

Andréa Roberta Hess Campos Lofi

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO
CELULOSE BACTERIANA E MONTMORILONITA SÓDICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientador: Prof. Dr. Claudimir A. Carminatti

Joinville
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Lofi, Andréa Roberta Hess Campos
Produção e Caracterização de Nanocompósito Celulose
Bacteriana e Montmorilonita Sódica / Andréa Roberta
Hess Campos Lofi ; orientador, Claudimir Antonio
Carminatti, 2019.
77 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós
Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas,
Joinville, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2.
Biomateriais. 3. Nanocompósitos. 4. Celulose
Bacteriana. 5. Nanoargila. I. Carminatti, Claudimir
Antonio. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciências Mecânicas. III. Título.

Andréa Roberta Hess Campos Lofi

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO NANOCOMPÓSITO DE
CELULOSE BACTERIANA E MONTMORILONITA SÓDICA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Engenharia e Ciências Mecânicas.

Joinville, 08 de março de 2019

Prof. Régis Kovacs Scalice, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Claudimir A. Carminatti, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Derce de Oliveira Souza Recouvreux, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Alexandre Mikowski, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Américo Cruz Júnior, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Márcia Adriana Tomaz Duarte, Dr.^a
UNISOCIESC – Centro Universitário SOCIESC

AGRADECIMENTOS

Esta fase da minha vida é muito especial e não posso deixar de agradecer primeiramente a Deus por toda força, ânimo e coragem que me ofereceu para ter alcançado minha meta.

Agradeço ao meu marido Saulo e meu filho Pedro, que ao longo desses meses me deram não só força, mas apoio para vencer mais essa etapa da vida acadêmica. Obrigada, meus amores, por suportarem as crises de estresse e minha ausência em diversos momentos.

A minha família como um todo, pais, irmãos, sogro, sogra, sobrinhos, cunhados... Em especial minha mãe e minha irmã gêmea Adriana, que participaram deste projeto, em todas as etapas, nos momentos de estresse e desânimo, sempre com uma palavra de apoio.

Ao meu pai José Roberto (in memoriam), que não pode estar presente neste momento da minha vida, mas se hoje consegui concluir o mestrado, devo muito a ele. Sempre me incentivou a estudar e nunca parar, mostrou-me a importância do conhecimento para o ser humano. Seus ensinamentos e valores alimentaram minha alma e conduziram meus passos até aqui. Saudades eternas!

Meus agradecimentos aos meus amigos, companheiros de trabalhos e irmãos na amizade que fazem parte da minha vida e tem participação com certeza nesta minha conquista.

Sou grata também todos os professores que contribuíram com a minha trajetória acadêmica, especialmente ao professor Carminatti, responsável pela orientação do meu projeto. Obrigado por esclarecer tantas dúvidas e ser tão atencioso e principalmente paciente. Incluo neste agradecimento meus parceiros de pesquisa no Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos da UFSC Joinville - Ana, Derce e Daniel, sempre disponíveis para me ajudar.

Gostaria de agradecer a Américo Cruz Júnior, Natália Bruzamarello Caon e Leandro Guarezi Nandi pela realização dos ensaios de caracterização dos nanocompósitos produzidos.

Agradeço a empresa que trabalho, em especial a Patrícia Bianchini e José Carlos Boss, que sempre me apoiaram, entendendo a dificuldade de quem trabalha em se dedicar a um projeto como este.

Não posso deixar de citar uma pessoa que sempre me incentivou muito, não somente com palavras, mas me ensinou também com exemplos, deixando claro a importância de se estudar para minha área de atuação, José Mário Paiva, a quem sempre serei grata pela oportunidade de participar de sua vida profissional.

É difícil agradecer todas as pessoas que de algum modo, nos momentos serenos e ou apreensivos, fizeram ou fazem parte da minha vida, por isso agradeço a todos de coração.

RESUMO

Devido ao inevitável esgotamento dos recursos fósseis, materiais provenientes de recursos renováveis tem conquistado cada vez mais importância para que no futuro possam substituir produtos de base petroquímica. Novas pesquisas buscam compósitos de matriz polimérica que sejam biodegradáveis e que consigam substituir eficientemente os polímeros convencionais. A celulose bacteriana (CB) é produzida por bactérias, sendo de fácil obtenção e purificação, possuindo propriedades físicas e mecânicas únicas, não apresentadas por outros biomateriais. É uma celulose altamente pura, uniforme e biocompatível. Por sua vez, as argilas são materiais muito versáteis, abundantes na natureza, que apresentam granulometria extremamente fina, possuindo excelentes propriedades de barreira e bactericidas. A incorporação da argila montmorilonita sódica (MMT) a CB tem sido apresentada como opção de reforço, melhorando as propriedades e diminuindo os custos dos nanocompósitos desenvolvidos. O objetivo deste trabalho foi produzir nanocompósitos de celulose bacteriana e nanoargila montmorilonita sódica utilizando a técnica de produção *in situ*, caracterizando suas propriedades morfológicas, físico-químicas e térmicas. Foram estudadas as variáveis velocidade de agitação e concentração de argila mantendo a temperatura constante em 30 °C. Os resultados mostraram que a MMT não inibe a biossíntese da CB, sendo que o aumento da velocidade de agitação melhora a incorporação de argila nas nanofibras. A análise morfológica evidenciou a presença de MMT nas nanofibras de CB, enquanto foram identificados os íons característicos da argila montmorilonita Si, Al, O e Na na análise físico-química utilizando energia dispersiva. Os espectros de infravermelho e as análises térmicas demonstraram que a MMT pode ser usada como carga, aumentando a estabilidade térmica do polímero e diminuindo a sua perda de massa com o aumento da temperatura. Assim, nanocompósitos de celulose bacteriana e argila montmorilonita sódica foram produzidos com propriedades térmicas superiores, permitindo que os mesmos possam ser aplicados como substitutos de materiais para aplicações em diversas áreas do nosso cotidiano.

Palavras-chave: Biomateriais. Nanocompósitos. Celulose Bacteriana. Nanoargila.

ABSTRACT

Due to inevitable depletion of fossil resources, materials from renewable resources have become increasingly important so that they can replace petrochemical-based products in the future. New researches are looking for polymer matrix composites that are biodegradable and can efficiently replace conventional polymers. The bacterial cellulose (BC) is produced by bacteria, being easily obtainable and purified, possessing unique physical and mechanical properties, not presented by other biomaterials. It is a highly pure, uniform and biocompatible material. On the other hand, clays are very versatile materials, abundant in nature, that have extremely fine granulometry, possessing excellent barrier properties and bactericides. The incorporation of sodium montmorillonite clay (SMC) to BC has been presented as a reinforcement option, improving the properties and reducing the costs of developed nanocomposites. The objective of this essay was to produce nanocomposites of bacterial cellulose and sodium montmorillonite nanoclay using the in situ production technique, characterizing its morphological, physicochemical and thermal properties. The variables agitation velocity and clay concentration were studied, keeping the temperature constant at 30 °C. The results showed that MMT does not inhibit the biosynthesis of BC, and that the increased stirring velocity improves the incorporation of clay in the nanofibres. The morphological analysis evidenced the presence of MMT in the BC nanofibers, while the characteristic ions of the montmorillonite clay Si, Al, O and Na were identified in the physicochemical analysis using EDS. FTIR spectra and thermal analyzes demonstrated that MMT can be used as a filler, increasing the thermal stability of the polymer and decreasing its mass loss with increasing temperature. Thus, bacterial cellulose nanocomposites and sodium montmorillonite nanoclay were produced with superior thermal properties, allowing them to be applied as substitutes for materials in various areas of our daily life.

Keywords: Biomaterials. Nanocomposites. Bacterial cellulose. Nanoclay.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades da celulose vegetal e celulose bacteriana	24
Tabela 2 - Planejamento experimental dos ensaios para produção dos nanocompósitos	38
Tabela 3 - Ensaio realizados para a preparação dos nanocompósitos de celulose bacteriana e montmorilonita	45
Tabela 4 - Resultados da análise de composição química qualitativa por EDS.....	54
Tabela 5 - Temperatura de degradação dos nanocompósitos produzidos.	63

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Aplicações da celulose bacteriana na indústria	27
Quadro 2 - Exemplos de compósitos de celulose bacteriana indicando suas aplicações.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pesquisa de documentos realizados no SCOPUS (Janeiro 2019) com as palavras (a) "Bacterial Cellulose" and "Nanocomposites" e (b) "Bacterial Cellulose" and "Clay".	21
Figura 2 - Estrutura da Montmorilonita	29
Figura 3 - Morfologia do microcompósito ou nanocompósito formado pelo polímero e a argila	31
Figura 4 - Esquema experimental para produção do nanocompósito celulose bacteriana-nanoargila montmorilonita	39
Figura 5 - Ensaios preliminares realizados para determinação das variáveis para produção do nanocompósito celulose bacteriana e nanoargila montmorilonita. b) Biomaterial obtido após a) 24 h e b) 48 h de cultivo. Compósitos obtidos utilizando como fonte de carbono c) Manitol e d) Glicerol.	44
Figura 6 - Nanocompósito celulose bacteriana-nanoargila obtidos através do processo <i>in-situ</i> . a) 100 rpm, 0,25% MMT; b) 100 rpm, 0,50% MMT; c) 125 rpm, 0,25% MMT; d) 125 rpm, 0,50% MMT ; e) 150 rpm, 0,25% MMT; f) 150 rpm, 0,50% MMT	46
Figura 7 - Nanocompósito celulose bacteriana-nanoargila após purificação e secagem em estufa. a) 100 rpm, 0,25% MMT; b) 125 rpm, 0,25% MMT; c) 125 rpm, 0,50% MMT; d)125 rpm, 1,00% MMT; e) 150 rpm, 0,25% MMT; f) 150 rpm, 0,50% MMT.	47
Figura 8 - Imagens realizadas por MEV dos nanocompósitos produzidos. a) 100 rpm, 0,25% MMT; b) 100 rpm, 0,50% MMT; c) 100 rpm, 1,00% MMT.	49
Figura 9 - Imagens realizadas por MEV dos nanocompósitos produzidos. a) 125 rpm, 0,25% MMT; b) 125 rpm, 0,50% MMT; c) 125 rpm, 1,00% MMT.	50
Figura 10 - Imagens realizadas por MEV dos nanocompósitos produzidos. a) 150 rpm, 0,25% MMT; b) 150 rpm, 0,50% MMT; c) 150 rpm, 1,00% MMT.	51
Figura 11 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 100 rpm de agitação e concentração 0,25% de montmorilonita.	52
Figura 12 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 100 rpm de agitação e concentração 0,50% de montmorilonita.	52
Figura 13 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 100 rpm de agitação e concentração 1,00% de montmorilonita.	53

Figura 14 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 125 rpm de agitação e concentração 1,00% de montmorilonita.....	53
Figura 15 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 150 rpm de agitação e concentração 0,25% de montmorilonita.....	53
Figura 16 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 150 rpm de agitação e concentração 0,50% de montmorilonita.....	54
Figura 17 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 150 rpm de agitação e concentração 1,00% de montmorilonita.....	54
Figura 18 - Espectros de FTIR da a) celulose bacteriana pura e b) montmorilonita sódica.	56
Figura 19- Espectros de FTIR para os nanocompósitos celulose bacteriana-nanoargila produzidos com velocidade de agitação de 100 rpm e concentração de nanoargila de 0,25, 050 e 1,00%.....	57
Figura 20- Espectros de FTIR para os nanocompósitos celulose bacteriana-nanoargila produzidos com velocidade de agitação de 125 rpm e concentração de nanoargila de 0,25, 050 e 1,00%.....	57
Figura 21 - Espectros de FTIR para os nanocompósitos celulose bacteriana-nanoargila produzidos com velocidade de agitação de 150 rpm e concentração de nanoargila de 0,25, 050 e 1,00%.....	58
Figura 22 - Análise Termogravimétrica da celulose bacteriana pura (CB) e para os nanocompósitos produzidos a 100 rpm contendo 0,25, 050 e 1,00% de MMT	60
Figura 23 - Análise Termogravimétrica da celulose bacteriana pura (CB) e para os nanocompósitos produzidos a 125 rpm contendo 0,25, 050 e 1,00% de MMT	60
Figura 24 - Análise Termogravimétrica da celulose bacteriana pura (CB) e para os nanocompósitos produzidos a 150 rpm contendo 0,25, 050 e 1,00% de MMT	61
Figura 25 - Curva de DSC da celulose bacteriana pura (CB) e para os nanocompósitos produzidos a 100 rpm contendo 0,25, 050 e 1,00% de MMT	64
Figura 26 - Curva de DSC da celulose bacteriana pura (CB) e para os nanocompósitos produzidos a 125 rpm contendo 0,25, 050 e 1,00% de MMT	64
Figura 27 - Curva de DSC da celulose bacteriana pura (CB) e para os nanocompósitos produzidos a 125 rpm contendo 0,25, 050 e 1,00% de MMT	65

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Objetivos	21
1.1.1 Objetivo Geral	21
1.1.2 Objetivos Específicos	22
1.2 Estrutura do Trabalho	22
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 Celulose Bacteriana	23
2.2 Argila	27
2.3 Nanocompósitos	31
2.4 Nanocompósitos de Celulose e Nanopartículas	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Obtenção do Nanocompósito	37
3.1.1 Matérias-primas	37
3.1.2 Preparação do inóculo	37
3.1.3 Preparação dos nanocompósitos pela técnica <i>in situ</i>	37
3.1.4 Purificação e secagem	38
3.2 Caracterização dos Nanocompósitos	39
3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	40
3.2.3 Análise Termogravimétrica (TG)	40
3.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Ensaio Preliminares	43
4.2 Produção dos Nanocompósitos	44

4.3	Análises Morfológica e Físico-química	48
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
4.3.2	Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	52
4.3.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	55
4.4	Análises Térmicas	59
4.4.1	Análise Termogravimétrica (TG)	59
4.4.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	63
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
6	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por novos materiais, que sejam mais resistentes e com estruturas mais leves, ampliou a necessidade de pesquisas na área de compósitos de matriz polimérica. Já são conhecidos atualmente uma grande variedade de materiais compósitos na área de polímeros. Porém, o impacto ambiental gerado pelos resíduos provenientes de materiais não degradáveis tornou-se uma preocupação global. Esta dificuldade ampliou a necessidade de estudos e pesquisas voltadas à produção de polímeros biodegradáveis, que apresentem melhorias em suas propriedades e que consigam substituir eficientemente os polímeros convencionais, além de serem ecologicamente corretos. O desenvolvimento de nanocompósitos pode melhorar as propriedades físicas e mecânicas de polímeros biodegradáveis.

O biopolímero mais abundante no mundo, de grande importância econômica, é a celulose. Ela pode ser encontrada em diversas formas de vida, desde plantas verdes, algas, protozoários, fungos e bactérias. Por essas características, a celulose é uma excelente fonte de matéria-prima para a produção dos almeçados polímeros biodegradáveis (CZAJA, 2006).

Atualmente, acredita-se que a celulose bacteriana possa se tornar um dos produtos biotecnológicos mais importantes, tanto na área da saúde quanto para o setor industrial, pois pode ser obtida em larga escala a baixo custo, visto que não possui impurezas, através de rotas sintéticas por meio de bactérias de alguns gêneros como: *Komagataeibacter*, *Rhizobium*, *Sarcina*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes* (COELHO, 2016).

A celulose bacteriana secretada pela espécie *Komagataeibacter hansenii*, além de apresentar propriedades únicas ao ser comparada com a celulose de origem vegetal ou outros biomateriais, é produzida de forma pura, livre de outros polímeros (como hemicelulose e lignina), e não contém componentes de origem animal, ou seja, pode ser considerada um material biocompatível.

