

Marcos Mariano

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE  
NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS  
A PARTIR DO SISAL**

Dissertação submetida ao Programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi

Florianópolis  
2013

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

Mariano, Marcos

Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de  
celulose obtidos a partir do sisal [dissertação] / Marcos  
Mariano ; orientador, Valdir Soldi - Florianópolis, SC,  
2013.

116 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.  
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. nanocristais. 3. celulose. 4. sisal. 5.  
nanocompósitos. I. Soldi, Valdir. II. Universidade Federal  
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III.  
Título.

Marcos Mariano

**Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose  
obtidos a partir do sisal**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do  
Título de mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa  
de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de  
Santa Catarina

Florianópolis, 1 de março de 2013.

---

Prof. Almir Spinelli, Dr.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Valdir Soldi, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof<sup>a</sup>. Cristiane L. Jost, Dr.<sup>a</sup>  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Pedro Luiz Manique Barreto, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina



Este trabalho é dedicado aos meus pais em agradecimento a seu suporte e incansável entusiasmo.



## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Valdir Soldi pelas oportunidades, exemplos e orientação que recebi ao longo dos últimos anos.

A Carmen Müller pela amizade e atenção sempre disponíveis, seja aqui no Uruguai, na Colômbia ou na Bahia. (Viva La revolución, meu rei!)

Ao professor Alfredo T.N. Pires e Marly Soldi pelas discussões construtivas e conversas ao longo dos anos.

Ao amigo Rodrigo Cercená pelos direcionamentos dados, incontáveis “mãozinhas” e pelas visões compartilhadas.

Agradeço a amiga Luiza e a todos os membros do POLIMAT. As sempre presentes Cony e Karine, assim como a ausente Luanda pelos incentivos e amizade. Agradando especialmente à Clarice, por ela ser uma ótima amiga!

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, com a realização deste trabalho através de análises, medidas ou opiniões sinceras.

Agradeço aos membros da banca e ao CNPq pelo apoio financeiro.





O aspecto mais triste da vida de hoje é que a ciência  
ganha em conhecimento mais rapidamente  
do que a sociedade em sabedoria.  
(Isaac Newton)



## Resumo

Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito do processo de branqueamento da fibra de sisal sobre as características morfológicas, índice de cristalinidade e comportamento térmico de nanocristais de celulose obtidos através de hidrólise ácida da fibra de sisal para sua posterior aplicação como material de reforço em filmes a base de amido. Mantendo-se as mesmas condições de hidrólise e variando o processo de branqueamento entre um processo básico e um processo ácido verificou-se que os nanocristais obtidos apresentaram propriedades bastante distintas. Tamanho de partículas, índice de cristalinidade e comportamento térmico foram sensivelmente afetados de acordo com o processo de branqueamento. Os nanocristais obtidos após o branqueamento ácido apresentaram menores dimensões, cristalinidade e resistência térmica em comparação aos nanocristais obtidos após branqueamento em meio básico, mostrando que os domínios cristalinos da celulose foram afetados por este processo e que este é vital para otimização do processo. A incorporação destes materiais em pequenas quantidades (1, 3 e 5%) a filmes de amido/glicerol levou a uma diminuição na permeabilidade a vapor d'água, propriedade muito apreciada na indústria alimentícia, além de aumentar em até 207% a alongação em 240% o módulo em relação aos filmes sem carga, mostrando que estes nanocristais são um meio de manter atraente a proposta de utilização de nanocompósitos a base de polímeros naturais devido as melhoras em suas propriedades, neste sistema em particular, os nanocristais mostraram ótima afinidade com a matriz, sendo eficientes na melhora de suas propriedades físicas.

Palavras chave: Nanocristais, Celulose, Nanocompósitos, Sisal, Amido.



## **ABSTRACT**

The aim of this work intended to study the effect of the bleaching process of the fiber on the morphological features, crystallinity index and thermal behavior of the nanocrystals obtained by acid hydrolysis for subsequent application as reinforcement material in the starch-based films. Keeping the same hydrolysis conditions and varying the bleaching process between a basic and an acid process was found that the nanocrystals obtained had properties very distinct. Particle size, crystallinity index and thermal behavior was significantly affected under the bleaching process. The nanocrystals obtained after bleaching acid showed smaller dimensions, crystallinity and thermal resistance compared to the nanocrystals obtained after bleaching in basic medium, showing that the crystalline domains of cellulose were affected by this stage and that it is vital for a process optimization. The incorporation of these materials in small amounts (1, 3 and 5%) on the starch / glycerol film brought a decrease in water vapor permeability, a property appreciated in the food industry, and increases up to 207% elongation at 240 % module in relation to the films without charge, showing that these nanocrystals are an attractive way to keep the proposed use of the nanocomposites based on natural polymers due to improvements in their properties, this particular system, the nanocrystals have shown great affinity the matrix, being efficient in the improvement of their physical properties.

**Key words:** Nanocrystals, Cellulose, Nanocomposites, Sisal, Starch.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura hierárquica dos vegetais (adaptado de KOVALENKO, 2010 ).....	30
Figura 2: Representação da estrutura de uma fibra vegetal.....	31
Figura 3: Plantação de Sisal .....	32
Figura 4: Representação da estrutura da celobiose. ....	34
Figura 5: Condições comuns para as possíveis interconversões da celulose.....	37
Figura 6: Células unitárias da: (a) Celulose I e (b) celulose II e suas organizações (c) paralela e (d) antiparalela respectivamente (adaptado de OGAWA e YUI (1998). ....	38
Figura 7: Representação da estrutura das arbinogliconoxilanas .....	39
Figura 8: Principais monômeros da lignina. ....	41
Figura 9: Representação estrutural da (a) Amilose e (b) Amilopectina .....	42
Figura 10: Provável estrutura do Perácido Acético.....	50
Figura 11: Mecanismo de reação da oxidação de quinonas pelo perácido acético. ....	51
Figura 12: Substituição das hidroxilas na superfície dos nanocristais de celulose.....	53
Figura 13: Representação do sistema para medição de permeabilidade .....	69
Figura 14: Espectroscopia de infravermelho .....	73
Figura 15: Espectro de UV das suspensões de nanocristais e da lignina residual após a hidrólise ácida.....	75
Figura 16: (a) Curvas termogravimétricas e (b) Curvas derivadas .....	77
Figura 17: (a) DTG e (b) IR dos voláteis de FB .....	79
Figura 18: (a) dTG e (b) IR dos voláteis de WB.....	80
Figura 19: (a)dTG e (b) IR dos voláteis de WA.....	80
Figura 20: Análise de raio-x para todas as amostras estudadas com seus respectivos planos (PARK, BAKER, et al., 2010). ....	82
Figura 21: Microscopias eletrônicas de transmissão de (a) WB e (b) WA. ....	85
Figura 22: Distribuição de tamanho(A-C) de WB e (B-D) WA. ....	86
Figura 23: Sugestão de mecanismos para (a) formação de açúcares e (b)sulfatação da celulose. ....	88
Figura 24: Distribuição de volumes dos nanocristais em WB.....	89
Figura 25: Distribuição de volumes dos nanocristais em WA.....	90

Figura 26: Gráfico da aproximação de Guinier para cilindros.....	91
Figura 27: Variação de $l_0$ e $R_c$ com a temperatura. ....	92
Figura 28: FTIR do filme sem nanocristais e dos filmes com 5% de WA e WB. ....	94
Figura 29: Análise termogravimétrica dos filmes. ....	95
Figura 30: dTG da análise gravimétrica dos filmes.....	96
Figura 31: Análises de permeabilidade dos filmes. ....	97
Figura 32: Valores de alongação obtidos através dos ensaios mecânicos.....	99
Figura 33: Valores do módulo de Young obtidos através dos ensaios mecânicos.....	101



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição da fibra de sisal.....	33
Tabela 2: Potencial de redução de alguns oxidantes tradicionais. .....	45
Tabela 3: Potenciais aplicações dos nanocristais de celulose - Adaptado de SILVA e D´ALMEIDA (2009) e HUBBE et al, (2008) .....	54
Tabela 4: Quantificação dos componentes da fibra de sisal. ....	71
Tabela 5: Dados relativos a degradação térmica .....	78
Tabela 6: Valores de índice de cristalinidade das amostras estudadas.....	83
Tabela 7: Dimensões de WA e WB.....	85
Tabela 8: Valores de potencial zeta ao longo do período de 60 dias. ....	88
Tabela 9: Resultados em termos de espessura, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas dos filmes analisados. ....	102



## **LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

PA - Perácido acético.

