

Fernanda Coutinho Soares

FIBRAS E FIBRILAS DE CELULOSE: PROCESSO DE ISOLAMENTO A PARTIR DO
SISAL E AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DOS COMPÓSITOS COM
MATRIZ DE QUITOSANA

Tese submetida ao Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais da Universidade
Federal de Santa Catarina para a
obtenção do Grau de Doutora em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Alfredo Tibúrcio
Nunes Pires.

Coorientadora: Prof.^a Carmen Maria
Olivera Müller

Florianópolis
2016

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

Soares, Fernanda Coutinho

Fibras e fibrilas de celulose : Processo de isolamento a partir do sisal e avaliação das características dos compósitos com matriz de quitosana / Fernanda Coutinho Soares ; orientador, Alfredo Tibúrcio Nunes Pires ; coorientadora, Carmen Maria Olivera Muller. - Florianópolis, SC, 2016.
116 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Sisal. 3. Fibrila de celulose. 4. Quitosana. I. Pires, Alfredo Tibúrcio Nunes . II. Muller, Carmen Maria Olivera . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Fernanda Coutinho Soares

FIBRAS E FIBRILAS DE CELULOSE: PROCESSO DE ISOLAMENTO A PARTIR DO
SISAL E AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DOS COMPÓSITOS COM
MATRIZ DE QUITOSANA

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de
“Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais” e aprovada em sua
forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais.

Florianópolis, 28 de março de 2016.

Prof. Alfredo Tibúrcio N. Pires
Orientador
UFSC

Prof.^a Carmen Maria O. Müller
Coorientadora
UFSC

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof.^a Maria do Carmo Gonçalves
UNICAMP

Prof. Rogério Gomes Araújo
UNISOCIESC

Prof. Alexandre Luis Parize
UFSC

Prof. ^a Cláudia Merlini
UFSC

Prof.^a Larissa Nardini Carli
UFSC

AGRADECIMENTOS

Meu sincero agradecimento:

- Ao meu orientador, Prof. Alfredo Tibúrcio pela paciência, confiança, atenção, apoio e grandes ensinamentos durante todos estes anos.
- À minha coorientadora, Prof.^a Carmen pela confiança, carinho, suporte e pelos ensinamentos que ultrapassam a área científica.
- Ao professor Valderes Drago que gentilmente permitiu a utilização do ultrassonicador e esteve sempre auxiliando no que fosse preciso. Sem esquecer dos alunos, Gustavo e Victor pela ajuda e paciência durante os vários meses de experimentos.
- À APAEB pelo fornecimento das fibras de resíduo de sisal.
- À Prof.^a Maria do Carmo, pelos importantes ensinamentos sobre microscopia eletrônica e preparação de amostras.
- Ao LCME pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, em especial para a Eliana de Medeiros pela dedicação e paciência para o preparo das amostras de microscopia eletrônica de transmissão.
- À Marly Soldi pelo auxílio com as análises térmicas.
- Ao professor Alexandre pelas importantes dicas para a obtenção dos filmes de quitosana.
- Ao pessoal do Polimat, pelo ótimo ambiente de trabalho, especialmente ao Samuel, Mauro e Idejan que sempre ajudaram com o seu grande conhecimento, além do pessoal que não está mais no laboratório, mas que não poderia ser esquecido, Karine, Maria Alice, Luanda, Rodrigo, Paula, e Luiza.
- À minha grande amiga-irmã Nilda, por todo o suporte, carinho, ensinamentos e amizade durante estes anos de pós-graduação.
- À minha queridíssima amiga Fabiani, pela amizade e carinho, além dos grandes ensinamentos dentro e fora da ciência.
- À minha mãe e meus irmãos pelo apoio e suporte de sempre.
- À Bruna pelo auxílio com o ensaio de perfilometria.
- À CAPES pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.
- À todas as pessoas que participaram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

RESUMO

No presente estudo, fibras e fibrilas de celulose foram obtidas a partir de resíduo de sisal e incorporadas em matriz de quitosana, para tanto, o trabalho foi dividido em três etapas. Na primeira etapa, as fibras de celulose foram isoladas de resíduos de fibras de sisal utilizando dois tratamentos, em meio ácido e em meio básico. Na segunda etapa, as fibras de celulose foram submetidas à hidrólise enzimática e ultrassonicação a fim de reduzir o tamanho para obtenção de fibrilas de celulose. Na terceira etapa, as fibras e fibrilas obtidas na primeira e segunda etapa, respectivamente, foram dispersas em solução de quitosana para formação de filmes por *casting*. As fibras foram caracterizadas com relação à cor, morfologia, tamanho, composição química, comportamento térmico e cristalinidade. Os tratamentos ácido e básico produziram fibras menores, de coloração branca e com maior grau de cristalinidade do que as fibras de sisal. O tratamento ácido foi mais efetivo na desfibrilação e redução de tamanho das fibras em comparação com o tratamento básico. As fibrilas obtidas na segunda etapa foram caracterizadas quimicamente e avaliadas com relação à estabilidade em suspensão, morfologia, tamanho, cristalinidade e comportamento térmico. As fibrilas apresentaram dimensões menores (em escala micro e nanométrica), com aumento no índice de cristalinidade e alteração no comportamento térmico quando comparadas às fibras de origem. Na terceira etapa, os filmes de quitosana, quitosana/fibras e quitosana/fibrilas foram caracterizados com relação ao aspecto visual, rugosidade superficial, morfologia, propriedades mecânicas e de barreira à água. Os filmes com fibras e fibrilas apresentaram-se mais opacos que os filmes de quitosana, além da presença das mesmas alterar o perfil de rugosidade superficial dos filmes. A presença de fibras e fibrilas na matriz de quitosana, nas condições estudadas, não mostraram efetivas mudanças nas propriedades mecânicas e de barreira à água.

Palavras-chave: Sisal. Fibrila de Celulose. Quitosana.

ABSTRACT

In the present study cellulose fibers and fibrils were obtained from sisal residue and incorporated in chitosan films. The study was divided into three stages. In the first step, the cellulose fibers were isolated from sisal fiber waste using two treatments in acidic and basic medium. In the second step, the cellulose fibers were subjected to enzymatic hydrolysis and ultrasonication to reduce the size to obtain cellulose fibrils. In the third step, the fibers and fibrils were dispersed in chitosan solution for forming films by casting. In the first step the fiber properties were evaluated with respect to color, morphology, size, chemical composition, crystallinity and thermal behavior. The acidic and basic treatments produced smaller fibers, white coloration and with a higher degree of crystallinity than the sisal fibers. The acidic treatment was more effective for defibrillation and fiber size reduction compared to the basic treatment. The fibrils obtained in the second stage were characterized chemically and evaluated the suspension stability, morphology, size, crystallinity and thermal behavior. The fibrils presented smaller dimensions (in micro and nano-scale), increased crystallinity index and change in thermal performance when compared to fibers. In the third step, the chitosan films and chitosan/cellulose fibers or fibrils were characterized with respect to visual appearance, surface roughness, morphology, mechanical properties and water barrier. The films with fibers and fibrils showed to be more opaque than the chitosan films and the presence of the fibers and fibrils changed the surface roughness profile of the film. The presence of cellulose fibers or fibrils in the chitosan matrix, under the conditions studied, showed no effective change in the mechanical properties and barrier to water.

Keywords: Sisal. Cellulose Fibril. Chitosan.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Estrutura de uma fibra vegetal..... | 27 |
| Figura 2 - Unidade de repetição da celulose..... | 28 |
| Figura 3 - Representação das estruturas das unidades de monossacarídeos presentes na cadeia de hemicelulose..... | 29 |
| Figura 4 - Unidades aromáticas presentes na estrutura da lignina..... | 30 |
| Figura 5 - Planta de sisal..... | 31 |
| Figura 6 - Figura ilustrativa dos métodos utilizados para obtenção de nanocristais de celulose, nanofibras de celulose e fibrilas de celulose..... | 35 |
| Figura 7 - Estrutura molecular da quitosana, onde x e y denotam a unidade de repetição acetilada e desacetilada, respectivamente..... | 40 |
| Figura 8 - Representação esquemática das atividades experimentais realizadas na primeira e segunda etapa | 43 |
| Figura 8 - Representação esquemática das atividades experimentais realizadas na terceira etapa | 44 |
| Figura 10 - Fibras de sisal, como recebida (a) e após lavagem (b) | 45 |
| Figura 11 - Fibra de sisal (FS) (a), fibra tratada em meio ácido (FA) (b) e fibra tratada em meio básico (FB) (c)..... | 60 |
| Figura 12 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fibra de sisal (FS) (a), fibra tratada em meio ácido (FA) (b) e fibra tratada em meio básico (FB) (c). As imagens da direita são ampliações das regiões demarcadas pelo quadro branco, na respectiva imagem da esquerda..... | 59 |
| Figura 13 - Distribuição de diâmetro das fibras FS (a), fibras FA (b) e fibras FB (c)..... | 63 |
| Figura 14 - Espectro de infravermelho das fibras de sisal (FS), fibra tratada em meio ácido (FA) e em meio básico (FB) | 64 |
| Figura 15 - Teor de celulose, lignina e hemicelulose para a fibra de sisal (FS), fibra tratada em meio ácido (FA) e fibra tratada em meio básico (FB)..... | 65 |
| Figura 16 - Difratograma da fibra de sisal (FS), fibra tratada em meio ácido (FA) e fibra tratada em meio básico (FB)..... | 67 |
| Figura 17 - Curva TGA (a) e curva DTGA (b) da fibra de sisal (FS), fibra tratada em meio ácido (FA) e fibra tratada em meio básico (FB) | 69 |

| | |
|---|----|
| Figura 18 - Imagens das suspensões de fibrilas pré-tratadas em meio ácido (FLA) e suspensão de fibrilas pré-tratadas em meio básico (FLB) logo após a sonicação (0 min) até 1 semana de repouso (7dias) | 72 |
| Figura 19 - Gráfico da variação da altura em função do tempo para as suspensões de fibrilas pré-tratadas em meio ácido (FLA) e suspensão de fibrilas pré-tratadas em meio básico (FLB) | 72 |
| Figura 20 - Imagens de microscopia ótica das fibrilas FLA (a) e fibrilas FLB (b), e imagens de microscopia eletrônica de transmissão das fibrilas FLA (c) e (e), e fibrilas FLB (d) e (f) | 74 |
| Figura 21 - Espectro de infravermelho da fibrila pré-tratada em meio ácido (FLA) e fibrila pré-tratada em meio básico (FLB)..... | 76 |
| Figura 22 - Difratoograma da fibrila pré-tratada em meio ácido (FLA) e fibrila pré-tratada em meio básico (FLB) | 77 |
| Figura 23 - Curva TGA (a) e curva DTGA (b) da fibrila pré-tratada em meio ácido (FLA) e fibrila pré-tratada em meio básico (FLB)..... | 78 |
| Figura 24 - Filme de quitosana (a), filmes de quitosana com 5 % (b) e 10 % (d) de fibra FA, filmes de quitosana com 5 % (c) e 10 % (e) de fibra FB, filmes de quitosana com 5 % (f) e 10 % (h) de fibrilas FLA e filmes de quitosana com 5 % (g) e 10 % (i) de fibrilas FLB..... | 80 |
| Figura 25 - Perfil de rugosidade superficial do filme de quitosana, filmes de quitosana com 5 e 10 % de fibras FA e filmes de quitosana com 5 e 10 % de fibrilas FLA | 83 |
| Figura 26 - Perfil de rugosidade superficial do filme de quitosana, filmes de quitosana com 5 e 10 % de fibras FB e filmes de quitosana com 5 e 10 % de fibrilas FLB | 85 |
| Figura 27 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do filme de quitosana | 86 |
| Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos filmes de quitosana com 5% (a) e 10 % (b) de fibra FA e filmes de quitosana com 5% (c) e 10 % (d) de fibrilas FLA. As imagens da direita são ampliações das respectivas imagens da esquerda. As setas ressaltam as fibrilas na interface dos componentes..... | 87 |
| Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos filmes de quitosana com 5% (a) e 10 % (b) de fibra FB e filmes de quitosana com 5% (c) e 10 % (d) de fibrilas FLB. As imagens da direita são ampliações das respectivas imagens da esquerda..... | 88 |

| | |
|--|-----|
| Figura 30 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fibra FA..... | 89 |
| Figura 31 - Curvas de tensão x deformação para os filmes de quitosana (a), filmes de quitosana com 5% (b) e 10 % (c) de fibra FA e filmes de quitosana com 5% (d) e 10 % (e) de fibrilas FLA | 90 |
| Figura 32 - Curvas de tensão x deformação para os filmes de quitosana com 5% (a) e 10 % (b) de fibra FB e filmes de quitosana com 5% (c) e 10 % (d) de fibrilas FLB | 91 |
| Figura 33 - Curvas de sorção de água para o filme de quitosana e filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA, condicionados em 33 % de umidade relativa (a) e 75% de umidade relativa (b) e curvas de sorção de água para o filme de quitosana e filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB condicionados em 33 % de umidade relativa (c) e 75% de umidade relativa (d) | 98 |
| Figura 34 - Imagem da deformação causada pelas gotas de água depositadas sobre o filme de quitosana durante a medida de ângulo de contato | 102 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 - Parâmetros de cor (L, a e b) e diferença de cor total (ΔE) para a fibra de sisal e as fibras de celulose após tratamento | 59 |
| Tabela 2 - Avaliação subjetiva em termos de continuidade, manuseabilidade e uniformidade dos filmes de quitosana e filmes de quitosana/fibras e quitosana/fibrilas..... | 81 |
| Tabela 3 - Valores de rugosidade quadrática média para os filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA | 84 |
| Tabela 4 - Valores de rugosidade quadrática média para os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB..... | 85 |
| Tabela 5 - Valores médios de tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo elástico para os filmes de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA | 92 |
| Tabela 6 - Valores médios de tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo elástico para os filmes de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB..... | 93 |
| Tabela 7 - Valores de coeficiente de difusão efetivo (D_w) e permeabilidade ao vapor d'água (K_w) para o filme de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA..... | 95 |
| Tabela 8 - Valores de coeficiente de difusão efetivo (D_w) e permeabilidade ao vapor d'água (K_w) para o filme de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB | 96 |
| Tabela 9 - Valores das constantes de Peleg para o filme de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA condicionados em 33% de umidade relativa..... | 99 |
| Tabela 10 - Valores das constantes de Peleg para o filme de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA condicionados em 75% de umidade relativa..... | 99 |
| Tabela 11 - Valores das constantes de Peleg para o filme de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB condicionados em 33% de umidade relativa..... | 101 |
| Tabela 12 - Valores das constantes de Peleg para o filme de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB condicionados em 75% de umidade relativa..... | 101 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APAEB – Associação de Desenvolvimento Sustentável e Solidário da Região Sisaleira

D_w – Coeficiente de difusão efetivo

DTGA – Derivada da curva termogravimétrica

FA – Fibra de celulose tratada em meio ácido

FB – Fibra de celulose tratada em meio básico

FLA – Fibrila de celulose obtida a partir da fibra tratada em meio ácido

FLB – Fibrila de celulose obtida a partir da fibra tratada em meio básico

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

K_w – Permeabilidade ao vapor d'água

QT – Filme de quitosana

QT-FA – Filme de quitosana com fibra tratada em meio ácido

QT-FB – Filme de quitosana com fibra tratada em meio básico

QT-FLA – Filme de quitosana com fibrila pré-tratada em meio ácido

QT-FLB – Filme de quitosana com fibrila pré-tratada em meio básico

R_q – Rugosidade média quadrática

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

SEM-FEG – Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

TGA – Análise termogravimétrica

UR – Umidade relativa

XRD – Difração de raios-X

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 23 |
| 2 OBJETIVOS..... | 25 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 25 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 25 |
| 3 REVISÃO DA LITERATURA..... | 27 |
| 3.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS | 27 |
| 3.1.1 Celulose..... | 28 |
| 3.1.2 Hemicelulose | 29 |
| 3.1.3 Lignina..... | 30 |
| 3.2 SISAL..... | 30 |
| 3.3 PROCESSOS DE ISOLAMENTO DA CELULOSE A PARTIR DE FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS..... | 31 |
| 3.4 TRATAMENTOS PARA REDUÇÃO DE TAMANHO DE FIBRAS DE CELULOSE | 34 |
| 3.4 INCORPORAÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE EM MATRIZES POLIMÉRICAS..... | 38 |
| 3.5 QUITOSANA..... | 39 |
| 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 43 |
| 4.1 MATERIAIS..... | 44 |
| 4.1.1 Fibra de sisal | 45 |
| <u>PRIMEIRA ETAPA</u> | |
| 4.2 ISOLAMENTO DA CELULOSE A PARTIR DA FIBRA DE SISAL | 45 |
| 4.2.1 Tratamento em meio ácido | 46 |
| 4.2.2 Tratamento em meio básico | 46 |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE SISAL E DE CELULOSE | 47 |
| 4.3.1 Análise de cor | 47 |
| 4.3.2 Morfologia | 47 |
| 4.3.3 Distribuição de diâmetro..... | 48 |
| 4.3.4 Espectroscopia no infravermelho..... | 48 |
| 4.3.5 Determinação da composição química..... | 48 |
| 4.3.6 Índice de cristalinidade | 49 |
| 4.3.7 Análise térmica | 50 |

SEGUNDA ETAPA

| | |
|--|-----------|
| 4.4 OBTENÇÃO DAS FIBRILAS DE CELULOSE | 50 |
| 4.4.1 Hidrólise Enzimática..... | 50 |
| 4.4.2 Ultrassonicação | 50 |
| 4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE FIBRILAS DE CELULOSE ... | 51 |
| 4.5.1 Aspecto visual e estabilidade das suspensões após sonicação . | 51 |
| 4.5.2 Morfologia | 51 |
| 4.5.3 Distribuição de diâmetro..... | 52 |
| 4.5.4 Espectroscopia no infravermelho | 52 |
| 4.5.5 Índice de cristalinidade | 52 |
| 4.5.6 Análise térmica..... | 52 |

TERCEIRA ETAPA

| | |
|--|-----------|
| 4.6 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA COM FIBRAS E FIBRILAS DE CELULOSE | 53 |
| 4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES..... | 54 |
| 4.7.1 Avaliação macroscópica | 54 |
| 4.7.1.1 Análise subjetiva..... | 54 |
| 4.7.1.2 Perfil de rugosidade superficial | 54 |
| 4.7.2 Análise morfológica | 55 |
| 4.7.3 Propriedades mecânicas | 55 |
| 4.7.3.1 Ensaio de tração | 55 |
| 4.7.4 Propriedades de barreira à água..... | 56 |
| 4.7.4.1 Permeabilidade ao vapor d'água..... | 56 |
| 4.7.4.2 Cinética de sorção de água..... | 56 |
| 4.7.4.3 Coeficiente de difusão efetivo..... | 57 |
| 4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA..... | 57 |

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....59

PRIMEIRA ETAPA

| | |
|---|-----------|
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE SISAL E DE CELULOSE | 59 |
| 5.1.1 Análise de cor..... | 59 |
| 5.1.2 Análise morfológica e dimensional | 60 |
| 5.1.3 Espectroscopia no infravermelho | 63 |
| 5.1.4 Teor de celulose, lignina e hemicelulose | 65 |
| 5.1.5 Índice de cristalinidade | 67 |
| 5.1.6 Análise térmica..... | 68 |

SEGUNDA ETAPA

| | |
|---|----|
| 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE FIBRILAS DE CELULOSE ... | 71 |
|---|----|

| | |
|--|------------|
| 5.2.1 Aspecto visual e estabilidade das suspensões após sonicação.. | 71 |
| 5.2.2 Análise morfológica e dimensional | 73 |
| 5.2.4 Espectroscopia no infravermelho..... | 75 |
| 5.2.5 Índice de cristalinidade | 77 |
| 5.2.6 Análise térmica | 78 |
| <u>TERCEIRA ETAPA</u> | |
| 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES..... | 79 |
| 5.3.1 Avaliação macroscópica | 79 |
| 5.3.1.1 Análise subjetiva | 79 |
| 5.3.1.2 Perfil de rugosidade superficial..... | 82 |
| 5.3.2 Análise morfológica | 86 |
| 5.3.3 Propriedades mecânicas..... | 89 |
| 5.3.3.1 Ensaio de tração..... | 89 |
| 5.3.4 Propriedades de barreira à água..... | 95 |
| 5.3.4.1 Coeficiente de difusão efetivo e Permeabilidade ao vapor d'água..... | 95 |
| 5.3.4.2 Cinética de sorção de água | 97 |
| 6 CONCLUSÃO | 103 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 105 |
| REFERÊNCIAS | 107 |

1 INTRODUÇÃO

A agroindústria é responsável pela geração de grandes quantidades de resíduos lignocelulósicos, que nem sempre são adequadamente aproveitados e descartados, gerando grandes problemas ambientais. Uma alternativa para atenuar este problema consiste na valorização destes resíduos, utilizando-os como matéria-prima para produção de novos produtos com maior valor agregado.

O beneficiamento do sisal gera diversos tipos de resíduos, desde a etapa de extração das fibras, passando pela obtenção dos fios e cordas, até a fabricação dos mais diversos produtos (ALVES; SANTIAGO; LIMA, 2005). Os resíduos de fibras de sisal contêm alto teor de celulose, fato este que os torna uma matéria-prima interessante para ser utilizada na produção de materiais compósitos, em substituição às fibras de vidro e sintéticas (MARTIN et al., 2009). Além disso, o Brasil se destaca na produção de fibras de sisal, sendo considerado o maior produtor mundial (EMBRAPA, 2015).

Industrialmente, os métodos de isolamento da fibra de celulose a partir de fibras lignocelulósicas utilizam compostos à base de cloro, os quais geram resíduos de alta toxicidade para o meio ambiente (ZHAO; WU; LIU, 2011). Em contrapartida, outros tratamentos químicos, utilizando reagentes não clorados têm sido utilizados para isolamento da celulose, como peróxidos, hidróxidos, perácidos, etc (CAMPOS et al., 2011; ORUE et al., 2016; ZHAO et al., 2010).

Essas fibras de celulose quando submetidas a tratamentos químicos e/ou mecânicos, como hidrólise ácida, homogeneização, microfluidização, entre outros, podem dar origem a fibras em escala nanométrica (nanocelulose), como nanocristais, nanofibras e fibrilas de celulose (CHENG; WANG; HAN, 2010; KHAWAS; DEKA, 2016; KLEMM et al., 2011). Porém, nem sempre estes tratamentos são eficientes energeticamente ou favoráveis ao meio ambiente quando utilizados separadamente. Uma alternativa é a utilização de pré-tratamentos enzimáticos combinados com tratamentos mecânicos mais brandos em substituição a tratamentos químicos ou mecânicos separadamente. Neste trabalho, avaliou-se a utilização de um tratamento enzimático combinado com ultrassonicação, onde o tratamento enzimático facilitaria a exposição das fibrilas de celulose para a desfibrilação através de ultrassonicação, para obtenção de fibrilas de celulose.