Estudos recentes tem analisado a utilização da celulose bacteriana como matriz em compósitos e nanocompósitos devido às suas propriedades mecânicas e biodegradabilidade, além de outras características favoráveis, utilizando como reforço diferentes materiais, incluindo partículas sólidas de carbonatos, ferro, alumínio, polímeros, metais e materiais condutores, como nanotubos de carbono e grafeno (UL-ISLAM, 2012).

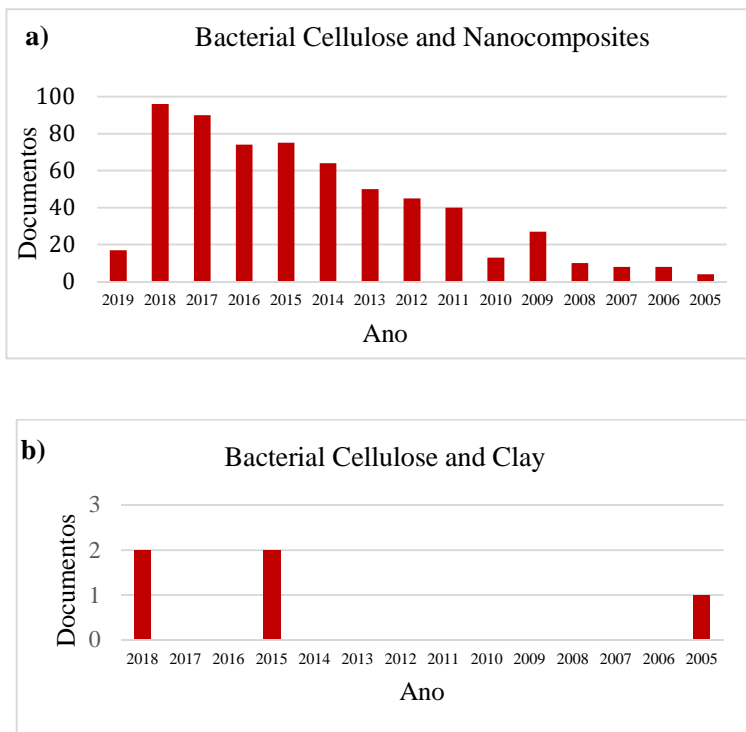
As argilas, por sua vez, também são materiais muito versáteis e abundantes na natureza e têm sido cada vez mais utilizadas devido as suas interessantes propriedades. Atualmente, a argila é utilizada em aplicações em cerâmica e em materiais de construção, lamas, moldes para fundição e produtos farmacêuticos. A principal razão da sua utilização em nanocompósitos está associada à sua origem natural, elevada razão de aspecto (comprimento x largura) e boa capacidade de delaminação (separação de camadas de argila) (MARKARIAN, 2005)

A montmorilonita (MMT) é a argila mais amplamente utilizada e tem demonstrado melhorar as propriedades mecânicas de compósitos em até 10 vezes (Liu et al., 2010). Devido a montmorilonita ser atóxica, ela pode ser utilizada em diversas aplicações na área médica, como na proteção da pele, cicatrização de feridas e imobilização de toxinas celulares, além de possuir um elevada atividade antibacteriana.

A incorporação de nanopartículas de argila à celulose bacteriana se apresenta como uma opção interessante para o desenvolvimento de nanocompósitos com características melhoradas para várias aplicações, especialmente na área biomédica, podendo ser utilizados como curativos devido as suas propriedades antibacterianas, cicatriciais e de transporte de fármacos.

A Figura 1 apresenta pesquisa na base SCOPUS utilizando as palavras-chave "Celulose bacteriana", "Nanocompositos" e "Argila". Os resultados demonstram um grande aumento na publicação de trabalhos envolvendo a celulose bacteriana e nanocompósitos. A utilização do biopolímero para o desenvolvimento de nanocompósitos gerou um volume expressivo de trabalhos entre 2010 e 2019, com um total de 568 publicações, enquanto que aplicações envolvendo celulose bacteriana e argilas ainda são escassas, contendo apenas cinco publicações, sendo a maioria a partir de 2015.

Figura 1 - Pesquisa de documentos realizados no SCOPUS (Janeiro 2019) com as palavras (a) "Bacterial Cellulose" and "Nanocomposites" e (b) "Bacterial Cellulose" and "Clay".



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Produzir nanocompósitos de celulose bacteriana e nanoargila montmorilonita utilizando a técnica de produção *in situ*, caracterizando suas propriedades morfológicas, físico-químicas e térmicas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar diferentes condições operacionais na produção do nanocompósito celulose bacteriana-argila para os métodos de obtenção *in situ* em cultura agitada;
- Caracterizar os nanocompósitos obtidos quanto às suas propriedades morfológicas e físico-químicas utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia por Energia Dispersiva e Espectroscopia no Infravermelho.
- Analisar as propriedades térmicas dos nanocompósitos produzidos utilizando Análise termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho encontra-se dividido em cinco capítulos, conforme descrição abaixo:

Capítulo 1 Fundamentação teórica: além da introdução ao tema proposto, são apresentados os objetivos, geral e específicos.

Capítulo 2 Revisão da Literatura: uma breve discussão embasada na literatura é apresentada sobre os principais conceitos e definições sobre o tema proposto.

Capítulo 3 Materiais e Métodos: são apresentados os materiais que foram utilizados neste trabalho, bem como a metodologia experimental definida para alcançar os objetivos previamente traçados.

Capítulo 4 Resultados e Discussão: os resultados encontrados são apresentados e discutidos.

Capítulo 5 Considerações Finais: as principais conclusões do trabalho são apresentadas juntamente com sugestões para trabalhos futuros.

Por fim, são listadas todas as referências utilizadas nesta pesquisa.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CELULOSE BACTERIANA

A celulose é o polímero mais abundante encontrado na natureza, que por sua vez é o principal componente estrutural de plantas, sendo de grande importância na economia mundial. É produzida como polímero lignocelulósico, significando que as moléculas de celulose estão fortemente associadas a diferentes substâncias, como a lignina e a hemicelulose, entre outras. Além disso, o teor de celulose nas plantas depende das suas fontes naturais. Por exemplo, o algodão possui aproximadamente 90% de celulose enquanto a madeira possui cerca de 50%.

Todas as substâncias que acompanham a celulose possuem funcionalidades específicas na fisiologia das plantas. Porém, são impurezas em quantidades consideráveis quando a celulose vegetal necessita ser utilizada para certas aplicações. É importante destacar também que o processo de purificação e isolamento da celulose vegetal é uma tarefa difícil, que envolve procedimentos complexos. Em escala industrial envolve ainda alto consumo de energia, o que encarece muito sua extração/purificação (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

No entanto, a produção de celulose não é uma exclusividade das plantas; algas e fungos. Algumas bactérias também são capazes de produzir celulose (BROWN, 1998; ROSS; MAYER; BENZIMAN, 1991). A celulose produzida por bactérias possui a mesma estrutura química da celulose produzida por plantas, porém é morfologicamente diferente (BROWN; SAXENA; KUDLICKA, 1996).

A celulose bacteriana (CB) é um polissacarídeo extracelular, sintetizado principalmente por algumas bactérias do gênero *Komagataeibacter*. Diferentemente da celulose vegetal, a celulose bacteriana é produzida de forma pura, livre de outros polímeros (como a lignina e hemicelulose), e também não contém componentes de origem animal.

A membrana formada durante a síntese resulta em uma estrutura tridimensional constituindo um sistema de nanofibras (3-8 nm), cujas fibras são orientadas uniaxialmente, o que não ocorre em celulose vegetal. Esta estrutura 3D da celulose bacteriana resulta numa celulose cristalina (65 a 80%) quando comparada a celulose vegetal e com maior resistência mecânica (CZAJA, 2006).

A CB possui muitas propriedades, como: pureza, alto índice de cristalinidade, resistência mecânica, resistência à tração,

biocompatibilidade e estabilidade química quando comparada à celulose vegetal. Vale ainda ressaltar que a celulose bacteriana é um biomaterial promissor visto que possui alta resistência no estado úmido, moldabilidade *in situ*, biocompatibilidade, relativa simplicidade e baixo custo de produção (SVENSSON et al., 2005).

A celulose bacteriana pode ser considerada um material biocompatível, além de ser altamente hidrofílica e ter a possibilidade de ser moldada em estruturas tridimensionais durante sua síntese (HELENIUS et al., 2006; SANCHAVANAKIT et al., 2006).

Essas propriedades da CB são conferidas pelas ligações de hidrogênio intra e intermolecular que mantém as cadeias de celulose unidas favorecendo uma alta retenção de água. Propriedades da celulose bacteriana podem ser verificadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades da celulose vegetal e celulose bacteriana

Propriedades	Celulose Vegetal	Celulose Bacteriana
Cristalinidade	56 – 65%	65 – 79%
Grau de polimerização	300 – 1700	800 – 10000
Comprimento das fibras	1,4 – 4,0 x 10 ⁻² mm	70 – 80 mm
Módulo de Young	5,5 – 12,6 GPa	15 – 30 GPa
Conteúdo de água	60,0%	98,5%

Fonte: Klemm et al. (2005); Pecorado et al. (2007).

A espécie *Komagataeibacter hansenii*, identificada como uma espécie estritamente aeróbica, tem sido considerada um organismo modelo para o estudo da síntese de celulose (LYER et al., 2010). Dependendo da forma do processo (estático ou agitado), existe uma variação nas propriedades da celulose bacteriana obtida (GALAS et al., 1999). Nas condições de cultura estacionária, uma membrana espessa e gelatinosa de celulose bacteriana é acumulada na superfície do meio de cultivo, ao passo que em condições de cultura agitada, a celulose pode ser produzida na forma de uma suspensão fibrosa, pellets ou esferas (KRYSTYNOWICS et al., 2002).

Na produção da celulose bacteriana, aspectos como o tipo de substrato e condições de cultivo podem influenciar o curso da biossíntese e, conseqüentemente, as propriedades do biopolímero obtido (KLEMM et al., 2009). Desde a descoberta da produção de celulose bacteriana, o meio sintético mais utilizado é o meio Hestrin e Schramm

(HS), que possui glicose como fonte de carbono e extrato de levedura e peptonas como fontes de nitrogênio (HESTRIN; SCHRAMM, 1954).

Os parâmetros operacionais são determinantes na produção do polímero bacteriano. Assim, uma atenção especial deve ser dada a temperatura, ao pH e ao oxigênio dissolvido no meio, pois microrganismos tendem a responder a esses parâmetros no que diz respeito à indução ou a repressão de atividade proteica e mudanças na morfologia celular (BOLDRIN, 2015).

O pH ótimo para a produção da celulose bacteriana é dependente do microrganismo e da cepa utilizada. Na literatura há um consenso de que normalmente o valor a se utilizar está entre pH 4 e 7. Encontram-se estudos que variam o pH do meio de 4,5 a 7,5, sendo em pH 6,5 a maior produção de celulose bacteriana (SON et al., 2001). É importante lembrar que a adição de um tampão para evitar o abaixamento do pH durante o processo fermentativo é necessário para alcançar o maior rendimento possível, devido a produção de metabólitos de caráter ácido, como os ácidos glucônico, láctico e acético, que podem levar a oscilações indesejáveis de pH (BOLDRIN, 2015).

Sobre o fator temperatura, ela afeta não somente a produtividade, como também a morfologia e a estrutura do polímero final. Segundo Son et al. (2001), o melhor valor encontrado foi de 30°C.

O oxigênio dissolvido no meio de cultura é essencial para o metabolismo celular, sendo importante no rendimento e na qualidade do polímero final (SHIRAI et al., 1994). Porém, elevadas taxas de oxigênio dissolvido podem aumentar a concentração de ácido glucônico, o que pode inviabilizar a célula e reduzir o rendimento de celulose bacteriana. Baixas concentrações, por outro lado, impedem o crescimento bacteriano e a produção de biopolímero (BOLDRIN, 2015).

Outra abordagem que vem sendo estudada no sentido de aumentar a produção de celulose bacteriana de modo a viabilizá-la industrialmente é estudar a influência do meio de cultivo. A formação da membrana de celulose bacteriana ocorre não apenas em cultivos estáticos, mas também em cultivos agitados, como biorreatores ou frascos com agitação (DONINI, 2011). A estrutura do filme formado varia conforme o meio. Em reatores agitados, o filme de celulose bacteriana se apresenta na forma de grânulos e mechas fibrosas, ao passo que em culturas estáticas a celulose bacteriana é sintetizada na forma de uma película gelatinosa na superfície (RECOUVREUX et al., 2008). O crescimento das bactérias produtoras de celulose e a produção do polímero são baixos em meio estático, mesmo nos meios de cultura mais favoráveis. O período de cultivo pode variar de 10 dias a 6

semanas dependendo da cepa utilizada (DUDMAN, 1960). Uma das possíveis causas para a baixa taxa de crescimento bacteriano é a dificuldade na transferência de oxigênio e de nutrientes para o interior da película.

Sobre modificações da celulose bacteriana, vários trabalhos têm sido descritos e estudados nos últimos anos. Neste sentido, o método *in situ* utiliza a adição de moléculas exógenas ao meio no início do cultivo microbiano (CACICEDO et al., 2016). Por outro lado, o método *ex-situ* consiste na adição de materiais extras uma vez que a celulose tenha sido sintetizada e purificada. A principal desvantagem do método *ex-situ* é a reversibilidade do procedimento, que depende não apenas da interação da carga com a matriz mas também das condições ambientais físico-químicas (SHAH et al., 2013; CACICEDO et al., 2016)

A celulose bacteriana, apesar de não possuir outros compostos em sua composição, como ocorre com a celulose vegetal, ainda precisa passar por processos de recuperação, pois o polímero final não é puro. Impurezas como células e componentes do meio de cultivo devem ser retiradas para que a celulose pura seja obtida e o rendimento calculado (CHAWLA et al., 2009).

Chawla et al. (2009) descrevem os principais processos de purificação do polímero bacteriano, tanto para aplicações gerais quanto médicas, que exigem um tratamento de purificação mais refinado. O principal processo de purificação de celulose bacteriana é o tratamento com álcali (hidróxido de sódio ou potássio), ácidos orgânicos (como o ácido acético) ou lavagens repetidas com água de osmose reversa ou com água quente. Estas metodologias podem ser usadas separadamente ou em conjunto.

Quando se fala em aplicações, o uso de celulose bacteriana vem ganhando espaço em diferentes segmentos industriais, especialmente na área biomédica. Mais especificamente em Engenharia de Tecidos tem sido utilizada para substituir a pele no tratamento de queimaduras, lesões, enxertos, úlceras e como curativo de ferimentos (UL-ISLAM, 2012).

Novas pesquisas estão testando o uso da celulose bacteriana em embalagens ativas de alimentos, principalmente para queijos pró-bióticos do tipo frescal e coalho. A embalagem nanotecnológica e biodegradável pode trazer promissores avanços na indústria de alimentos, visto que a adição de antimicrobiano a esse biopolímero utilizado como embalagem dos queijos diminuirá o risco de contaminação por patógenos durante a estocagem do produto (EMBRAPA, 2016).

Outras aplicações para o uso da celulose bacteriana podem ser verificadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Aplicações da celulose bacteriana na indústria

Área	Aplicação
Cosmética	Estabilizador de emulsões em cremes e tônicos, condicionadores, polidores de unhas.
Indústria têxtil	Roupas para esportes, tendas e equipamentos de camping.
Mineração	Esponjas para coletas de vazamento de óleos, materiais para absorção de toxinas.
Tratamento de lixo	Reciclagem de minerais e óleos.
Purificação de esgotos	Purificação de esgotos urbanos, ultra-filtração de água.
Comunicações	Diafragma para microfones e fones estéreos.
Indústria de alimentos	Celulose comestível (nata de coco).
Indústria de papel	Substituição artificial de madeira, papéis especiais.
Medicina	Pele artificial temporária para queimaduras e úlceras, componentes de implantes dentários.
Laboratórios	Imobilização de proteínas de células, técnicas cromatográficas, meio para cultura de tecidos.
Eletrônica	Materiais opto-eletrônicos (tela de cristal líquido, suporte para OLED).
Energia	Membranas para célula combustível (paládio).