AGX – arabinoglicoronoxilanas.

TPs - amido termoplástico.

FA – Filmes de composição amido/glicerol

FAWB – Filmes de composição amido/glicerol/nanocristais hidrolisados após branqueamento básico da fibra.

FAWA - Filmes de composição amido/glicerol/nanocristais hidrolisados após branqueamento ácido da fibra.

RH – Humidade Relativa.

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão.

TG – Termogravimetria.

dTG – Derivada da curva termogravimétrica.

IR/ FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho.

WA – Nanocristais obtidos após branqueamento em meio ácido.

WB – Nanocristais obtidos após branqueamento em meio básico.

FB – Fibra de sisal sem tratamentos químicos.

FBB – Fibra de sisal branqueada em meio básico.

FBA – Fibra de sisal branqueada em meio ácido.

UV- Espectroscopia na região do ultra-violeta.



# Índice

1. INTRODUÇÃO .....	25
1.1 OBJETIVOS .....	27
1.1.1 Gerais .....	27
1.1.2 Específicos .....	27
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	29
2.1 FIBRAS VEGETAIS .....	29
2.1.1 Fibra de sisal .....	31
2.2 BIOPOLÍMEROS .....	34
2.2.1 Celulose .....	34
2.2.2 Hemicelulose .....	39
2.2.3 Lignina .....	40
2.2.4 Amido .....	41
2.3 BRANQUEAMENTO E HIDRÓLISE DE FIBRAS VEGETAIS .....	44
2.3.1 Tratamento Básico com NaOH .....	46
2.3.1.1 Tratamento com hipoclorito .....	47
2.3.2 Tratamento ácido com Perácido Acético .....	48
2.3.3 Hidrólise ácida da fibra de celulose .....	51
2.3.3.1 Nanocristais de Celulose (CNC) .....	52
2.4 NANOCOMPÓSITOS .....	55
2.4.1 Nanomateriais .....	57
2.4.2 Plastificantes/Filmes biodegradáveis .....	59
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	61
3.1 MATERIAIS .....	61
3.2 MÉTODOS .....	61
3.2.1 Branqueamento e hidrólise das fibras .....	61
3.2.1.1 Branqueamento da fibra .....	61
3.2.1.2 Deslignificação em meio básico .....	61
3.2.1.3 Deslignificação em meio ácido .....	62
3.2.1.4 Hidrólise ácida .....	62

3.2.2	Caracterizações das fibras e nanocristais .....	63
3.2.2.1	Determinação do teor de Holocelulose .....	63
3.2.2.2	Determinação do teor de lignina residual insolúvel .....	63
3.2.2.3	Determinação do teor de $\alpha$ -celulose. ....	64
3.2.2.4	Determinação do teor de hemicelulose .....	64
3.2.2.5	Espectroscopia de infravermelho .....	65
3.2.2.6	Espectroscopia de ultra-violeta .....	65
3.2.2.7	Análise termogravimétrica .....	65
3.2.2.8	Análise de infravermelho acoplado ao TGA .....	65
3.2.2.9	Microscopia de transmissão eletrônica. ....	66
3.2.2.10	Espalhamento de luz a baixos ângulos .....	66
3.2.2.11	Potencial zeta .....	67
3.2.2.12	RAIO-X .....	67
3.2.3	Preparação e caracterização dos filmes.....	67
3.2.3.1	Preparação dos filmes .....	67
3.2.3.2	Ensaio de permeabilidade .....	68
3.2.3.3	Ensaio mecânicos.....	69
4.	Resultados e Discussão .....	71
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS .....	71
4.1.1	Determinações de lignina, holo-hemi-alpha celulose .....	71
4.1.2	Espectroscopia no infravermelho .....	72
4.1.3	Espectroscopia no ultravioleta.....	74
4.1.4	Análise Termogravimétrica .....	76
4.1.5	TGA-IR acoplado .....	79
4.1.6	Análises de raio-x .....	81
4.1.7	A microscopia eletrônica de transmissão .....	84
4.1.8	Potencial Zeta .....	87
4.1.9	Análise de SAXS .....	90
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	93
4.2.1	Espectroscopia no Infravermelho .....	93

4.2.2 Análise termogravimétrica .....	94
4.2.3 Permeabilidade.....	96
4.2.4 Ensaios mecânicos.....	98
5. Conclusões .....	103
6. Referências.....	105





# 1. INTRODUÇÃO

Polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis tem ganho destaque devido a constante busca de materiais que substituam total ou parcialmente os polímeros derivados do petróleo. Neste sentido, a celulose se constitui em uma matéria prima atraente devido sua fácil obtenção, já que pode ser recuperada de resíduos agroindustriais, fontes abundantes e de baixo custo. Dentre as fontes de celulose, destaca-se a fibra de sisal (*Agave Sisalana Perr*) especialmente porque o Brasil é responsável por 56% da produção mundial (BARRETO, EMERALDO, *et al.*, 2010), com cerca de 111.000 toneladas produzidas em 2011 (CONAB, 2012). Esta fibra pode ter até 75% de celulose em sua composição (MARTINA, MARTINS, *et al.*, 2010) e pode ser obtida a partir dos resíduos dos processos de transformação aos quais é submetida durante sua manufatura.

O aproveitamento de materiais lignocelulósicos tem sido o foco de diversos trabalhos encontrados na literatura. Estes trabalhos têm como objetivo utilizar fibras de celulose como cargas em matrizes poliméricas para melhorar o desempenho mecânico ou as propriedades de barreira destes materiais. Neste contexto, os materiais celulósicos de dimensões nanométricas tem grande potencial de aplicação como cargas em matrizes poliméricas biodegradáveis devido a sua fácil obtenção, parcial compatibilidade, baixa massa específica, necessidade de baixas concentrações e boa biodegradabilidade. Estes nanomateriais podem apresentar alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro), o que lhes confere boa capacidade de reforço por permitir uma transferência da tensão da matriz para a carga (KHALIL, BHAT e YUSRA, 2012).

As metodologias de obtenção de nanomateriais celulósicos tem procurado aproveitar as estruturas fibrosas e cristalinas já presentes na fibra celulósica natural para o isolamento de materiais como *celulose nanofibril (CNF)* (HENRIKISSON, HENRIKISSON, *et al.*, 2007) ou os nanocristais de celulose (*CNC*) (BONDESON, METHREW e OKSMAN, 2006), cuja obtenção depende das condições experimentais do processo utilizado. A composição destes materiais varia de

acordo com a fonte natural utilizada. Assim, há diversas particularidades presentes no processo de obtenção destes nanomateriais: quantidade de lignina, hemicelulose e açúcares presentes na fibra, tamanho das regiões cristalinas e condições experimentais para seu isolamento são questões que devem ser analisadas de acordo com a aplicação destinada ao material (DEEPA, ABRAHAM, *et al.*, 2011 e OSKMAN, ETANG, *et al.*, 2011).

