO, J. R., & RIBEIRO, T. S. S. (2018). **Métodos de Remoção do Antibiótico Amoxicilina em Solução via Hidrólises Ácida e Alcalina**. *Revista Processos Químicos*, 12(23), 25–32. <https://doi.org/10.19142/rpq.v12i23.421>.

SANTOS, Franciele Nicole dos. **Preparação e estudo de filmes automontados de quitosana e carboximetilcelulose sobre substrato de poli(ácido láctico)**. 2013. 70 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Sorocaba-SP, 2013.

SANTOS, J. M. **Abordagem de polímeros no curso de química-licenciatura utilizando a aprendizagem colaborativa: método Jigsaw**. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste, Núcleo de Formação Docente. Caruaru/Pernambuco, 2016.

SANTOS, Vanessa Souza; DOS SANTOS, Vanessa Solfa; FERNANDES, Renan da Silva; et al. **Avaliação e caracterização de biofilme comestível de carboximetilcelulose contendo nanopartículas de quitosana e Cúrcuma longa**. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro. 2021, v. 26, n. 01, e12926. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210001.1226>. Acesso em: 10 jun. 2022.

SHELLER, F. W.; SCHUBERT, F. **Biosensors: Technical and economic aspects**. *Biotechnology Journal*, v. 8, n. 2, p. 127-139, 2013.

SCOTT, Gerald. **Polymers in modern life**. In: **Polymers and the Environment**. Londres: RSC, 2008. Cap. 1. p. 1-18.

SILVA, E. R. P. **Formulação e caracterização de um nanocompósito polimérico eco amigável**. (Dissertação). Pós Graduação em Engenharia e ciência dos Materiais. Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro. 2012.

SINGH, P.; PANDEY, R.; SINGH, M. **Pressure sensors: Design and applications**. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, v. 69, n. 3, p. 1370-1378, 2020.

SOUZA, L. D. S., VELLOSO, A. T. C., LOUREIRO, A. da C., SOARES, J. V. S., SILVA, G. H. B. da, FARIAS, M. A. dos S., PEREIRA, A. M., & QUARESMA, J. N. N. (2020). **Estudo do Processo de Hidrólise Ácida da Casca de Andiroba (*Carapa Guianensis* Aubl.) Através da Metodologia de Superfície de Resposta**. *Brazilian Journal of Development*, 6(7), 52547–52558. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n7-776>.

STOICA, Maricica; VALENTIN, Marian Antohi; MONICA, Laura Zlati, et al. **The financial impact of replacing plastic packaging by biodegradable biopolymers - A smart solution for the food industry.** *Journal of Cleaner Production*, v. 277, n. 02 p. 124013. 2020.

TAN, Y.; RAMLI, D.; KAMARUDIN, M. MEMS sensors: **Recent developments and applications.** *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 281, p. 156-168, 2018.

TERCI D.; ROSSI A. Indicadores naturais de pH: Usar papel ou solução? **Revista Química Nova**, 4, 684 – 688. 2002.

THOMPSON, R. C., MOORE, C. J., VOM SAAL, F. S., & SWAN, S. H. (2009). **Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends.** *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2153-2166. doi:10.1098/rstb.2009.0053

TURNER, A. P. F. **Biosensors: Sense and sensitivity.** *Science*, v. 290, n. 5495, p. 1315-1317, 2013.

VAN SOEST, P. J.; ROBERTSON, J. D.; LEWIS, B. A. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 74, p. 3583- 3597, 1991.

VIEIRA JR. et al. **Compósitos de matriz metálica reforçados pela dispersão de partículas cerâmicas produzidos por mecanossíntese: uma revisão.** *Exacta*, vol. 7, núm. 2, pp. 195-204. Universidade Nove de Julho. São Paulo, 2009.

VO-DINH, T.; CULLUM, B. **Biosensors and biochips: Advances in biological and medical diagnostics.** *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v. 366, n. 6-7, p. 540-551, 2000.

VOLOVA, T. G.; GLADYSHEV, M. I.; TRUSOVA, M. Y. et al. **Degradation of polyhydroxyalkanoates in eutrophic reservoir.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, n. 04, p. 580-586. 2007.

WAN, E.; GALEMBECK, E.; GALEMBECK, F. Polímeros Sintéticos. In: Cadernos temáticos de Química Nova na Escola. **Revista Química Nova na Escola.** Edição especial, n.2, p. 5-8, maio. São Paulo, 2001.

WANG, J. **Electrochemical biosensors: Towards point-of-care cancer diagnostics.** *Biosensors and Bioelectronics*, v. 21, n. 10, p. 1887-1892, 2006.