Por fim, uma aplicação para estas fibrilas seria a incorporação em matrizes poliméricas, para formação de compósitos. A quitosana é um polímero interessante para ser utilizado como matriz, pois é solúvel em soluções ácidas fracas, facilitando a mistura das fibrilas que são obtidas em suspensão aquosa, além de ser um polímero de baixo custo, biodegradável, atóxico e abundante, podendo ser obtido a partir dos resíduos do exoesqueleto de crustáceos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Utilizar resíduo de fibra de sisal como matéria-prima para isolar fibras e fibrilas de celulose e estudar as propriedades micro e macroscópicas de compósitos de quitosana/fibras e quitosana/fibrilas de celulose.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a eficiência dos tratamentos em meio ácido e em meio básico da fibra de sisal para isolamento das fibras de celulose.

Avaliar a eficácia do método de obtenção de fibrilas de celulose utilizando tratamento enzimático e ultrassonicação.

Investigar a influência dos tratamentos em meio ácido e em meio básico nas características físico-químicas das fibras e fibrilas obtidas.

Analisar a viabilidade de utilizar fibras e fibrilas de celulose como fase dispersa em compósitos com matriz de quitosana.

3 REVISÃO DA LITERATURA

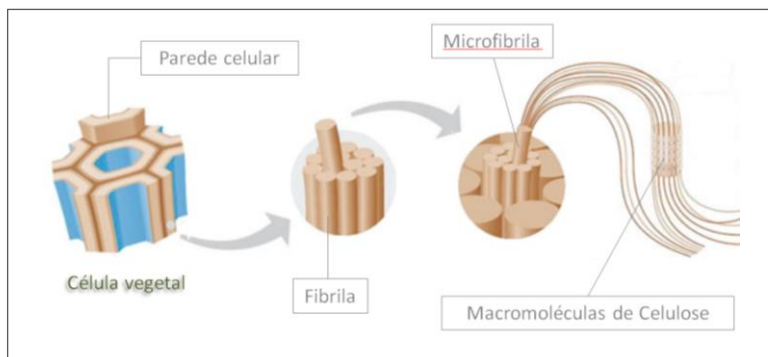
3.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

As fibras de origem vegetal são materiais lignocelulósicos compostos principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, podendo ser consideradas como compósitos naturais, pois são formadas por microfibrilas de celulose unidas por uma matriz de lignina e hemicelulose.

A composição química das fibras varia em função da origem, espécie, idade da planta, região de cultivo, condições de plantio, etc (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007).

As fibras vegetais são formadas por várias paredes celulares ao redor do lúmen central. Estas paredes celulares tem uma estrutura em camadas que é constituída por uma parede primária fina, que envolve a parede secundária, formada por três camadas (JAYARAMAN, 2003). A camada intermediária é formada por uma série de microfibrilas semicristalinas estruturadas em longas cadeias de celulose organizadas no sentido da fibra. As microfibrilas têm diâmetro entre 10 e 30 nm e são compostas por 30 a 100 moléculas de celulose, as quais são responsáveis pela resistência mecânica da fibra (KALIA; KAITH; KAUR, 2011). A Figura 1 é a representação da estrutura da fibra vegetal com as fibrilas, microfibrilas e moléculas de celulose.

Figura 1 - Estrutura de uma fibra vegetal.



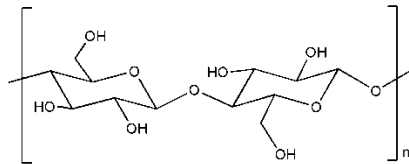
Fonte: Adaptado de Zimmermann, Pöhler e Geiger (2004).

3.1.1 Celulose

A celulose é o polímero de origem vegetal mais abundante na natureza, sendo o principal componente orgânico das fibras naturais.

A celulose é uma macromolécula formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1-4)$, cuja unidade de repetição é formada por duas unidades de glicose (celobiose), conforme Figura 2.

Figura 2 - Unidade de repetição da celulose.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

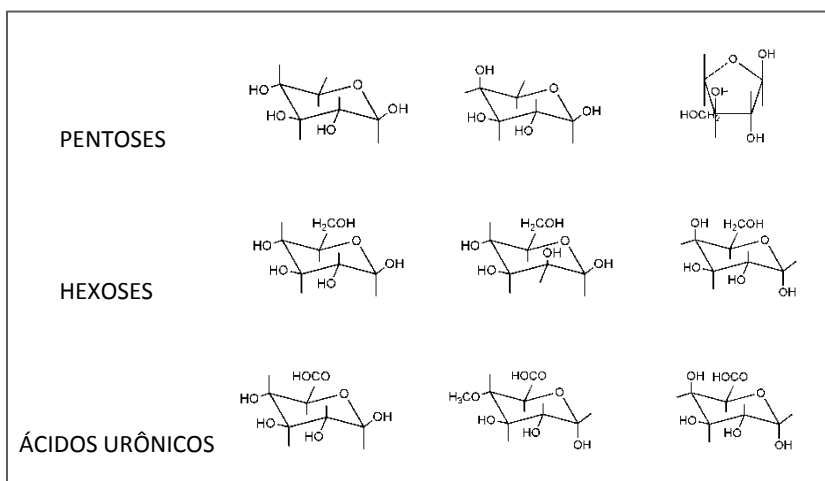
Os grupos hidroxilas da celulose formam ligações hidrogênio intra e intermoleculares e desempenham um papel importante no empacotamento cristalino e nas propriedades físico-químicas da celulose (JOHN; THOMAS, 2008).

As microfibrilas de celulose são formadas por regiões cristalinas, onde o arranjo das cadeias macromoleculares é altamente ordenado e regiões amorfas onde o arranjo é desordenado (SILVA; D'ALMEIDA, 2009). As regiões cristalinas apresentam quatro formas polimórficas, denotas por tipo I, II, III e IV. A celulose nativa apresenta a forma polimórfica tipo I. A forma polimórfica tipo II da celulose pode ser obtida após mercerização (tratamento alcalino) ou regeneração (solubilização e subsequente recristalização). A celulose nas formas polimórficas do tipo III_I e III_{II}, cujos subíndices indicam que pode ser formada da celulose I e II, respectivamente, após tratamento com amônia líquida. As celuloses do tipo IV_I e IV_{II} podem ser obtidas após tratamento térmico das celuloses tipo III_I e III_{II}, respectivamente (PARK et al., 2010).

3.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose, formada predominantemente por uma mistura de polissacarídeos, é constituída por unidades de pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (galactose, glicose e manose), podendo apresentar também grupos acetila e ácido urônico (FENGEL, 1989), conforme Figura 3. A hemicelulose possui grau de polimerização menor que a celulose, além de ser ramificada, com uma estrutura altamente amorfa, o que a torna mais susceptível à hidrólise do que a celulose (SILVA et al., 2009).

Figura 3 - Representação das estruturas das unidades de monossacarídeos presentes na cadeia de hemicelulose.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

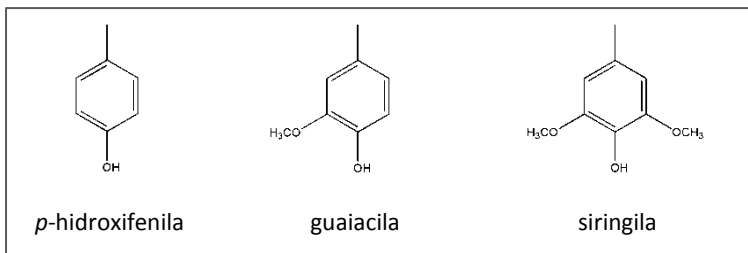
Na estrutura da fibra, a hemicelulose age como um compatibilizante entre os grupos hidrofílicos da celulose e os grupos hidrofóbicos presentes na lignina, sendo as xilanas as principais responsáveis por fazer esta interface para formação da parede celular das fibras lignocelulósicas (MALHERBE; CLOETE, 2002).

3.1.3 Lignina

A lignina apresenta estrutura química complexa, composta por grupos fenólicos e constituintes aromáticos e alifáticos, ligados através de diferentes tipos de ligações químicas, apresentando características hidrofóbica e amorfa (SILVA et al., 2009).

A lignina é formada a partir da polimerização de três monômeros básicos que são os álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico. Assim, a estrutura da lignina consiste de polímeros fenilpropanóides altamente condensados e muito resistentes à degradação, formados por proporções diferentes das unidades de p-hidroxifenila, guaiacila e siringila (Figura 4). A estrutura específica da lignina (arranjo e quantidade destas estruturas) varia com a espécie da planta (BUDZIAK; MAIA; MANGRICH, 2004; LIU et al., 2008).

Figura 4 - Unidades aromáticas presentes na estrutura da lignina.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A lignina é ligada covalentemente à celulose e hemicelulose na composição das fibras lignocelulósicas, propiciando rigidez às plantas (SILVA et al., 2009).

3.2 SISAL

As fibras lignocelulósicas podem ser obtidas de diversas partes das plantas, podendo ser da folha, do caule, da semente ou do fruto. As fibras de sisal, por exemplo, são retiradas das folhas da planta (Figura 5) através de um processo de desfibrilamento, no qual as folhas do

sisal, após a colheita, são submetidas a um processo de raspagem mecânica para eliminação da mucilagem que envolve a fibra contida na folha. Após esta etapa, a fibra é lavada, seca e batida para então ser classificada e comercializada. Resíduos e subprodutos gerados são utilizados para produção de cordas de segunda linha e para preparação de ração animal (ALVES; SANTIAGO; LIMA, 2005). Porém, estudos focados na reutilização dos resíduos gerados no processo em aplicações de alto valor agregado são desejáveis.

O Brasil é o maior produtor mundial de sisal com uma produção anual de aproximadamente 140.000 ton, sendo a Bahia responsável por 95 % desta produção (EMBRAPA, 2015). As fibras de sisal apresentam densidade de $1,45 \text{ g cm}^{-3}$ e são compostas por aproximadamente 67 - 78 % de celulose, 10 - 14 % de hemicelulose, 8 - 11 % de lignina, 1 % de pectina e 2 % de ceras (MOHANTY; MISRA; DZRAL, 2001). Folhas de sisal produzem fibras altamente resistentes que são usadas geralmente para produção de cordas, tapetes, vassouras e artesanatos em geral (ALVES; SANTIAGO; LIMA, 2005).

Figura 5 - Planta de sisal.



Fonte: Apaeb (2016).

3.3 PROCESSOS DE ISOLAMENTO DA CELULOSE A PARTIR DE FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

O isolamento de fibras de celulose a partir de fibras lignocelulósicas pode ser realizado através de diversos tratamentos

químicos cuja finalidade é romper o complexo celulose-lignina-hemicelulose sem degradar as fibras de celulose (SILVA et al., 2009).

Para isto, diversos métodos têm sido utilizados, sendo o método kraft o mais comum industrialmente, devido a boa qualidade da polpa de celulose obtida. Porém, a principal desvantagem deste processo está associada à utilização de hidróxido e sulfeto de sódio para solubilizar a lignina, que após a purificação da celulose geram resíduos tóxicos, que poluem o ar e a água (ZHAO; WU; LIU, 2011). Processos industriais de branqueamento (utilizados para aumentar a alvura da polpa celulósica obtida) também produzem resíduos tóxicos, pois são geralmente baseados em solventes clorados.

Assim, a utilização de tratamentos que não agriam o meio ambiente ou reduzam a quantidade de resíduos tóxicos é de grande interesse. Estudos têm mostrado que tratamentos utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e perácidos podem ser processos alternativos e promissores para a deslignificação de resíduos agroindustriais.

Um tratamento básico utilizado para fibras naturais é a mercerização. Este processo consiste em um tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) para solubilização da hemicelulose e lignina, que são assim extraídas da superfície da celulose (KIM; NETRAVALI, 2010).

A eficácia do processo de mercerização depende da concentração da solução alcalina, do tempo e da temperatura do tratamento (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013). Geralmente, este tratamento altera a forma polimórfica da celulose, o índice de cristalinidade e aumenta a rugosidade superficial das fibras (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013). Esta rugosidade é interessante do ponto de vista da aplicação destas fibras em compósitos, pois segundo Mohanty, Misra e Dzral (2001) a rugosidade da superfície melhora a adesão entre a fibra e a matriz. Este comportamento ocorre devido ao fato de que quando a fibra mercerizada é adicionada à uma matriz polimérica, a adesão ocorre pelo mecanismo de ancoragem mecânica da fibra, resultando em um maior contato físico entre os dois materiais, modificando as propriedades dos compósitos.

Tita, Paiva e Frollini (2002) produziram compósitos de resina fenol-formaldeído reforçada com fibras de bagaço de cana tratadas com NaOH, em concentrações variando de 0 a 10 % (m/m). Os

resultados indicaram aumento da resistência ao impacto, com o aumento na concentração de NaOH na solução utilizada no pré-tratamento. O tratamento alcalino causou uma separação mais eficiente dos feixes das fibras, o que propiciou uma distribuição mais homogênea das fibras na matriz. Segundo os autores, a desagregação das fibras pode ter promovido melhor interdifusão do polímero sobre as fibras durante o processo de mistura, ocasionando uma maior adesão entre as fibras e a matriz.

Orue et al. (2016) avaliaram o efeito do tratamento de fibras de sisal com NaOH nas propriedades mecânicas do compósito de poli(ácido láctico) com fibra. Após a mercerização, a superfície das fibras se tornou mais rugosa devido à remoção dos materiais não celulósicos presentes na estrutura da fibra. Quando estas fibras foram adicionadas na matriz de poli(ácido láctico), a resistência mecânica aumentou em comparação ao compósito com fibra de sisal sem nenhum tratamento. Isto ocorreu devido a melhor adesão entre as fibras tratadas e a matriz polimérica, característica confirmada por imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Tratamentos com peróxido de hidrogênio em meio alcalino também são utilizados como deslignificantes. Nestes métodos, o íon peróxido ataca preferencialmente os grupos carbonila e etileno presentes na lignina. Como consequência, os componentes cromóforos como quinonas, cinamaldeído e cetonas de anel conjugado são convertidos em espécies não cromóforas. Além disso, devido ao peróxido de hidrogênio ser instável em meio alcalino e se decompor rapidamente, os íons formados reagem degradando a lignina e hemicelulose, deixando estas espécies solúveis no meio (SUN et al., 2000).

Teodoro et al. (2011) utilizaram um pré-tratamento com NaOH seguido de um tratamento com peróxido de hidrogênio em meio básico para isolar celulose a partir de fibras de sisal. Os autores relatam que, após o tratamento com peróxido há descoloração das fibras, com desfibrilação do feixe fibrilar devido à retirada da lignina e hemicelulose, comprovada por análise de espectroscopia no infravermelho onde não observaram a presença das bandas de absorção que são associadas aos grupos químicos presentes nestes compostos.

Campos et al. (2011) verificaram uma melhora na adesão entre as fibras de sisal tratadas com peróxido em meio alcalino, na matriz da blenda de policaprolactona e amido termoplástico, gerando compósitos mecanicamente mais resistentes que aqueles onde a fibra de sisal foi adicionada sem tratamento prévio.

Tratamentos com perácidos também podem ser utilizados para o isolamento da celulose, como ácido peracético, o qual pode ser preparado pela oxidação do ácido acético com peróxido de hidrogênio. O ácido peracético é considerado um agente deslignificante altamente seletivo, e bem conhecido pelo seu poder branqueador. A reação ocorre pela hidroxilação do anel aromático, resultando na formação de hidroquinonas, as quais sofrem oxidação formando ácidos carboxílicos solúveis em água (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001; SUN et al., 2000).

Apesar da alta seletividade pela lignina, os perácidos podem vir a reagir, em menor intensidade, também com grupos ácidos ligados principalmente as xilanas da hemicelulose (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001).

O tratamento de fibras de sisal com ácido peracético é citado por Mariano (2013). No trabalho, a eficiência do método de branqueamento foi comprovada através da análise de espectroscopia no infravermelho, onde as bandas de absorção referentes aos grupos funcionais da lignina e hemicelulose não foram observadas no espectro das fibras após o tratamento com perácido.

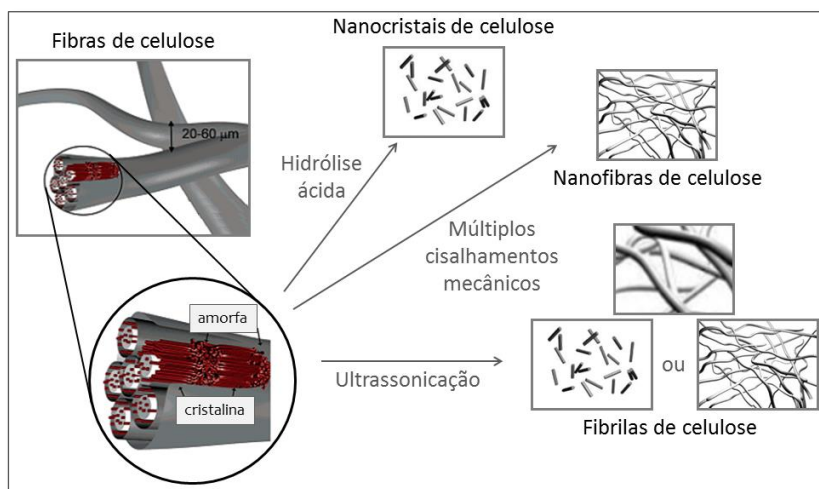
Zhao, Wu e Liu (2011) submeteram fibras de bagaço de cana a um pré-tratamento alcalino seguido de um tratamento com perácido. Neste processo de duas etapas, o bagaço de cana foi convertido em uma polpa de alta qualidade, com brilho e resistência mecânica superiores à correspondente polpa tratada pelo método kraft. Além disso, a fibra mostrou ser facilmente digerida por celulases e adequada pra produção de etanol.

3.4 TRATAMENTOS PARA REDUÇÃO DE TAMANHO DE FIBRAS DE CELULOSE

Fibras naturais de diversas fontes já são utilizadas na substituição de fibras sintéticas em diversas aplicações, porém estudos recentes têm focado na obtenção de fibras com tamanho reduzido, em

escala micro e nanométrica a partir da celulose. Em função das características dos materiais obtidos no que se refere a tamanho e morfologia é possível obter nanocristais de celulose (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005), nanofibras de celulose (KHALIL et al., 2014) e fibrilas de celulose (com dimensões micro e nanométricas) (WANG; CHENG, 2009), conforme pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 – Figura ilustrativa dos métodos utilizados para obtenção de nanocristais de celulose, nanofibras de celulose e fibrilas de celulose.



Fonte: Adaptado de Pääkkö et al., 2007.

Nanocristais de celulose é o termo usado para designar os domínios cristalinos de fibras celulósicas isolados por meio de hidrólise ácida, e assim são chamados devido às suas características físicas de espessura e comprimento, que dependem do tratamento e da fibra de origem (SILVA; D'ALMEIDA, 2009). O termo nanofibras de celulose é utilizado para designar estruturas de celulose fibrilar constituídas de seqüências alternadas de regiões cristalinas e amorfas (LAVOINE et al., 2012), com diâmetro menor do que 20 nm e comprimento na faixa de micrometros. Por outro lado, a denominação de fibrilas de celulose é utilizada conforme Wang e Cheng (2009) e Cheng, Wang e Han (2010) para denominar uma mistura de fibrilas que vão desde dimensões em

escala micrométrica (menores que 1 μm), até dimensões nanométricas (20-30 nm), obtidas por ultrassonicação, sendo as fibrilas micrométricas com aspecto de fibras e as fibrilas nanométricas podendo apresentar morfologias características de nanocristais ou nanofibras de celulose (CHENG; WANG; RIALS, 2009).

No tratamento por hidrólise ácida são utilizados ácidos fortes como ácido sulfúrico e clorídrico, onde a cinética é mais favorecida nas regiões amorfas da celulose do que nas regiões cristalinas. Isto ocorre devido à acessibilidade dos ácidos ser maior nas regiões amorfas da estrutura da celulose hidrolisando as cadeias presentes nesta região preferencialmente às regiões cristalinas, que devido à elevada organização são menos acessíveis, gerando assim cristais de celulose em escala nanométrica de alta rigidez (SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

As nanofibras de celulose podem ser obtidas através de múltiplos tratamentos de cisalhamento mecânico de fibras naturais em equipamentos como homogeneizadores (BHATTACHARYA; GERMINARIO; WINTER, 2008) e microfluidizadores (SIQUEIRA et al., 2010). Estes processos causam a desintegração das fibras, permitindo o desprendimento das microfibrilas que constituem a fibra de celulose, formando uma rede de alta rigidez e resistência mecânica, com diâmetros em escala nanométrica e comprimentos em escala micrométricas (SURYANEGARA; NAKAGAITO; YANO, 2009).

Alternativamente aos processos mecânicos utilizados, alguns trabalhos relatam a utilização de ultrassonicação (TONOLI et al., 2012) para causar desfibrilação. No processo de ultrassonicação, uma ponteira ultrassônica causa cavitação no interior de suspensões aquosas de celulose. A cavitação inclui a formação, expansão e implosão de bolhas de gás microscópicas quando as moléculas no líquido absorvem a energia ultrassônica. Dentro das bolhas de cavitação e na área ao redor, ondas violentas de choque são produzidas, que podem ser usadas para isolar fibrilas das fibras de celulose (CHENG; WANG; HAN, 2010).

Wang e Cheng (2009) e Cheng, Wang, Han (2010) em trabalhos complementares descreveram a obtenção de uma mistura de fibrilas de celulose em micro e nanoescala utilizando ultrassonicação. Os autores avaliaram os efeitos da temperatura da suspensão; concentração e tamanho das fibras; potência e tempo de sonicação; e distância da ponteira do fundo do frasco no grau de fibrilação e

tamanho de fibras de celulose através de medidas de índice de retenção de água e imagens de microscopia eletrônica de varredura. A melhor fibrilação foi obtida em maiores potências e temperaturas, e menores concentrações e distâncias da ponteira do fundo do frasco; enquanto fibras iniciais longas apresentaram menor desfibrilação. As suspensões obtidas foram centrifugadas e as fibrilas presentes no sobrenadante apresentaram diâmetros na faixa de 20 a 30 nm.

Trabalhos recentes descrevem a utilização de pré-tratamentos químicos (ABRAHAM et al., 2011) e enzimáticos (HENRIKSSON et al., 2007) antes do tratamento mecânico a fim de facilitar a desintegração das fibras, reduzindo o número de ciclos de passagem das fibras pelo homogeneizador ou microfluidizador, reduzindo o consumo de energia e conseqüentemente os custos do processo (HENRIKSSON et al., 2007; PÄÄKKÖ et al., 2007). O tratamento enzimático se procede em geral com endoglucanases, as quais hidrolisam randomicamente as regiões internas da estrutura amorfa da fibra celulósica, liberando oligossacarídeos de diversos graus de polimerização (CASTRO; PEREIRA JUNIOR, 2010).