No processo de obtenção dos nanocristais de celulose, uma das etapas fundamentais é a retirada de outros componentes presentes na fibra, processo comumente chamando de branqueamento. A literatura reporta métodos de branqueamento que utilizam peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio, hipoclorito de sódio, perácidos, etc (LI, FEI, *et al.*, 2009, SUNA, SUNA, *et al.*, 2004, BARRETO, ESMERALDO, *et al.*, 2010 e BRASILEIRO, COLODETTE e VELOSO, 2001). Porém, estes processos nem sempre são brandos e podem agredir a estrutura fibrilar da celulose.

FORD (2010) e OUDIANI (2011), realizaram estudos correlacionando o processo de branqueamento com uma modificação nas frações polimórficas da celulose. Entretanto, não estão disponíveis na literatura estudos correlacionando os efeitos do processo de branqueamento com as características estruturais dos nanocristais obtidos.

Estes nanocristais são um meio de manter atraente a proposta de utilização de nanocompósitos a base de polímeros naturais. Com a utilização destes nanocristais como carga, o compósito utilizado pode ser 100% natural e facilmente degradável no meio ambiente. Sua utilização como material de reforço para filmes de amido-glicerol parecer ser uma boa opção para melhorar as propriedades de um sistema que vem tendo atenção especial nos últimos anos, seja na indústria alimentícia, na papelreira ou na de plásticos biodegradáveis.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Gerais

- Obter e caracterizar nanocristais de celulose tendo fibras de sisal como fonte, analisando e comparando suas propriedades de acordo com o método de branqueamento utilizado.
- Avaliar as modificações que a incorporação destes nanocristais causam a filmes de amido plastificados com glicerol em relação a propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor d'água.

### 1.1.2 Específicos

- Caracterizar a fibra de sisal antes do isolamento da celulose presente em sua estrutura através das técnicas de espectroscopia de infravermelho (IR), análise termogravimétrica (TGA), análise de raios-x e quantificação de sua composição.
- Isolar a celulose da fibra de sisal utilizando diferentes processos, sendo um processo em meio básico e outro em meio ácido.
- Caracterizar as fibras celulósicas isoladas pelos dois métodos utilizando espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, análise de raios-x e quantificação de sua composição.
- Fazer a hidrólise das fibras de celulose obtidas e isolar os nanocristais presentes em suspensão aquosa.
- Caracterizar os nanocristais obtidos com o uso de técnicas como espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de ultra violeta (UV), análise termogravimétrica, raios-x, potencial zeta, espalhamento

de luz a baixos ângulos (SAXS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

- Produzir nanocompósitos através da incorporação de pequenas quantidades (1,3 e 5%) destes nanocristais a filmes de amido contendo glicerol como plastificante.
- Caracterizar os filmes obtidos quanto às propriedades térmicas através da análise termogravimétrica, propriedades de barreira através de ensaios de permeabilidade a vapor d'água e mecânicas com a utilização de uma máquina de ensaio universal para avaliação de seu módulo e alongação.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 FIBRAS VEGETAIS

O termo fibra é genericamente usado para designar materiais que têm seu comprimento muitas vezes maior que seu diâmetro, sendo assim, podem ser finos e alongados, contínuos ou segmentados. Sua relação comprimento/diâmetro, chamada de razão de aspecto, é geralmente maior do que 100 (CAMPBELL, 2010)

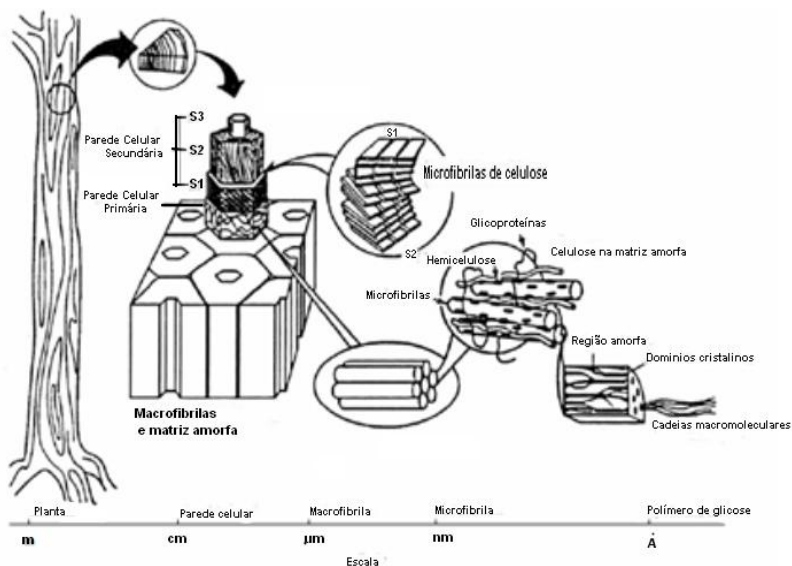
As fibras são muito utilizadas como matéria-prima para manufatura, podendo ser fiadas para a formação de linhas e cordas, para a produção de papel, de feltro e de outros produtos. As fibras manufaturadas são classificadas conforme a sua origem, que pode ser natural, artificial ou sintética.

As fibras vegetais, juntamente com as fibras animais e minerais, são pertencentes ao grupo das fibras naturais (NISHINO, 2004). Especificamente, as fibras vegetais, que são extraídas de diversas partes das plantas, tem sua classificação em quatro categorias de acordo com sua origem (BENTUR e MINDESS, 2007)

- *Fibras haste* - Obtidas dos caules de plantas como bananas e juta.
- *Fibras de folhas* - Obtidas das folhas de plantas como sisal e abacaxi.
- *Fibras de superfície* - Obtidas de fibras individuais da superfície do caule de plantas como coco e algodão.
- *Fibras de madeira* - Obtidas da polpa de celulose de plantas como bambu e cana-de-açúcar.

A estrutura primária das fibras vegetais é chamada de microfibrila. Esta microfibrila (também chamada de parede celular) consiste em um tubo vazio com quatro diferentes camadas, sendo uma a parede celular primária e três secundárias, além do lúmen que é um canal aberto no centro da microfibrila. Cada uma destas camadas é composta por celulose embebida em uma matriz de hemicelulose e lignina em uma estrutura que é similar a uma fibra artificial reforçada com compósitos. Esta estrutura e seu conteúdo variam drasticamente de acordo com a espécie e parte da planta de onde são provenientes (NISHINO, 2004).

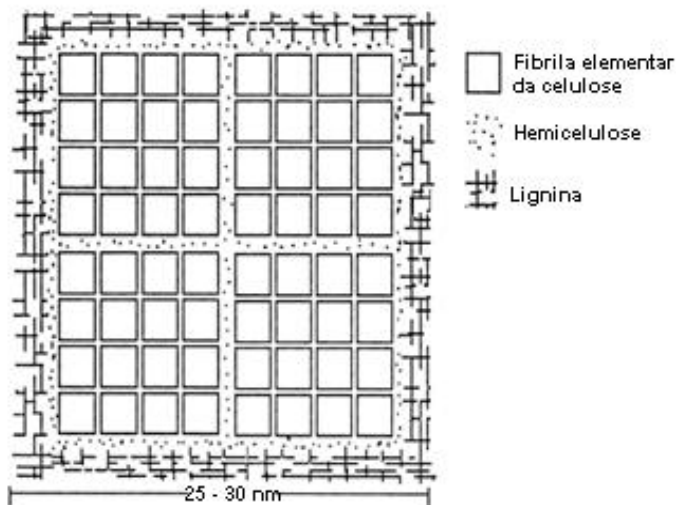
Esta estrutura hierárquica das fibras vegetais, baseadas nos seus componentes elementares fibrilares, levam a características únicas de resistência e propriedades mecânicas de seus diferentes tipos (LI, 2011). Uma representação destas estruturas pode ser vista na Figura 1.