Fonte: Donini (2011).

2.2 ARGILA

Denominam-se argilas as rochas encontradas na natureza, constituídas predominantemente de argilominerais, podendo possuir outros constituintes, como minerais não argilosos, substâncias orgânicas e inorgânicas, cátions adsorvidos e sais solúveis (SILVA; FERREIRA, 2008). São materiais com granulometria muito fina apresentando como

vantagem a ausência de toxicidade e o baixo custo, além de serem muito versáteis (ALBANEZ, 2008; VACCARI, 1999).

Os argilominerais frequentemente encontrados são os minerais dos grupos da caulinita, da montmorilonita e das ilitas. Além destes, encontram-se também, em razoável proporção e em certos tipos de solo, minerais de outros grupos, tais como: cloritas, vermiculitas e minerais de camada mista (SILVA, 2007).

A formação destas rochas, constituídas especialmente por argilomineriais montmoriloníticos, ocorre pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (SILVA; FERREIRA, 2008).

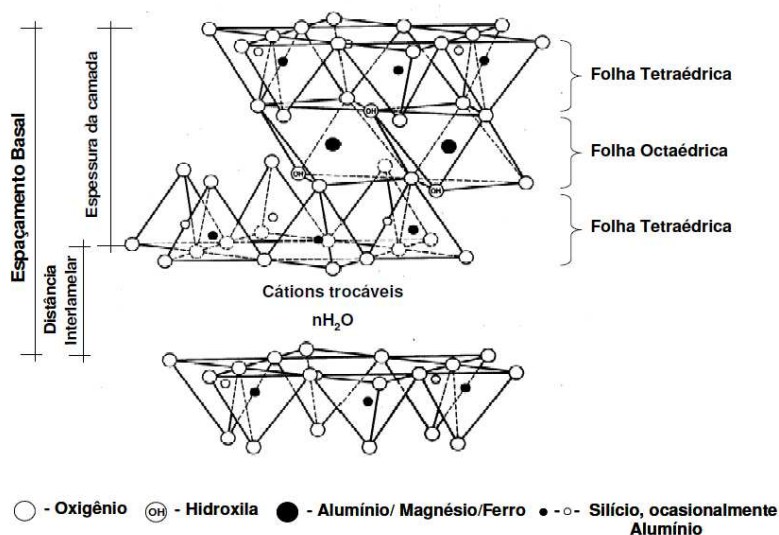
Atualmente, a indústria de materiais tem dado significativa importância as nanoargilas, graças a sua alta disponibilidade, baixo custo, bom desempenho e boa processabilidade (SILVA, 2007).

As argilas podem ser divididas em três categorias: Argilas naturais (exemplo, montmorilonita - MMT), Hectorite, e Sintetizadas (Mica e Laponite). Para utilização em nanocompósitos, o grupo mais comumente utilizado é o das argilas naturais (FENGGE, 2004)

A montmorilonita (MMT) foi descoberta no ano de 1847 em Montmorillon, na província de Viene (França). É um dos materiais argilosos mais abundantes e investigados. Sua fórmula química geral é $M_x(Al_{4+x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ (onde Mx representa um cátion monovalente e x representa o grau de substituição isomórfico) (ARAÚJO et al., 2006).

A MMT é encontrada na natureza sob a forma sódica, sendo encontrada no Brasil nos estados da Paraíba, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul (SANTOS, 2011). Essa argila pertence ao grupo dos filossilicatos (Figura 2), cujas placas se caracterizam por estruturas constituídas de duas camadas de tetraedros de sílica, recheadas com uma folha central com octaedros de alumina. As camadas, por sua vez, são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns as duas camadas vizinhas, sendo o empilhamento das placas regido por forças eletrostáticas (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

Figura 2 - Estrutura da Montmorilonita



Fonte: Adaptado de Coelho; Santos; Santos (2007).

Em seu estado natural, a MMT tem caráter hidrofílico (PAIVA; MORALES; GUIMARÃES, 2006). As placas desse argilomineral apresentam perfil irregular, são muito finas, possuem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com água (SILVA; FERREIRA, 2008).

Quando as lamelas individuais de MMT são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido e com a quantidade de água disponível (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

O empilhamento das camadas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals. Entre essas camadas existem espaçamentos denominados galerias, nas quais residem cátions trocáveis (que podem ser trocados de forma reversível por outros cátions), como Na^+ , Ca^{+2} e Li^+ (mencionados na Figura 2), e também cátions fixos eletrostaticamente, que tem a função de compensar cargas

negativas geradas por substituições isomórficas de cátions de maior valência por outros de menor valência que ocorrem no reticulado. Cerca de 80% dos cátions trocáveis na MMT estão presentes na galeria e 20% se encontram nas laterais (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

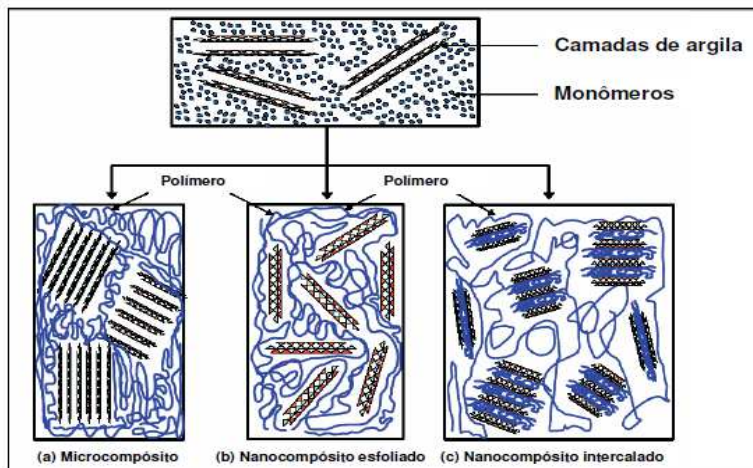
As argilas montmoriloníticas possuem propriedades interessantes, tais como: elevada área específica, de aproximadamente $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; elevada capacidade de inchamento em contato com a água, que pode chegar a 20 vezes seu volume inicial; propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas; elevada resistência a solventes e elevada estabilidade térmica, necessárias ao processo de extrusão e polimerização (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

Atualmente, a aplicação de destaque das argilas organofílicas está na área de nanocompósitos poliméricos. Entre os nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos, 70% do volume utilizado é de argilas organofílicas. A popularização e eficácia comprovadas de bentonitas organofílicas na preparação dos nanocompósitos poliméricos deve-se ao fato das argilas terem origem natural, baixo custo, elevada razão de aspecto e boa capacidade de delaminação (MARKARIAN, 2005).

A eficiência de argilas na modificação das propriedades do polímero é determinada principalmente pelo grau de dispersão das mesmas na matriz polimérica (AYRES; ORÉFICE, 2007). Os compósitos de argila/polímeros são divididos em três categorias, que são fortemente dependentes das condições do processo, como ilustrado na Figura 3: (a) microcompósito, (b) nanocompósito esfoliado, e (c) nanocompósito intercalado (BOURBIGOT et al., 2004; CHIVRAC et al., 2008).

Na estrutura de microcompósitos o polímero não penetra nas lamelas da argila, não ocorrendo a delaminação das camadas. Na estrutura esfoliada ocorre a dispersão da argila no polímero, o que acarreta um aumento da área superficial da argila e a interação da mesma com o polímero. A morfologia intercalada ocorre quando há um distanciamento entre as camadas, porém a estrutura lamelar da argila é mantida (BOURBIGOT et al., 2004).

Figura 3 - Morfologia do microcompósito ou nanocompósito formado pelo polímero e a argila



Fonte: Bourbigot et al. (2004).

Além de melhorar as propriedades de barreira, as argilas têm outros efeitos que favorecem o desempenho do polímero e tornam seu uso mais viável, como a melhoria das propriedades mecânicas, o aumento da temperatura de transição vítrea e da temperatura de degradação. Uma das poucas desvantagens do uso de argila é a redução da transparência (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

2.3 NANOCOMPÓSITOS

Compósito é um material heterogêneo (derivado da combinação de dois ou mais componentes), multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, havendo sempre um componente matricial (contínuo) e uma carga (descontínua), que pode ter função estrutural para se obter as propriedades específicas desejadas, geralmente distintas das propriedades de cada um dos componentes individualmente (MORAES, 2009). Sendo assim, por não se dissolverem nem se descaracterizarem completamente, esses componentes atuam de forma sinérgica, onde as propriedades do conjunto podem ser superiores às de cada componente isoladamente, em determinada aplicação.

Muitos compósitos apresentam baixa interação/adesão na interface entre seus componentes, o que compromete seu desempenho.

No entanto, esses problemas de interação são reduzidos com o aumento da afinidade matriz/reforço e/ou com o aumento da relação área superficial/volume do material de reforço (PEIXOTO, 2012).

O uso de materiais de reforço com pelo menos uma dimensão nanométrica (nanomaterial) produz os nanocompósitos. Como os nanomateriais dispõem de alta área superficial específica, a dispersão uniforme numa matriz resulta em grande área interfacial entre ambos os componentes, alterando a mobilidade molecular e as propriedades térmicas e mecânicas do material (PEIXOTO, 2012).

É importante destacar que não basta um material estar em escala nanométrica para ser um nanomaterial. Além de estar em escala nanométrica, ele deve estar abaixo de seu tamanho crítico, que é diferente para cada tipo de material. Além disso, quando abaixo do tamanho crítico, as propriedades do material dependem também da forma das partículas que o constituem, ou seja, nanopartículas esféricas possuem propriedades diferentes das nanopartículas na forma de bastão. (UL-ISLAN; KHANA; PARK, 2012)

De certo modo, pode-se dizer que os nanocompósitos são similares aos compósitos convencionais, uma vez que são adicionadas carga a matriz para melhorar as propriedades nos materiais não carregados. Entretanto os nanomateriais apresentam propriedades únicas, quando comparadas aquelas dos materiais convencionais, porém utilizando baixos níveis de carregamento, em geral menores que 5% p/p, que é um das grandes vantagens dos nanocompósitos (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004; MARKARIAN, 2005; MATAYABAS; TURNER, 2000).

Os polímeros vêm sendo reforçado usando diferentes tipos de cargas, por exemplo, cargas orgânicas, fibra de vidro, talco, carbonato de cálcio, entre outras. A quantidade de carga em um compósito é elevada e normalmente se encontra entre 30-50% p/p. Isso pode causar defeitos macroscópicos devido à presença de regiões com alta ou baixa fração volumétrica de cargas e conseqüentemente resultar em falhas ou fraturas. Caracteristicamente as argilas substituem estas cargas convencionais a uma proporção de 3:1. Por exemplo, 5% de argila pode substituir 15-50% de carga de talco (OKADA; USUKI, 2006). Desta forma, o preparo de nanocompósitos poliméricos permite, em muitos casos, encontrar uma ótima relação de baixo custo, devido ao uso de da baixa quantidade de carga e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004).

A partir de 1950 iniciou-se o interesse em nanocompósitos de argila. Desde o trabalho pioneiro da Toyota com o uso de argila montmorilonita (MMT)/poliamida 6 por polimerização *in situ*, aumentou o número de pesquisas acadêmicas e industriais com estes materiais (DEGUCHI; NISHIO; OKADA, 1990; WANG et al., 2004). Isto ocorre devido ao baixo custo, facilidade de ser encontrada, além de possuir elevada área superficial e alta reatividade na superfície (FU et al., 2018).

Para a obtenção de nanocompósitos polímero-argila tem-se utilizado principalmente três rotas com várias etapas. No método via solução é necessário solubilizar a matriz polimérica em solvente adequado; na preparação utilizando intercalação por fusão, necessita-se da fusão da matriz polimérica; e na polimerização *in situ* a inserção ocorre durante o cultivo do biomaterial, com o composto difundido do meio de cultura para a rede de fibras formada (ESA; TASIRIN; RAHAMN, 2014; MIGNONI, 2008).

Para o preparo de nanocompósitos em que as camadas individuais da argila estão bem esfoliadas e dispersas, o método *in situ* é o mais indicado. Isto ocorre porque é possível selecionar a rota da reação de polimerização e os reagentes mais adequados para que se aumente a interação entre o polímero e as camadas da argila, facilitando a esfoliação (UTHIRAKUMAR et al., 2004; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008).

A polimerização *in situ* é muito atrativa devido à versatilidade e compatibilidade com diversos monômeros, além de ser a única técnica que permite a síntese de nanocompósitos a partir de polímeros termorrígidos como matriz, uma vez que este tipo de nanocompósito não pode ser obtido pela intercalação no estado fundido (DALIR et al., 2011; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008). O fator mais importante da polimerização *in situ* é a dispersão apropriada da carga no monômero, de modo que ocorra o máximo inchamento das lamelas e a difusão do monômero nas galerias da argila para a obtenção de uma estrutura esfoliada. Apesar da dispersão da argila ser mais fácil no meio líquido do que no polímero fundido o processo de decantação é mais rápido nesse método de síntese (AJAYAN, 2003).

ZHONG et al. (2005) realizaram um estudo comparativo na preparação de nanocompósitos poliestireno/montmorilonita, onde as técnicas de polimerização *in situ* e intercalação em solução tiveram seus desempenhos comparados. AHMAD et al. (2011) obtiveram nanocompósitos de poliamida/montmorilonita, preparados por polimerização *in situ*, com estrutura altamente esfoliada e com melhor

estabilidade térmica, quando comparados com nanocompósitos obtidos por intercalação em solução, comprovando melhor desempenho da polimerização *in situ*. Estes resultados também foram observados por DHIBAR et al. (2009), que obtiveram melhores propriedades térmicas e mecânicas utilizando polimerização *in situ* na obtenção de nanocompósitos polimetilmetracrilato/montmorilonita comparando a intercalação por fusão e intercalação por solução.

Já os nanocompósitos de silicatos laminados tem despertado especial interesse industrial e acadêmico, deixando claro que estes materiais exibem propriedades físicas, mecânicas e térmicas superiores às dos compostos convencionais (macro e microcompósitos). Esse desempenho é alcançado mesmo adicionando-se pequenas quantidades de argila à matriz polimérica, menos que 5% p/p. Esse fato torna os nanocompósitos muito mais leves que os compósitos tradicionais, facilitando o seu processamento e os tornando competitivos frente a outros materiais para aplicações específicas.

Dentre os principais precursores dos nanocompósitos de silicatos, os filossilicatos (ou silicatos em camadas) tem recebido especial atenção, principalmente a montmorilonita. As características que justificam seu uso na preparação de nanocompósitos são o fato de ser a mais abundante das classes dos filossilicatos; a sua capacidade de se dispersar em folhas individuais, possibilitando um aumento de 100 vezes na razão de aspecto quando comparado com partículas não dispersas ou parcialmente dispersas; e a possibilidade de modificar sua superfície química, através da troca de íons com cátions orgânicos ou inorgânicos (BOTTINO et al., 2009; MANFREDI; SANTIS; VÁSQUEZ, 2008).

No caso das argilas organofílicas, a polimerização *in situ* é baseada no inchamento da argila no monômero líquido (ou solução do monômero) para que a formação do polímero possa ocorrer entre as suas camadas intercaladas. Desta maneira, o monômero é diretamente intercalado nas galerias da argila, podendo ser adsorvido ou ancorado na superfície da camada. A cadeia cresce nas galerias da argila, desencadeando a formação de nanocompósito intercalado ou esfoliado (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003; ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; RAY; OKAMOTO, 2003).