As vantagens do tratamento enzimático em relação ao tratamento químico é que o primeiro ocorre em condições mais brandas de pressão, temperatura e pH, exhibe alta especificidade, além das vantagens ambientais devido a ausência de geração de resíduos tóxicos (CASTRO; PEREIRA JUNIOR, 2010; HASSAN; HASSAN; OKSMAN, 2011).

Pääkkö et al. (2007) submetem polpa branqueada de madeira a um tratamento enzimático, com endoglucanase por 2 h, a temperatura de 50 ° C em solução tampão de pH 7, combinado com refinamento e homogeneização para obtenção de nanofibras de celulose. Ao contrário da hidrólise ácida, a hidrólise enzimática é mais branda produzindo nanofibras com maior razão de aspecto e pontos de junção entre as fibras, permitindo a formação de redes de nanofibras.

Camargo (2010) avaliou a utilização de um pré-tratamento enzimático combinado com ultrassonicação para obtenção de nanocelulose, testando diferentes potências e tempos de sonicação. As suspensões foram centrifugadas e o sobrenadante avaliado por microscopia eletrônica de transmissão. Nanocristais com formato acicular foram obtidas, com diâmetro médio de 30 nm.

Diante deste contexto, a utilização combinada de hidrólise enzimática e tratamento com ultrassonicador em substituição aos múltiplos tratamentos mecânicos para obtenção de fibrilas de celulose se torna interessante do ponto de vista ambiental, sendo que este estudo combinado é escasso na literatura.

3.4 INCORPORAÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE EM MATRIZES POLIMÉRICAS

Compósitos de polímeros convencionais reforçados com fibras são largamente utilizados em diferentes áreas devido a sua baixa densidade e específicas propriedades físicas e mecânicas. No entanto, muitas das resinas e fibras obtidas a partir do petróleo não são biodegradáveis (HUANG; NETRAVALI, 2009).

Diante desta problemática, estudos visando a incorporação de fibras de origem natural em polímeros biodegradáveis para formação de compósitos têm aumentado bastante nas últimas décadas, pois estas fibras são uma matéria-prima relativamente barata, renovável e em alguns casos conseguem competir bem em termos de resistência mecânica com as fibras convencionais (LU; ASKELAND; DRZAL, 2008).

O maior desafio ao se trabalhar com compósitos de matriz polimérica reforçado com fibras naturais é que estas fibras possuem grande variação de características e propriedades, as quais podem ser influenciadas por inúmeros fatores, incluindo o tipo e origem de fibras, métodos de processamento e possíveis modificações nas fibras (FARUK et al., 2012).

Em geral, estudos descrevem a utilização de fibras para a formação de compósitos, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira à água da matriz. Suryanegara, Nakagaito, Yano (2009) misturaram nanofibras de celulose ao poli(ácido láctico) em solvente orgânico, secaram e termoprensaram em chapas para obter o nanocompósito. Os resultados da análise térmica indicaram um aumento de cristalinidade que os autores atribuíram à presença da nanofibra que agiu como um agente nucleante na cristalização do poli(ácido láctico). Nos ensaios mecânicos observaram aumento de 42 % no módulo elástico e 14 % na resistência dos compósitos com 20 % de nanofibras de celulose, quando comparados ao poli(ácido láctico) puro.

Siqueira, Bras e Dufresne (2009) prepararam filmes de policaprolactona com nanocristais e nanofibras de celulose. A superfície das nanoceluloses foi modificada quimicamente para melhorar a dispersão e compatibilidade com a matriz. A adição das nanoceluloses deixou os filmes mais rígidos e aumentou as temperaturas de fusão e transição vítrea do compósito em comparação a policaprolactona pura.

Frone et al. (2011) e Li, Yue e Liu (2012) em estudos independentes utilizaram celulose microcristalina para obter nanocelulose utilizando ultrassonicação, com o intuito de produzir compósitos com matriz de poli(álcool vinílico). Cada estudo utilizou tempos e potências de sonicação diferentes, alcançando assim diferentes materiais nanoestruturados. Frone et al. (2011) separaram o sobrenadante por decantação, o qual era formado por nanofibras de celulose, enquanto Li, Yue e Liu (2012) centrifugaram as suspensões e obtiveram nanocristais de celulose. Ambos os autores verificaram que o maior tempo e maior potência de sonicação geraram nanoceluloses menores. Para a produção dos compósitos apenas a fração em nanoescala foi utilizada.

Frone et al. (2011) utilizaram de 1 a 5% de nanofibras de celulose como reforço na matriz de poli(álcool vinílico) e observaram que a resistência à tração e o módulo aumentaram significativamente pela adição das nanofibras, sendo esta mudança mais nítida na menor concentração testada. Por outro lado, a adição das fibras não alterou significativamente as propriedades térmicas do compósito (temperaturas de transição vítrea, de fusão e de degradação térmica).

No estudo de Li, Yue e Liu (2012) a adição de 2 a 8 % de nanocristais na matriz de poli(álcool vinílico) não afetou a transparência dos filmes, nem os mecanismos de degradação, porém aumentou o módulo de armazenamento, quando comparado aos filmes de poli(álcool vinílico) puro.

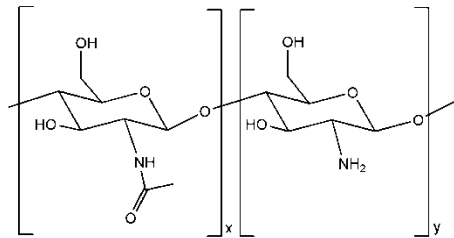
3.5 QUITOSANA

Diferentes matrizes poliméricas têm sido utilizadas para incorporação de nanocelulose, porém a utilização de matrizes biodegradáveis se torna interessante quando se pretende manter a biodegradabilidade do nanocompósito formado.

A quitosana se destaca por ser um polissacarídeo biodegradável, biocompatível, atóxico e de baixo custo, obtido através da desacetilação da quitina, a qual é um biopolímero abundante na natureza, sendo o exoesqueleto de crustáceos a grande fonte desta matéria-prima.

A estrutura da quitosana (Figura 7) é formada pelas unidades monoméricas de β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e β -(1-4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose podendo apresentar diversos graus de desacetilação, que é definido como a proporção de resíduos acetilados ainda presentes no mesmo, após os tratamentos para sua obtenção. Assim, quando a fração molar dos grupos NH_2 na macromolécula for maior que 0,5 o polímero pode ser considerado quitosana.

Figura 7 - Estrutura molecular da quitosana, onde x e y denotam a unidade de repetição acetilada e desacetilada, respectivamente.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Devido ao fato da quitosana ter unidades de repetição da cadeia polimérica desacetiladas, esta apresenta caráter hidrofílico, o que lhe confere limitada barreira à água. Diversas maneiras de melhorar esta característica têm sido propostas, destacando-se a modificação química da quitosana e a formação de blends poliméricas ou compósitos que resultam em novos materiais com diferentes propriedades para aplicações em várias áreas (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Fernandes et al. (2010) produziram filmes compósitos de quitosana (de baixa e alta massa molar) com altos teores de nanofibras de celulose (até 60 %) e verificaram que os filmes apresentaram boa dispersão da celulose, formando filmes homogêneos, flexíveis e com melhores propriedades mecânicas e estabilidade térmica que os filmes

de quitosana pura, sugerindo sua aplicação para embalagens funcionais transparentes, dispositivos eletrônicos e aplicações biomédicas.

Azeredo et al. (2010) estudaram o efeito de diferentes concentrações de nanofibras de celulose e plastificante (glicerol) nas propriedades mecânicas e de barreira à água de filmes de quitosana. Os autores observaram que os filmes de nanocompósitos plastificados com 18 % de glicerol e com 15 % de nanofibras apresentaram resistência mecânica e rigidez comparável aos polímeros sintéticos, porém os valores de permeabilidade à água foram maiores.

Khan et al. (2012) avaliaram as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água de filmes compósitos de quitosana com 1, 3, 5 e 10 % de nanocristais de celulose. Compósitos com 3 e 5 % de nanocristais foram os materiais que apresentaram os melhores resultados e a adição de 10 % não modificou as propriedades em relação aos filmes de quitosana com 5 % de nanocristais. A incorporação de 5% de nanocristais aumentou a resistência à tração em 87 % e reduziu a permeabilidade ao vapor d'água em 27 % quando comparados aos filmes sem reforço. Os autores relacionam a melhora na propriedade mecânica com a formação de uma rede de percolação e uma forte interação entre os nanocristais e a matriz.

Wu et al. (2014) obtiveram filmes de quitosana reforçados com nanofibras de celulose por *casting*. A incorporação de porcentagens elevadas (32%) de nanofibras aumentou em 30 vezes o módulo elástico e em 12 vezes a tensão na ruptura em comparação aos filmes sem reforço.

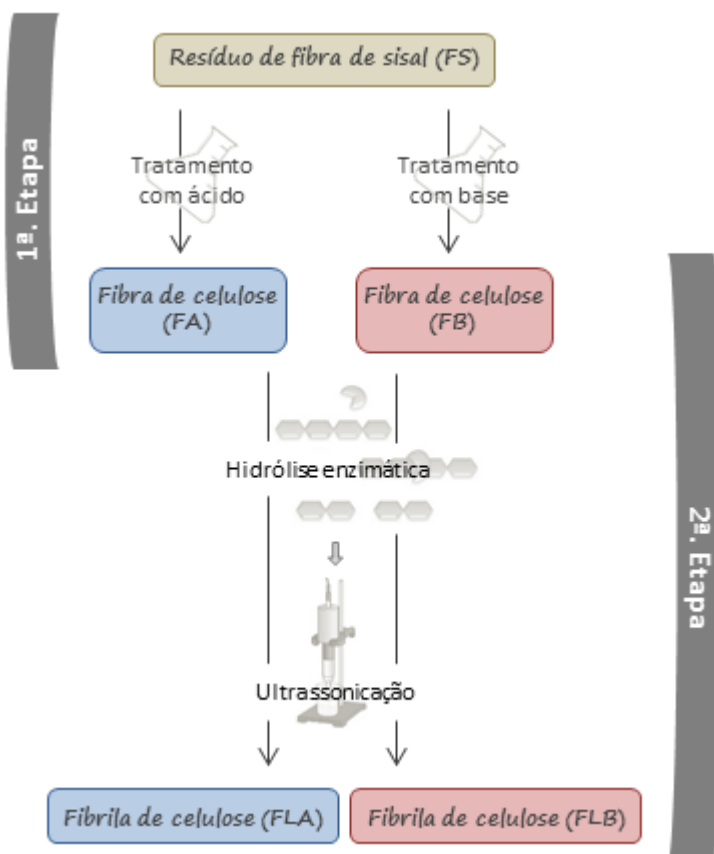
Desta maneira, conclui-se que as propriedades dos filmes compósitos são fortemente dependentes de vários fatores, como: massa molar e grau de desacetilação da quitosana utilizada, tipo de fibra (nanofibras ou nanocristais), concentração de fibra utilizada, além de outros parâmetros envolvidos na produção dos compósitos (método de obtenção do filme, presença de aditivos ou outros materiais, modificações químicas, etc).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A parte experimental do presente trabalho foi dividida em três etapas, representadas de maneira sucinta nos esquemas abaixo, Figura 8 e Figura 9.

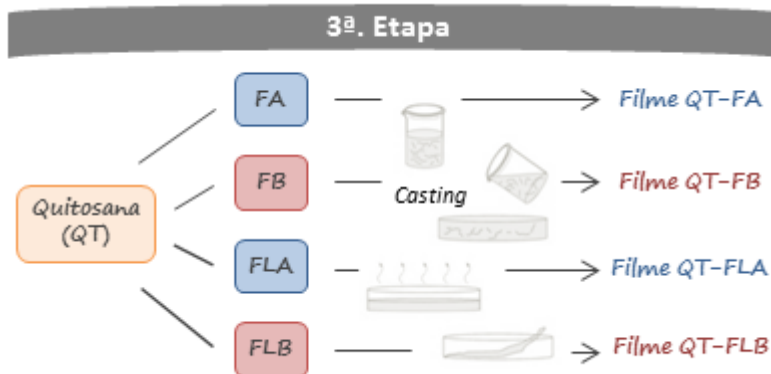
Na sequência, para cada etapa, foram descritas a metodologia utilizada e as caracterizações dos materiais obtidos.

Figura 8 - Representação esquemática das atividades experimentais realizadas na primeira e segunda etapa.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 9 - Representação esquemática das atividades experimentais realizadas na terceira etapa.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A primeira etapa engloba o isolamento das fibras de celulose a partir da fibra de sisal. Para isso, dois tratamentos distintos foram utilizados: em meio ácido e em meio básico.

Na segunda etapa, as fibras de celulose isoladas pelo processo ácido e básico foram submetidas à hidrólise enzimática seguida de ultrassonicação para obtenção das fibrilas de celulose.

A terceira etapa se refere à incorporação das fibras e fibrilas de celulose (obtidas na primeira e segunda etapa, respectivamente) em quitosana para obtenção de filmes por *casting*.

4.1 MATERIAIS

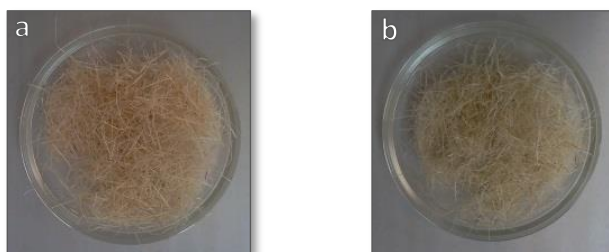
Neste trabalho foram utilizados ácido acético (Vetec), peróxido de hidrogênio (Lafan), ácido sulfúrico (Lafan) e hidróxido de sódio (Vetec) de grau analítico e sem purificação prévia. A enzima celulase utilizada na hidrólise enzimática foi a Celluclast 1.5 L, fornecida pela Novozymes. A quitosana de média massa molar, com grau de desacetilação de aproximadamente 68% utilizada para formação dos filmes foi adquirida da Sigma Aldrich.

4.1.1 Fibras de sisal

A matéria-prima lignocelulósica utilizada foi o resíduo de fibra de sisal (Figura 10a), oriundo do processo de tapeçaria da APAEB (Associação de Desenvolvimento Sustentável e Solidário da Região Sisaleira) em Valente, na Bahia.

Inicialmente as fibras foram lavadas por duas vezes em água destilada fervente, filtradas e secas em estufa com circulação de ar a 60 °C por 24 h, a fim de retirar os extrativos solúveis em água. A Figura 10b mostra a fibra após a lavagem.

Figura 10 - Fibras de sisal, como recebida (a) e após lavagem (b).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Antes dos tratamentos, as fibras de sisal foram moídas em moinho de facas tipo Willey (modelo MA 048, marca Marconi) e a fração passante em peneira de malha 10 (abertura de 2 mm) foi utilizada nos experimentos seguintes. Essa foi considerada a fibra de partida para os tratamentos subsequentes, sendo identificada pela sigla FS.

PRIMEIRA ETAPA

4.2 ISOLAMENTO DA CELULOSE A PARTIR DA FIBRA DE SISAL

Para obtenção de fibras de celulose a partir das fibras de sisal foi necessária a realização de tratamentos químicos para remoção de outros componentes presentes nas fibras, como lignina e hemicelulose.

Para isso, foram utilizados dois métodos separadamente: tratamento em meio ácido e tratamento em meio básico.

4.2.1 Tratamento em meio ácido

Para o tratamento das fibras em meio ácido, trabalhou-se com ácido peracético, seguindo a metodologia citada por Zhao et al. (2008), com algumas adaptações. O ácido peracético foi preparado pela mistura de 35 mL de ácido acético, 30 mL de peróxido de hidrogênio, 10 mL de água e 1 mL de ácido sulfúrico.

Cerca de 2,5 g de fibra de sisal foram suspensas em 76 mL de ácido peracético, a 60 °C por 3 h, sob agitação constante. Após este período, as fibras foram filtradas e lavadas com água destilada até atingir pH neutro, e secas a 60 °C em estufa com circulação de ar.

Após a secagem, as fibras foram moídas em moinho de facas para desaglomeração e a fração passante em peneira de malha 20 (abertura de 1 mm) foi separada para utilização posterior. Essas fibras são identificadas como FA.

4.2.2 Tratamento em meio básico

Este processo foi realizado em duas etapas, de acordo com Teodoro et al. (2011). Na primeira etapa, 5 g de fibra foram colocadas em 100 mL de solução de hidróxido de sódio 5 % (m/v) a 90 °C por 30 min, sob agitação constante. As fibras foram lavadas com água destilada até atingir pH neutro e secas em estufa a 60 °C, com circulação de ar.

Na segunda etapa, 2,5 g de fibra foram dispersas em uma mistura preparada com 50 mL de solução de hidróxido de sódio 5 % (m/v) e 50 mL de solução de peróxido de hidrogênio 16 % (v/v) a 55 °C, durante 1 h, sob agitação. Após a filtração a vácuo e lavagem até pH neutro, as fibras foram secas em estufa a 60 °C, com circulação de ar.

As fibras foram moídas após a secagem, assim como as fibras isoladas em meio ácido. As fibras obtidas por este processo foram abreviadas como FB.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE SISAL E DE CELULOSE

4.3.1 Análise de cor

A mudança na coloração das fibras após os tratamentos foi medida conforme a metodologia descrita por Francis e Clydesdale (1975 apud Gennadios et al., 1996). As fibras foram colocadas sobre uma superfície branca padrão (cerâmica de calibração) e utilizando um colorímetro MiniScan EZ (modelo 4500L, marca HunterLab), três leituras foram realizadas em cada amostra. Os parâmetros de cor medidos foram L , a e b , de acordo com a escala Hunter.

O parâmetro L está relacionado com a luminosidade da cor, com o valor zero (0) indicando a cor escura (preto) e o valor cem (100) indicando a cor clara (branco). Os parâmetros a e b se referem a cromaticidade, onde o valor de a varia de (-) que corresponde ao verde para (+) que corresponde ao vermelho e o b que varia de (-) que seria o azul para (+) que seria o amarelo (HUNTERLAB, 2015).

A diferença de cor total (ΔE) leva em consideração a diferença entre os valores medidos com relação aos mesmos parâmetros da superfície padrão (branca). O valor de ΔE foi calculado pela Equação 1.

$$\Delta E = ((L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2)^{0,5} \quad (1)$$

Onde, L , a e b são os valores medidos nas fibras e $L_0 = 94,35$; $a_0 = -0,98$ e $b_0 = 0,9$ são os valores correspondentes às medidas da placa branca de calibração.

4.3.2 Morfologia

A morfologia superficial das fibras antes e após os tratamentos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) utilizando um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-6390LV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME-UFSC). As fibras foram aderidas no porta amostra com fita de carbono e recobertas com ouro antes da análise.

4.3.3 Distribuição de diâmetro

Com a utilização do programa ImageJ foi possível medir os diâmetros das fibras baseando-se em imagens de microscopia obtidas utilizando um microscópio ótico (modelo SMZ 168-BL, marca Motic). Para cada fibra, diversas imagens foram utilizadas a fim de coletar aproximadamente 100 medidas de diâmetro. As imagens de microscopia ótica não são apresentadas neste trabalho, apenas as medidas de diâmetro obtidas a partir delas.

4.3.4 Espectroscopia no infravermelho

Para avaliar qualitativamente a influência dos tratamentos em meio ácido e básico na composição química das fibras tratadas, utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

As fibras foram previamente moídas em um moinho de facas e a fração passante em malha 32 (abertura de 0,5 mm) foi utilizada para preparar as pastilhas com brometo de potássio (KBr). Os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa de 650-4000 cm^{-1} por absorvância, utilizando um espectrômetro IR Prestige – 21 da Shimadzu.

4.3.5 Determinação da composição química

Para avaliação da composição química do sisal e das fibras após os tratamentos em meio ácido e básico fez-se a determinação do teor de celulose, lignina e hemicelulose presentes em cada fibra. Para tanto, as fibras foram inicialmente secas em estufa a 105 °C para retirada da umidade.

Para quantificar o teor de celulose em cada fibra, seguiu-se o procedimento utilizado por Trindade et al. (2005). Inicialmente, 5 mL de solução de hidróxido de sódio 17,5% (m/v) foram adicionados sobre 0,5 g de fibra. Esta fibra foi macerada manualmente por 8 min e adicionados 5 mL de solução de hidróxido de sódio sob agitação. Em seguida, as fibras foram mantidas em repouso por 20 min. Após esse tempo, 20 mL de água destilada foram acrescentados e a suspensão foi filtrada em cadinho filtrante. A fibra remanescente foi lavada com água

destilada e com solução diluída de ácido acético até neutralização e seca em estufa a 105 °C, até massa constante.

O teor de celulose (%) foi calculado pela razão entre a massa final de celulose e a massa de fibra inicial seca.

Para quantificar o teor de lignina insolúvel em ácido, presente nas fibras, foi utilizada a norma TAPPI T222 om-02 (2006). Para isso, 10,5 mL de solução de ácido sulfúrico 72 % (m/m) foram adicionados sobre 0,7 g de fibra, a qual foi mantida em repouso por 2 h. Após este período, adicionou-se 392 mL de água destilada e a suspensão foi aquecida a 100 °C e mantida nessa temperatura durante 4 h. A lignina insolúvel foi filtrada em um cadinho filtrante e lavada com água quente para a eliminação do ácido residual. A lignina foi seca em estufa a 105 °C até massa constante.

A quantidade de lignina presente nas fibras, em porcentagem, foi calculada através da razão entre a massa de lignina e a massa de fibra seca.

O conteúdo de holocelulose (teor de celulose juntamente com hemicelulose) foi estimado pelo cálculo da diferença entre a massa total da amostra e o teor de lignina. Assim, após a determinação do conteúdo de celulose através da extração alcalina, a hemicelulose pôde ser estimada pela diferença entre os valores de holocelulose e celulose.

Todas as determinações descritas foram feitas em triplicata e os valores representados pela média das três medidas.

4.3.6 Índice de cristalinidade

A técnica de difração de raios-X (XRD) foi utilizada para calcular o índice de cristalinidade das amostras antes e após cada tratamento. Para tanto, as amostras foram moídas em moinho e apenas a quantidade passante em malha 32 foi utilizada para preparar a amostra. Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro Philips X'Pert operando com radiação K_{α} do cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. A faixa de varredura foi entre os ângulos $2\theta = 5^{\circ} - 40^{\circ}$, com passo de $0,02^{\circ}$ e tempo de contagem de 1 s.

Para o cálculo do índice de cristalinidade foi utilizada a razão entre a área dos picos cristalinos e a área total do difratograma de acordo com Ruland (1961).

4.3.7 Análise térmica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para observar o comportamento de perda de massa das fibras em função do aumento da temperatura. O equipamento utilizado foi o TGA-50 da Shimadzu, sendo as varreduras realizadas a partir da temperatura ambiente até 600°C, em atmosfera de nitrogênio (fluxo de 60 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

SEGUNDA ETAPA

4.4 OBTENÇÃO DAS FIBRILAS DE CELULOSE

Para obtenção das fibrilas de celulose, é necessário que haja a desfibrilação das fibras macroscópicas de celulose. Para isso, utilizou-se a combinação de dois tratamentos: hidrólise enzimática seguida de um tratamento mecânico de ultrassonicação, com a finalidade de romper os aglomerados de fibrilas para obtenção de estruturas fibrilares em escala micro e nanométrica.