**Figura 1:** Estrutura hierárquica dos vegetais (adaptado de KOVALENKO, 2010)

Nas fibras vegetais *in natura* as fibrilas da celulose estão alinhadas ao longo da fibra, o que confere maior tensão e força, ao mesmo tempo rigidez (JOHN e THOMAS, 2008). Simplificadamente, as fibras vegetais podem ser consideradas como materiais compósitos naturais em que as cadeias de celulose, principal componente responsável pelas excelentes propriedades mecânicas destas fibras, são impregnadas por uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose, que protegem as cadeias e ajudam a conferir maior resistência as fibras como

pode ser visto na Figura 2 (MEGIATO, 2006; JOSEPH, FILHO, *et al.*, 1999).



**Figura 2:** Representação da estrutura de uma fibra vegetal  
(O' SULLIVAN, 1997)

Estas fibras também apresentam propriedades de altas resistências elétricas, além de serem isolantes térmicos e acústicos. Uma vez que estes materiais são fortes, leves, abundantes, baratos e não abrasivos, servem como excelente agente de reforço para plásticos (JOSEPH, FILHO, *et al.*, 1999).

### 2.1.1 Fibra de sisal

O sisal, Figura 3, é uma planta monocotiledônea da família Agave Sisalana Perr. Ela é originalmente da região do México, mas atualmente o Brasil é responsável por 56% da produção mundial de sisal (BARRETO, ESMERALDO, *et al.*, 2010), com cerca de 111.000 toneladas produzidas em 2011 (CONAB, 2012) tendo os estados da Paraíba e Bahia como os maiores produtores.

A fração fibrosa do sisal representa apenas de 3 a 4% da massa da planta, apresentando até 75% de celulose em sua composição. A obtenção da fibra de sisal pode ser feita a partir dos resíduos dos processos de transformação aos quais ela é submetida durante processos comuns de manufaturamento (MARTINA, MARTINS, *et al.*, 2010).



**Figura 3:** Plantação de Sisal

A fibra proveniente do sisal é uma importante “fibra de folha”, sendo muito forte e de particular interesse por apresentar alta resistência a impacto, além de moderadas propriedades de tensão e flexão se comparada a outras fibras lignocelulósicas (JOSEPH, FILHO, *et al.*, 1999). A principal característica das polpas obtidas a partir do sisal é sua alta porosidade, o que lhe permite o uso em laminados, papéis filtros, etc (GUITIERREZ, RODRIGUEZ e RIO, 2008).

Em geral as fibras provenientes de folhosas tem maior conteúdo de celulose do que as de coníferas, mesmo que sua composição seja variável (KLOCK, 2005). A Tabela 1 mostra a composição das fibras brutas de sisal segundo alguns autores.



**Tabela 1:** Composição da fibra de sisal.

Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Outros (%)	Cinzas (%)	Referência
75,2%	13,9%	8,0%	2,9%	0,87%	MARTINA, MARTINS, <i>et al.</i> , 2010
54 ± 9%	25 ± 4%	13 ± 3%	7 ± 1%	4 ± 0,2%	TEODORO, TEIXEIRA, <i>et al.</i> , 2011
65,8%	12,0%	9,9%	12,3%	-	BARRETO, ESMERALDO, <i>et al.</i> , 2010
73,8%	11,0%	9,7%	5,5%	-	MARTIN, MARTINS, <i>et al.</i> , 2010

Esta variação na composição química das fibras se deve a fatores como idade, área de plantio e extração do vegetal, além das metodologias de quantificação (LI, FEI, *et al.*, 2009). Como consequência, as fibras vegetais apresentam uma falta de uniformidade, não somente química, mas também estrutural e isto dificulta a padronização dos produtos nos quais elas são utilizadas. (MEGIATO, 2006).

Além dos três componentes majoritários (celulose, hemicelulose e lignina) as fibras de sisal exibem cerca de 0,5% de resinas, valor este que é similar a outras fibras não arbóreas geralmente utilizadas para as mesmas aplicações (GUITIERREZ, RODRIGUEZ e RIO, 2008).

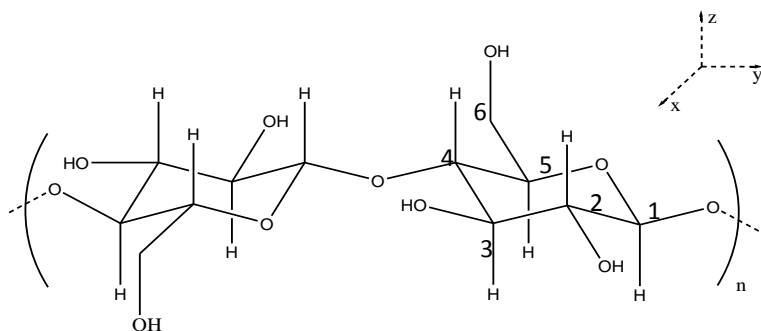
A heterogeneidade na estrutura e na composição química, não são as únicas restrições apresentadas pelas fibras de sisal, uma vez que estas também apresentam limitações quanto às condições de processamento. Por ser uma fibra natural o tratamento térmico normalmente imposto durante a etapa de confecção dos compósitos provoca mudanças físicas e químicas em suas propriedades originais (MEGIATO, 2006).

## 2.2 BIOPOLÍMEROS

### 2.2.1 Celulose

A celulose é o polímero natural, renovável e biodegradável mais abundante do mundo. Seu grau de polimerização, em vegetais, é de aproximadamente 10 000 e sua massa molar pode chegar a  $3,2 \times 10^6$  g/mol na celulose nativa (JOHN e THOMAS, 2008). Ela é biossintetizada por um processo que relaciona a síntese de suas unidades monoméricas e a construção de suas microfibrilas, que são parte de sua estrutura.

Os formadores da estrutura polimérica da celulose são unidades de D-glicopiranosose ( $C_6H_{11}O_5$ ) unidas entre si alternadamente, invertidas no plano do anel, por uma ligação glicosídica  $\beta(1-4)$  formando a unidade de repetição chamada celobiose ou anidro glicose sindiotática, sua representação estrutural pode ser vista na Figura 4 (MOREIRA, 2009).



**Figura 4:** Representação da estrutura da celobiose.

Ao longo da macromolécula, podemos encontrar no eixo Y dos domínios cristalinos as ligações 1,4-glicosídicas entre carbono e oxigênio, que possuem uma energia de ligação de aproximadamente 80 kcal/mol. Perpendicular a estas cadeias, no eixo X, as ligações de hidrogênio entre os três grupos hidroxilas ( $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_6$ ), que possuem diferentes polaridades, e os átomos

de oxigênio presentes no anel são responsáveis pelas interações moleculares, que possuem uma força de ligação de aproximadamente 5 kcal/mol. Perpendicular às cadeias e aos anéis e paralelo ao eixo Z existem apenas atrações devido interações de Van Der Waals entre os anéis e seus substituintes, cuja força é em torno de 2-3 kcal/mol e são responsáveis pela formação das fibras (OTT e SPURLIN, 1954; KONDO, 1998).

Na celulose também ocorrem interações de hidrogênio, quase simétricas, onde o grupo doador é um cátion ou o aceptor é um anion ( $^+O-H\cdots O$  ou  $O-H\cdots O^-$ ). Estas interações podem ter uma força de ligação de mais de 40 kJ/mol e são chamadas de interações de hidrogênio fortes (KONDO, 1998).