2.4 NANOCOMPÓSITOS DE CELULOSE E NANOPARTÍCULAS

Pesquisas envolvendo a utilização de celulose bacteriana como matriz polimérica e diferentes materiais de reforço vêm sendo realizadas na tentativa de eliminar as limitações na obtenção dos nanocompósitos. A celulose bacteriana possui uma natureza porosa devido à distribuição das fibras em sua composição, o que faz com que seja possível a adição de diversos materiais nesses poros. Os materiais adicionados podem conferir características físico-químicas e biológicas ainda mais significativas ao biopolímero (SHAH et al., 2013).

O Quadro 2 apresenta alguns compósitos de celulose bacteriana, bem como sua funcionalidade, aplicabilidade e o material de reforço. Nesta tabela são apresentados compósitos orgânicos e inorgânicos, como polímeros, metais e óxidos metálicos, materiais sólidos e nanomateriais (ESA; TASIRIN; RAHAMN, 2014).

Quadro 2 - Exemplos de compósitos de celulose bacteriana indicando suas aplicações.

Eletrônica	Nanoplaquetas de grafite	Condutividade elétrica
Eletrônica	Poli (ácido 4-estirenosulfônico)	Bateria Redox
Biomédica/ Industrial	Quitosana	Nanofilmes
Biomédica	Hidroxiapatita	Engenharia de tecidos ósseos
Biomédica	Nanopartículas de prata	Curativo Antimicrobiano
Biomédica	Parafina	Suporte ósseo
Eletrônica	Poliuretano	Filme substrato de LED

Fonte: Esa; Tasirin; Rahamn (2014).

Muitos estudos têm sido realizados no desenvolvimento de nanocompósitos de celulose, celulose bacteriana e nanopartículas, especialmente nanoargilas, como a montmorilonita, prata e compostos do carbono, como grafeno e nanotubos de carbono. Alguns desenvolvimentos encontram-se listados a seguir.

SMIECHOWICZ et al. (2018) desenvolveram nanocompósitos de celulose e nanopartículas de prata, antibacterianas com o principal objetivo de uso em tecido humano. Ficou evidente neste estudo que as fibras desenvolvidas foram de ótima qualidade e seguras para utilização em tecido humano, ou seja, adequadas para fins médicos.

FU et al. (2018), obtiveram nanocompósitos na forma de filmes a base de celulose com ZnO funcionalizado com Ag. Destaca-se a característica antimicrobiana deste nanocompósito, que conseguiu inibir completamente o crescimento de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

MAKAWANA et al. (2018) alcançaram bons resultados na busca de nanocompósitos para uso na produção de embalagem antimicrobiana e que não agride o meio ambiente, sendo ecologicamente correta. Para este trabalho foram utilizadas ágar e carboximetilcelulose e montmorilonita modificada com prata.

UL-ISLAM et al. (2012) prepararam nanocompósitos de celulose bacteriana–montmorilonita. Os resultados demonstraram que com a incorporação da argila na celulose bacteriana as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos foram significativamente melhoradas em comparação com a celulose pura. Verificou-se também que a capacidade de retenção da água foi diminuída, enquanto a taxa de liberação de água foi melhorada para o nanocompósito produzido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO

3.1.1 Matérias-Primas

Para este estudo foi utilizada a bactéria *Komagataeibacter hansenii* ATCC 23769, adquirida junto a Fundação André Toselo. A argila para preparação do compósito foi a Montmorilonita Sódica MMT-Na⁺, gentilmente cedida pela UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina (Joinville).

3.1.2 Preparação do inóculo

O inóculo foi preparado em meio de cultivo contendo 3 g·L⁻¹ de peptona, 5 g·L⁻¹ de extrato de levedura e 25 g·L⁻¹ de manitol. Os compostos foram diluídos em água sendo o pH ajustado para 6,6 com o auxílio de soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico. Posteriormente a preparação do meio, o mesmo foi esterilizado em autoclave a 121 °C por 20 minutos. Após o resfriamento do meio esterilizado foi adicionado 5% (v/v) de inóculo de uma cultura estoque de *K. hansenii*, previamente preparado. Os frascos foram mantidos a 30 °C, em condições estáticas por sete dias para o crescimento do inóculo.

3.1.3 Preparação dos nanocompósitos pela técnica *in situ*

Foram preparados frascos de Erlenmeyer contendo 45 mL de meio de cultivo contendo 3 g·L⁻¹ de peptona, 5 g·L⁻¹ de extrato de levedura e 25 g·L⁻¹ de manitol, sendo o meio ajustado para pH 6,6. Os frascos contendo o meio de cultivo foram esterilizados em autoclave a 121 °C por 20 minutos, deixando-se resfriar até temperatura ambiente para posterior utilização.

Para a preparação dos compósitos celulose bacteriana-nanoargila utilizando a técnica *in situ* foi adicionado ao meio de cultivo 10% de inóculo (v/v), sendo o volume final de 50 mL, e diferentes concentrações de nanoargila: 12,5 mg, 25,0 mg e 50,0 mg para teste com amostras de concentrações 0,25%, 0,50%, e 1,00%, respectivamente. A velocidade de agitação utilizada foi estudada, analisando-se 100 rpm, 125 rpm e 150 rpm. O tempo de ensaio para todas as variações foi de 72 horas a temperatura constante de 30 °C, sendo todos os ensaios realizados em triplicata.

A Tabela 2 apresenta o planejamento dos ensaios realizados.

Tabela 2 - Planejamento experimental dos ensaios para produção dos nanocompósitos

Ensaio	Rotação (rpm)	Concentração MMT (%)
01	100	0,25
02		0,50
03		1,00
04	125	0,25
05		0,50
06		1,00
07	150	0,25
08		0,50
09		1,00

Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

3.1.4 Purificação e secagem

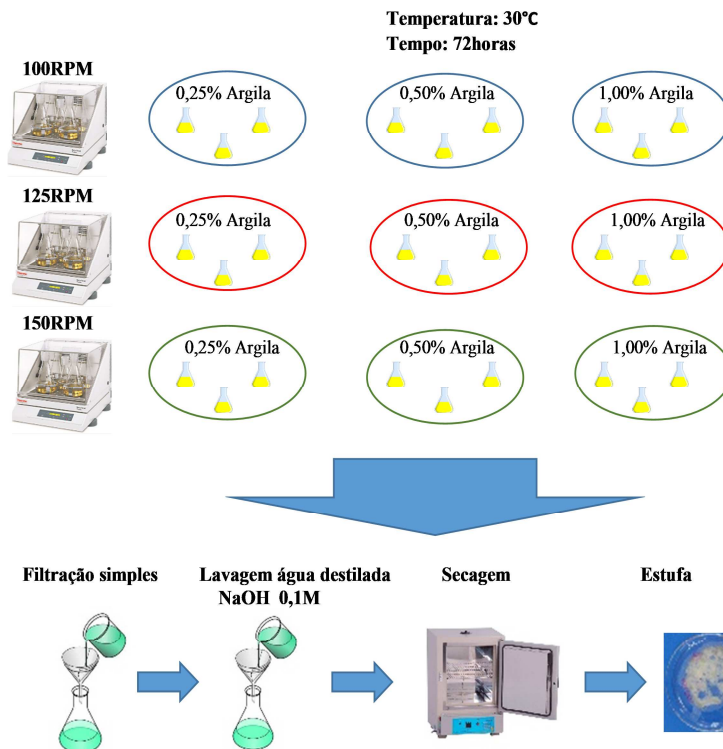
Para a purificação do compósito formado, o material obtido foi previamente separado do meio de cultivo por filtração simples, lavando-o com água destilada até atingir pH neutro. Em seguida, o mesmo foi submerso em uma solução de hidróxido de sódio 0,1M a 90 °C por 24 horas.

Após a purificação das amostras foi realizada a etapa de secagem que foi realizada em estufa (FANEM – modelo 515). O material foi colocado em placas de Petri a 70 °C por 24 horas.

Todas as etapas de preparação dos nanocompósitos, purificação e secagem foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos do Centro Tecnológico de Joinville da UFSC.

A Figura 4 apresenta de forma esquemática o resumo da preparação, lavagem e purificação dos ensaios realizados para a obtenção dos nanocompósitos de celulose bacteriana-nanoargila montmorilonita.

Figura 4 - Esquema experimental para produção do nanocompósito celulose bacteriana-nanoargila montmorilonita



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

As técnicas de caracterização dos nanocompósitos foram realizadas com a finalidade de determinar as características do material desenvolvido quanto as suas propriedades morfológicas, físico-químicas e térmicas. Estas determinações foram realizadas utilizando técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR); Termogravimetria (TGA), e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um equipamento da marca JEOL modelo JSM – 6390 LV, Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Para as observações de MEV, amostras secas foram inseridas em um *stub* de alumínio e fixadas sob uma fita dupla face de carbono. As superfícies das amostras foram recobertas com uma camada de ouro de 30 nm (metalizador da marca LEICA EM SCD 500) para avaliação principalmente da dispersão das nanocargas de argila adicionadas.

Esta análise foi realizada neste microscópio contendo acoplado em sua estrutura um dispositivo para a análise EDS da marca Thermo Scientific. Os elétrons foram acelerados com uma voltagem de 10 kV. Este método permite, através da imagem de alta resolução da superfície da amostra, observar as características estruturais da substância analisada.

3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) é uma técnica analítica que permite a determinação da estrutura molecular, identificando grupos funcionais presentes e tipos de ligações química.

Os espectros de FTIR foram registrados usando um equipamento Agilent Technologies modelo Cary 600 Series FTIR Spectrometer. A análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia e Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Florianópolis.

3.2.3 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) fornece informações características sobre o comportamento dos materiais diante de um aumento progressivo de temperatura, ou seja, nesta técnica a mudança de massa de uma substância é medida em função da temperatura, sendo esta submetida a uma programação controlada. Esta análise consiste em uma técnica destrutiva, que envolve a medida da variação de massa das amostras em estado sólido em função da temperatura em um determinado intervalo de tempo. O aumento da temperatura provoca

diferentes eventos térmicos e, conseqüentemente, a redução de massa das amostras devido a formação de produtos voláteis.

A análise foi realizada utilizando um analisador termogravimétrico/diferencial térmico (TGA-50 Thermogravimetric Analyzer, marca Shimadzu) da Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Florianópolis. Uma curva para TG foi obtida na faixa de 10 °C a 600 °C sob atmosfera de nitrogênio 50 mL·min⁻¹ (célula de platina).

3.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de DSC foi realizada no equipamento DSC-50 Differential Scanning Calorimeter da marca Shimadzu da Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Florianópolis, sendo a taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ até 300 °C, com atmosfera de nitrogênio 50 mL·min⁻¹ em célula de alumínio.

Esta análise foi realizada para caracterização da estabilidade do material. Foi medida a alteração de calor quando uma amostra é aquecida a uma taxa constante de temperatura. Com este ensaio foi possível verificar a ocorrência de mudanças físicas ou químicas através de ganho ou perda de calor. Através deste ensaio é possível identificar eventos térmicos dos materiais, como a temperatura de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c), de fusão (T_m) e grau de cristalinidade.

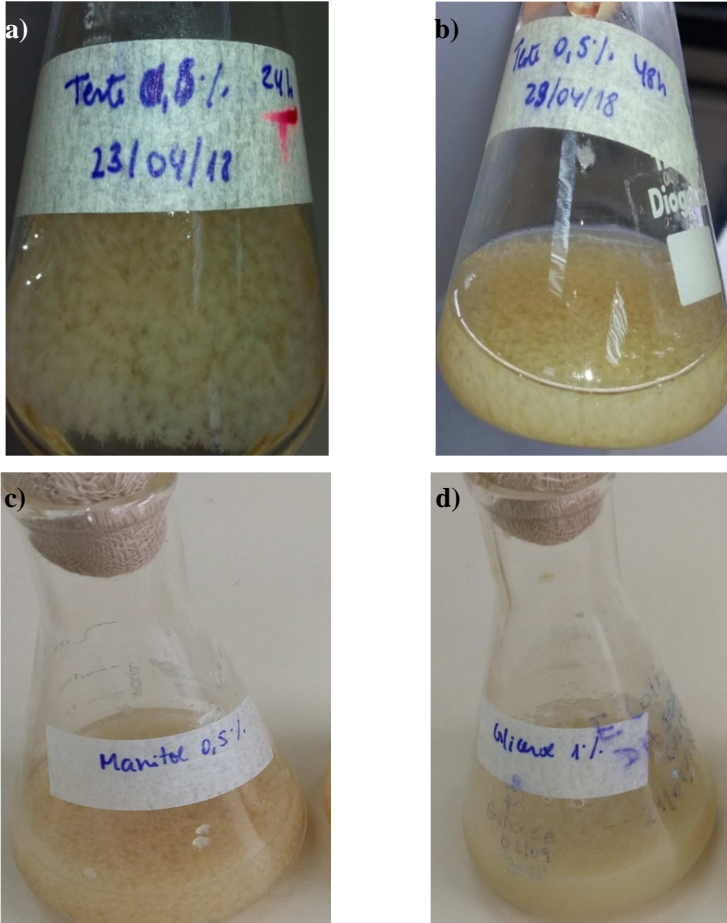
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS PRELIMINARES

Para a determinação dos parâmetros utilizados neste estudo, foram realizados ensaios preliminares baseados em revisão da literatura. A concentração de argila com valores menores do que 5% para a obtenção dos nanocompósitos celulose bacteriana e argila foi adotada com base em estudos realizados por Esteves; Barros-Timmons e Trindade (2004), Markarian (2005) e Matayabas e Turner (2000). Foram realizados também ensaios preliminares alterando-se o tempo de cultivo para a obtenção do nanocompósito *in-situ*: 24, 48, 72 e 96 horas, sendo que os melhores resultados foram obtidos com 72 horas de cultivo.

A fonte de carbono também foi previamente avaliada, sendo realizados ensaios preliminares utilizando manitol e glicerol como fontes de carbono. Apesar de os resultados terem sido próximos, optou-se por se utilizar o manitol devido a um rendimento maior na produção do nanocompósito. A Figura 5 apresenta o resultado de ensaios preliminares realizados para a determinação das variáveis de estudo, sendo a fonte de carbono definida como manitol e o tempo de cultivo de 72 horas.

Figura 5 - Ensaios preliminares realizados para determinação das variáveis para produção do nanocompósito celulose bacteriana e nanoargila montmorilonita. b) Biomaterial obtido após a) 24 h e b) 48 h de cultivo. Compósitos obtidos utilizando como fonte de carbono c) Manitol e d) Glicerol.



4.2 PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Neste trabalho foi proposta uma alternativa de síntese de nanocompósitos celulose bacteriana-nanoargila utilizando o método de produção *in situ* do biomaterial. Os ensaios foram realizados utilizando um agitador orbital com controle de temperatura variando os parâmetros

operacionais velocidade de agitação (100, 125 e 150 rpm) e a concentração de argila montmorilonita (MMT) empregada na síntese *in-situ* do nanocompósito (0,25, 0,50 e 1,00% m/v). A Tabela 3 apresenta os ensaios realizados, bem como a quantidade de argila acrescentada em cada experimento.