4.4.1 Hidrólise enzimática

Para o tratamento enzimático, 0,25 g de fibras de celulose foram dispersas em 50 mL de solução tampão citrato (0,05 mol L⁻¹, pH = 4,8) e deixadas intumescer por aproximadamente 24 h, sob agitação. Na sequência, 12 µL de enzima Celluclast (Novozymes) foram adicionados nesta suspensão, que foi mantida a temperatura de 50 °C durante 3 h, sob agitação. Após este período, o processo de hidrólise foi interrompido com a desnaturação das enzimas a 90 °C por 15 min.

As suspensões foram neutralizadas para seguir-se com o tratamento mecânico de ultrassonicação.

4.4.2 Ultrassonicação

As suspensões de 50 mL de fibras tratadas no passo anterior foram colocadas em um ultrassonicador de ponteira (modelo S-4000, marca Misonix) na potência de 13 W por 40 min. Durante todo o processo de sonicação utilizou-se banho de gelo para evitar o

aquecimento da solução e da ponteira. Após 24 h, este mesmo procedimento foi repetido.

As suspensões obtidas foram mantidas sob refrigeração e algumas gotas de clorofórmio foram adicionadas para evitar o crescimento de fungos.

As suspensões de fibrilas de celulose aqui obtidas, as quais foram pré-tratadas em meio ácido foram denominadas FLA, enquanto as fibrilas pré-tratadas em meio básico foram nomeadas FLB.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE FIBRILAS DE CELULOSE

4.5.1 Aspecto visual e estabilidade das suspensões após sonicação

Para avaliar a influência dos tratamentos iniciais na estabilidade das suspensões de fibrilas obtidas, fez-se uma análise visual das suspensões logo após a sonicação até uma semana das amostras mantidas em repouso.

Fotos foram tomadas dos frascos com as suspensões logo após a retirada do tratamento mecânico (0 min) e em tempos predeterminados: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 e 50 min; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 24 h; e 7 dias. Para a avaliação da estabilidade levou-se em consideração a tendência de decantação das fibrilas de celulose após o tempo de repouso para definir a suspensão mais estável.

O gráfico de estabilidade foi traçado a partir da variação da altura do volume decantado de fibrilas na suspensão aquosa (%) em função do tempo (h).

4.5.2 Morfologia

A morfologia das fibrilas foi analisada por microscopia ótica, sendo a suspensão de fibrila gotejada em lamina de vidro e observada em um microscópio ótico Motic (modelo SMZ 168-BL).

Para verificação da presença de fibrilas em escala nanométrica utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A suspensão foi diluída em álcool isopropílico e uma gota foi depositada sobre uma grade de cobre recoberta com Formar®. A evaporação do solvente ocorreu à temperatura ambiente. Para contrastar as fibrilas, uma gota de solução de acetato de uranila 2,5 % (v/v) foi depositada sobre a

grade com a amostra e após 40 s foi seca com o auxílio de um papel filtro. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio JEOL (modelo JEM-1011) do LCME-UFSC.

4.5.3 Distribuição de diâmetro

Os diâmetros das fibrilas foram determinadas utilizando o programa ImageJ. O diâmetro médio das fibrilas foi obtido a partir de aproximadamente 100 medidas de cada amostra.

Para cada suspensão de fibrilas obtida foram obtidos dois valores médios de diâmetro, um deles referente as fibrilas em escala micrométrica (imagens de microscopia ótica) e o outro referente as fibrilas em escala nanométrica (imagens de TEM).

4.5.4 Espectroscopia no infravermelho

Para verificar qualitativamente se o tratamento enzimático e mecânico provocaram modificações na composição das fibrilas tratadas, utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho.

Para preparação das pastilhas, as suspensões foram secas em estufa e as fibrilas foram maceradas e misturadas com KBr. O equipamento de infravermelho e os parâmetros de análise foram os mesmos utilizados anteriormente para as fibras.

4.5.5 Índice de cristalinidade

Para a avaliação do grau de cristalinidade das fibrilas, as amostras em suspensão foram depositadas em placas de alumínio e secas em capela de exaustão antes da análise. O cálculo de cristalinidade a partir da técnica de difração de raios-X foi realizado baseando-se na diferença entre a área cristalina e amorfa sob a curva do difratograma conforme o procedimento utilizado para a etapa anterior de análise das fibras.

4.5.6 Análise térmica

O comportamento de perda de massa das fibrilas em função do aumento da temperatura foi determinado por termogravimetria,

segundo os mesmos parâmetros utilizados para as fibras. No entanto, para preparação das amostras, uma porção da suspensão de fibrilas foi seca em capela para evaporação do solvente e então o “filme” formado foi cortado em pequenos pedaços de modo a preencher a cápsula de platina.

TERCEIRA ETAPA

4.6 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA COM FIBRAS E FIBRILAS DE CELULOSE

As suspensões de fibrilas de celulose, bem como as fibras de celulose, foram adicionadas em soluções de quitosana para formação de filmes compósitos.

A solução de quitosana foi preparada pela dissolução de 2 % (m/v) de quitosana de média massa molar (Sigma-Aldrich) em uma solução de ácido acético 2 % (v/v) que foi mantida sob agitação mecânica durante 24 h. A solução foi filtrada para retirada das partículas de quitina insolúveis.

Fibras e fibrilas de celulose obtidas na primeira e segunda etapas, respectivamente, foram adicionadas na solução de quitosana nas concentrações de 5 e 10 % de fibras (% de massa de fibras em relação a massa de quitosana). As fibras foram misturadas na solução de quitosana através de agitação mecânica até completa dispersão. As fibrilas em suspensão foram dispersas na solução de quitosana com auxílio de um Ultra-turrax® (modelo T25, marca IKA) a 14000 rpm durante 15 min.

Para a formação dos filmes, as soluções de quitosana com fibras e fibrilas foram vertidas em moldes de vidro e secas em capela de exaustão, a temperatura ambiente, até completa evaporação do solvente, e consequente formação do filme.

Filmes de quitosana sem adição de fibras também foram produzidos para comparação. Estes filmes controle foram denominados QT.

Os filmes de quitosana com fibras de celulose tratadas em meio ácido e básico foram identificados como QT-FA e QT-FB, respectivamente. Os filmes com fibrilas de celulose pré-tratadas em meio ácido e básico foram denominados QT-FLA e QT-FLB,

respectivamente. Os números 5 e 10 no final da sigla referem-se a concentração de fibra adicionada, como por exemplo, QT-FA5 e QT-FA10.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.7.1 Avaliação macroscópica

4.7.1.1 Análise subjetiva

Inicialmente fez-se uma avaliação visual dos filmes, seguida de uma análise subjetiva, levando em consideração os parâmetros de continuidade, uniformidade (homogeneidade) e manuseabilidade dos filmes, definidos por Gontard (1991 apud MALI, 2002). A continuidade está relacionada com a ausência de ruptura e fratura após o processamento para obtenção do filme. A manuseabilidade corresponde à possibilidade do filme ser manipulado sem riscos de ruptura. Enquanto que, a uniformidade está associada à ausência de partículas e bolhas de ar visíveis a olho nu ou zonas de opacidade no filme formado.

4.7.1.2 Perfil de rugosidade superficial

Para avaliação da rugosidade superficial dos filmes, utilizou-se um perfilômetro de contato, marca Bruker (modelo Dektak XT), equipado com uma ponteira de ponta de diamante. Para obtenção do perfil de rugosidade superficial, as amostras de filme foram cortadas e coladas sobre laminas de vidro. A ponteira foi ajustada para percorrer uma distância de 20 mm em cada medida, numa velocidade de varredura de $0,25 \text{ mm s}^{-1}$.

A superfície analisada foi aquela que ficou exposta ao ar durante a secagem dos filmes. Medidas na superfície do filme que ficou em contato com o molde também foram realizadas, porém não são aqui mostradas, pois quando as fibras (que se apresentam expostas na superfície que ficou em contato com o ar) ficam do lado debaixo do filme no momento da medida causam um abaulamento da superfície do filme, gerando irregularidades nos perfis, que não são reais.

A partir do gráfico do perfil da superfície foi possível calcular a rugosidade média quadrática (Equação 2) da amostra (GADELMAWLA et al., 2002).

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (2)$$

Onde R_q é a rugosidade média quadrática (μm), n é o número de pontos medidos e y é a altura (μm).

O valor da rugosidade foi obtido da média entre três varreduras em cada amostra de filme.

4.7.2 Análise morfológica

A morfologia da superfície da fratura dos filmes foi observada a partir das imagens de microscopia (SEM-FEG) obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6701F do LCME-UFSC.

Os filmes foram criofraturados em nitrogênio líquido, aderidos no porta amostra e recobertos com ouro antes da análise.

4.7.3 Propriedades mecânicas

4.7.3.1 Ensaio de tração

O ensaio mecânico de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL2000, de acordo com a norma ASTM D882 (2010). Os filmes foram cortados em um molde retangular, com largura de 12,4 mm e mantidos em umidade relativa de $50 \pm 3\%$ e temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ por 48 h, antes do ensaio.

Os corpos de prova foram tracionados, partindo de uma distância inicial das garras de 50 mm, a uma velocidade de 12,5 mm min^{-1} utilizando uma célula de carga de 50 kgf.

Pelas curvas de tensão e deformação foi possível obter os valores de tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo elástico, calculados pela média de 5 corpos de prova ensaiados.

4.7.4 Propriedades de barreira à água

4.7.4.1 Permeabilidade ao vapor d'água

A permeabilidade ao vapor d'água dos filmes foi determinada gravimetricamente, em triplicata, de acordo com a norma ASTM E96 (2010). Os filmes foram cortados em moldes circulares e encaixados em cápsulas de permeabilidade com diâmetro de permeação de 50 mm. O interior das cápsulas foi parcialmente preenchido com solução saturada de $MgCl_2$ (umidade relativa de 33 %). As cápsulas foram armazenadas em um dessecador contendo solução saturada de NaCl (umidade relativa de 75 %) e as mesmas foram pesadas em intervalos de 1 h até atingir o estado estacionário de transferência de massa. A permeabilidade ao vapor d'água (K^w) foi determinada de acordo com a Equação 3:

$$K^w = \frac{G/t \cdot \delta}{S \cdot p_s \cdot \left(\frac{UR_1 - UR_2}{100}\right)} \quad (3)$$

Onde G/t foi calculado usando a regressão linear da curva de variação de massa pelo tempo na região de estado estacionário de transferência de vapor de água ($g \cdot h^{-1}$), δ é a espessura média do filme (m), S é a área de permeação do filme (m^2), p_s é a pressão de saturação de vapor de água na temperatura do ensaio (Pa), UR_1 é a umidade relativa no interior do dessecador e UR_2 é a umidade relativa no interior da cápsula.

4.7.4.2 Cinética de sorção de água

Os filmes foram cortados em quadrados de 20 mm x 20 mm, os quais foram mantidos em dessecador com sílica por 20 dias para retirada de umidade. Após este período, os filmes foram pesados e acondicionados em frascos herméticos contendo soluções salinas saturadas, com umidades relativas de 33 % e 75% e mantidos em temperatura controlada de 25 °C durante todo o período de medidas. Pesagens foram realizadas a cada 1h até estabilização da massa.

Após este período, os filmes foram secos em estufa a 105°C e a quantidade de umidade adsorvida foi calculada.

As curvas de sorção de umidade em função do tempo foram ajustadas pelo modelo matemático de Peleg (Equação 4) para obtenção da constante k_1 , que está relacionada à taxa de transferência de massa (h (g de água/g de sólido)⁻¹) e a constante k_2 que está relacionada com a capacidade máxima de sorção de umidade (g sólido/g água).

$$M_{(t)} = M_0 + \left(\frac{t}{k_1 + k_2 \cdot t} \right) \quad (4)$$

Pela equação, $M_{(t)}$ é a umidade adsorvida em base seca (g de água/g de sólido seco) no tempo t e M_0 é a umidade inicial em base seca (g de água/g de sólido seco).

As constantes calculadas foram obtidas da média de 3 replicações.

4.7.4.3 Coeficiente de difusão efetivo

Baseando-se nos dados obtidos nos ensaios de permeabilidade ao vapor d'água e nos dados de umidades de equilíbrio obtidos pela cinética foi possível calcular o coeficiente de difusão efetivo (D_w) para os filmes de acordo com a equação 5.

$$D_w = \frac{J \cdot \delta}{\rho \cdot (X_1 - X_2)} \quad (5)$$

Onde J é o fluxo de massa, δ é a espessura do filme (m), ρ é a densidade do filme (g m⁻³), X_1 e X_2 correspondem a umidade no equilíbrio nas duas superfícies do filme (g de água/g de sólido), sendo X_1 atmosfera de 75 % e X_2 atmosfera de 33 % de umidade relativa.

4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados experimentais foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias ao nível de significância de 95 % utilizando o programa Statistica (Statsoft®).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

PRIMEIRA ETAPA

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE SISAL E DE CELULOSE

5.1.1 Análise de cor

Os valores medidos para os parâmetros de cor L , a e b , assim como os valores calculados para diferença de cor total são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de cor (L , a e b) e diferença de cor total (ΔE) para a fibra de sisal e as fibras de celulose após tratamento.

| Amostra | L | a | b | ΔE |
|---------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
| FS | $80,8 \pm 0,2^a$ | $2,9 \pm 0,2^b$ | $19,0 \pm 0,6^b$ | $22,9 \pm 0,7^b$ |
| FA | $92,5 \pm 0,8^c$ | $0,4 \pm 0,2^a$ | $10,8 \pm 0,4^a$ | $10,2 \pm 0,2^a$ |
| FB | $91,1 \pm 0,2^b$ | $0,0 \pm 0,0^a$ | $11,4 \pm 0,1^a$ | $11,1 \pm 0,1^a$ |

Valores na mesma coluna seguidos por letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Após os tratamentos de isolamento da celulose, os valores de L aumentaram, enquanto os valores dos parâmetros a e b diminuíram significativamente para as amostras tratadas, quando comparadas com a fibra de sisal.

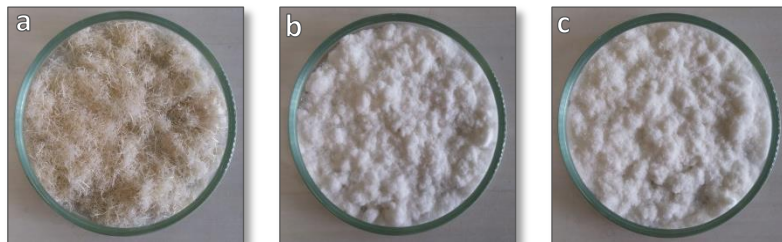
De acordo com o valor de L , as fibras tratadas se apresentam mais claras que a fibra de sisal, se aproximando da cor branca.

Os parâmetros a e b foram (+) para todas as amostras, indicando tons de vermelho e amarelo, respectivamente. Uma vez que estes valores diminuíram após o tratamento, houve diminuição da coloração alaranjada das fibras.

A diferença total de cor das fibras tratadas também diminuiu significativamente quando comparada com a fibra de sisal, o que indica que realmente as fibras tratadas estão se aproximando da cor branca usada como referência para as medidas.

Esses dados corroboram a análise visual das fibras, conforme pode ser verificado na Figura 11. A fibra de sisal apresenta coloração bege, enquanto as fibras tratadas apresentam coloração branca.

Figura 11 - Fibra de sisal (FS) (a), fibra tratada em meio ácido (FA) (b) e fibra tratada em meio básico (FB) (c).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Essa mudança na coloração das fibras após os tratamentos ácido e básico está associada à retirada de lignina e extrativos presentes na fibra de sisal, pois estes compostos apresentam grupos cromóforos que são os principais responsáveis pela coloração das fibras (CARVALHO et al., 2010).

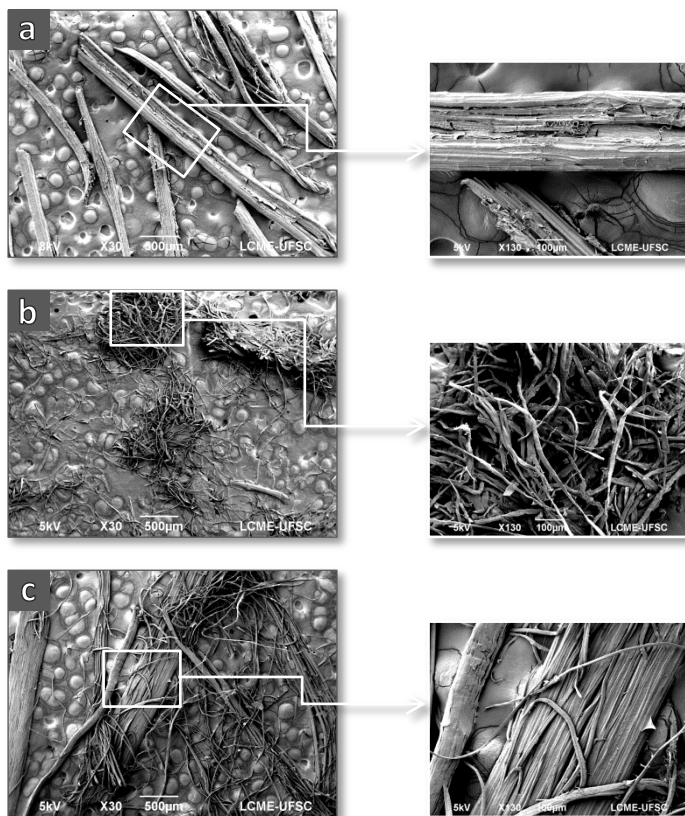
Trabalhos encontrados na literatura mostram que a utilização de peróxido para o isolamento da celulose acarreta mudanças nítidas na coloração das fibras (BRÍGIDA et al., 2010). Rayung et al. (2014) trataram fibras de cacho vazio de óleo de palma (*oil palm empty fruit bunch*) com hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio a 70 °C durante 90 min e obtiveram fibras com coloração branca. Os autores atribuíram a mudança de coloração das fibras, a retirada da lignina devido à ação do peróxido.

5.1.2 Análise morfológica e dimensional

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obtenção de imagens das fibras (Figura 12), as quais permitiram a visualização da morfologia das mesmas antes e após os tratamentos. As esferas na base das imagens não devem ser levadas em consideração,

pois são provenientes da fita de carbono utilizada para fixar as fibras no porta amostra.

Figura 12 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fibra de sisal (FS) (a), fibra tratada em meio ácido (FA) (b) e fibra tratada em meio básico (FB) (c). As imagens da direita são ampliações das regiões demarcadas pelo quadro branco, na respectiva imagem da esquerda.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

As fibras de sisal mostradas na Figura 12a apresentam-se bastante compactas, sendo possível observar que os feixes fibrilares estão unidos entre si, devido à presença de compostos não celulósicos,

lignina e hemicelulose, que atuam como agentes ligantes do feixe fibrilar de celulose. Como estas fibras ainda não foram tratadas, o conjunto celulose, lignina e hemicelulose está intacto. Fernandes, Mano e Reis (2013) trabalharam com fibra de sisal e a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura observaram morfologia similar à encontrada no presente trabalho.

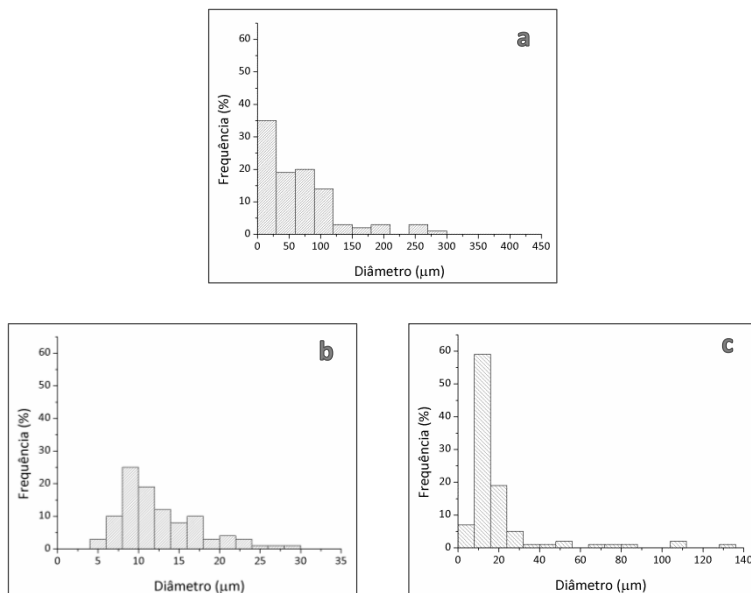
Após os tratamentos foi possível observar diferentes alterações na morfologia das fibras, dependendo do tipo de tratamento utilizado. Após o tratamento em meio ácido (Figura 12b), notou-se uma efetiva desestruturação do feixe fibrilar, que foi mais intensa do que após o tratamento básico (Figura 12c), com desestruturação parcial do feixe fibrilar e regiões intactas unidas a regiões desfibriladas. De acordo com Rosli, Ahmad e Abdullah (2013), isto se deve ao fato de que parte dos componentes não fibrosos (hemicelulose e lignina) foi removida após os tratamentos, tornando os feixes fibrilares mais individualizados.

A distribuição de diâmetro das fibras antes e após os tratamentos é mostrada na Figura 13. Optou-se por analisar o tamanho das fibras baseando-se em uma faixa de diâmetros, assim como no trabalho de Merkel et al. (2014), pois como as medidas geraram uma larga distribuição de valores, a apresentação apenas de um valor médio não representaria de maneira adequada a real distribuição das dimensões destas fibras.

Os diâmetros das fibras de sisal (Figura 13a) encontram-se na faixa de 6 a 280 μm , sendo que 90 % das fibras apresentam diâmetros menores que 125 μm . Estes valores estão de acordo com os diâmetros apresentados por Monteiro et al. (2011), que descreve a heterogeneidade do tamanho de fibras lignocelulósicas, quando comparadas com fibras sintéticas e mostra valores de diâmetro entre 40 e 400 μm para fibras de sisal.

Nas fibras tratadas em meio ácido, devido à intensa desestruturação fibrilar, observou-se a diminuição do diâmetro das fibras, apresentando uma distribuição mais estreita de valores (Figura 13b), onde 100 % das fibras apresentam diâmetros menores que 30 μm , abrangendo uma faixa de valores entre 5 e 30 μm .

Figura 13 - Distribuição de diâmetro das fibras FS (a), fibras FA (b) e fibras FB (c).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Após o tratamento em meio básico (Figura 13c), algumas regiões das fibras sofreram desfibrilação com diminuição do diâmetro (80% das fibras com diâmetro menor que 30 μm), enquanto que outras regiões não foram afetadas, conforme observado nas imagens de microscopia, mantendo diâmetros maiores e exibindo uma distribuição de diâmetros na faixa de 5 a 134 μm. Esta distribuição é mais larga que aquela apresentada pelas fibras isoladas pelo método ácido, uma vez que o método ácido foi mais agressivo, até mesmo para a celulose.