É preciso se levar em conta que não existe uma molécula sozinha, uma vez que cada cadeia esta sempre sob influência das moléculas ao seu redor, o que diminui sua energia potencial por interações de hidrogênio, forças de Van der Waals ou interações de dipolo, fazendo com que cada molécula de celulose interaja com todas as outras (KONDO, 1998).

Em comparação com outros polímeros naturais, a celulose mostra uma tendência distinta para a cristalização. Provavelmente isto ocorre devido suas ligações glicosídicas, que são relativamente rígidas e ligações de hidrogênio intramoleculares entre o oxigênio presente no anel e o átomo de hidrogênio presente no grupo hidroxila do grupo ligado ao carbono C3 da unidade anterior, sua linearidade e a capacidade de formar ligações de hidrogênio entre as cadeias. (CHENG, DEVALLANCE, *et al.*, 2011; MOREIRA, 2009; OTT e SPURLIN, 1954).

A baixa flexibilidade da ligação glicosídica também é parcialmente responsável por outra característica da celulose: sua insolubilidade. Enquanto outros polissacarídeos como dextrina, glicose e seus derivados são altamente solúveis em meio aquoso, a celulose não apresenta o mesmo comportamento. Normalmente polímeros com menor liberdade conformacional costumam ser mais insolúveis do que os polímeros flexíveis. A rigidez da celulose contribui para uma diminuição de sua solubilidade devido sua baixa entropia configuracional em solução. A capacidade da celulose formar ligações de hidrogênio intra e intermolecular também é

responsável por sua insolubilidade na maioria dos solventes (como água e solventes orgânicos comuns). Alguns estudos recentes mostraram que a celulose apresenta um forte caráter anfifílico, facilitando dessa forma, a formação de interações hidrofóbicas que contribuem para sua insolubilidade (MEDRONHO, ROMANO, *et al.*, 2012).

Todas estas ligações intermoleculares entre as cadeias adjacentes fazem com que as mesmas se mantenham próximas de uma forma ordenada, gerando uma região cristalina que costuma ter aproximadamente 20 nm de diâmetro. Por isso, altas resistências e insolubilidade a solventes comuns podem ser observadas em plantas e alguns animais constituídos de celulose (CHENG, DEVALLANCE, *et al.*, 2011; MOREIRA, 2009)

Esta cristalinidade apresentada na celulose sólida é intercalada com regiões amorfas de acordo com a fonte de origem. Na celulose extraída de bactérias e algas, por exemplo, a percentagem de domínios cristalinos pode chegar próxima de 100% (KOVALENKO, 2010). Já na celulose derivada de plantas esse grau de ordenamento é menor, com a região amorfa podendo chegar a ser cerca de 50% do total (LI, 2011).

Estas regiões ordenadas, ou cristalinas, devem ser tomadas como regiões onde uma alta ordem geométrica prevalece, com as moléculas tendo distâncias entre suas vizinhas controladas por leis muito restritas. Por outro lado uma região desorganizada, ou amorfa, não pode ser definida como uma falta total de ordem como acontece ao estado líquido. Uma região amorfa, no sentido em que este termo é geralmente usado, deve conter todos os níveis intermediários de empacotamentos entre uma fase líquida e um estado cristalino (OTT e SPURLIN, 1954).

As características químicas e estruturais levam a celulose a ser pouco reativa, sendo relativamente resistente a agentes oxidantes e estável termicamente. As funções químicas mais importantes na celulose são as hidroxilas, seguidas pelos acetais formadores das piranoses. A hidrólise, tanto ácida como básica, e a oxidação são as reações químicas mais comuns na degradação da celulose, sendo que a primeira é um ataque às ligações ésteres e acetais, sendo a celulose mais susceptível a este ataque ácido. Sua obtenção na forma pura, partindo de

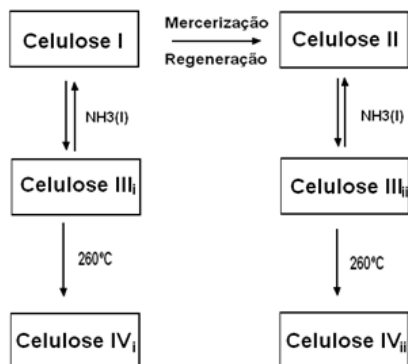
fontes vegetais, é difícil devida sua associação íntima com lignina e hemicelulose. ( LI, 2011; JOHN e THOMAS, 2008).

A celulose ainda pode existir em diferentes estados polimórficos. A chamada celulose I é o estado nativo, obtida de diferentes fontes naturais como algodão, linho, madeira, etc (NUGMANOV, PERTSIN, *et al.*, 1987), e pode ainda apresentar um dimorfismo, sendo encontrada nas formas I $\alpha$  e I $\beta$ .

A celulose I pode ainda ser convertida em celulose II, que é o estado polimorfo mais termodinamicamente estável que ela apresenta. (MOON, MARTINI, *et al.*, 2011).

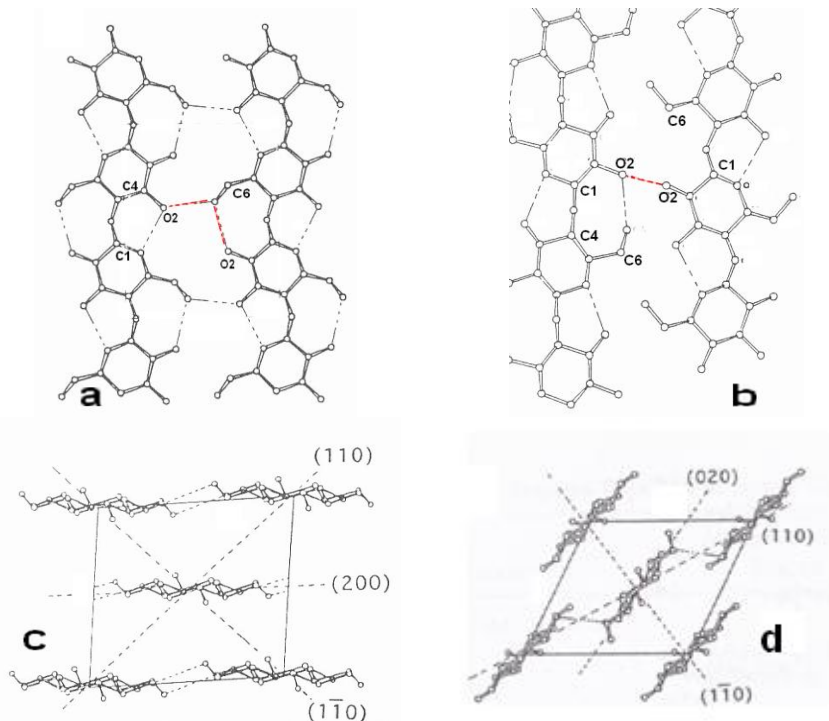
Esta interconversão pode ocorrer a partir de um processo no qual a celulose é tratada com soluções concentradas de hidróxido de sódio (processo chamado de mercerização) ou sendo solubilizada e recristalizada (regeneração) (MOON, MARTINI, *et al.*, 2011 e WHITMORE e H., 1985). Tanto a celulose mercerizada quanto a celulose regenerada têm características virtualmente idênticas de difração de raio-x e espectroscopia de infravermelho (NUGMANOV, PERTSIN, *et al.*, 1987).

Ambos os estados polimórficos, I e II, ainda podem ser transformados em celulose III, através de um tratamento com amônia anidra, ou celulose IV por um tratamento apropriado em altas temperaturas. A Figura 5 mostra um esquema de como estas interconversões podem ocorrer.