Tabela 3 - Ensaios realizados para a preparação dos nanocompósitos de celulose bacteriana e montmorilonita

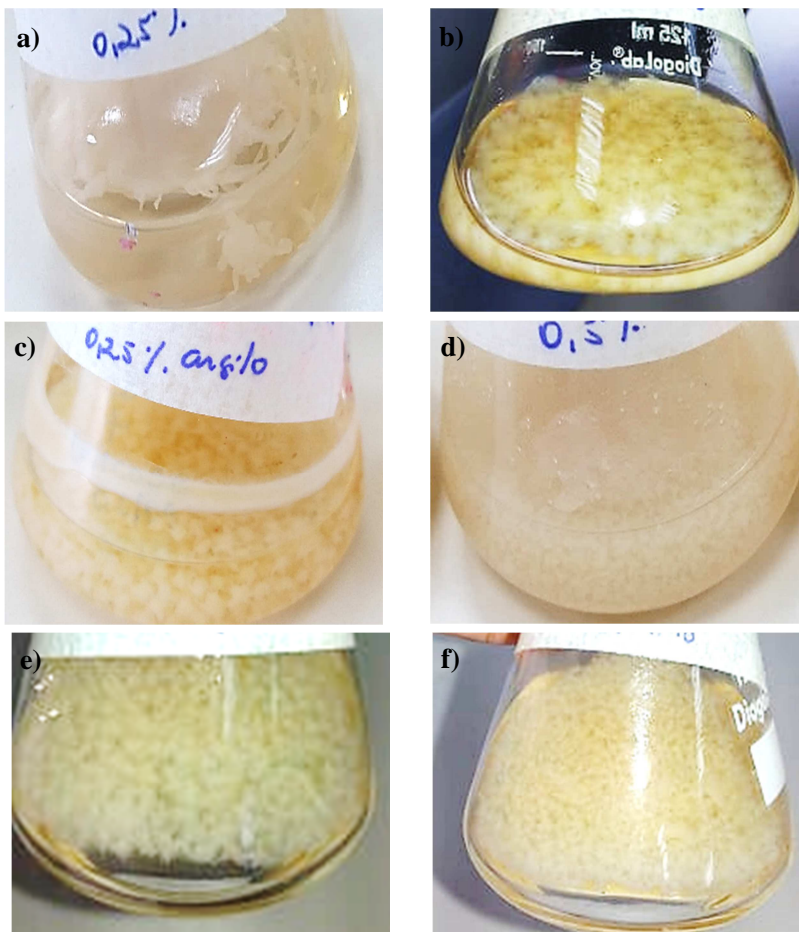
Ensaio	Velocidade (rpm)	Concentração MMT (%)	Concentração MMT (mg)
01	100	0,25	125
02		0,50	250
03		1,00	500
04	125	0,25	125
05		0,50	250
06		1,00	500
07	150	0,25	125
08		0,50	250
09		1,00	500

Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

A Figura 6 apresenta a imagem dos nanocompósitos obtidos com a variação da velocidade de agitação e da concentração de argila. Nota-se que nas amostras b) a f) foram produzidos materiais uniformes com forma esférica e sem a presença de aglomerações. As exceções foram na amostra produzida a 100 rpm e 0,25% MMT (Figura 6a), em que o nanomaterial apresentou-se em forma de lamelas aglomeradas, e nos ensaios contendo 1,00% de montmorilonita, cujo material apresentou formato totalmente indefinido (imagens não apresentadas).

Os resultados condizem com estudos que descrevem que normalmente no cultivo de celulose bacteriana em cultura agitada há a formação de estruturas tridimensionais em formato esférico, diferente da biossíntese realizada em condições estáticas que produz uma camada ou estrutura tridimensional denominado filme ou membrana (BRANDES, 2018; ESA; TASIRIN; RAHMAN, 2014).

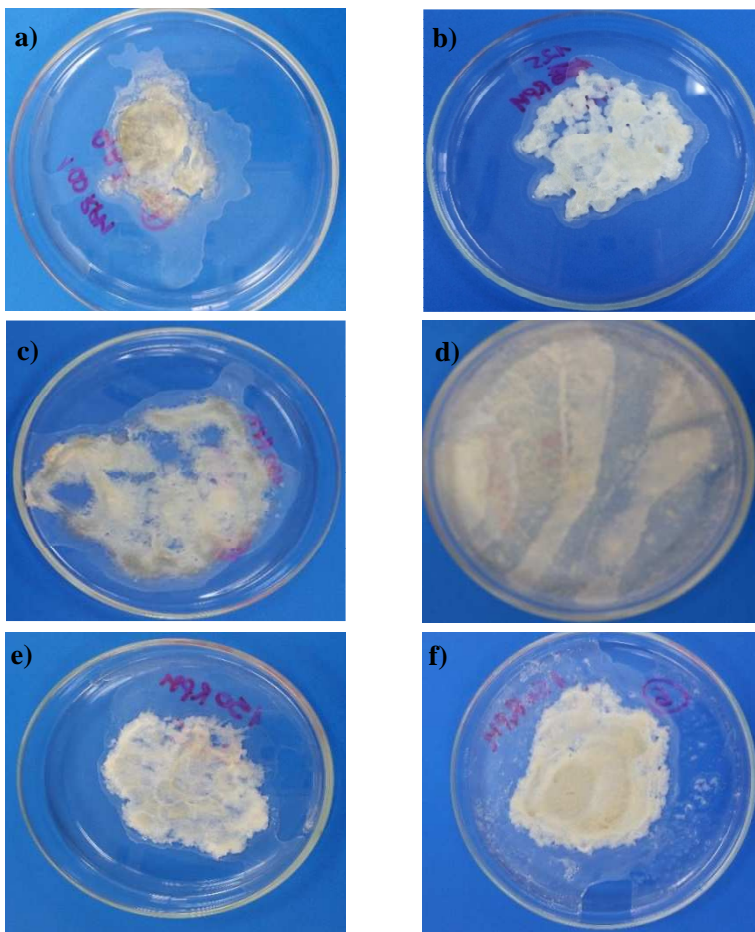
Figura 6 - Nanocompósito celulose bacteriana-nanoargila obtidos através do processo *in-situ*. a) 100 rpm, 0,25% MMT; b) 100 rpm, 0,50% MMT; c) 125 rpm, 0,25% MMT; d) 125 rpm, 0,50% MMT; e) 150 rpm, 0,25% MMT; f) 150 rpm, 0,50% MMT.



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

A Figura 7 apresenta os nanocompósitos após purificação e secagem em estufa.

Figura 7 - Nanocompósito celulose bacteriana-nanoargila após purificação e secagem em estufa. a) 100 rpm, 0,25% MMT; b) 125 rpm, 0,25% MMT; c) 125 rpm, 0,50% MMT; d) 125 rpm, 1,00% MMT; e) 150 rpm, 0,25% MMT; f) 150 rpm, 0,50% MMT.



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Percebe-se pela Figura 7 que houve uma grande diminuição da massa das amostras quando comparada com os nanocompósitos produzidos. Isto se deve ao fato de a celulose bacteriana ser composta basicamente por água, o que provoca uma grande perda de água e diminuição da sua massa quando passa por um processo de secagem.

4.3 ANÁLISES MORFOLÓGICA E FÍSICO-QUÍMICA

Foi realizada a análise de MEV (microscopia eletrônica de varredura) com a finalidade de avaliar a morfologia do material obtido e as análises de EDS e FTIR para verificar as características físico-químicas dos nanocompósitos produzidos.

Observa-se que independente da concentração de argila adicionada ao meio, a membrana de celulose bacteriana atuou como matriz no controle, dispersão e estabilização da argila. Resultados semelhantes a estes tem sido observados para outras metodologias que utilizam a celulose bacteriana como matriz na estabilização de nanopartículas de prata e sílica, porém através da técnica *ex situ* (BARUD et al., 2008; SANTOS, 2012).

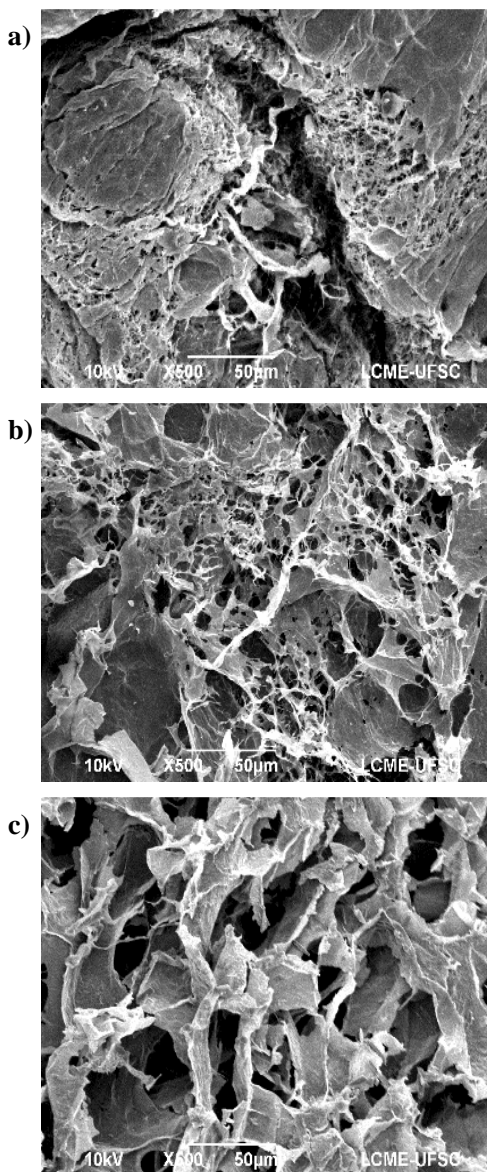
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 8 a 10 apresentam as imagens obtidas das amostras dos nanocompósitos produzidos utilizando MEV. As análises foram realizados nas amostras secas, sendo utilizados filmes do biomaterial. A maioria das imagens foram obtidas com aumento de x500, com exceção da Figura 10a com aumento de x10000.

Observando as imagens é possível notar a presença de nanofibras de celulose bacteriana e lamelas de montmorilonita, intercaladas com a estrutura do biopolímero, demonstrando que a montmorilonita não influencia no processo de síntese do biopolímero pela bactéria *K. hansenii*.

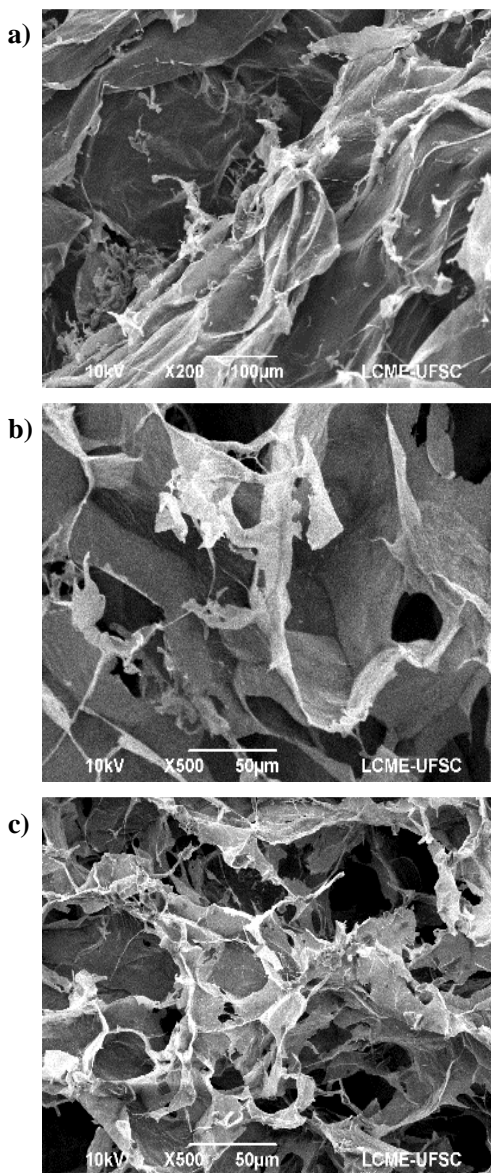
Quando analisadas as imagens de MEV considerando-se a agitação do meio durante o cultivo, nota-se que existe uma diminuição do tamanho das estruturas argilosas, o que pode indicar que a agitação auxilia na esfoliação das estruturas da argila.

Figura 8 - Imagens realizadas por MEV dos nanocompósitos produzidos.
a) 100 rpm, 0,25% MMT; b) 100 rpm, 0,50% MMT; c) 100 rpm, 1,00% MMT.



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

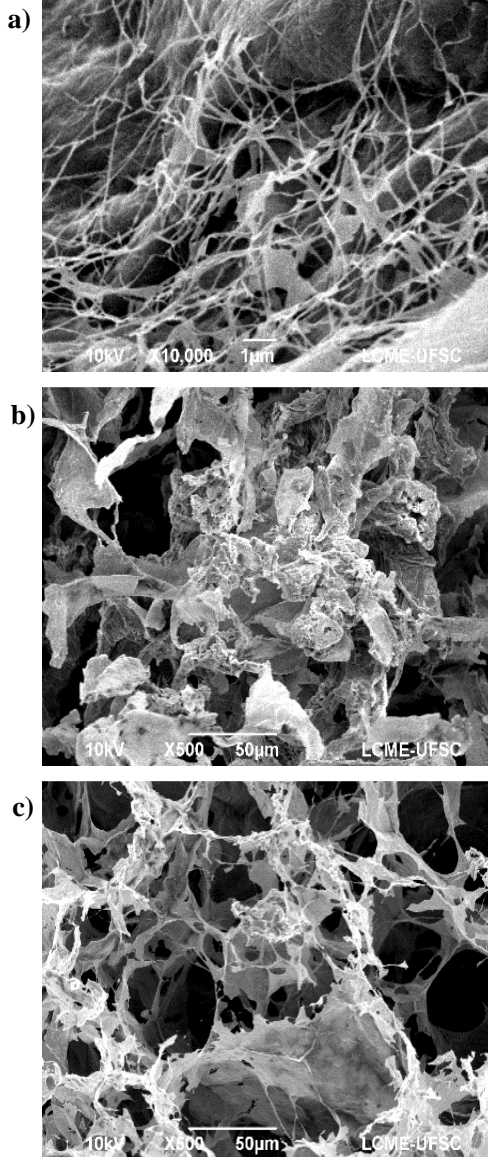
Figura 9 - Imagens realizadas por MEV dos nanocompósitos produzidos.
a) 125 rpm, 0,25% MMT; b) 125 rpm, 0,50% MMT; c) 125 rpm, 1,00% MMT.



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Figura 10 - Imagens realizadas por MEV dos nanocompósitos produzidos.

a) 150 rpm, 0,25% MMT; b) 150 rpm, 0,50% MMT; c) 150 rpm, 1,00% MMT

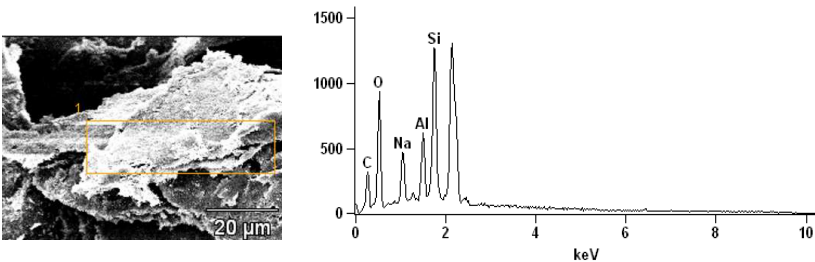


Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

4.3.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

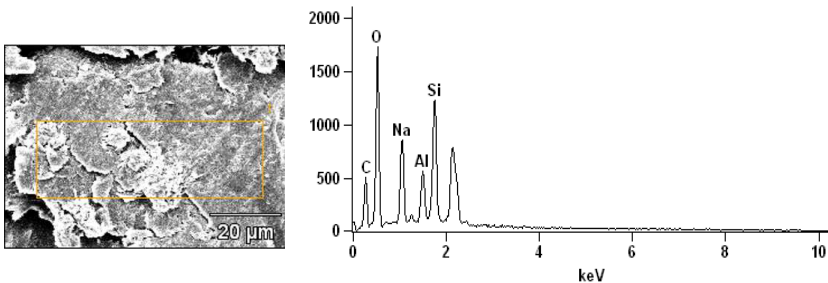
No microscópio MEV através do EDS é selecionada uma área específica, e esta área é irradiada com raios-X. Como cada átomo emite um sinal característico para esta radiação, é possível ter uma ideia da composição qualitativa das amostras. As Figuras 11 a 17 apresentam as imagens e regiões onde foram realizadas as análises por EDS nas amostras analisadas. Salienta-se que não foram realizadas as análises de EDS em todas as amostras. Juntamente com a imagem são apresentados os gráficos que indicam os elementos encontrados na região de análise.