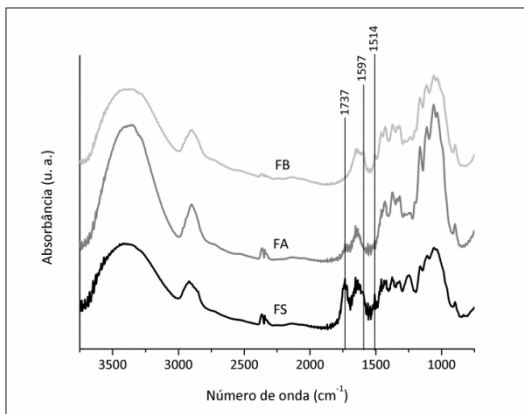
As alterações na distribuição de diâmetro das fibras tratadas estão de acordo com as características de desfibrilação observadas nas microscopias.

5.1.3 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de infravermelho obtidos para a fibra de sisal antes e após os tratamentos são apresentados na Figura 14. Algumas

bandas de absorção referentes aos grupos funcionais específicos da hemicelulose e lignina foram destacadas no espectro. A banda de absorção em 1737 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos dos grupos $\text{C}=\text{O}$, presentes na estrutura da hemicelulose. As bandas de absorção em 1597 e 1514 cm^{-1} são referentes às vibrações das ligações $\text{C}=\text{C}$ no plano do anel aromático, presentes na estrutura da lignina.

Figura 14 - Espectro de infravermelho da fibra de sisal (FS), fibra tratada em meio ácido (FA) e fibra tratada em meio básico (FB).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

No espectro da fibra de sisal (FS) é possível observar todas as bandas de absorção citadas anteriormente, uma vez que esta fibra é composta por celulose, lignina e hemicelulose e não passou por nenhum processo químico para isolamento da celulose.

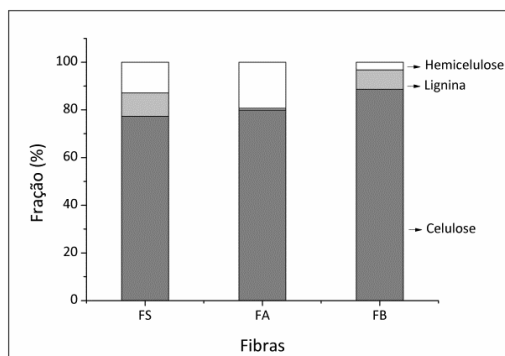
Para a fibra isolada em meio ácido (FA), as bandas de absorção em 1597 e 1514 cm^{-1} praticamente desaparecem e a banda de absorção em 1737 cm^{-1} reduziu consideravelmente. Isso é um indicio de que o tratamento em meio ácido foi mais eficaz para retirada da lignina do que da hemicelulose. De acordo com Azevedo (2011) e Sun et al. (2000) os perácidos são considerados agentes deslignificantes eficientes que reagem rapidamente e seletivamente com a lignina embora também possam hidrolisar mais lentamente os polissacarídeos presentes em fibras lignocelulósicas.

No espectro da fibra isolada em meio básico (FB) observa-se que a banda de absorção em 1737 cm^{-1} praticamente desaparece, enquanto as outras duas bandas de absorção referentes aos grupos presentes na lignina permanecem no espectro. Esse comportamento indica que o tratamento da fibra em meio básico apresenta maior eficácia na remoção da hemicelulose do que da lignina. Estes resultados corroboram as observações de Teodoro et al. (2011), que utilizaram um tratamento básico com hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio para isolar fibras de celulose a partir do sisal e relataram que ocorreu uma maior redução no teor de hemicelulose do que no teor de lignina, após o tratamento.

5.1.4 Teor de celulose, lignina e hemicelulose

A Figura 15 apresenta a composição química das fibras de sisal e das fibras tratadas em meio ácido e básico.

Figura 15 - Teor de celulose, lignina e hemicelulose para a fibra de sisal (FS), fibra tratada em meio ácido (FA) e fibra tratada em meio básico (FB).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A fibra de sisal (FS) apresentou $77,3 \pm 0,4\%$ de celulose, $9,8 \pm 0,3\%$ de lignina e $12,9 \pm 0,6\%$ de hemicelulose. Esses valores estão coerentes com os resultados reportados por Martin et al. (2009) que avaliaram a composição química de fibras de sisal retiradas de quatro

diferentes partes da folha de sisal e encontrou valores na faixa de: 77 – 84 % de celulose, 7 – 11 % de lignina e 7 – 10 % de hemicelulose.

Após o tratamento ácido (FA) o teor de celulose foi de $79,9 \pm 0,9$ %, enquanto que o teor de lignina reduziu para $0,8 \pm 0,1$ % e a hemicelulose passou para $19,3 \pm 1,0$ %.

Comparando a fibra tratada em meio ácido (FA) com a fibra de sisal (FS), observa-se que o teor de celulose praticamente não foi alterado, enquanto o teor de lignina diminuiu consideravelmente e o de hemicelulose foi superior. A seletividade e atividade oxidante dos perácidos sobre a lignina justifica o baixo teor obtido para este componente. Porém, os perácidos podem romper as ligações glicosídicas presentes na celulose e hemicelulose. A hidrólise das ligações glicosídicas pela ação dos perácidos justifica a não ocorrência de aumento no teor de celulose, uma vez que podem ter sido geradas cadeias de pequena massa molar. Estas cadeias menores acabaram sendo solubilizadas pelo hidróxido de sódio durante a determinação da celulose sendo quantificadas como hemicelulose.

Este comportamento também foi observado por Mariano (2013) que após submeter fibras de sisal ao tratamento com perácido, descreveu que o aumento no teor de hemicelulose poderia estar associado a reações de degradação das fibras que levaram ao aumento da quantidade de polissacarídeos solúveis em meio alcalino.

Após o tratamento básico (FB), o teor de celulose foi de $88,7 \pm 0,8$ %, o teor de lignina de $8,2 \pm 0,7$ % e a hemicelulose de $3,2 \pm 1,5$ %. O teor de lignina superior ao encontrado na fibra tratada com ácido sugere que o tratamento básico foi menos eficiente na remoção da lignina, o que corrobora os resultados de espectroscopia no infravermelho e microscopia.

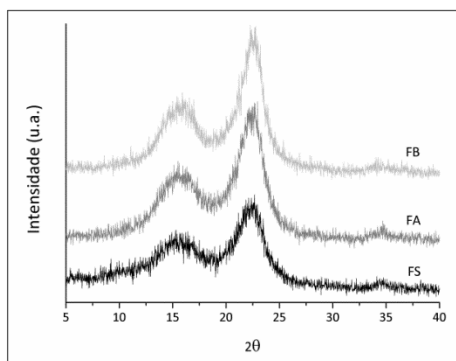
Nas análises de espectroscopia no infravermelho foi possível observar a eficácia do método ácido na retirada preferencial da lignina das fibras de sisal, enquanto que o método básico retirou preferencialmente a hemicelulose.

Como a lignina tem um papel importante na formação da fibra, funcionando como um agente de adesão entre as fibrilas, sua remoção promoveu uma maior desfibrilação como foi observado nas microscopias da fibra que foi submetida ao tratamento ácido (FA).

5.1.5 Índice de cristalinidade

Os difratogramas obtidos pela técnica de difração de raios-X das fibras de sisal antes e após os tratamentos são apresentados na figura 16.

Figura 16 - Difratograma da fibra de sisal (FS), fibra tratada em meio ácido (FA) e fibra tratada em meio básico (FB).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Tanto a fibra de sisal (FS), quanto as fibras tratadas apresentaram o mesmo perfil de difratograma, com três picos: um pico alargado em aproximadamente 15°, outro mais estreito em 22° e um menos acentuado em 34°. No entanto, tanto nas fibras que foram tratadas com ácido (FA) quanto com base (FB) observam-se picos de maior intensidade quando comparadas com a fibra de sisal (FS). Padrões de difração de raios-X com picos nestas regiões são característicos de materiais celulósicos. No estudo de Phologolo et al. (2012) com fibras de sisal são reportados picos em 15,0°, 22,1° e 34,8°, corroborando os resultados encontrados neste estudo.

O índice de cristalinidade calculado para a fibra de sisal foi de 56 %, que condiz com o valor encontrado por Yi et al. (2010), que trabalhou com fibras de sisal e reportou índice de cristalinidade de 55 ± 5 %.

Os valores de índice de cristalinidade encontrados para as fibras após ambos os tratamentos foram maiores que a fibra de sisal,

alcançando valores de 66 % para a fibra tratada em meio ácido e 68 % para a fibra tratada em meio básico.

Este aumento da cristalinidade após os tratamentos pode ser associado principalmente à remoção de frações de lignina no caso das fibras tratadas com ácido e hemicelulose nas fibras tratadas em meio básico, conforme discutido anteriormente, que constituem os componentes amorfos, presentes nas fibras vegetais.

O aumento do índice de cristalinidade das fibras após os tratamentos já foi reportado por outros autores que avaliaram a cristalinidade de fibras celulósicas. Zhao et al. (2010) obteve fibras de celulose a partir de bagaço de cana de açúcar utilizando um tratamento básico seguido por um tratamento com ácido peracético. A cristalinidade do bagaço passou de 53,3 % para 58,5 % após o tratamento básico e então para 67,9 % após o tratamento com perácido. Barreto et al. (2011) isolaram fibras de celulose a partir do tratamento básico de fibras de sisal e verificaram que a cristalinidade da fibra de sisal passou de 60,5 % para 66,1 % e 69,2 % para as fibras tratadas com duas diferentes concentrações de base.

5.1.6 Análise térmica

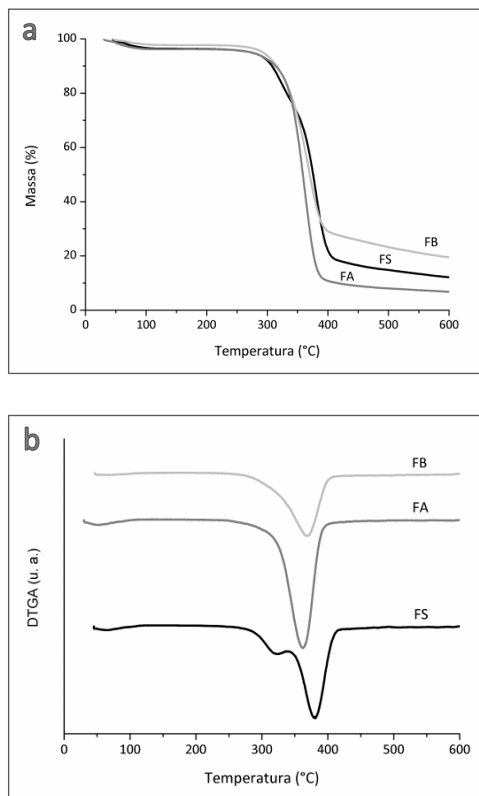
A curva de TGA e a derivada em função da temperatura (DTGA), obtidas na análise termogravimétrica, para a fibra de sisal e as fibras tratadas em meio ácido e em meio básico são mostradas na Figura 17.

Observa-se que todas as fibras analisadas exibiram um estágio inicial de perda de massa na faixa de 30 a 110 °C referente à perda de água adsorvida nas fibras, da ordem de 3 a 4 %.

O processo de degradação da fibra de sisal (FS) apresentou dois estágios, representados por dois picos na curva DTGA. O primeiro estágio ocorreu entre 229 e 340 °C, com taxa de degradação máxima em 322°C e perda de massa de 20 %, referente principalmente à degradação da hemicelulose. O segundo estágio de degradação é atribuído principalmente ao processo de degradação da celulose, que ocorreu entre 340 e 425 °C, com taxa de degradação máxima em 380 °C e perda de 59 % de massa. Em 600 °C o resíduo gerado foi de 12% em massa. Este resíduo é formado por cinzas e compostos resultantes da condensação e aromatização dos componentes da

lignina que ocorrem a altas temperaturas, em atmosfera de nitrogênio (MARTIN et al., 2009).

Figura 17 - Curva TGA (a) e curva DTGA (b) da fibra de sisal (FS), fibra tratada em meio ácido (FA) e fibra tratada em meio básico (FB).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Valores próximos foram observados por Martin et al. (2010) que estudaram a degradação de fibras de sisal e relataram que a hemicelulose degradou na faixa entre 220 e 328 °C com perda de 17,7% de massa, enquanto a celulose degradou em temperaturas maiores, entre 328 e 416 °C, com 54 % de perda de massa.

Não foi possível identificar os picos referentes a degradação da lignina presente na fibra de sisal, pois o processo de degradação da lignina é lento e se estende por uma longa faixa de temperatura de 200 a 500 °C (BARRETO et al., 2011; CAMPOS et al., 2011). Deste modo, os picos da lignina encontram-se sobrepostos aos picos da hemicelulose e celulose, não permitindo fazer uma relação direta entre as perdas de massa aqui observadas e a composição química das fibras, em termos quantitativos.

As fibras tratadas em meio ácido (FA) e básico (FB) apresentaram apenas um estágio de degradação indicando que são predominantemente celulose, conforme resultados da análise de composição química, onde mais de 80 % destas fibras eram constituídas de celulose.

Para a fibra tratada em meio ácido (FA), a taxa máxima de degradação foi observada em 363 °C, com perda de 85 % da massa e o resíduo final em 600 °C foi de 7 % em massa. Os resultados encontrados estão de acordo com os reportados por Mariano (2013) que utilizando tratamento com perácido em fibras de sisal observou que após a análise termogravimétrica, as fibras tratadas apresentaram curvas com um pico em 353 °C e resíduo final de 8,5 %.

Para a fibra tratada em meio básico (FB), a temperatura onde foi observada a maior taxa de degradação foi a 368 °C, temperatura próxima a encontrada para a fibra tratada em meio ácido (FA), porém a perda de massa foi de 70 % neste estágio e 20 % de resíduo final em 600 °C. Barreto et al. (2011) isolou fibras de celulose a partir do sisal utilizando tratamento básico e verificou que a temperatura de máxima degradação da celulose foi em aproximadamente 360 °C.

Os picos referentes à degradação da celulose, observados para as fibras tratadas em meio ácido e básico, encontram-se deslocados para temperaturas menores quando comparados ao pico da celulose presente na fibra de sisal. Observou-se também uma assimetria, com alargamento desses picos, para menores temperaturas. De acordo com Martin et al. (2010) o início da degradação da celulose em temperaturas inferiores após tratamentos químicos ocorre devido a remoção dos agentes ligantes da fibra (hemicelulose e lignina) expondo as fibras de celulose e facilitando a degradação térmica desta macromolécula.

A assimetria dos picos pode ser explicada, no caso da fibra tratada em meio ácido (FA), devido ao ataque com perácido ter ocorrido também nas fibras de celulose (e não somente na lignina e hemicelulose), diminuindo a massa molar da celulose, conforme citado anteriormente, o que facilitaria a degradação térmica. Outro fator que pode ter contribuído foi a presença de resíduos de hemicelulose (conforme verificado na análise química das fibras) que podem ter deslocado a curva para valores menores, uma vez que a hemicelulose degrada em temperaturas menores que a celulose.

No caso das fibras tratadas em meio básico (FB), a assimetria pode ser explicada pela presença de lignina residual, que devido à sua ampla faixa de degradação, altera o pico de degradação da celulose na curva de DTGA.

A presença de apenas um estágio de degradação para as fibras tratadas, em comparação com a fibra de sisal, que apresenta dois estágios, corrobora os resultados de espectroscopia no infravermelho e de composição química, indicando que os tratamentos foram capazes de retirar grande parte da lignina e hemicelulose presente nas fibras.

SEGUNDA ETAPA

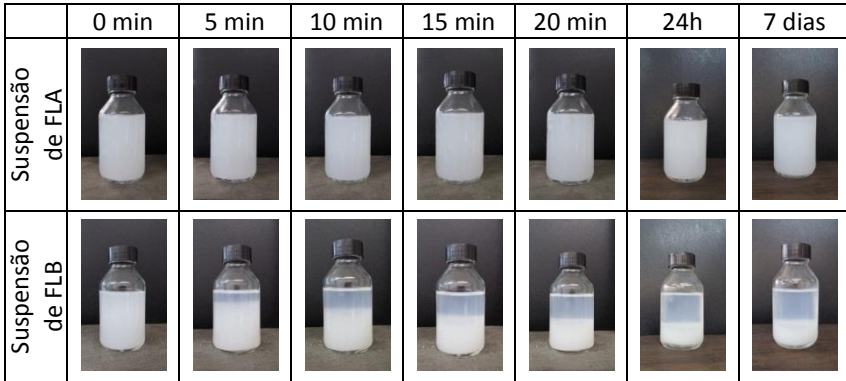
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE FIBRILAS DE CELULOSE

5.2.1 Aspecto visual e estabilidade das suspensões após sonicação

A análise do processo de decantação das suspensões obtidas permitiu avaliar a estabilidade das fibrilas em suspensão aquosa após o tratamento enzimático seguido de sonicação. As imagens das suspensões de fibrilas, logo após a sonicação e ao longo de uma semana de repouso são mostradas na Figura 18.

As suspensões obtidas tanto a partir das fibrilas pré-tratadas em meio ácido (FLA) quanto em meio básico (FLB) logo após a sonicação (0 min), apresentaram-se visualmente homogêneas, com coloração esbranquiçada. A suspensão de fibrilas FLA mostrou-se aparentemente mais viscosa que a suspensão de fibrilas FLB.

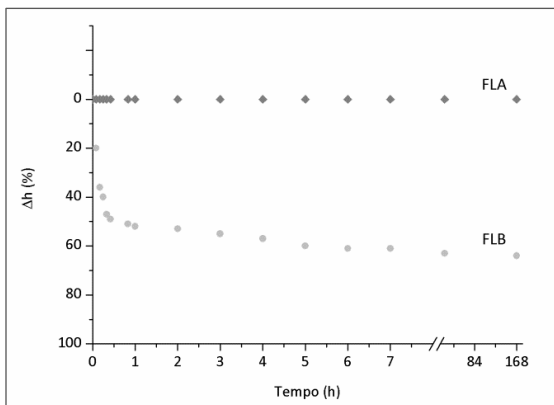
Figura 18 - Imagens das suspensões de fibrilas pré-tratadas em meio ácido (FLA) e suspensão de fibrilas pré-tratadas em meio básico (FLB) logo após a sonicção (0 min) até 1 semana de repouso (7dias).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

O gráfico da estabilidade das suspensões, variação na altura (Δh) da dispersão das fibrilas na suspensão aquosa em função do tempo, é mostrado na Figura 19.

Figura 19 - Gráfico da variação da altura em função do tempo para as suspensões de fibrilas pré-tratadas em meio ácido (FLA) e suspensão de fibrilas pré-tratadas em meio básico (FLB).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

As fibrilas FLA mantiveram as mesmas características iniciais, sem mudanças aparentes, mesmo após 1 semana de repouso, sendo considerada uma suspensão estável no período avaliado. Por outro lado, as fibrilas FLB decantaram parcialmente após o repouso. Esse processo foi mais nítido após 20 min de repouso, onde foi possível visualizar claramente a decantação da maior parte das fibrilas. Entretanto, a velocidade de decantação reduziu até 7 h, se mantendo praticamente inalterada até uma semana após o início da análise.

As amostras foram acompanhadas após semanas, mesmo sem registro fotográfico, e aparentemente as suspensões mantiveram as mesmas características visuais observadas no final da análise de estabilidade.

O comportamento observado para as fibrilas FLB pode ser explicado pelo fato de que certa quantidade das fibrilas permaneceu com dimensões maiores, que não são estáveis em água, tendendo assim a decantar no meio de dispersão. No entanto, a região superior da suspensão permanece levemente esbranquiçada, o que indica a presença de fibrilas em dimensões menores.

Embora alguns autores relacionem a estabilidade de nanocristais de celulose a presença de grupos sulfatos na superfície das fibras devido à hidrólise com ácido sulfúrico (TEIXEIRA et al., 2010), neste estudo no tratamento das fibras com perácido utilizou-se apenas 1,3 % de ácido sulfúrico. Esta quantidade é insuficiente para modificar a superfície da fibra de celulose e garantir estabilidade das fibrilas FLA pela presença de cargas eletrostáticas, sugerindo que a estabilidade destas suspensões foi devida predominantemente as dimensões das fibrilas.

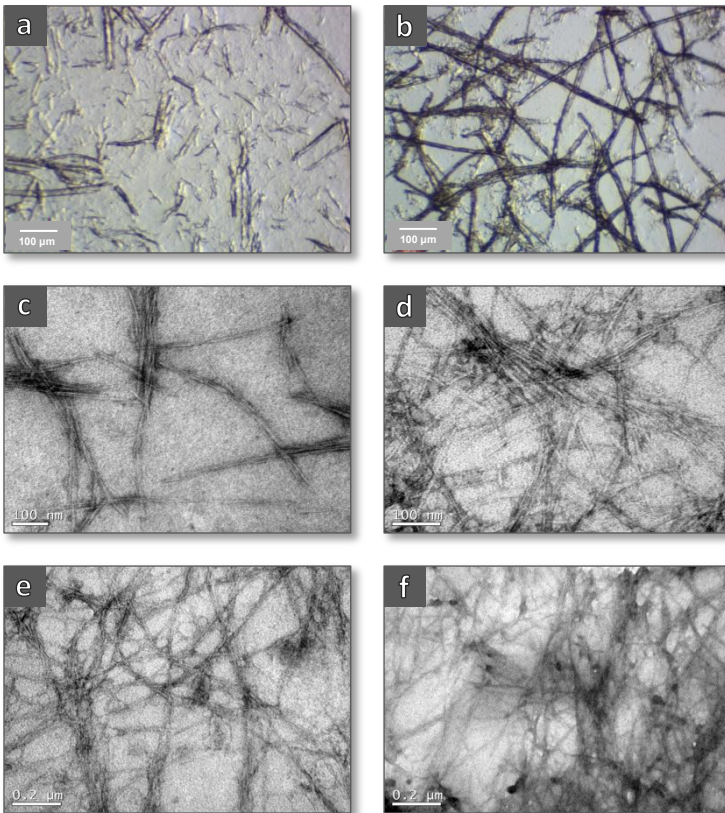
5.2.2 Análise morfológica e dimensional

As imagens de microscopia ótica e microscopia eletrônica de transmissão das suspensões de fibrilas após hidrólise enzimática e ultrassonicação são mostradas na Figura 20. As suspensões apresentaram uma mistura de fibrilas com dimensões micrométricas (Figura 20a e 20b) e nanométricas (Figura 20c até 20f).