**Figura 5:** Condições comuns para as possíveis interconversões da celulose.

Na celulose II, as cadeias poliméricas se organizam de maneira antiparalela, o que leva a ligações de hidrogênio entre os planos, tornando este arranjo polimórfico mais estável, (FORD, MENDON, *et al.*, 2010). Um exemplo das diferentes interações que acontecem nas células unitárias da celulose I e II está representado na Figura 6.

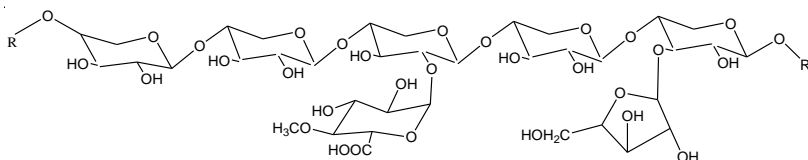


**Figura 6:** Células unitárias da: (a) Celulose I e (b) celulose II e suas organizações (c) paralela e (d) antiparalela respectivamente (adaptado de OGAWA e YUI (1998)).

## 2.2.2 Hemicelulose

A denominação *hemicelulose* engloba todos os polissacarídeos não celulósicos presentes na parede celular de vegetais. Este termo foi proposto inicialmente para designar polissacarídeos que podiam ser extraídos de plantas por uma solução aquosa alcalina. Estes polissacarídeos possuem uma grande variedade de estruturas que podem ser divididas em quatro grandes grupos, que são as xilanas, mananas,  $\beta$ -glucanas com ligações cruzadas e as xiloglucanas (EBRINGEROVÁ, HROMÁDKOVA e HEINZE, 2005).

O principal constituinte da hemicelulose nas fibras de sisal são as xilanas, em especial as arabinoglicoronoxilanas (AGX). As AGX, cuja estrutura esta representada na Figura 7, são as hemiceluloses dominantes em paredes celulares lignificadas que tem função de suporte em gramíneas e cereais e podem ser isoladas do sisal, sabugo do milho e da casca de variedades de arroz sendo elas o segundo maior grupo de polissacarídeos presentes nesses vegetais, estando em quantidade menor apenas em relação à celulose (MARQUES, GUTIÉRREZ, *et al.*, 2010; EBRINGEROVÁ, HROMÁDKOVA e HEINZE, 2005; PENG, PENG, *et al.*, 2012)



**Figura 7:** Representação da estrutura das arabinoglicoronoxilanas

A associação da celulose com a hemicelulose permite a formação de estruturas com alta resistência, conhecidas como microfibrilas. Estas microfibrilas, compostas por até 40 cadeias de celulose, possuem entre 10 e 20 nm de diâmetro (PAULA, 2009). A hemicelulose serve como um compatibilizante entre os grupos hidrofílicos da celulose e a matriz de lignina, com grupos hidrofóbicos. As xilanas, presentes na hemicelulose, acabam servindo como a principal interface nesta complexa associação

que forma a parede celular das fibras ligninocelulosicas. (MALHERB, 2002).

Em meio alcalino, as ligações entre lignina (por meio do ácido ferulico) e hemicelulose são saponificadas e ligações ésteres intermoleculares que mantêm as xilanas juntas são rompidas causando a despolimerização da hemicelulose, aumentando sua solubilidade em meio aquoso (OBERMEIERA, SIEBERA e SCHIEDERA, 2012).

### 2.2.3 Lignina

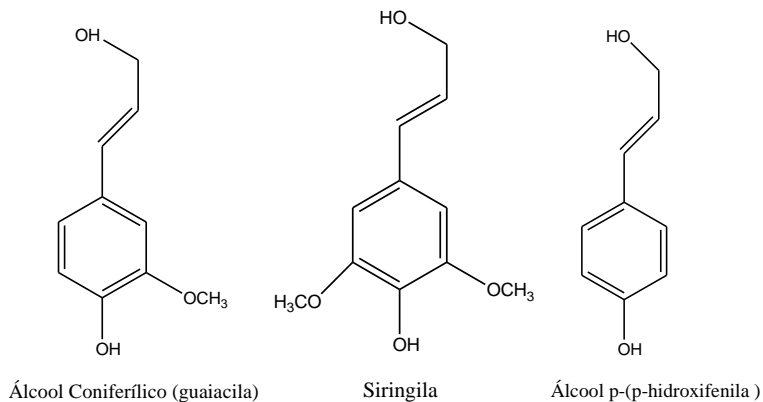
A lignina é um polímero fenólico, natural, não carboidrato que está presente na parede celular de plantas em grandes quantidades, servindo como uma espécie de adesivo natural que dá suporte para as plantas (GUPTA, 2010). Devido sua íntima ligação com a celulose, é normal esperarmos a presença de lignina em compósitos baseados em fibras celulósicas.

Ela possui uma estrutura complexa formada, majoritariamente, pela polimerização de três monômeros fenilpropanos, a guaiacila, a siringila e a p-hidroxifenila (LIU, WANG, *et al.*, 2008), este último presente em quantidades consideráveis em monocotiledôneas. (BOERIU, BRAVO, *et al.*, 2004).

Estes monômeros, apresentados na Figura 8, estão distribuídos sem regularidade, o que acaba tornando a estrutura amorfa, e podem estar ligados por ligações éteres ou carbono-carbono. O arranjo e a quantidade destas estruturas variam amplamente de acordo com o gênero da planta (BOERIU, BRAVO, *et al.*, 2004 e HERGERT, 1960).

Durante o processo de branqueamento de fibras lignocelulósicas, a clivagem oxidativa da lignina pode formar produtos como guaiol, vanilina, eugenol, 4-n-propil guaiacol, ácido protocatenico, ácido isso-hempínico entre outros (GUPTA, 2010).





**Figura 8:** Principais monômeros da lignina.

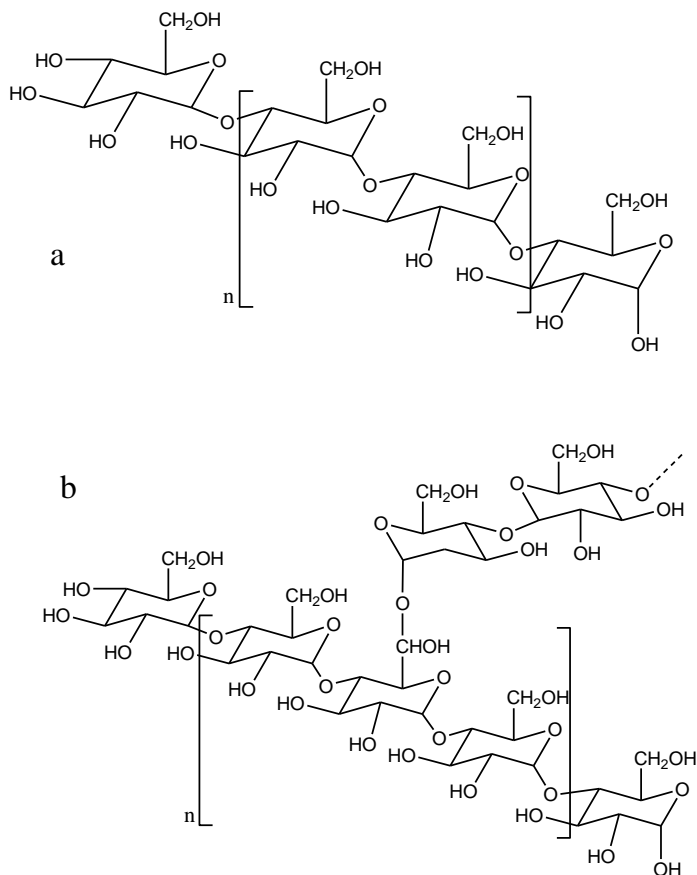
Com a presença da lignina em compósitos, se espera que ela aumente a oxidação, resistência térmica e luminosa dos materiais (PUCCOARIELLO, VILLANI, *et al.*, 2004). As vantagens de sua presença irão depender da utilização dada ao material, da preparação e da compatibilidade de ambos. A dissolução da lignina acaba por causar aumento da porosidade e diminuição do desempenho de alguns compósitos em longo prazo. (CALDAS, 2002).