Figura 11 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 100 rpm de agitação e concentração 0,25% de montmorilonita.



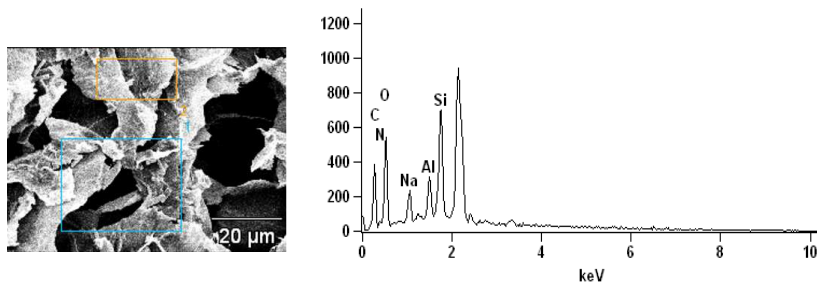
Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Figura 12 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 100 rpm de agitação e concentração 0,50% de montmorilonita



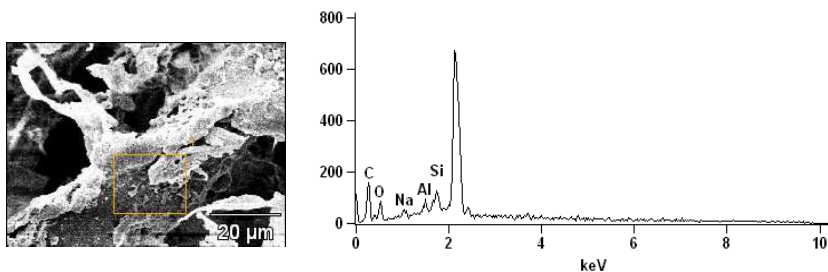
Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Figura 13 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 100 rpm de agitação e concentração 1,00% de montmorilonita.



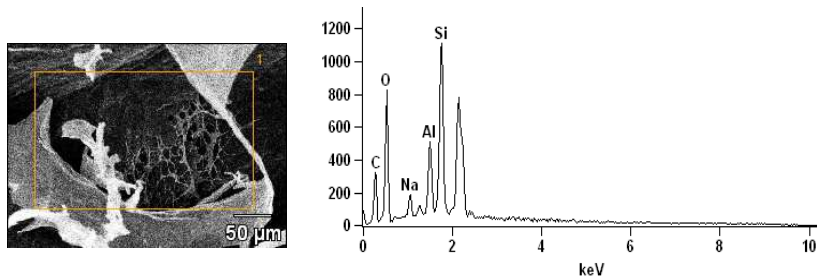
Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Figura 14 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 125 rpm de agitação e concentração 1,00% de montmorilonita.



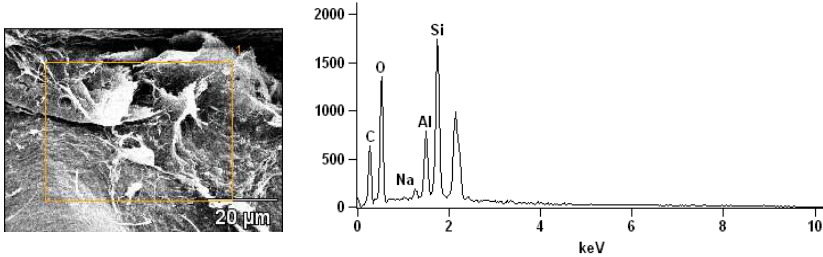
Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Figura 15 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 150 rpm de agitação e concentração 0,25% de montmorilonita.



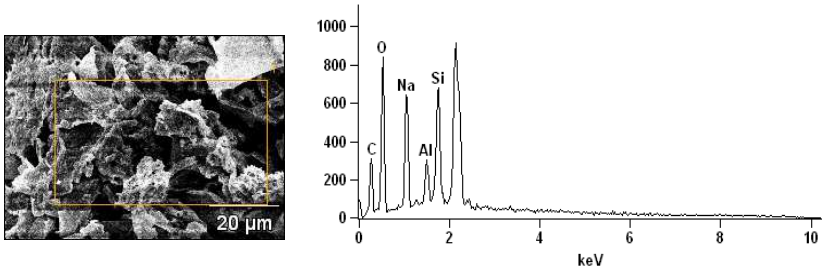
Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Figura 16 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 150 rpm de agitação e concentração 0,50% de montmorilonita.



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Figura 17 - Análise de EDS para o nanocompósito produzido com 150 rpm de agitação e concentração 1,00% de montmorilonita.



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

A Tabela 4 apresenta uma síntese dos resultados da composição química semiquantitativa das amostras analisadas.

Tabela 4 - Resultados da análise de composição química qualitativa por EDS

Condição	Elementos (%) - análise qualitativa				
	Na	Al	Si	C	O
100 rpm - 0,25% MMT	43,61	0,70	4,87	24,32	26,50
100 rpm - 0,50% MMT	10,60	5,10	17,60	30,74	35,96
100 rpm - 1,00% MMT	4,00	6,08	22,11	44,68	23,13
125 rpm - 1,00% MMT	3,28	4,14	14,78	6,82	12,98
150 rpm - 0,25% MMT	2,40	7,38	25,46	34,47	27,34
150 rpm - 0,50% MMT	0,38	6,32	22,89	40,69	29,72
150 rpm - 1,00% MMT	13,03	45,49	18,36	34,11	30,02

Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

A análise das Figuras 11 a 17 e da Tabela 4 confirmam a presença de cristais formados por átomos característicos da argila montmorilonita na região dos nanocompósitos analisados por EDS e também da celulose bacteriana biosintetizada pela bactéria *K. hansenii*, uma vez que foi identificada a presença de carbono. A montmorilonita sódica possui como elementos principais os íons Si, Al, O e Na. O oxigênio é encontrado nas estruturas da montmorilonita na forma Si-O e Al-O e também na estrutura química da celulose bacteriana, razão pela qual sua presença é alta nos nanocompósitos estudados.

4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

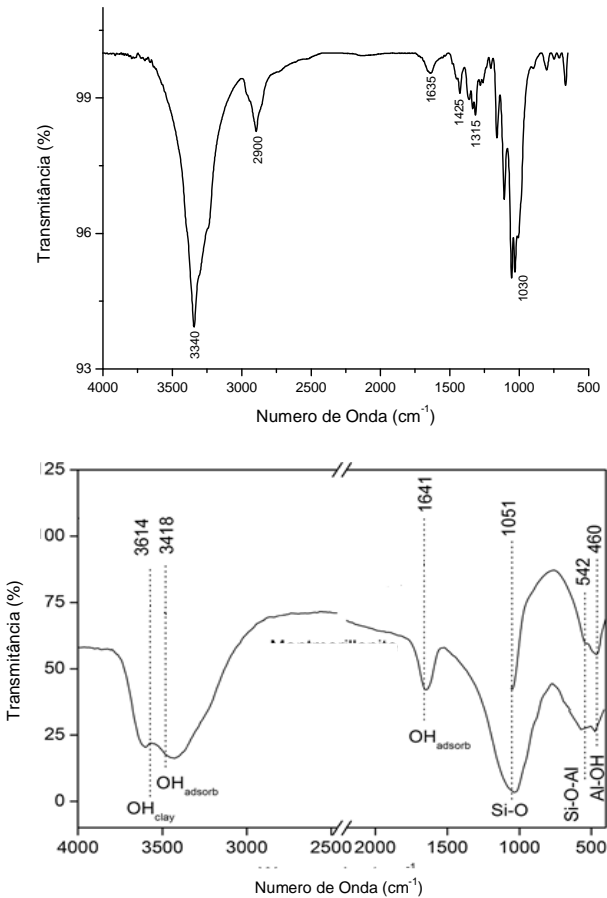
A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é utilizada para a identificação e/ou determinação de características estruturais dos materiais, principalmente no que se refere a grupos funcionais e de ligações presentes na amostra.

A Figura 18 apresenta os espectros de FTIR da celulose bacteriana pura e da nanoargila MMT, que foram utilizados para analisar os nanocompósitos produzidos, avaliando as posições das bandas espectrais específicas. Além disso, esta técnica pode auxiliar na investigação de possível interação de ligação de hidrogênio entre os grupos OH de celulose bacteriana e de nanoargila MMT.

O espectro da celulose bacteriana (Figura 18a) apresenta bandas características do polímero, que, dependendo da pureza da amostra, podem estar um pouco deslocadas: 3500 cm^{-1} - estiramento OH; 2900 cm^{-1} - estiramento CH de alcanos e estiramento assimétrico CH_2 ; 2700 cm^{-1} - estiramento simétrico CH_2 ; 1640 cm^{-1} - deformação OH; 1400 cm^{-1} - deformação CH_2 ; 1370 cm^{-1} - deformação CH_3 ; 1340 cm^{-1} - deformação OH; e 1320-1030 cm^{-1} - deformação CO (BARUD, 2010).

Já a argila montmorilonita sódica (Figura 18b) apresenta bandas na região de 3626-3400 cm^{-1} , correspondentes à vibração de estiramento (axial) do grupo hidroxila referente à água adsorvida entre as lamelas. A região espectral entre 1650-1620 cm^{-1} é relacionada à deformação angular da água de hidratação. A banda em 1453 cm^{-1} é característica de argila sódica. Bandas características das ligações Si-O-Si foram observadas em 1116 cm^{-1} , e entre 915 e 523 cm^{-1} , faixa essa correspondente às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al (DELPECH; MIRANDA; ESPÍRITO SANTO, 2011).

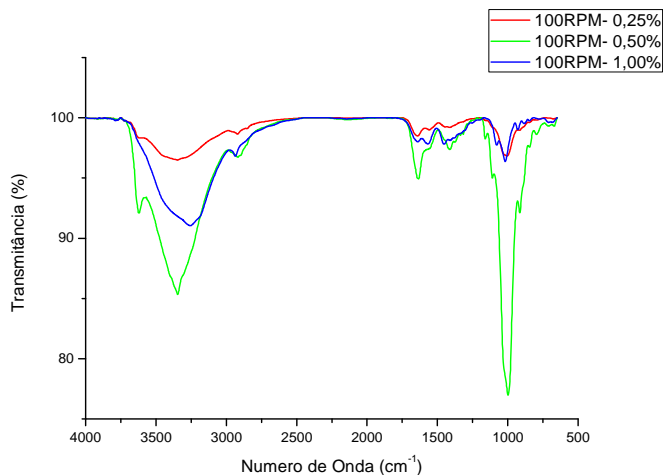
Figura 18 - Espectros de FTIR da a) celulose bacteriana pura e b) montmorilonita sódica.



Fonte: a) Elaborado pela Autora (2019); b) TIRELI et al. (2014)

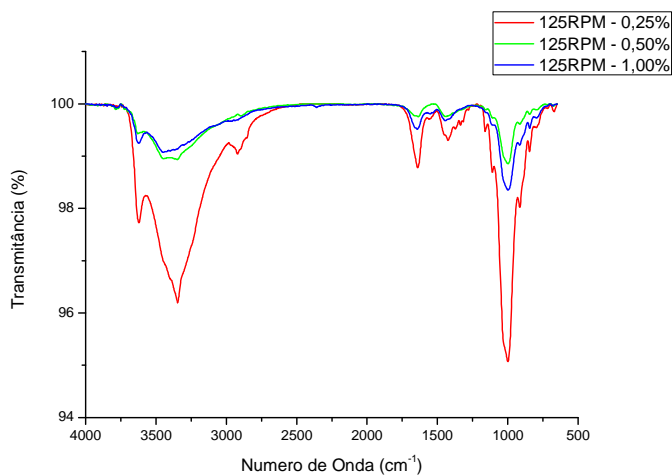
As Figuras 19 a 21 apresentam os espectros de FTIR dos nanocompósitos produzidos. As imagens apresentam os espectros agrupados pela velocidade de agitação e variando a concentração de nanoargila.

Figura 19- Espectros de FTIR para os nanocompósitos celulose bacteriana-nanoargila produzidos com velocidade de agitação de 100 rpm e concentração de nanoargila de 0,25, 050 e 1,00%.



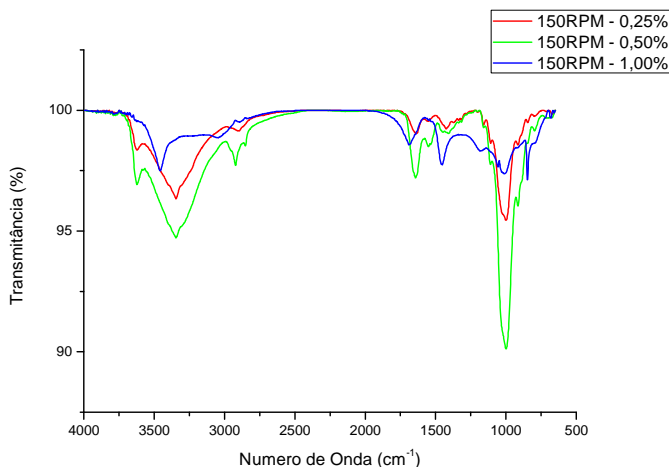
Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Figura 20- Espectros de FTIR para os nanocompósitos celulose bacteriana-nanoargila produzidos com velocidade de agitação de 125 rpm e concentração de nanoargila de 0,25, 050 e 1,00%.



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Figura 21 - Espectros de FTIR para os nanocompósitos celulose bacteriana-nanoargila produzidos com velocidade de agitação de 150 rpm e concentração de nanoargila de 0,25, 050 e 1,00%.



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

A análise das Figuras 19 a 21 evidencia que não foram observadas variações significativas na posição das bandas espectrais dos nanocompósitos produzidos quando comparados com a celulose bacteriana pura e a montmorilonita sódica. Nota-se a presença de espectro característico da celulose bacteriana pura com bandas em cerca de 3400 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} para vibrações de estiramento de OH e CH, respectivamente. Outros picos importantes que apareceram em torno de 1000 cm^{-1} são devido ao grupamento C–O–C.

As bandas mais relevantes características do espectro da argila MMT podem ser encontradas na região de aproximadamente 3400 a 3700 cm^{-1} . Este espectro mostra um pico acentuado em 3612 cm^{-1} devido ao estiramento de OH e outro pico extenso centrado a 3452 cm^{-1} devido a O-H (ligação de hidrogênio) decorrente de grupos Al, Mg (OH) da argila montmorilonita. As moléculas de água adsorvidas nas amostras apresentaram uma deformação angular de H–O–H em cerca de 1600 cm^{-1} . Além disso, percebe-se picos correspondentes as camadas octaédricas de aluminossilicatos 1087 e 526 cm^{-1} , respectivamente. (GÜNISTER et al., 2007).