As medidas dos diâmetros em escala micrométrica foram obtidas a partir da Figura 20a e 20b. As fibrilas FLA apresentaram diâmetro médio de $12 \pm 4 \mu\text{m}$ e as fibrilas FLB apresentaram diâmetro

de $16 \pm 6 \mu\text{m}$. Ambas as fibrilas apresentaram valores próximos de diâmetro médio, no entanto é possível observar que as fibrilas micrométricas FLA são mais curtas que as fibrilas micrométricas FLB. Além disso, nas suspensões de fibrilas FLB foi possível encontrar algumas fibras não desfibriladas, com diâmetro de até $100 \mu\text{m}$.

Figura 20 - Imagens de microscopia ótica das fibrilas FLA (a) e fibrilas FLB (b), e imagens de microscopia eletrônica de transmissão das fibrilas FLA (c) e (e), e fibrilas FLB (d) e (f).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Essa diferença nas dimensões das fibrilas pode ser explicada pelo fato das fibras iniciais FA e FB terem dimensões distintas (conforme descrição no item 5.1.2) sendo que as fibras tratadas em meio ácido foram as que apresentavam menores dimensões. Wang e Cheng (2009) verificaram o mesmo efeito do tamanho inicial das fibras sobre o tamanho das fibrilas produzidas, reportando que as fibras de celulose mais longas (1mm) foram mais difíceis de serem desfibriladas, após o tratamento com sonificador, do que as fibras mais curtas (50 μm). A diferença nas dimensões das fibrilas obtidas a partir das fibras FA e FB pode explicar a diferença na estabilidade das suspensões. As fibrilas mais longas da suspensão obtida a partir da fibra FB decantaram em pouco tempo após o repouso, conforme discutido no item anterior.

Os diâmetros da fração de fibrilas em escala nanométrica foram obtidos das imagens da Figura 20c, 20d, 20e e 20f. As fibrilas FLA e FLB apresentaram diâmetro médio de 9 ± 2 nm e 11 ± 3 nm, respectivamente. Observa-se que os diâmetros e a morfologia das fibrilas nanométricas não diferiram significativamente em função da fibra utilizada (FA ou FB). Ambas as amostras apresentam frações nanométricas com morfologia acicular (Figura 20c e 20d), associada na literatura a nanocristais de celulose (BRINCHI et al., 2013) e frações de redes de fibrilas (Figura 20e e 20f), denominadas nanofibras de celulose (LAVOINE et al., 2012).

De maneira geral, estudos que descrevem a obtenção de nanocelulose através de sonicação, não citam a obtenção de fibras com diâmetros em escala que variam de escala micrométrica até nanométrica. Entretanto, Cheng, Wang e Han (2010) e Wang e Cheng (2009) citam a obtenção de uma mistura de fibrilas micro e nanométricas após o tratamento de fibras de celulose com ultrassonicação, denominando-as fibrilas.

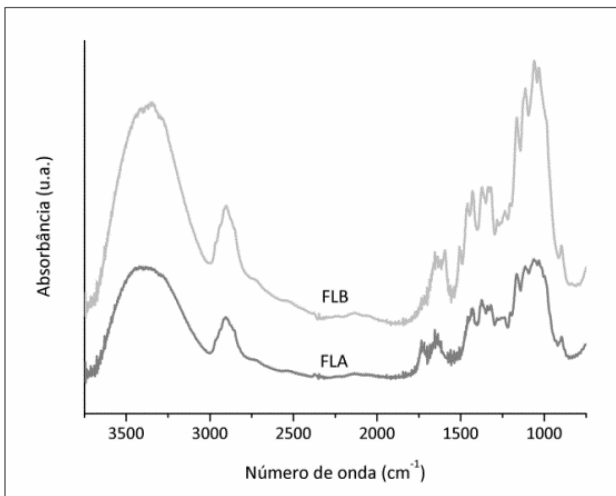
5.2.4 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de infravermelho das fibrilas FLA e das fibrilas FLB são apresentados na Figura 21.

Comparando os espectros obtidos para as fibras FA e FB, mostrados na Figura 14 (item 5.1.3) com os respectivos espectros das fibrilas FLA e FLB (Figura 21), observa-se que o perfil dos espectros

permanece o mesmo, sem desaparecimento ou surgimento de bandas de absorção, após o tratamento enzimático seguido de ultrassonicação. Este comportamento se deve ao fato do tratamento enzimático ser específico e hidrolisar apenas as ligações glicosídicas da celulose, não modificando a estrutura química e, portanto não alterando o perfil do espectro. Ao mesmo tempo que a ultrassonicação não gera energia suficiente para romper ligações químicas covalentes.

Figura 21 - Espectro de infravermelho da fibrila pré-tratada em meio ácido (FLA) e fibrila pré-tratada em meio básico (FLB).



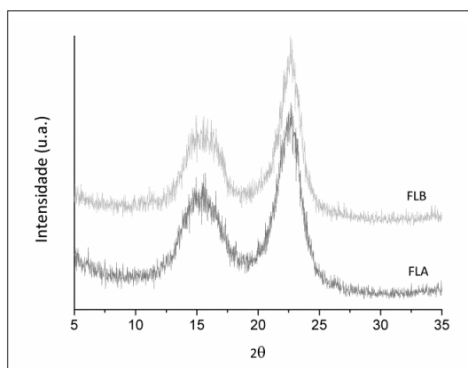
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Chen et al. (2011) obtiveram nanofibras de celulose a partir de fibras de madeira, utilizando ultrassonicação. Ao analisar o espectro de infravermelho das fibras antes e após a ultrassonicação, os autores não observaram alterações nas bandas de absorção nos espectros, sugerindo que o tratamento de ultrassonicação não foi capaz de gerar mudanças na estrutura química da celulose.

5.2.5 Índice de cristalinidade

Os padrões de difração de raios-X para as fibrilas FLA e FLB são apresentados na Figura 22. O perfil dos difratogramas das fibrilas FLA e FLB é similar, com picos intensos em 15° e 22°.

Figura 22 - Difratograma da fibrila pré-tratada em meio ácido (FLA) e fibrila pré-tratada em meio básico (FLB).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

O índice de cristalinidade calculado para as fibrilas FLA e FLB foi de 80 % e 83 %, respectivamente. Esses valores foram superiores aos encontrados para as fibras FA e FB (item 5.1.5). Comportamento similar foi descrito por Cheng et al. (2007) em um estudo no qual, fibras de Lyocell foram submetidas à ultrassonicação e verificaram que a cristalinidade passou de 61% para 75,8 % após o tratamento mecânico.

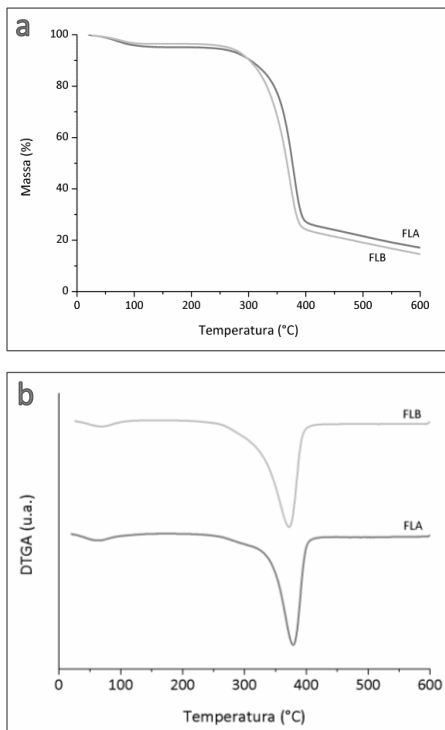
Este aumento no índice de cristalinidade, comparado as fibras, está associado ao fato de que tanto o tratamento enzimático como a ultrassonicação agem preferencialmente nas regiões amorfas, as quais sendo mais acessíveis fisicamente são mais vulneráveis aos efeitos destes processos do que as regiões cristalinas (CHENG et al., 2007; ENGSTRÖM; EK; HENRIKSSON, 2006).

5.2.6 Análise térmica

As curvas obtidas na análise termogravimétrica para as fibrilas FLA e FLB são mostradas na Figura 23.

Observa-se que as fibrilas apresentaram curvas TGA e DTGA com perfis similares. A perda de massa inicial, entre 40 e 115 °C refere-se à evaporação da água presente nas fibras e foi de 3% e 4 % para as fibrilas FLA e FLB, respectivamente.

Figura 23 - Curva TGA (a) e curva DTGA (b) da fibrila pré-tratada em meio ácido (FLA) e fibrila pré-tratada em meio básico (FLB).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

O processo de degradação da celulose ocorreu na mesma faixa de temperatura para as duas fibrilas estudadas, entre 209 e 430 °C para

a fibrila FLA e entre 212 e 425 °C para a fibrila FLB. Observa-se que nas faixas de temperatura citadas aparece um pequeno ombro no início do estágio de degradação, seguido de um pico intenso com temperatura de degradação máxima em 372 °C e 379 °C para as fibrilas FLA e FLB, respectivamente. Neste estágio, a perda de massa foi em torno de 74 % para as duas fibrilas estudadas, seguida de uma perda lenta, de 5 % em massa para a fibrila FLA e 8 % para a fibrila FLB até 600 °C. O resíduo remanescente em 600 °C foi de 17% para a fibrila FLA e 15 % para a fibrila FLB.

O aparecimento de um ombro em temperaturas inferiores a temperatura de degradação da celulose pode ser um indício da presença de moléculas de menor massa molar geradas devido ao ataque enzimático e mecânico da celulose. Estas moléculas são mais suscetíveis à degradação térmica, degradando em temperaturas inferiores as das moléculas de maior massa molar como a celulose.

Comparando as temperaturas de degradação encontradas para as fibrilas em relação às fibras de origem, nota-se diferença entre os valores de temperatura de máxima degradação bem como a respectiva perda de massa, além do valor da massa residual em 600 °C.

Para a fibrila FLA, observou-se aumento de 9 °C na temperatura de degradação máxima da celulose e diminuição de 10 % na perda de massa neste estágio, no entanto, o resíduo final aumentou 10 % em massa, quando comparado a fibra FA. Para a fibrila FLB, observou-se um aumento na temperatura de degradação da celulose de 11 °C, e aumento de 4 % na perda de massa, assim como o resíduo final diminuiu 5 %, comparando com a fibra FB.

TERCEIRA ETAPA

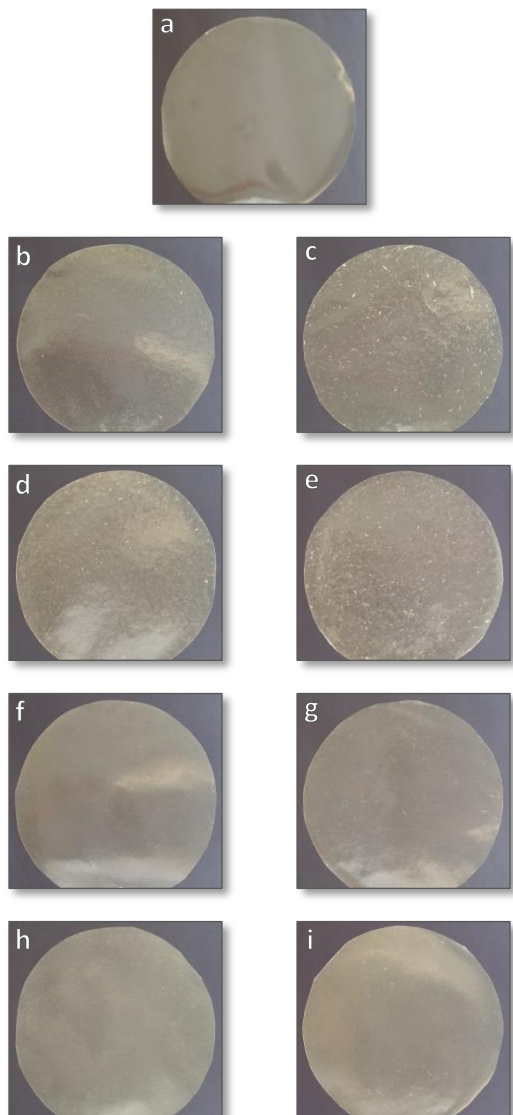
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

5.3.1 Avaliação macroscópica

5.3.1.1 Análise subjetiva

Os filmes de quitosana e quitosana com fibras e fibrilas são mostrados na Figura 24.

Figura 24 - Filme de quitosana (a), filmes de quitosana com 5 % (b) e 10 % (d) de fibra FA, filmes de quitosana com 5 % (c) e 10 % (e) de fibra FB, filmes de quitosana com 5 % (f) e 10 % (h) de fibrilas FLA e filmes de quitosana com 5 % (g) e 10 % (i) de fibrilas FLB.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

De maneira geral, observou-se que os filmes apresentaram-se translúcidos com coloração tendendo para o amarelo, que se deve a uma característica inerente da matriz de quitosana utilizada (LÓPEZ-MATA et al., 2015).

Para a avaliação subjetiva dos filmes levou-se em consideração os parâmetros: continuidade, manuseabilidade e uniformidade. Estes itens foram avaliados baseando-se em três classificações: excelente, boa ou deficiente, conforme Tabela 2.

Em termos de continuidade e manuseabilidade, todos os filmes apresentaram-se contínuos e com boa manuseabilidade, pois independentemente da adição de fibras ou fibrilas, nenhum filme rompeu após a secagem, sendo todos facilmente retirados dos moldes após a evaporação do solvente. Durante o manuseio dos filmes também não ocorreram rupturas, permitindo que os mesmos fossem cortados para os diversos ensaios sem sofrerem fraturas ou rachaduras.

Tabela 2 - Avaliação subjetiva em termos de continuidade, manuseabilidade e uniformidade dos filmes de quitosana e filmes de quitosana/fibras e quitosana/fibrilas.

| Amostra | Continuidade | Manuseabilidade | Uniformidade |
|----------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| QT | xxx | xxx | xxx |
| QT-FA5 | xxx | xxx | x |
| QT-FA10 | xxx | xxx | x |
| QT-FLA5 | xxx | xxx | xx |
| QT-FLA10 | xxx | xxx | xx |
| QT-FB5 | xxx | xxx | x |
| QT-FB10 | xxx | xxx | x |
| QT-FLB5 | xxx | xxx | xx |
| QT-FLB10 | xxx | xxx | xx |

xxx – excelente; xx – boa; x – deficiente

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Com relação ao item uniformidade, os filmes de quitosana apresentaram-se bastante uniformes e com certo brilho; sem partículas visíveis, nem bolhas de ar.

No entanto, os filmes com fibras e fibrilas não puderam ser considerados totalmente uniformes, posto que a presença das mesmas gerou opacidade nos filmes. Vale ressaltar que nenhum desses filmes apresentou bolhas, defeitos e nem poros visíveis a olho nu.

Oliveira (2013) trabalhou com filmes biodegradáveis de proteína reforçados com fibras de celulose e verificou que a presença de fibras no filme alterou o brilho dos compósitos, tornando-os menos brilhantes e mais opacos.

Os filmes com fibras (FB e FA) foram considerados deficientes no parâmetro uniformidade, pois devido ao tamanho das fibras, as quais ficaram visíveis a olho nu, ocorreu um leve aumento da opacidade dos filmes. Algumas fibras com tamanhos maiores são perceptíveis em todos os filmes com fibras, porém em maior quantidade nos filmes com fibras tratadas em meio básico. Esta diferença nas dimensões das fibras é função do tratamento ao qual foram submetidas foi discutido anteriormente no item 5.1.2.

Os filmes com fibrilas (FLA e FLB) se apresentaram mais opacos que os filmes com fibras, uma vez que as fibrilas são menores e dispersaram melhor no filme, fazendo com que as fibrilas não fossem tão percebidas visualmente quanto os filmes com fibras, o que fez com que estes filmes fossem considerados com boa uniformidade.

Nos filmes com fibrilas FLB também foi possível observar algumas fibras de tamanho maior, o que foi associado a maior dispersão de tamanho observada nesta suspensão (item 5.2.2).

No que se refere às concentrações de fibras e fibrilas utilizadas, observou-se que o uso de concentrações maiores produziu filmes mais opacos, independentemente da fibra ou fibrila adicionada, devido a maior quantidade de fibra ou fibrila utilizada.

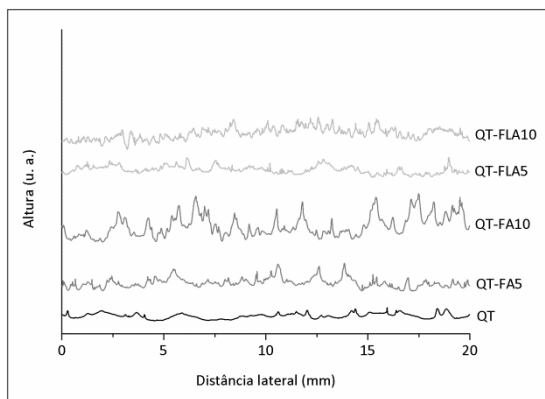
5.3.1.2 Perfil de rugosidade superficial

A Figura 25 apresenta os perfis de rugosidade superficial do filme de quitosana e dos filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA. Apenas um perfil, dos três obtidos para cada filme, foi escolhido para ser mostrado no gráfico.

Observa-se na Figura 25, que os filmes de quitosana não apresentaram irregularidades. Os leves desvios encontrados foram decorrentes do processo de secagem dos filmes, devido ao fluxo de ar de secagem que entrou em contato com a superfície exposta do filme.

O perfil de rugosidade dos filmes foi alterado após a adição de FA e FLA. Visto que as fibras têm dimensões maiores que as fibrilas, os filmes com fibras apresentaram maiores irregularidades no perfil, com vales e picos mais bem definidos que os filmes com fibrilas. Ao mesmo tempo, o aumento na concentração de fibras e fibrilas aumentou a irregularidade do perfil, pois a quantidade de fibras no sentido da medição (distância lateral) aumentou, gerando picos e vales na curva.

Figura 25 - Perfil de rugosidade superficial do filme de quitosana, filmes de quitosana com 5 e 10 % de fibras FA e filmes de quitosana com 5 e 10 % de fibrilas FLA.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Estes resultados corroboram os resultados reportados por Oliveira (2013) que observou através de microscopia eletrônica de varredura que a presença de fibras de celulose em filmes de proteína alterou a superfície do material, aumentando a rugosidade.

Khan et al. (2012) também reporta o aumento da rugosidade superficial de filmes de quitosana após a adição de nanofibras de celulose a partir de observações de imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos filmes.

A Tabela 3 apresenta os valores de rugosidade quadrática média calculada para o filme de quitosana e para os filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA.

Quando se observam os valores de rugosidade quadrática média dos filmes, apenas o filme com maior concentração de fibra FA apresentou aumento significativo na rugosidade, quando comparado ao filme de quitosana.

Tabela 3 - Valores de rugosidade quadrática média para os filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA.

| Amostra | Rugosidade (μm) |
|----------------|--|
| QT | $2,0 \pm 0,3^a$ |
| QT-FA5 | $4,2 \pm 0,9^a$ |
| QT-FA10 | $7,3 \pm 2,0^b$ |
| QT-FLA5 | $2,5 \pm 0,3^a$ |
| QT-FLA10 | $4,3 \pm 0,5^a$ |

Valores com letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

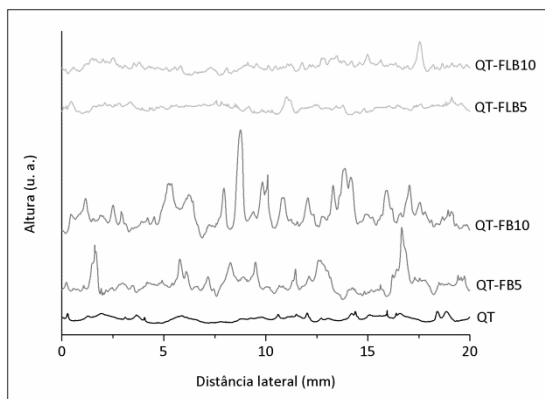
Acredita-se que este comportamento é decorrente do fato das fibras e fibrilas apresentarem uma ampla faixa de distribuição de tamanho e que as varreduras em três regiões distintas dos filmes geraram desvios padrões dos valores médios de rugosidade que não permitiram a diferenciação significativa entre os valores encontrados.

A Figura 26 apresenta os perfis de rugosidade superficial do filme de quitosana e dos filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB. Apenas um perfil, dos três obtidos para cada filme, foi escolhido para ser mostrado no gráfico.

Assim como observado para os filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA, os filmes com fibras FB apresentaram maiores irregularidades no perfil do que os filmes com fibrilas (FLB), bem como o aumento na concentração de fibras e fibrilas ocasionou um aumento na irregularidade do perfil. No entanto, como as fibras FB apresentaram uma maior faixa de distribuição de tamanho que as fibras tratadas FA, as alturas dos picos e vales presentes no perfil dos

filmes com fibras FB parecem mais intensos que os picos e vales observados no perfil das fibras FA.

Figura 26 - Perfil de rugosidade superficial do filme de quitosana, filmes de quitosana com 5 e 10 % de fibras FB e filmes de quitosana com 5 e 10 % de fibrilas FLB.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A Tabela 4 apresenta os valores de rugosidade quadrática média calculada para o filme de quitosana e para os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB.

Tabela 4 - Valores de rugosidade quadrática média para os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB.

| Amostra | Rugosidade (μm) |
|----------------|--|
| QT | $2,0 \pm 0,3^a$ |
| QT-FB5 | $5,8 \pm 1,1^{ab}$ |
| QT-FB10 | $9,3 \pm 3,0^b$ |
| QT-FLB5 | $1,9 \pm 0,3^a$ |
| QT-FLB10 | $2,9 \pm 0,4^a$ |

Valores com letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

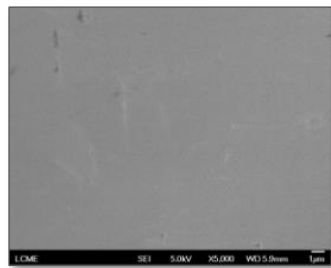
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Assim como os valores de rugosidade dos filmes com fibras FA e fibrilas FLA, os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB não diferiram estatisticamente dos filmes de quitosana pura, a não ser o filme com maior concentração de fibra.

5.3.2 Análise morfológica

A Figura 27 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do filme de quitosana, a Figura 28 as imagens de microscopia dos filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA e a Figura 29 as imagens de microscopia dos filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB.