### 2.2.4 Amido

O amido é um polímero de origem natural que está entre os três biopolímeros mais abundantes na natureza, juntamente com a lignina e a celulose. É formado por polissacarídeos e pode ser encontrado em diversos vegetais como batata, mandioca e milho.

Em sua forma nativa ele se apresenta organizado em grânulos nos quais cerca de 98% de sua massa seca é composta por dois tipos de  $\alpha$ -glucanos: amilose e amilopectina (Figura 9). Nos outros 2% de sua massa seca se encontram algumas proteínas, triglicerídeos e ácidos graxos (TESTER, KARKALAS e

QI, 2004).



**Figura 9:** Representação estrutural da (a) Amilose e (b) Amilopectina

Estes grânulos são estruturas semi-cristalinas complexas cujo tamanho varia entre 1 e 100  $\mu\text{m}$  dependendo da origem vegetal do material. Apresentam uma organização em que camadas amorfas e cristalinas se intercalam formando anéis que possuem entre 120 e 400 nm (BLAZEK e GILBERT, 2011).

A síntese natural do amido e a formação destes grânulos

são processos complexos nos quais a sacarose derivada da fotossíntese é o ponto de partida para a deposição de  $\alpha$ -glucanos. O processo de síntese é geralmente considerado como dividido em duas classes (BLAZEK e GILBERT, 2011):

- Síntese do amido granular, que é considerada etapa responsável pela síntese da amilose.
- Síntese do amido solúvel, considerada responsável pela síntese das unidades de amilopectina.

O rompimento da estrutura granular do amido dá origem ao chamado amido termoplástico (TPS). Esse processo de desorganização da estrutura do polímero é irreversível e pode ser feito através da sua solubilização em água ou por tratamentos termomecânicos na presença da mesma (SANKRI, ARHALIASS, *et al.*, 2010).

Para o processo realizado através da solubilização em (excesso) de água a teoria mais aceita sugere que em um primeiro estágio um excesso de água é absorvido pelas regiões amorfas dos grânulos semi-cristalinos, havendo então uma rápida expansão devido ao intumescimento, que acaba desestabilizando os cristalitos, levando a progressiva perda de cristalinidade (JENKINS e DONALD, 1998). Há ainda a influência do tipo de amido ao qual se aplica o processo, pois, a quantidade de amilose, amilopectina e o tamanho de suas cadeias também influenciam na gelatinização (ZHOU, ROBARDS, *et al.*, 2002).

Como todo polímero natural, o amido também apresenta desvantagens, como apresentar alta capacidade de absorção de água, não poder ser fundido e apresentar dificuldade de processamento, o que acaba limitando suas aplicações apesar de sua boa biodegradabilidade e baixo custo.

A constituição do amido tem forte influência nas propriedades dos materiais que podem ser desenvolvidos a partir dele. A presença dominante de amilose leva à produção de bioplásticos mais fortes e flexíveis, enquanto o domínio de amilopectina leva à formação de materiais com menor alongação e resistência à tensão devido a sua estrutura ramificada (FAKHOURY, MARTELLI, *et al.*, 2012).

O amido usado neste trabalho é o amido de mandioca,

que é obtido a partir da *Manihot sculenta*, uma planta muito comum no Brasil e que é geralmente comercializada em sua forma *in natura*.

Os grânulos do amido proveniente da mandioca tem entre 5 e 35 µm e um formato semi-esférico (CARVALHO, 2008) e o seu rompimento acontece em temperaturas próximas a 70 °C (MARQUES, PÉRÉGO, *et al.*, 2006). A composição do amido de mandioca é de aproximadamente 18,6% (m/m) de amilose e 80% (m/m) de amilopectina (SANTANA, FERREIRA, *et al.*, 2008).

## 2.3 BRANQUEAMENTO E HIDRÓLISE DE FIBRAS VEGETAIS

Branqueamento é um termo muito amplo que possui diversos significados devido seu uso em áreas como odontologia, indústria de alimentos e indústria de papel, cujo, significado é aplicado a este texto. Esse processo consiste no isolamento das fibras de celulose, a partir das mais diversas matrizes lignocelulósicas para se obter um produto mais puro e de melhor qualidade, sendo o método Kraft o mais conhecido industrialmente.

Este processo tem como objetivo promover um desmembramento do complexo lignina-celulose-polioses através de técnicas de pré-tratamento e deslignificação sem a destruição das fibrilas celulósicas, método esse usualmente conhecido por polpação (BRASILEIRO, COLODETTE e VELOSO, 2001).

Para remoção da celulose desta matriz orgânica, vários métodos podem ser utilizados sendo que solventes, reagentes e condições experimentais exercem grande influência nas características finais apresentadas pelas fibras (OUDIANI, CHAABOUNI e MSAHLI, 2011). O potencial de redução de alguns reagentes comumente empregados pode ser visto na Tabela 2.

Várias alternativas ao processo Kraft tem se apresentado ao longo dos anos, e um dos principais motivos para isto é que este processo consome uma grande quantidade de reagentes químicos e tem baixa seletividade, causando a despolimerização indesejada de muitos polissacarídeos durante o processo (HUBBE, ROJAS, *et al.*, 2008).

**Tabela 2:** Potencial padrão de redução para semi-reações (BRASILEIRO, COLODETTE e VELOSO, 2001).

Semi-reação	E <sub>o</sub> (V)
$O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,07
$Cl_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-$	1,36
$ClO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons HClO_2$	1,15
$CH_3CO_3H + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons CH_3CO_2H + H_2O$	1,06
$ClO^- + H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2 OH^-$	0,90
$HOO^- + H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons 3 OH^-$	0,87

Devido esta despolimerização, a celulose pode sofrer algumas reações de hidrólise básica. A hemicelulose presente é ainda mais degradada devido a sua baixa massa molar e as suas características estruturais amorfas (SEVASTYANOVA, 2005).

Em geral, as metodologias utilizados para esse processo podem ser divididas em dois segmentos:

- ECF (*Elemental Chlorine Free*)
- TCF (*Totally Chlorine Free*).

Um processo *ECF* é assim chamado por não utilizar gás cloro ( $Cl_2$ ) durante o branqueamento, sendo um dos processos mais aplicados atualmente. A vantagem deste processo é a possibilidade de uma deslignificação praticamente completa. Entretanto, algumas moléculas organo-cloradas podem ser sintetizadas durante a reação, o que é indesejável pois elas podem ser nocivas ao meio ambiente (REINSTALLER, 2008). Agentes como cloro elementar ( $Cl_2$ ), hipoclorito ( $^{\ominus}OCl$ ) e dióxido de cloro ( $ClO_2$ ) são agentes oxidantes com grande efetividade em processos de branqueamento e seletividade na oxidação de ligninas, preservando os carboidratos (KODA, 2000).

Nos processos *TCF* o agente utilizado para o branqueamento não é baseado em cloro. A utilização destas técnicas levou a uma necessidade de se repensar todo o processo de branqueamento uma vez que muitas delas são corrosivas (prejudicando os equipamentos tradicionalmente usados na indústria) e tendem a gerar espumas (REINSTALLER, 2008).