Analisando os espectros dos nanocompósitos produzidos, nota-se a presença de picos característicos tanto da CB como da MMT. O pico

de OH da argila montmorilonita pura a aproximadamente 3600 cm^{-1} está presente enquanto a banda larga perto da mesma região (3400 cm^{-1}) surge devido à fusão de picos para a ligação de hidrogênio de CB e MMT. O aumento nas interações de ligações de hidrogênio pode ser visto, embora o pico mude para valores mais baixos. O pico mais evidente nos espectros dos nanocompósitos deveu-se à vibração de estiramento C-H alifática de celulose bacteriana, que apareceu a 2908 cm^{-1} . A presença de uma banda larga em 1097 cm^{-1} , provavelmente deve-se a fusão das bandas de C–O–C e Si/Mg–O na celulose bacteriana e argila, respectivamente. Resumindo, os espectros de FTIR fornecem evidências claras da formação dos compósitos celulose bacteriana e argila montmorilonita.

Quando se realiza uma avaliação considerando constante a velocidade de agitação e variando a concentração de nanoargila, a Figura 19 demonstra que os nanocompósitos produzidos com velocidade de agitação de 100 rpm apresentam picos muito próximos a banda característica das ligações Si-O-Si. Ressalta-se uma diferença grande apresentada pela amostra de 0,5% MMT, subentendendo um maior volume destes elementos na mesma. Da mesma forma acontece quando avaliam-se as amostras preparadas com velocidades de rotação de 125rpm e 150rpm (Figuras 20 e 21, respectivamente). Nota-se também uma diferença grande no pico característico de Si-O-Si, sendo que para estes casos isto ocorre para as amostras de 0,25% e 0,5%.

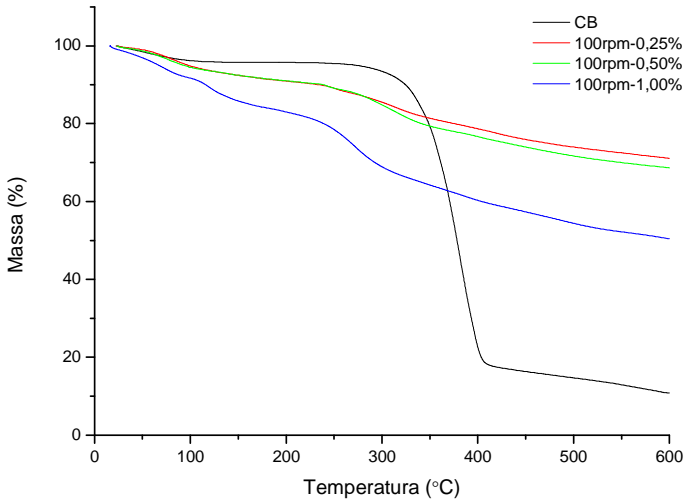
4.4 ANÁLISES TÉRMICAS

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica dos nanocompósitos produzidos é um importante fator para sua aplicação, principalmente a elevadas temperaturas.

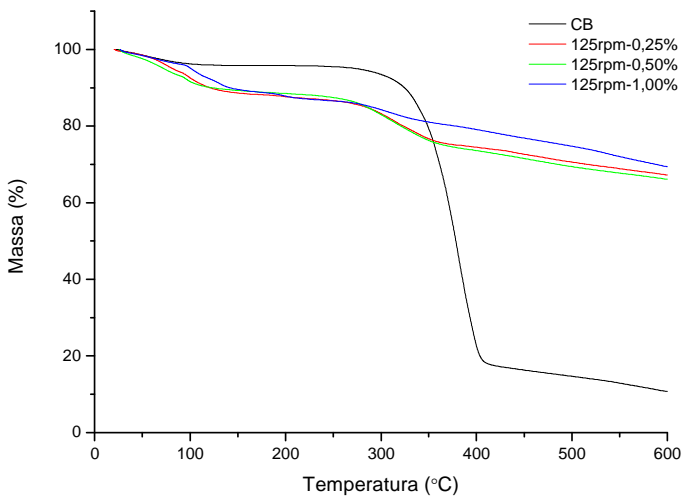
Os resultados dos ensaios de TG foram analisados considerando o conjunto das amostras com a mesma velocidade de agitação, comparando com a celulose bacteriana pura. Assim, a Figura 22 apresenta as curvas para os nanocompósitos produzidos contendo 0,25%, 0,50% e 1,00% com velocidade de agitação constante de 100 rpm, enquanto as Figuras 22 e 24 apresentam os resultados para 125 e 150 rpm, respectivamente.

Figura 22 - Análise Termogravimétrica da celulose bacteriana pura (CB) e para os nanocompósitos produzidos a 100 rpm contendo 0,25, 050 e 1,00% de MMT



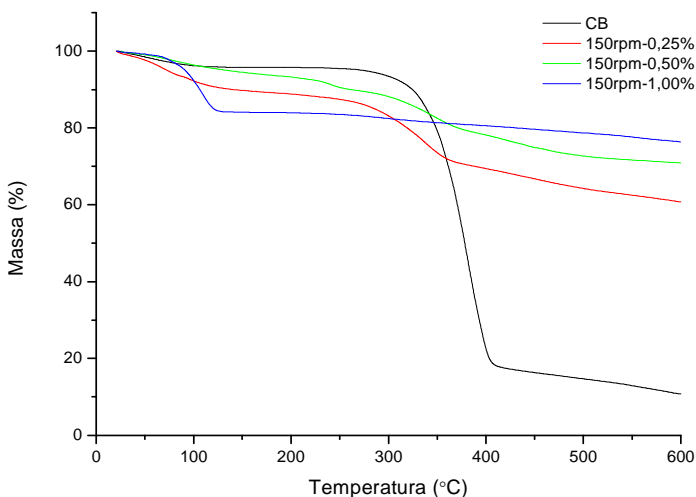
Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Figura 23 - Análise Termogravimétrica da celulose bacteriana pura (CB) e para os nanocompósitos produzidos a 125 rpm contendo 0,25, 050 e 1,00% de MMT



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Figura 24 - Análise Termogravimétrica da celulose bacteriana pura (CB) e para os nanocompósitos produzidos a 150 rpm contendo 0,25, 050 e 1,00% de MMT



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Tomando como base a curva da celulose bacteriana apresentada na Figura 22, pode-se notar que a perda de massa da celulose bacteriana pura ocorre em três eventos. O primeiro evento térmico ocorre até 100 °C e representa uma perda de massa em torno de 3,8%, associada a perda de água da amostra. O segundo evento é atribuído à degradação das cadeias da celulose, que inclui despolimerização, decomposição das unidades de glicose e desidratação, sendo que a temperatura de início de degradação térmica (T_{onset}) é de aproximadamente 308 °C, possuindo uma temperatura de degradação máxima de 340 °C. Nesta etapa, a perda é de aproximadamente 68% da massa inicial do material. Já o terceiro evento é observado acima de 350 °C, com perda de massa de 20%, sendo relacionado a degradação da fase orgânica do material (FISCHER, 2017).

Para a montmorilonita, o início da degradação térmica ocorre acima de 600 °C (Leszczynska et al., 2007), sendo que os principais eventos térmicos ocorrem a partir dos 40 °C com uma perda gradativa de cerca de 5% de massa até o final da análise devido à saída de água livre e de água adsorvida. Outro evento ocorre próximo aos 200 °C devido à decomposição dos diversos grupamentos hidroxila presentes por toda a estrutura da MMT (PEIXOTO, 2012)

Analisando as Figuras 22 a 24 pode-se constatar que o primeiro evento térmico ocorre até 100 °C, ocorrendo uma perda de massa de aproximadamente 5% associada a saída de água presente dentre das lamelas do material, enquanto que para a celulose bacteriana pura ocorre uma menor perda de massa.

Em relação ao segundo evento térmico de degradação, a celulose bacteriana pura analisada possui uma perda de massa de aproximadamente 50% a temperatura de 380 °C. Já para os nanocompósitos, a perda de massa é significativamente menor quando comparado a CB pura, sendo que a maioria perde aproximadamente 20% de sua massa a 380 °C. Estes valores demonstram a estabilidade térmica advinda da presença da MMT.

Na celulose bacteriana pura analisada, o terceiro evento térmico inicia-se em aproximadamente 400 °C, havendo uma queda lenta até 600 °C (temperatura máxima utilizada nas análises de TG deste estudo), resultando em aproximadamente 10% da massa inicial da CB. Já para os nanocompósitos produzidos, a maioria a 600 °C perdeu entre 20 a 30% da sua massa inicial, com exceção do material produzido com 100 rpm e 1,00% de MMT, no qual ocorreu uma perda de massa de mais de 50%.

Analisando os resultados das Figuras 22 a 24 pode-se dizer que existe uma correlação direta entre a perda de massa e a concentração de MMT apenas para os nanocompósitos produzidos com agitação de 150 rpm. Para 125 rpm os resultados foram praticamente idênticos, provavelmente ficando na margem de erro da análise, enquanto que para 100 rpm não foi possível notar uma correlação entre as variáveis.

As curvas de TG podem ser derivadas (primeira ordem), obtendo-se a dTG (termogravimetria derivada), que fornece informações da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) ou em função da temperatura (dm/dT). A Tabela 5 apresenta a temperatura de degradação dos nanocompósitos levando-se em conta a influência da alteração da velocidade de rotação dos materiais.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5 consegue-se avaliar que, independente da concentração de argila adicionada, com o aumento da rotação há um aumento na temperatura de degradação do material. Provavelmente isto se deve a melhora na incorporação da argila através do aumento da rotação durante sua síntese. Segunda Koosha (2015), uma das características das argilas é influenciar no comportamento térmico dos materiais quando incorporadas aos mesmos.

Tabela 5 - Temperatura de degradação dos nanocompósitos produzidos.

Concentração de argila (%)	Rotação (rpm)	Temperatura de degradação (°C)
0,25	100	309
	125	318
	150	333
0,50	100	307
	125	313
	150	343
1,00	100	271
	125	307

Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

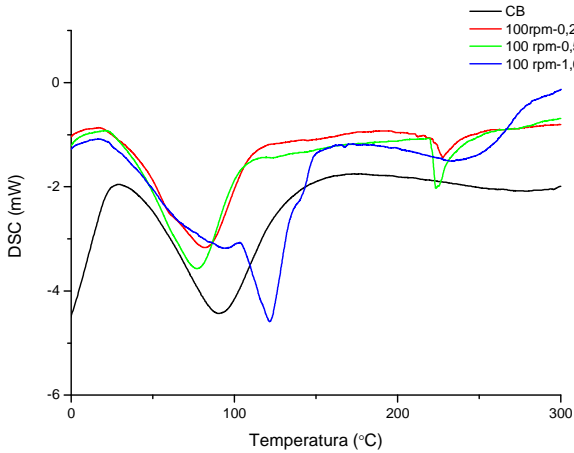
Segundo Ul-Islam, Khana e Parka (2012), a incorporação de MMT na matriz de CB durante a produção do composto melhora a estabilidade térmica geral do polímero, pois sua presença dentro e na superfície das nanofibras de CB pode proteger as cadeias contra o choque térmico, resultando na mudança da degradação em direção a temperaturas mais altas e redução na perda de massa.

4.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As Figuras 25 a 27 correspondem às curvas de DSC dos nanocompósitos. Para avaliação destes resultados considerou-se a velocidade de agitação constante. Verificando-se as Figuras 25 a 27, para todas as concentrações estudadas nota-se a presença de picos exotérmicos próximo a 100 °C, pico este normalmente relacionado a água presente no material nesta temperatura aproximada. A Figura 25 apresenta picos endotérmicos próximos a 200 °C que, segundo Peixoto (2012), são relacionados a decomposição de diversos grupamentos hidroxila. Para os outros nanocompósitos, estes picos não foram evidenciados.

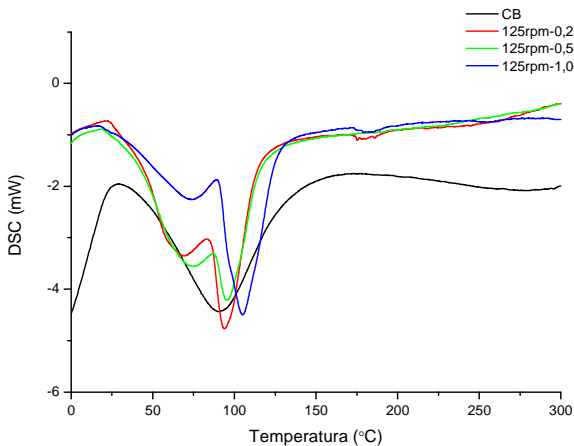
Para este ensaio devido o mesmo ter sido realizado somente até 300 °C não foi possível fazer uma avaliação completa, isto porque tanto para a celulose bacteriana quanto para a argila as temperaturas de degradação estão acima de 300 °C. Segundo Fischer (2017), a degradação das cadeias de celulose ocorrem a partir de 308 °C, sendo sua temperatura de degradação máxima 340 °C. A argila montmorilonita, por sua vez, tem seu início de degradação térmica acima de 600 °C, segundo Leszczynska et al (2007).

Figura 25 - Curva de DSC da celulose bacteriana pura (CB) e para os nanocompósitos produzidos a 100 rpm contendo 0,25, 050 e 1,00% de MMT



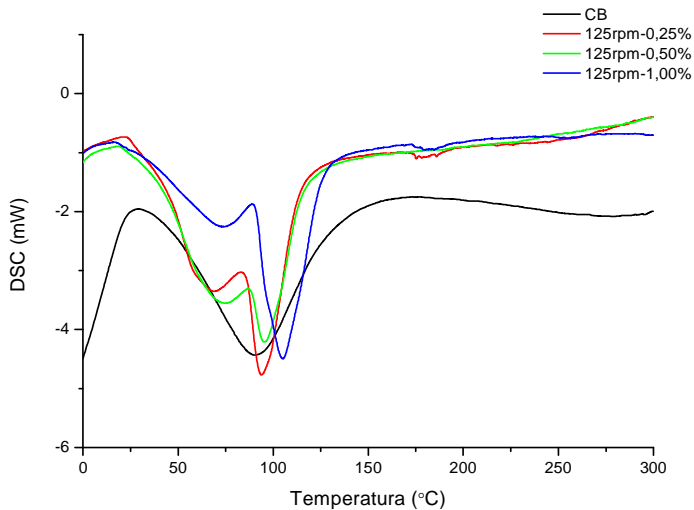
Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Figura 26 - Curva de DSC da celulose bacteriana pura (CB) e para os nanocompósitos produzidos a 125 rpm contendo 0,25, 050 e 1,00% de MMT



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Figura 27 - Curva de DSC da celulose bacteriana pura (CB) e para os nanocompósitos produzidos a 125 rpm contendo 0,25, 050 e 1,00% de MMT



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de materiais compósitos e nanocompósitos trouxe muitos benefícios para variados setores que buscam, principalmente, a combinação de leveza e resistência em um mesmo material. Assim, a demanda do mercado pela busca de novos produtos e pelo melhoramento de produtos já bem estabelecidos aumentou, incentivando a pesquisa por novas rotas de processamento e pela melhor compreensão das rotas já existentes.

A partir dos resultados obtidos na produção e caracterização dos materiais nanocompósitos produzidos, pode-se fazer as seguintes considerações:

- Foram produzidos nanocompósitos de celulose bacteriana e montmorilonita analisando as variáveis do processo velocidade de agitação e concentração de montmorilonita. A maioria dos compósitos possui forma esférica, conforme reportado na literatura.
- A análise morfológica dos nanocompósitos comprovou a presença de montmorilonita dentro da estrutura de nanofibras da celulose bacteriana. Não foi possível identificar através da análise de MEV se a argila está intercalada ou esfoliada.
- A caracterização físico-química dos materiais produzidos demonstrou a existência dos íons característicos da argila montmorilonita Si, Al, O e Na na análise de EDS, juntamente com carbono advindo da celulose bacteriana.
- Os espectros de FTIR não apresentaram novas bandas de absorção ou de deslocamento, sugerindo que a utilização da nanoargila como carga não promoveu a criação de novas ligações químicas.
- A caracterização térmica dos nanocompósitos através da termogravimetria demonstrou que a utilização da argila montmorilonita aumenta a estabilidade térmica do polímero, diminuindo a sua perda de massa com o aumento da temperatura. Esta característica foi melhor observada nos nanocompósitos produzidos com velocidade de agitação de 150 rpm.
- A análise DSC não foi conclusiva neste estudo devido à baixa temperatura utilizada na realização do ensaio, de modo que não foi possível identificar as temperaturas de fusão dos nanocompósitos, que ocorrem acima de 300 °C.