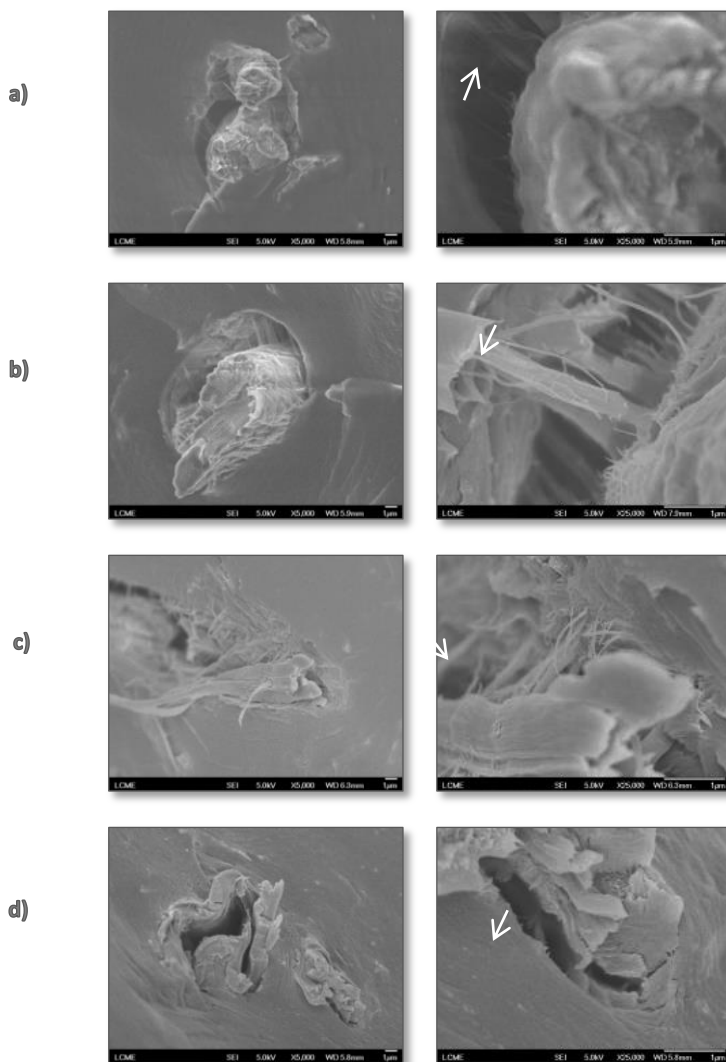
Figura 27 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do filme de quitosana.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

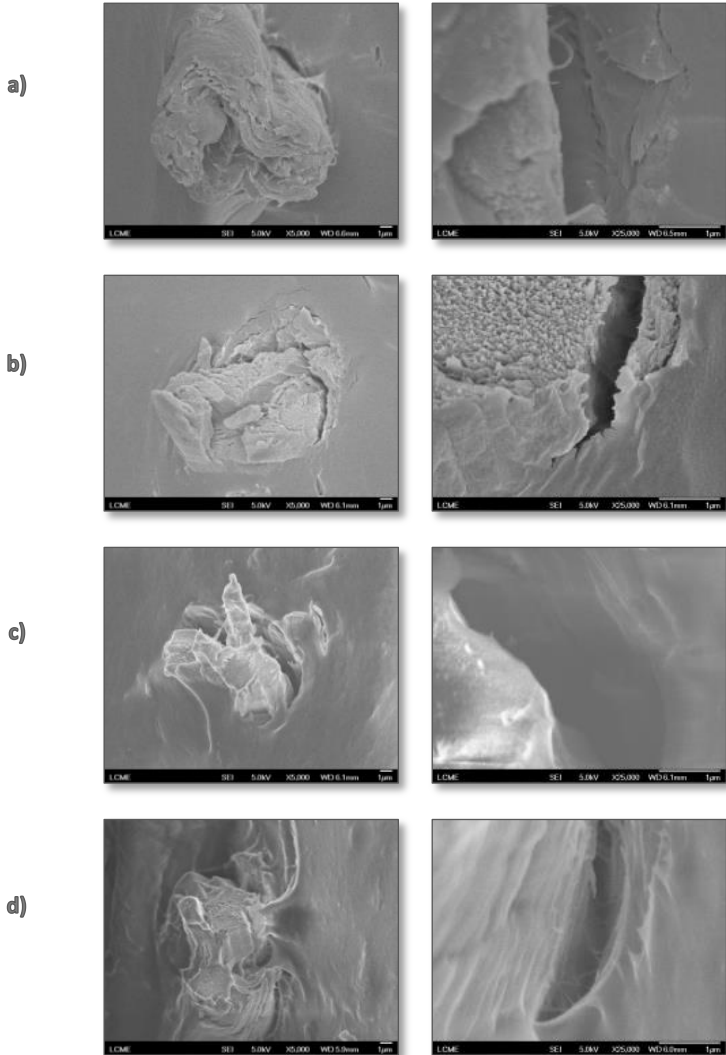
A partir das imagens de microscopia foi possível observar que os filmes de quitosana (Figura 27) apresentaram superfície lisa, sem a presença de poros nem trincas. Nos filmes com fibras e fibrilas (Figura 28 e Figura 29), observa-se que estas estão aleatoriamente distribuídas na matriz, porém espaços vazios podem ser vistos em algumas regiões de interface entre a matriz e as fibras e fibrilas indicando uma baixa adesão das mesmas com a matriz de quitosana. Esta característica pode afetar a capacidade de reforço destas fibras e fibrilas bem como o comportamento em termos de barreira a água.

Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos filmes de quitosana com 5% (a) e 10% (b) de fibra FA e filmes de quitosana com 5% (c) e 10% (d) de fibrilas FLA. As imagens da direita são ampliações das respectivas imagens da esquerda. As setas ressaltam as fibrilas na interface dos componentes.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos filmes de quitosana com 5% (a) e 10% (b) de fibra FB e filmes de quitosana com 5% (c) e 10% (d) de fibrilas FLB. As imagens da direita são ampliações das respectivas imagens da esquerda.



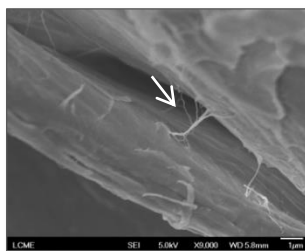
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Cheng et al. (2007) obtiveram uma mistura de fibrilas após o tratamento de fibras de Lyocell com ultrassonicação, assim como as fibrilas obtidas no presente trabalho. Os autores produziram compósitos destas fibras e fibrilas com poli(álcool vinílico) e observaram por microscopia eletrônica de varredura a baixa adesão interfacial entre as fibras, antes e após tratamento, com a matriz de poli(álcool vinílico), sendo este comportamento menos pronunciado nas fibrilas uma vez que estas apresentaram superfície mais rugosa.

Nos filmes com fibras FA e fibrilas FLA observou-se a presença de fibrilas com diâmetros nanométricos na interface entre a fibra ou fibrila e a matriz de quitosana, conforme observado na Figura 28 e indicadas pelas setas.

Este comportamento estaria associado a uma maior desfibrilação do feixe fibrilar das fibras FA e fibrilas FLA quando comparadas às fibras FB e FLB. Assim, esta desfibrilação gerou fibrilas de diâmetros nanométricos, as quais ficaram parcialmente ligadas em um feixe fibrilar maior (Figura 30) e quando dispersas na quitosana aparentemente apresentaram certo grau de interação com a matriz, o que não foi observado nas demais amostras (FB e FLB).

Figura 30 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fibra FA.



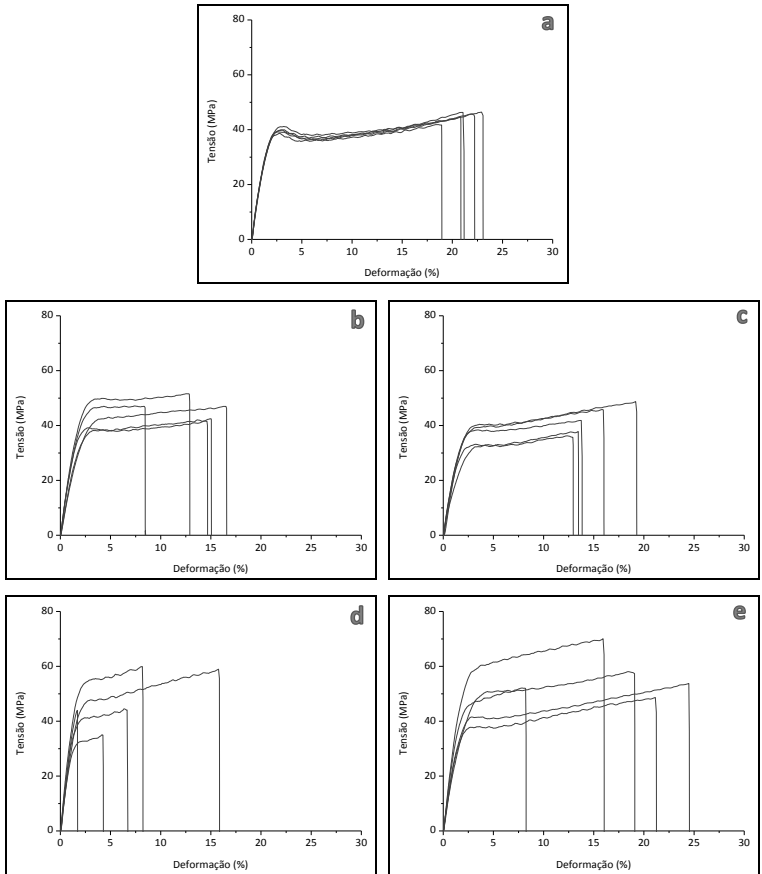
Fonte: Desenvolvido pela autora.

5.3.3 Propriedades mecânicas

5.3.3.1 Ensaio de tração

As curvas de tensão x deformação obtidas para os corpos de prova de quitosana e quitosana com fibras FA e fibrilas FLA são apresentadas na Figura 31.

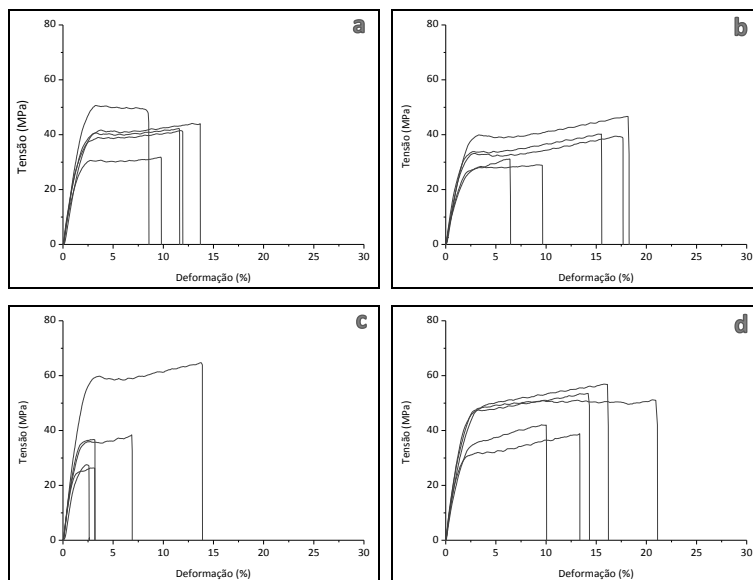
Figura 31 - Curvas de tensão x deformação para os filmes de quitosana (a), filmes de quitosana com 5% (b) e 10 % (c) de fibra FA e filmes de quitosana com 5% (d) e 10 % (e) de fibrilas FLA.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

As curvas de tensão x deformação obtidas para os corpos de prova de quitosana e quitosana com fibras FB e fibrilas FLB são apresentadas na Figura 32.

Figura 32 - Curvas de tensão x deformação para os filmes de quitosana com 5% (a) e 10% (b) de fibra FB e filmes de quitosana com 5% (c) e 10% (d) de fibrilas FLB.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Para os filmes de quitosana, as curvas apresentaram perfis similares, no entanto observa-se que nos filmes contendo fibras ou fibrilas ocorreu uma visível variação entre os perfis das curvas da mesma amostra, sendo esta diferença mais nítida quando se observam os filmes com fibrilas, independente do tratamento utilizado.

Esta observação se reflete nos maiores desvios padrões dos valores de tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo elástico das amostras com fibras e fibrilas quando comparadas com os filmes de quitosana pura, conforme os dados apresentados na Tabela 5 e na Tabela 6.

Estes altos valores de desvios padrões foram reportados por Nordqvist et al. (2007) que utilizaram o ensaio de tração para avaliar as propriedades mecânicas de filmes de quitosana com celulose. Os autores adicionaram 5 % de nanofibras de celulose em filmes de

quitosana e reportaram valores de tensão de 59 ± 9 MPa, deformação de 4 ± 2 % e módulo de 3790 ± 270 MPa.

Tabela 5 - Valores médios de tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo elástico para os filmes de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA.

| Amostra | Tensão na ruptura (MPa) | Deformação na ruptura (%) | Módulo elástico (MPa) |
|----------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| QT | 45 ± 2^{ab} | 21 ± 2^b | 2907 ± 159^{ab} |
| QT-FA5 | 46 ± 4^{ab} | 13 ± 3^{ab} | 2548 ± 406^a |
| QT-FA10 | 42 ± 5^a | 15 ± 3^{ab} | 2431 ± 140^a |
| QT-FLA5 | 48 ± 11^{ab} | 7 ± 5^a | 3582 ± 489^b |
| QT-FLA10 | 56 ± 8^b | 18 ± 6^b | 2954 ± 451^{ab} |

Valores na mesma coluna seguidos por letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Os filmes de quitosana apresentaram valores médios de tensão na ruptura de 45 MPa, deformação na ruptura de 21 % e módulo elástico de 2907 MPa. Os valores de tensão e deformação aqui encontrados estão dentro da faixa de valores descritos por Nunthanid et al. (2001), que avaliaram as propriedades mecânicas de filmes de quitosana com diferentes massas molares e graus de desacetilação, e relatam que os valores de tensão na ruptura variaram de 37 até 62 MPa e deformação de 5 até 24 %, em função da quitosana utilizada.

Os valores de módulo elástico observados no presente estudo para os filmes de quitosana apresentaram valores intermediários aos valores reportados na literatura, valores estes que variaram de 534 MPa (SUYATMA et al., 2004) até 3550 MPa (NORDQVIST et al., 2007).

Diante dos altos valores de desvio encontrados, não foi possível afirmar que a adição das fibras ou fibrilas modificou significativamente as propriedades mecânicas dos filmes, em termos estatísticos.

Tabela 6 - Valores médios de tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo elástico para os filmes de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB.

| Amostra | Tensão na ruptura (MPa) | Deformação na ruptura (%) | Módulo elástico (MPa) |
|----------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| QT | 45 ± 2 ^a | 21 ± 2 ^c | 2907 ± 159 ^b |
| QT-FB5 | 41 ± 6 ^a | 11 ± 2 ^{ab} | 2513 ± 316 ^{ab} |
| QT-FB10 | 37 ± 7 ^a | 13 ± 5 ^b | 2195 ± 177 ^a |
| QT-FLB5 | 39 ± 16 ^a | 6 ± 5 ^a | 2942 ± 376 ^b |
| QT-FLB10 | 49 ± 8 ^a | 15 ± 4 ^{bc} | 2899 ± 350 ^b |

Valores na mesma coluna seguidos por letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Os valores de tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo para os filmes com fibras FB e fibrilas foram menores que os obtidos para os filmes com fibras FA e fibrilas FLA. Acredita-se que este comportamento está associado a ampla distribuição de tamanho apresentada pelas fibras FB e fibrilas FLB, o que gerou filmes heterogêneos, com baixa resistência mecânica.

No entanto, o principal fator que afetou o comportamento mecânico dos filmes foi a baixa adesão das fibras e fibrilas com a matriz de quitosana, conforme mostram as imagens de microscopia. Propriedades mecânicas de materiais compósitos são altamente dependentes da adesão entre a matriz e a fibra adicionada (CAMPOS et al., 2011).

No caso das fibras FA e fibrilas FLA, conforme observado nas imagens de microscopia, houve certo contato entre as fibrilas parcialmente presas nas fibras com a matriz de quitosana, enquanto que nas fibras FB e fibrilas FLB isto não aconteceu. Porém, esta interação não foi suficiente para modificar significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos em relação ao filme de quitosana.

Comportamento análogo foi descrito por Cheng et al. (2007) que produziram filmes de poli(álcool vinílico) com 2, 6 e 10 % de

fibrilas, obtidas por ultrassonicação a partir de fibras de Lyocell. Filmes de poli(álcool vinílico) com fibras Lyocell também foram produzidos para comparação. Na avaliação das propriedades mecânicas dos filmes, os autores observaram diminuição da resistência à tração após a adição das fibras e não observaram alterações significativas na resistência após a adição das fibrilas, quando comparado com os filmes de poli(álcool vinílico) sem reforço. Por outro lado, o módulo elástico aumentou 15 % com a adição de 2 % tanto das fibras de Lyocell como das fibrilas, mas o aumento na concentração para 6 e 10 % não mudou significativamente estes valores, quando comparados a adição de 2 %. Os autores atribuem a perda de resistência mecânica dos filmes à baixa adesão entre as fibras e as fibrilas com a matriz. Além da baixa adesão interfacial, os autores também acrescentam outros fatores que podem ter afetado estas propriedades, quando comparadas a outros trabalhos da literatura, como o método de obtenção dos filmes e fibras/fibrilas, a distribuição das fibras/fibrilas na matriz bem como razão de aspecto, cristalinidade e orientação das fibras/fibrilas.

Outro fator a ser considerado é com relação a um valor “ideal” de adição de reforço na matriz onde se obtém melhora significativa na resistência à tração e aumento do módulo elástico. Estudos indicam que a adição de até 5 % de nanofibras em uma matriz polimérica modifica a resistência e o módulo dos compósitos em relação à matriz. Por outro lado, o aumento da concentração de nanofibras nem sempre é acompanhada de um aumento na resistência mecânica. Alguns autores relatam que a adição de 10 % ou mais de nanofibras em alguns materiais mantem os valores alcançados com concentrações menores ou diminui o valor de resistência mecânica (AGUSTIN et al., 2013; KHAN et al., 2012).

De acordo com o trabalho de Khan et al. (2012), a adição de 3 e 5% de nanocristais de celulose melhorou significativamente a resistência mecânica do filme, porém quando adicionaram 10 % de nanocristais não observaram mudanças significativas nessa propriedade. Os autores atribuíram esse comportamento ao processo de aglomeração das fibras devido ao aumento da concentração.

Agustin et al. (2013) produziram filmes de amido termoplástico e nanocristais de celulose e observaram um aumento da resistência a tração e do módulo com a adição de 5 % nanocristais de celulose, porém com o aumento no teor de nanocristais para 10 e 15 % houve

redução das propriedades mecânicas, provavelmente devido a aglomeração das fibras, mesmo que esta característica não tenha sido visualizada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Campos et al. (2011) submetem fibras de sisal a diferentes tratamentos (lavagem com água; lavagem com ciclohexano/etanol; mercerização e tratamento com peróxido alcalino) e adicionaram 10 % de cada fibra em blendas de amido termoplástico e policaprolactona. Ao avaliar as propriedades mecânicas, os autores não observaram diferenças significativas no módulo elástico entre a blenda e os compósitos com fibras. Porém, verificaram uma redução da deformação na ruptura com aumento significativo da resistência a tração apenas para o compósito com fibra tratada com peróxido, quando comparados com o filme da blenda.

5.3.4 Propriedades de barreira à água

5.3.4.1 Coeficiente de difusão efetivo e Permeabilidade ao vapor d'água

Os valores de coeficiente de difusão efetivo e permeabilidade ao vapor d'água para os filmes de quitosana e filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de coeficiente de difusão efetivo (D_w) e permeabilidade ao vapor d'água (K_w) para o filme de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA.

| Amostra | $D_w 10^9$ ($m^2 s^{-1}$) | $K_w 10^7$ ($mg h^{-1} Pa^{-1} m^{-2}$) |
|----------|--------------------------------|--|
| QT | $6,75 \pm 0,20^a$ | $2,91 \pm 0,09^a$ |
| QT-FA5 | $8,92 \pm 0,39^a$ | $3,25 \pm 0,14^a$ |
| QT-FA10 | $9,65 \pm 0,62^a$ | $4,03 \pm 0,26^a$ |
| QT-FLA5 | $9,73 \pm 0,76^a$ | $4,33 \pm 0,34^a$ |
| QT-FLA10 | $7,56 \pm 0,26^a$ | $3,46 \pm 1,18^a$ |

Valores na mesma coluna seguidos por letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Com a adição de fibras FA e fibrilas FLA não foram observadas diferenças significativas nos valores de coeficiente de difusão e permeabilidade com relação ao filme de quitosana pura.

Conforme verificado anteriormente nas microscopias, a baixa adesão entre as fibras e fibrilas com a matriz de quitosana pode ter facilitado a passagem de água através destes espaços vazios nos filmes, o que sobrepôs a influência da tortuosidade gerada pela presença das fibrilas, que poderiam agir dificultando a difusão do vapor d'água e diminuindo a permeação.

Müller, Laurindo e Yamashita (2009) produziram filmes de amido termoplástico com 0,1; 0,3 e 0,5 g de fibras de celulose por g de amido e observaram que a permeabilidade ao vapor d'água dos filmes em gradiente de umidade de 33 % e 64% não foi alterado após a adição das fibras.

Os valores de coeficiente de difusão efetivo e permeabilidade ao vapor d'água para os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de coeficiente de difusão efetivo (D_w) e permeabilidade ao vapor d'água (K_w) para o filme de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB.

| Amostra | $D_w 10^9$ ($m^2 s^{-1}$) | $K_w 10^7$ ($mg h^{-1} Pa^{-1} m^{-2}$) |
|----------------|--|--|
| QT | $6,75 \pm 0,20^a$ | $2,91 \pm 0,09^a$ |
| QT-FB5 | $12,83 \pm 0,33^b$ | $4,71 \pm 0,12^c$ |
| QT-FB10 | $12,32 \pm 0,46^b$ | $4,45 \pm 0,17^c$ |
| QT-FLB5 | $7,20 \pm 0,64^a$ | $3,39 \pm 0,30^{ab}$ |
| QT-FLB10 | $7,82 \pm 0,46^a$ | $3,47 \pm 0,21^b$ |

Valores na mesma coluna seguidos por letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

No caso dos filmes com fibras FB, foi possível observar um aumento significativo nos valores de permeabilidade e do coeficiente de difusão após o acréscimo de 5 e 10 % de fibras FB nos filmes de

quitosana. Acredita-se que neste caso, dois fatores podem ter contribuído para este aumento: a baixa adesão entre as fibras e a matriz e o transporte por capilaridade. As fibras FB apresentaram, conforme as micrografias, uma menor desfibrilação, o que pode ter facilitado o transporte da água através da fibra por mecanismos de capilaridade, com consequente aumento do coeficiente de difusão. Este aumento do coeficiente não é observado nos filmes com fibrilas (FLB) uma vez que no tratamento enzimático-mecânico ocorreu a desfibrilação do feixe de fibras.