Assim, com base nas considerações apresentadas, podemos concluir que foi possível produzir nanocompósitos de celulose bacteriana e argila montmorilonita sódica, com o aumento das propriedades térmicas do material, podendo assim o mesmo ser utilizado como substituto de materiais para aplicações em diversas áreas do nosso dia a dia.

Fica como sugestão para trabalhos futuros alguns pontos que não foram explorados nesta pesquisa:

- Determinar o rendimento dos nanocompósitos produzidos;
- Analisar a influência de outras variáveis de processo, como por exemplo, temperatura, fonte de carbono, etc.;
- Analisar o grau de esfoliação da argila montmorilonita nos materiais produzidos;
- Estudar a utilização do material desenvolvido como curativo.

6 REFERÊNCIAS

AJAYAN, P.M.; SCHADLER, L.S.; BRAUN, P.V. Nanocomposite Science and Technology, 1 ed., Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 2003.

AHMAD, M.B.; GHARAYEBI, Y.; SALIT, M.S.; HUSSEIN, M.Z.; SHAMELI, K. Comparison of *In Situ* Polymerization and Solution-Dispersion Techniques in the Preparation of Polyimide/Montmorillonite (MMT) Nanocomposites. International Journal of Molecular Sciences, 12, 6040–6050, 2011.

ALBANEZ, N.E.F.K. Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectitas (bentonita), amido e sacarose. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials. Materials Science and Engineering, 28, 1–63, 2000.

ARAÚJO, E.M.; MELO, T.J.A.; OLIVEIRA, A.D.; ARAÚJO, H.L.D.; ARAÚJO, K.D.; BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico. Polímeros, 16, 1, 2006.

AYRES, E.; ORÉFICE, R. L. Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 17, 4, 339–345, 2007.

BARUD, H.S.; BARRIOS, C.; REGIANI, T.; MARQUES, R.F.C.; VERELST, M.; DEXPERT-GHYS, J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Self-supported silver nanoparticles containing bacterial cellulose membranes. Materials Science and Engineering: C, 28, 4, 515–518, 2008.

BARUD, H.S. Materiais multifuncionais baseados em celulose bacteriana. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2010.

BOLDRIN, L.F. Biossíntese, aplicabilidade e recentes avanços no estudo da celulose bacteriana. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Bioquímica. Escola de Engenharia de Lorena USP, Lorena, 2015.

BROWN, R.M.; SAXENA, I.M.; KUDLICKA, K. Cellulose biosynthesis in higher plants. *Trends in Plant Science*, 1, 5, 149–156, 1996.

BROWN JR., M.R. Microbial Cellulose: a new resource for wood, paper, textiles, food and specialty products. 1998. Disponível em <www.botany.utexas.edu/facstaff/facpages/mbrown>. Acessado 10 jun. 2017.

BOTTINO, F.A.; DI PASQUALE, G.; FABBRI, E.; ORESTANO, A. POLLICINO, A. Influence of montmorillonite nano-dispersion on polystyrene photooxidation, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 369–374, 2009.

BOURBIGOT, S., VANDERHART, D.L., GILMAN, J.W., BELLAYER, S., STRETZ, H., PAUL, D.R. Solid state NMR characterization and flammability of styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite. *Polymer*, 45, 7627–7638, 2004.

BRANDES, R.; SOUZA, L.; CARMINATTI, C.A.; OLIVEIRA, E.; ANTONIO, R.V.; RECOUVREUX, D. Influence of the Processing Parameters on the Characteristics of Spherical Bacterial Cellulose. *Fibers and Polymers*, 19, 297–306, 2018.

CACICEDO, M.L., CASTRO, M.C., SERVETAS, I., BOSNEA, L., BOURA, K., TSAFRAKIDOU, P., DIMA, A.; TERPOU, A.; KOUTINAS, A.; CASTRO, G.R. Progress in bacterial cellulose matrices for biotechnological applications. *Bioresource Technology*, 213, 172–180, 2016.

CHAWLA, P.R.; BAJAJ, I.B.; SURVASE, S.A.; SINGHAL, R.S. Microbial cellulose: Fermentative production and applications. *Food Technology and Biotechnology*, 47, 2, 107–124, 2009.

CHIVRAC, F.; GUEGUEN, O.; POLLET, E.; AHZI, S.; MAKRADI, A.; AVEROUS, L.; Micromechanical modeling and characterization of the effective properties in starchbased nano-biocomposites. *Acta Biomaterialia*, 4, 1707–1714, 2008.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão. *Química Nova*, 30, 5; 1282–1294, 2007.

COELHO, M.V. Filmes compósitos de celulose nanofibrilada e minerais argilosos. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Especialização em Processo, Ambiente e Energia. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Portugal, 2016.

CZAJA, W.; KRYSZYNOWICZ, A.; BIELECKI, S.; BROWN JR., R.M. Microbial cellulose: the natural power to heal wounds. *Biomaterials*, 27, 145–151, 2006.

DALIR, H.; FARAHANI, R.D.; LÉVESQUE, M.; THERRIAULT, D. Polymeric Nanoclay Composites. *In: REDDY, B.S.R. (ed), Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, 1 ed, 13, InTech, 2011.

DEGUCHI, R; NISHIO, T.; OKADA, A. Polyamide composite material and method for preparing the same. US Patent 5,102,948,07.04.1992, Appl. 02.05.1990; EP 398 551 B1, 15.11.1995, Appl. 02.05.1990, Ube Industries, Ltd., and Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha, Aichi, Japan, 1990.

DELPECH, M.C.; MIRANDA, G.S.; ESPÍRITO SANTO, W.L. Dispersões aquosas à base de nanocompósitos de poliuretanos e argilas hidrofílicas brasileiras: síntese e caracterização. *Polímeros*, 21, 4, 315–320, 2011.

DHIBAR, A.K.; MALLICK, S.; RATH, T.; KHATUA, B.B. Effect of Clay Platelet Dispersion as Affected by the Manufacturing Techniques on Thermal and Mechanical Properties of PMMA-Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 3012–3018, 2009.

DONINI, I.A.N. Desenvolvimento de métodos de cultivo de *Gluconacetobacter xylinus* para obtenção de compósitos à base de celulose bacteriana e colágeno Tipo I adicionado in situ. Dissertação (mestrado). Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista, 2011.

DUDMAN, W.F. Cellulose production by *Acetobacter* strains in submerged culture. *Journal of General Microbiology*, 22, 1960, 25–39, 1960.

EMBRAPA. Bactérias produzem biomaterial nanotecnológico, 2014. Disponível em: <www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2329512/bacterias-produzem-biomaterial-nanotecnologico>. Acessado 06 out. 2018.

ESA, F.; TASIRIN, S.M.; RAHMAN, N.A. Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2, 113–119, 2014.

ESTEVES, A.C.C., BARROS-TIMMONS, A., TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. *Química Nova*, 27, 5, 798–806, 2004.

FENGGE, G. Clay/polymer composites: the story. *Mater Today*, 7, 11, 50–55, 2004.

FISCHER, M.R.; GARCIA, M.C.F.; NOGUEIRA, A.L.; PORTO, L.M.; SCHNEIDER, A.L.S.; PEZZIN, A.P.T. Biosynthesis and characterization of bacterial nanocellulose for tissue engineering. *Matéria*, 22, 1, 2017.

FU, F.; GU, J.; ZHANG, R.; XU, X.; YU, X.; LIU, L.; LIU, X.; ZHOU, J.; YAO, J. Three-dimensional cellulose based silver-functionalized ZnO nanocomposite with controlled geometry: Synthesis, characterization and properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 530, 15, 433–443, 2018.

GALAS, E.; KRZYSTYNOWICS, A.; TARABASZ-SZYMANSKA, L.; PANKIEWICZ, T.; RZYSKA, M. Optimization of the production of bacterial cellulose using multivariable linear regression analysis. *Acta Biotechnology*, 19, 251–260, 1999.

GÜNISTER, E.; PESTRELI, D.; ÜNLÜ, C.H.; ATICI, O.; GÜNGÖR, N. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. *Carbohydrate Polymers*, 67, 358–365, 2007.

HELENIUS, G.; BACKDAHL, H.; BODIN, A.; NANNMARK, U.; GATENHOLM, P.; RISBERG, B. In vivo biocompatibility of bacterial cellulose. *Journal of Biomedical Materials Research*, 76, 2, 431–438, 2006.

HESTRIN, S.; SCHRAMM, M. Synthesis of cellulose by *Acetobacterxylinum*: II. Preparation of freeze - dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose. *Biochemistry Journal*, 58, 345–352, 1954.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie*, 44, 3358–3393, 2005.

KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; KRAMER, F.; HESSLER, N.; KOTH, D.; SULTANOVA, B. Nanocellulose materials – different cellulose, different functionality. *Macromolecular Symposia*, 280, 60–71, 2009.

KOOSHA, M.; MIRZADEH, H.; SHOKRGOZARB, M.A.; FAROKHIB, M. Nanoclay-reinforced electrospun chitosan/PVA nanocomposite nanofibers for biomedical applications. *RSC Advances*, 5, 10479, 2015.

KRYSTYNOWICS, A.; CZAJA, W.; WIKTOROWSKA, A.; GONÇALVES, M.; TURKIEWICZ, M.; BIELECKI, S. Factors affecting the yield and properties of bacterial cellulose. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 29, 189–195, 2002.

LESZCZYNSKA, A.; NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I: Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochemica Acta*, 453, 75–96, 2007.

LIU, H.; CHAUDHARY, D.; YUSA, S.; TADE, M.O. Glycerol/starch/Na⁺-montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and ¹H NMR study. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1591–1597, 2010.

LYER, P.R.; GEIB, S.M.; CATCHMARK, J.; KAO, T.; TIEN, M. Genome sequence of a cellulose-producing bacterium. *Gluconacetobacter hansenii* ATCC 23769. *Journal of Bacteriology*, 192, 16, 4256–4257, 2010.

MAKWANA, D.; CASTAÑO, J.; SOMANI, R.S.; BAJAJ, H.C. Characterization of Agar-CMC/Ag-MMT nanocomposite and evaluation of antibacterial and mechanical properties for packaging application. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018. In Press. DOI: 10.1016/j.arabjc.2018.08.017.

MANFREDI, L.B.; DE SANTIS, H.; VÁZQUEZ, A. Influence of the addition of montmorillonite to the matrix of unidirectional glass fibre/epoxy composites on their mechanical and water absorption properties. *Composites: Part A*, 39, 1726–1731, 2008.

MARKARIAN, J. Automotive and Packaging Offer Growth Opportunities for Nanocomposites. *Plastics Additives & Compounding*, 7, 6, 18–21, 2005.

MATAYABAS, J.C., TURNER, S.R. Nanocomposite Technology for Enhancing the Gas Barrier of Polyethylene Terephthalate. In: PINNAVAIA, T.J., BEALL, G.W. (eds.), *Polymer-Clay Nanocomposites*, 1 ed. John Wiley and Sons, 2000.

MIGNONI, M.L. Síntese caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila. Dissertação (Mestrado). Pós Graduação em Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MORAES, J.O. Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

OKADA, A., USUKI, A. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 1449–1476, 2006.

PAIVA; L.B.; MORALES; A.R.; GUIMARÃES; T.R.; Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 2, 136–140, 2006.

PAIVA, L.B., MORALES, A.R., DÍAZ, F.R.V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, 54, 213–226, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C.D. A Review on Polymer-Layered Silicate Nano-Composites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198, 2008.

PECORADO, E.; MANZANI, D.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Bacterial Cellulose from *Glucanacetobacter xylinus*: Preparation, Properties and Applications. In: *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, 369–383, 2007.

PEIXOTO, L.S. Preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos *in situ*. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to Processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539–1641, 2003.

RECOUVREUX, D.O.S. Desenvolvimento de novos biomateriais baseados em celulose bacteriana para aplicações biomédicas e de engenharia de tecidos. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2008.

ROSS, P.; MAYER, R.; BENZIMAN, M. Cellulose biosynthesis and function in bacteria. *Microbiological Reviews*, 55, 1, 35–58, 1991.

SANCHAVANAKIT, N.; SANGRUNGRAUNGRUJ, W.; KAOMONGKOLGIT, R.; BANAPRASERT, T.; PAVASANT, P.; PHISALAPHONG, M. Growth of human keratinocytes and fibroblasts on bacterial cellulose film. *Biotechnology Progress*, 22, 4, 1194–1199, 2006.

SANTOS, M.V. Nanocompósitos baseados em celulose bacteriana para aplicações ópticas. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2012.

SANTOS, S.M. Influência da adição de montmorilonita nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos com matriz de epóxi. Dissertação (Mestrado). Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SHAH, N.; UL-ISLAM, M.; KHATTAK, W.A.; PARK, J. Overview of bacterial cellulose composites: A multipurpose advanced material. *Carbohydrate Polymers*, 98, 2, 1585–1598, 2013.

SHIRAI, A.; TAKAHASHI, M.; KANEKO, H.; HISHIMURA, S.; OGAWA, M.; NISHI, N.; TOKURA, S. Biosynthesis of a novel polysaccharide by *Acetobacter xylinum*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 16, 6, 297–300, 1994.

SMIECHOWICZ, E.; NIEKRASZEWICZ, B.; KULPINSKI, P.; DZITKO, K. Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica. *Cellulose*, 25, 6, 3499–3517, 2018.

SILVA, M.M.F. Nanocompósitos Resultantes da Reação de Mineral Argiloso com Agentes Sililantes – Síntese, Caracterização e Aplicação. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba-UFPB/CCEN, Paraíba, 2007.

SILVA, A.R.V.; FERREIRA, H.C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais; *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 3, 2, 26–35, 2008.

SIRÓ, I., PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17, 459–494, 2010.

SON, H-J.; HEO, M-S; KIM, Y-G.; LEE, S-J. Optimization of fermentation conditions for the production of bacterial cellulose by a newly isolated *Acetobacter* sp. A9 in shaking cultures. *Biotechnology Applied Biochemistry*, 33, 1, 1–5, 2001.

SVENSSON, A.; NICKLASSON, E.; HARRAH, T.; PANILAITIS, B.; KAPLAN, D.L.; BRITTBERG, M.; GATENHOLM, P. Bacterial cellulose as a potential scaffold for tissue engineering of cartilage. *Biomaterials*, 26, 4, 419–31, 2005.

UL-ISLAM, M.; KHANA, T.; PARK, J.K. Nanoreinforced bacterial cellulose–montmorillonite composites for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, 89, 1189–1197, 2012.

UTHIRAKUMAR, P.; NAHM, K.S.; HAHN, Y.B.; LEE, Y.S. Preparation of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites using a New Radical Initiator Montmorillonite Hybrid Via *In Situ* Intercalative Polymerization. *European Polymer Journal*, 40, 2437–2444, 2004.

VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science*, 14, 161–198, 1999.

WANG, Y; CHEN, F.B.; LI, Y.C.; WU, K.C. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. *Composites Part B: Engineering*, 35, 111–124, 2004.

ZHONG, Y.; ZHU, Z.; WANG, S-Q. Synthesis and Rheological Properties of Polystyrene/Layered Silicate Nanocomposite. *Polymer*, 46, 3006–3013, 2005.