5.3.4.2 Cinética de sorção de água

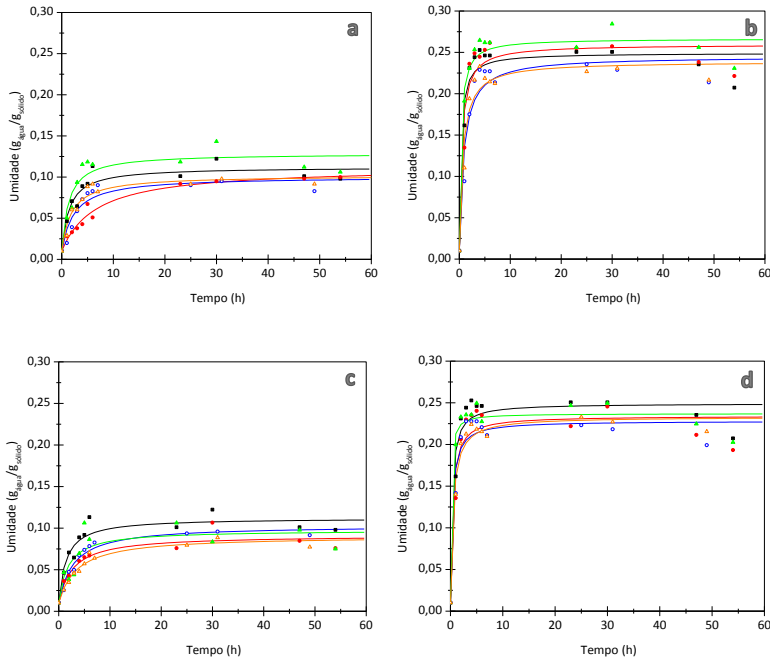
As curvas de sorção de água para os filmes de quitosana e filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA e para os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FB são mostrados na Figura 33. Apenas uma curva de cada amostra condicionada em 33 % e 75 % de UR, das três amostras de cada filme, foi apresentada no gráfico. Assim, estas curvas representam apenas o perfil de cinética apresentado para cada filme, não podendo ser considerado como os valores médios vistos nas tabelas a seguir.

Observa-se que as curvas apresentaram perfil característico de materiais hidrofílicos com uma região inicial de taxa de adsorção de água constante e posterior taxa decrescente. A taxa constante ocorre nas primeiras horas, caracterizada pela reta inicial observada nas primeiras 10 h e então, ocorre uma diminuição da taxa no decorrer do tempo até atingir um platô, indicando que o estado de equilíbrio entre o filme e a umidade relativa (UR) do ambiente foi atingido. De maneira geral, após 30 h os filmes atingiram a umidade de equilíbrio.

Aumentando a umidade relativa de condicionamento, observou-se o aumento da taxa inicial de adsorção de umidade e aumento da umidade de equilíbrio.

O modelo de Peleg (PELEG, 1988) foi utilizado para ajustar os dados experimentais das curvas de cinética de sorção de umidade a fim de determinar as constantes do modelo k_1 e k_2 , as quais estão relacionadas com a taxa de adsorção de água e com a capacidade máxima de adsorção de água, respectivamente. O ajuste do modelo foi considerado bom para todas as amostras, visto que todos os coeficientes de correlação (R^2) foram maiores que 0,9.

Figura 33 - Curvas de sorção de água para o filme de quitosana e filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA, condicionados em 33 % de umidade relativa (a) e 75% de umidade relativa (b) e curvas de sorção de água para o filme de quitosana e filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB condicionados em 33 % de umidade relativa (c) e 75% de umidade relativa (d).



Legenda

Para os gráficos (a) e (b) ■ QT ● QT-FA5 ○ QT-FA10 ▲ QT-FLA5 △ QT-FLA10
 Para os gráficos (c) e (d) ■ QT ● QT-FB5 ○ QT-FB10 ▲ QT-FLB5 △ QT-FLB10

Fonte: Desenvolvido pela autora.

A fim de utilizar uma relação direta entre os valores calculados para as constantes e as características de adsorção, utilizou-se o valor inverso das constantes. O parâmetro $1/k_1$ mede a massa de água que o material incorpora para cada grama de sólido seco, em uma hora, portanto ele corresponde à taxa de adsorção de umidade. O valor de $1/k_2$ corresponde à capacidade máxima de adsorção de água e, portanto, é dada em massa de água por massa de sólido seco.

Os valores obtidos para estas constantes do modelo são apresentados na Tabela 9 para os filmes de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FA, condicionadas a 33 % de umidade relativa e a Tabela 10 para os mesmos filmes, porém submetidos a umidade de relativa de 75 %.

Tabela 9 - Valores das constantes de Peleg para o filme de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA condicionados em 33% de umidade relativa.

| Amostra | $1/k_1$ | $1/k_2$ |
|----------|---|--|
| | (g _{água} /g _{sólido seco} h) | (g _{água} /g _{sólido seco}) |
| QT | 0,074 ± 0,005 ^b | 0,110 ± 0,012 ^a |
| QT-FA5 | 0,016 ± 0,001 ^a | 0,089 ± 0,018 ^a |
| QT-FA10 | 0,038 ± 0,000 ^a | 0,090 ± 0,001 ^a |
| QT-FLA5 | 0,075 ± 0,019 ^b | 0,105 ± 0,020 ^a |
| QT-FLA10 | 0,048 ± 0,002 ^{ab} | 0,092 ± 0,000 ^a |

Valores na mesma coluna seguidos por letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Tabela 10 - Valores das constantes de Peleg para o filme de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FA e fibrilas FLA condicionados em 75% de umidade relativa.

| Amostra | $1/k_1$ | $1/k_2$ |
|----------|---|--|
| | (g _{água} /g _{sólido seco} h) | (g _{água} /g _{sólido seco}) |
| QT | 0,741 ± 0,025 ^c | 0,238 ± 0,011 ^{ab} |
| QT-FA5 | 0,509 ± 0,069 ^b | 0,245 ± 0,004 ^{ab} |
| QT-FA10 | 0,323 ± 0,076 ^{ab} | 0,237 ± 0,003 ^{ab} |
| QT-FLA5 | 0,907 ± 0,116 ^c | 0,255 ± 0,003 ^b |
| QT-FLA10 | 0,326 ± 0,020 ^a | 0,231 ± 0,001 ^a |

Valores na mesma coluna seguidos por letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Os filmes condicionados a 75% de UR apresentaram maiores valores de $1/k_1$ e $1/k_2$, indicando que estes filmes adsorveram mais água e mais rapidamente que os mesmos filmes condicionados a 33% de UR. Isto ocorreu, pois o gradiente entre o filme e o ambiente de condicionamento a 75% de UR é maior que em 33% de UR, assim, a transferência de massa ocorreu com maior velocidade, devido a maior quantidade de água disponível.

Comportamento análogo foi descrito por Mali et al. (2005), onde os autores observaram que filmes de amido termoplástico condicionados em 90% de UR adsorveram mais água (maior valor de $1/k_2$) e mais rápido (maior valor de $1/k_1$) do que os filmes mantidos em umidade relativa de 32%.

Nas duas umidades relativas estudadas a adição de fibras FA reduziu significativamente a taxa de adsorção de água quando comparada ao filme puro. Quanto à capacidade máxima de adsorção de água, não foi observada diferença devido à presença de fibras e fibrilas nos filmes. Nota-se assim, que a higroscopicidade dos filmes não foi alterada após a adição das fibras, uma vez que a capacidade máxima de adsorção, a permeabilidade ao vapor d'água e o coeficiente de difusão mantiveram-se inalterados, ocorrendo apenas mudanças na cinética de transferência de massa.

Os valores das constantes calculadas pelo modelo cinético de Peleg para os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB, são mostrados na Tabela 11, para o caso dos filmes condicionados a 33% de umidade relativa e na Tabela 12 para estes filmes mantidos em umidade relativa de 75%.

Assim como observado para os filmes com fibras FA e fibrilas FLA, o aumento da umidade de condicionamento aumentou a taxa e a capacidade de adsorção de umidade.

Com a adição das fibras FB em 33% de UR observou-se diferença significativa em relação ao filme de quitosana. A heterogeneidade e a larga distribuição de tamanhos das fibras podem ter contribuído para os altos desvios na medida da taxa não permitindo estabelecer uma relação entre este parâmetro e a concentração de fibras e fibrilas.

Tabela 11 - Valores das constantes de Peleg para o filme de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB condicionados em 33% de umidade relativa.

| Amostra | $1/k_1$ | $1/k_2$ |
|----------|---|--|
| | (g _{água} /g _{sólido seco} h) | (g _{água} /g _{sólido seco}) |
| QT | 0,074 ± 0,005 ^c | 0,110 ± 0,012 ^a |
| QT-FB5 | 0,029 ± 0,001 ^{ab} | 0,094 ± 0,018 ^a |
| QT-FB10 | 0,031 ± 0,002 ^{ab} | 0,093 ± 0,002 ^a |
| QT-FLB5 | 0,063 ± 0,021 ^{bc} | 0,092 ± 0,007 ^a |
| QT-FLB10 | 0,019 ± 0,005 ^a | 0,083 ± 0,004 ^a |

Valores na mesma coluna seguidos por letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Tabela 12 - Valores das constantes de Peleg para o filme de quitosana e os filmes de quitosana com fibras FB e fibrilas FLB condicionados em 75% de umidade relativa.

| Amostra | $1/k_1$ | $1/k_2$ |
|----------|---|--|
| | (g _{água} /g _{sólido seco} h) | (g _{água} /g _{sólido seco}) |
| QT | 0,741 ± 0,025 ^a | 0,238 ± 0,011 ^a |
| QT-FB5 | 0,543 ± 0,068 ^a | 0,227 ± 0,003 ^a |
| QT-FB10 | 0,612 ± 0,131 ^a | 0,220 ± 0,008 ^a |
| QT-FLB5 | 1,474 ± 0,567 ^b | 0,231 ± 0,006 ^a |
| QT-FLB10 | 0,489 ± 0,049 ^a | 0,218 ± 0,007 ^a |

Valores na mesma coluna seguidos por letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Com o intuito de verificar a afinidade superficial dos filmes com a água antes e após a adição das fibras e fibrilas, foram feitas medidas de ângulo de contato dos filmes. Porém, essas medidas não puderam ser aqui utilizadas, pois ao gotejar a água, o filme imediatamente tomou a forma da gota, conforme pode ser observado na Figura 34, inviabilizando a medida do ângulo entre a gota e a superfície do filme. Acredita-se que isso ocorreu porque os filmes de quitosana, devido a sua elevada higroscopicidade, intumesceram rapidamente em contato com a gota de água durante a medida de ângulo de contato. Outro fator que poderia causar erro no momento da medida do ângulo de contato seria a rugosidade superficial dos filmes com fibras e fibrilas que poderiam causar distorções no formato da gota.

Figura 34 - Imagem da deformação causada pelas gotas de água depositadas sobre o filme de quitosana durante a medida de ângulo de contato.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Comportamento análogo foi observado por Almeida et al. (2010), que descreve a deformação na superfície dos filmes de quitosana no momento da medida de ângulo de contato. De acordo com os autores quando a gota de água entrou em contato com a superfície do filme, ocorreu a projeção da superfície do filme para a gota de água devido a alta afinidade da superfície com a água. Assim, os valores obtidos não puderam ser indicativos do caráter hidrofílico/hidrofóbico dos filmes, pois a superfície não era plana no momento da medida.

Scheibe (2012) cita que a adição de fibras de celulose em filmes de amido acarreta na formação de filmes com superfície rugosa, que podem causar erros nas medidas de ângulo de contato.

6 CONCLUSÃO

As fibras de resíduo de sisal submetidas aos tratamentos ácido e básico sofreram desfibrilação, com redução do tamanho, aumento no índice de cristalinidade e mudança de coloração (fibras com aspecto branco), sendo que o tratamento com ácido gerou fibras menores e mais desfibriladas que o tratamento básico. A avaliação da composição química e análise térmica das fibras comprovaram que estes efeitos foram devido à retirada da lignina e hemicelulose presente na fibra de sisal, e mostraram que o tratamento em meio ácido agiu preferencialmente na retirada da lignina enquanto o tratamento básico foi mais efetivo para a remoção da hemicelulose.

O tratamento dessas fibras por hidrólise enzimática e ultrassonicação produziu suspensões formadas de uma mistura de fibrilas, parte em escala micrométrica, com morfologia fibrilar e parte em escala nanométrica com características morfológicas de nanocristais e nanofibras, sem alterações na estrutura química da celulose. Como as fibrilas pré-tratadas em meio ácido partiram de fibras com dimensões menores, a suspensão de fibrilas resultante se apresentou estável, ao contrário das fibrilas pré-tratadas em meio básico, que sofreram decantação com o tempo.

A adição das fibras e fibrilas nos filmes de quitosana alterou o aspecto visual dos mesmos, deixando-os mais opacos, além de modificar o perfil de rugosidade superficial. Porém, como a adesão entre as fibras e fibrilas com a matriz, nas condições estudadas, não foi satisfatória, não se observaram mudanças efetivas nas propriedades mecânicas e de barreira à água dos filmes.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de complementar o estudo aqui desenvolvido, seria interessante trabalhar alguns pontos:

- Adicionar uma etapa prévia de tratamento com NaOH para as fibras isoladas com perácido, assim como foi realizado para as fibras tratadas em meio básico.
- Testar métodos para separação das fibrilas em frações micro e nanométricas e quantificar a fração de cada fibrila obtida.
- Avaliar a cinética de sorção de água das fibras e fibrilas pra comparar a hidrofiliidade destas com a quitosana.
- Modificar o procedimento de incorporação das fibrilas na quitosana, testando a técnica de recobrimento. Primeiro produzir um filme a partir da suspensão de fibrilas e então depositar a solução de quitosana para formação de filmes multicamadas.
- Estudar o comportamento de compósitos com maiores concentrações de fibras e fibrilas na matriz de quitosana.
- Estudar maneiras de melhorar a adesividade das fibras e fibrilas com a matriz.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, E. et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1468–1475, 2011.
- AGUSTIN, M. B. et al. Starch-based biocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals from garlic stalks. **Polymer Composites**, v. 34, n. 8, p. 1325–1332, 2013.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114–122, 2013.
- ALMEIDA, E. V. R. et al. Chitosan, sisal cellulose, and biocomposite chitosan/sisal cellulose films prepared from thiourea/NaOH aqueous solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 655–664, 2010.
- ALVES, M. O.; SANTIAGO, E. G.; LIMA, A. R. M. **Diagnóstico socioeconômico do setor sisaleiro do nordeste brasileiro**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting**, ASTM D882. Philadelphia: ASTM, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for water vapor transmission of materials**, ASTM E96. Philadelphia: ASTM, 2010.
- APAEB. **Sisal**. Disponível em: <<http://www.apaebsisal.com.br/>>. Acesso em: 09 fevereiro 2016.
- AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2011, 181 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- AZEREDO, H. M. C. et al. Nanocellulose reinforced chitosan composite films

as affected by nanofiller loading and plasticizer content. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 1, p. 1–7, 2010.

BARRETO, A. C. H. et al. Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 5, p. 492–500, 2011.

BHATTACHARYA, D.; GERMINARIO, L. T.; WINTER, W. T. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 3, p. 371–377, 2008.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 819–829, 2001.

BRÍGIDA, A. I. S. et al. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 832–838, 2010.

BRINCHI, L. et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass : Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 154–169, 2013.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 399–403, 2004.

CAMARGO, M. **Estudos preliminares sobre a produção de nanocelulose a partir de algodão “never dried” utilizando hidrólise enzimática seguida de sonicação com ultrassom**. 2010, 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CAMPOS, A. DE et al. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217–222, 2011.

CARVALHO, K. C. C. et al. Chemical modification effect on the mechanical properties of HIPS/ coconut fiber composites. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 1143–1155, 2010.

CASTRO, A. M.; PEREIRA JUNIOR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 181–188, 2010.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 97, p. 1273–1335, 1998.

CHEN, W. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1804–1811, 2011.

CHENG, Q. et al. Physical and mechanical properties of polyvinyl alcohol and polypropylene composite materials reinforced with fibril aggregates isolated from regenerated cellulose fibers. **Cellulose**, v. 14, n. 6, p. 593–602, 2007.

CHENG, Q.; WANG, S.; HAN, Q. Novel process for isolating fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication. II. Fibril characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 5, p. 2756–2762, 2010.

CHENG, Q.; WANG, S.; RIALS, T. G. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 2, p. 218–224, 2009.

EMBRAPA. **Sisal**. Disponível em: <<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/sisal/>>. Acesso em: 14 dezembro 2015.

ENGSTRÖM, A.-C.; EK, M.; HENRIKSSON, G. Improved accessibility and reactivity of dissolving pulp for the viscose process : Pretreatment with monocomponent endoglucanase. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 6, p. 2027–2031, 2006.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.

FERNANDES, E. M.; MANO, J. F.; REIS, R. L. Hybrid cork-polymer composites

containing sisal fibre: Morphology, effect of the fibre treatment on the mechanical properties and tensile failure prediction. **Composite Structures**, v. 105, p. 153–162, 2013.

FERNANDES, S. C. M. et al. Transparent chitosan films reinforced with a high content of nanofibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 394–401, 2010.

FRONE, A. N. et al. Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. **BioResources**, v. 6, n. 1, p. 487–512, 2011.

GADELMAWLA, E. S. et al. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 133–145, 2002.

GENNADIOS, A. et al. Mechanical and Barrier Properties of Egg Albumen Films. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 3, p. 585–589, 1996.

HASSAN, M. L.; HASSAN, E. A.; OKSMAN, K. N. Effect of pretreatment of bagasse fibers on the properties of chitosan/microfibrillated cellulose nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 6, p. 1732–1740, 2011.

HENRIKSSON, M. et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3434–3441, 2007.

HUANG, X.; NETRAVALI, A. Biodegradable green composites made using bamboo micro/nano-fibrils and chemically modified soy protein resin. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 7-8, p. 1009–1015, 2009.

HUNTERLAB. **Measuring Color using Hunter L, a, b versus CIE 1976 L*a*b***. Disponível em: <<http://www.hunterlab.com/es/an-1005.pdf>>. Acesso em: 03 fevereiro 2015.

JAYARAMAN, K. Manufacturing sisal – polypropylene composites with minimum fibre degradation. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 2003, p. 367–374, 2003.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate**

Polymers, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. **Cellulose fibers: Bio- and nano-polymer composites**. London: Springer, 2011.

KHALIL, H. P. S. A. et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649–665, 2014.

KHAN, A. et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1601–1608, 2012.

KHAWAS, P.; DEKA, S. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 608–616, 2016.

KIM, J. T.; NETRAVALI, A. N. Mercerization of sisal fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 9, p. 1245–1252, 2010.

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

LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012.

LI, W.; YUE, J.; LIU, S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 3, p. 479–485, 2012.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 25–33, 2007.

LIU, Q. et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR

analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 1, p. 170–177, 2008.

LÓPEZ-MATA, M. A. et al. Physicochemical and antioxidant properties of chitosan films incorporated with cinnamon oil. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 2015, p. 1–8, 2015.

LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. **Polymer**, v. 49, n. 5, p. 1285–1296, 2008.

MALHERBE, S.; CLOETE, T. E. Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 1, n. 2, p. 105–114, 2002.

MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará**. 2002, 150 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 3, p. 283–289, 2005.

MARIANO, M. **Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal**. 2013 116 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MARTIN, A. R. et al. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 40–46, 2009.

MARTIN, A. R. et al. Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Termochimica Acta**, v. 506, n. 1-2, p. 14–19, 2010.

MERKEL, K. et al. Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibres isolated from waste plant biomass such as hemp. **COMPOSITES: PART B**, v. 67, p. 138–144, 2014.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview.

Composite Interfaces, v. 8, n. 5, p. 313–343, 2001.

MONTEIRO, S. N. et al. Natural lignocellulosic fibers as engineering materials — An overview. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42, p. 2963–2974, 2011.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328–1333, 2009.

NORDQVIST, D. et al. Enhancement of the wet properties of transparent chitosan - acetic acid - salt films using microfibrillated cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2398–2403, 2007.

NUNTHANID, J. et al. Physical properties and molecular behavior of chitosan Films. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 27, n. 2, p. 143–157, 2001.

OLIVEIRA, T. G. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis À base de proteína da torta de mamona (*Ricinus communis* L.) modificada com glioal e reforçadas com fibras de celulose**. 2013, 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Alimentos) Universidade de São Paulo, Pirassununga.

ORUE, A. et al. The effect of alkaline and silane treatments on mechanical properties and breakage of sisal fibers and poly(lactic acid)/sisal fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 84, p. 186–195, 2016.

PÄÄKKÖ, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934–1941, 2007.

PARK, S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for biofuels**, v. 3, n. 1, p. 1–10, 2010.

PELEG, M. **An empirical model for the description of moisture sorption curves** *Journal of Food Science*, 1988.

PHOLOGOLO, T. et al. Production and characterization of Kenyan Sisal. **Asian Journal of Textile**, v. 2, n. 2, p. 17–25, 2012.

RAYUNG, M. et al. The effect of fiber bleaching treatment on the properties of poly (lactic acid)/oil palm empty fruit bunch fiber composites. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 8, p. 14728–14742, 2014.

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

RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 11, p. 1180–1185, 1961.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whisker, their properties and their application in nanocomposites field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612–626, 2005.

SCHEIBE, A. S. **Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de tape-casting**. 2012, 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SILVA, D. DE J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, v. 70, n. 7, p. 34–52, 2009.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

SIQUEIRA, G. et al. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 6, p. 1147–1158, 2010.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 2, p. 425–432, 2009.

SUN, R. et al. Delignification of maize stems by peroxymonosulfuric acid,

- peroxyformic acid, peracetic acid, and hydrogen peroxide. 1. Physicochemical and structural characterization of the solubilized lignins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 4, p. 1253–1262, 2000.
- SURYANEGARA, L.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 7-8, p. 1187–1192, 2009.
- SUYATMA, N. E. et al. Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) blends. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 12, n. 1, p. 1–6, 2004.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Acid-insoluble lignin in wood and pulp**, TAPPI T222 om-02. Peachtree Corners: TAPPI, 2006.
- TEIXEIRA, E. D. M. et al. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 264–268, 2010.
- TEODORO, K. B. R. et al. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 280–285, 2011.
- TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F. DE; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: Matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros**, v. 12, n. 4, p. 228–239, 2002.
- TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 80–88, 2012.
- TRINDADE, W. G. et al. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: Properties of fibers and composites. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 5, p. 2485–2496, 2005.
- WANG, S.; CHENG, Q. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers

by high-intensity ultrasonication, part 1: Process Optimization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 2, p. 1270–1275, 2009.

WU, T. et al. Mechanical behavior of transparent nanofibrillar cellulose-chitosan nanocomposite films in dry and wet conditions. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 32, p. 279–286, 2014.

YI, C. et al. Crystalline transition behavior of sisal in cycle process. **Polymer Composites**, v. 31, n. 5, p. 933–938, 2010.

ZHAO, X. et al. Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide, part II: Kinetics for spontaneous decomposition of peracetic acid in the liquid phase. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 284, n. 1-2, p. 58–68, 2008.

ZHAO, X. et al. Deslignification of sugarcane bagasse with alkali and peracetic acid and characterization of the pulp. **Biomass and Bioenergy**, v. 5, n. 3, p. 1565–1580, 2010.

ZHAO, X.; WU, R.; LIU, D. Production of pulp, ethanol and lignin from sugarcane bagasse by alkali-peracetic acid delignification. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2874–2882, 2011.

ZIMMERMANN, T.; PÖHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 9, p. 754–761, 2004.