Com essas preocupações ambientais em mente, o uso

de novos agentes oxidantes como oxigênio ( $O_2$ ), ozônio ( $O_3$ ), peróxido de hidrogênio e perácidos vem crescendo, permitindo a remoção da maioria das substâncias cromóforas sob condições suaves (REINSTALLER, 2008 e KODA, 2000).

Contudo, os processos baseados em oxigênio ( que formam  $HOO\cdot$ ,  $O_2\cdot$  ,  $HO^{\cdot}$ ) têm a desvantagem de não serem seletivos se comparados aos processos baseados em cloro, e muitas vezes além da lignina acabam por causar a quebra de ligações aleatórias em carboidratos e polisacarídeos. (SHILIN, HUAIYU, *et al.*, 2007).

Em muitos sistemas é comum a utilização de um processo multiestágios, sendo a combinação de várias etapas com diferentes finalidades, pois é difícil remover todos os agentes desejados ao mesmo tempo (KODA, 2000).

A fibra de sisal pode ser deslignificada através de diversas metodologias facilmente encontradas na literatura. Essa deslignificação se dá, principalmente, através da despolimerização e dissolução da lignina presente na fibra. Esses processos acontecem pelas quebras das ligações éter presentes, enquanto as ligações carbono – carbono continuam intactas. Essas quebras de ligações éter conduzem à formação de compostos hidroxifenólicos, o que aumenta a hidrofobicidade da lignina que se dissolve na forma de sais fenolatos (SEVASTYANOVA, 2005).

O uso de fibras vegetais *in natura*, ou seja, com seus conteúdos naturais de lignina e hemicelulose explica o insucesso de algumas aplicações dadas a estas fibras. Isto ocorre pelo fato das moléculas de baixa massa molar presentes poderem se degradar, reduzindo assim as propriedades do composto a longo prazo (CALDAS, 2002).

### **2.3.1 Tratamento Básico com NaOH**

Também conhecido como mercerização em homenagem ao seu inventor John Mercer, o tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) é o processo no qual a celulose é tratada com solução alcalina aquosa e tem grande utilização como passo inicial para a preparação de alguns derivados de celulose pois

age como um ativador da celulose para estas reações (MANSIKKAMA, LAHTINEN e RISSANEN, 2007).

Na celulose vegetal, uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) entre 8 e 10% (m/m) age como um ótimo meio intumecedor, principalmente a baixas temperaturas. Mas, devido suas interações intermoleculares, a celulose é apenas parcialmente solúvel neste meio, sendo que a parte solubilizada corresponde a moléculas de baixa massa molar. De fato, a celulose se torna totalmente solúvel neste meio apenas se ela apresenta um baixo grau de polimerização ou é o que é denominada de celulose regenerada. (KAMIDE, 2005).

O processo de dissolução da celulose é de vital importância em processos em que se desejam produzir derivados, uma vez que se a celulose não estiver em solução ocorrerá apenas uma modificação superficial da fibra.

Tratamentos com baixas concentrações de hidróxido de sódio (~2%) tendem a deixar as fibras mais resistentes mecanicamente, enquanto tratamentos mais agressivos podem provocar um enfraquecimento das fibras (OUDIANI, CHAABOUNI e MSAHLI, 2011).

Um meio alcalino também favorece a remoção de lignina acelerando sua dissolução e diminuindo a necessidade de utilização de reagentes oxidantes sendo que o uso de uma temperatura em torno de 60°C é a melhor condição para essa remoção. (SUESS, 2010).

Uma das consequências da mercerização, decorrente dos processo de intumescimento e mercerização, é a possibilidade de interconversões estruturais entre a celulose I e II (NISHINO, 2004).

### 2.3.1.1 Tratamento com hipoclorito

O uso de hipoclorito torna a polpação um processo ECF no qual geralmente são utilizados hipoclorito de sódio ou de cálcio.

Em meio alcalino as reações do hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) são muito similares aquelas do íon gerado pelo peróxido de hidrogênio ( $\text{HOO}^-$ ). O ânion hipoclorito é um nucleófilo, que

clivando cadeias laterais levando as estruturas da lignina à quinonas, que posteriormente são convertidas em ácidos carboxílicos que são compostos muito mais hidrofílicos e solúveis. (SUESS, 2010).

A formação destes ácidos acaba diminuindo o pH do meio, o que pode modificar o mecanismo da reação. Em pH próximo a 9 o ácido hipocloroso (HOCl) pode ser formado e como é um oxidante mais forte do que o íon hipoclorito pode acabar oxidando os grupos hidroxilas da celulose, sendo prejudicial à fibra. Além disto, parte da lignina residual oxidada pode não ter uma massa molecular pequena o suficiente para ser solubilizada em meios ácidos, fazendo com que, desse modo, seja interessante manter o meio alcalino (SUESS, 2010).

O hipoclorito pode ser utilizado como uma etapa secundária no processo de deslignificação, após uma etapa básica por exemplo. A combinação do hipoclorito com outros reagentes também é descrita na literatura, um exemplo é o trabalho descrito por LEE, CHUNG e DAY (2009) no qual foi combinado NaOH com o peróxido de hidrogênio. Os pesquisadores perceberam que a formação de um complexo entre peróxido de hidrogênio e hipoclorito tem efetividade similar a do hipoclorito em meio básico, sendo o hipoclorito o agente oxidante predominante neste processo com uma eficiência máxima quando a concentração de hipoclorito de sódio (NaOCl) é de 5% (m/m).

### **2.3.2 Tratamento ácido com Perácido Acético**

A utilização do perácido acético (PA) (Figura 10) como agente oxidante possibilita o uso de um processo TCF. Os perácidos tem ampla aplicação como oxidantes e trabalhos contendo sua utilização podem ser encontrados na literatura com as mais variadas aplicações.

Com potencial de oxidação de 1,06 V, que é próximo ao potencial de oxidantes tradicionais como o dióxido de cloro, o PA é um oxidante forte e possui vantagem de, além de não ser clorado, ser altamente seletivo (BRASILEIRO, COLODETTE e VELOSO, 2001 e ZHAO, ZHANG, *et al.*, 2008).



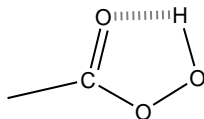
O PA reage de maneira similar ao peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), de fato ele pode ser hidrolisado em acetato e peróxido de hidrogênio. Porém, sua aplicação no processo de branqueamento possui algumas vantagens em relação ao  $H_2O_2$ , pois enquanto este precisa de um meio alcalino o PA pode ser utilizado em meio ácido (SUESS, 2010).

Sua preparação pode ser feita pela mistura de ácido acético ( $CH_3COOH$ ) e peróxido de hidrogênio em meio aquoso com a possibilidade de se utilizar um ácido mineral forte como catalisador, sendo este geralmente o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) (ZHAO, ZHANG, *et al.*, 2008). Alternativamente, ele pode ser produzido pela reação do peróxido de hidrogênio com anidrido acético em temperatura ambiente com o uso de um catalisador adequado como o hidróxido de sódio. Entretanto, um excesso de anidrido acético pode gerar a espécie diacetil peróxido que é altamente explosiva (BRASILEIRO, COLODETTE e VELOSO, 2001).

Durante a geração do PA através do ácido acético e peróxido de hidrogênio a reação se mantém em equilíbrio (Equação 1), que é alterado pela presença de catalisador presente. (ZHAO, CHENGB, *et al.*, 2008). A utilização de um ácido mineral também provoca a hidrólise de carboidratos, especialmente a hemicelulose, enquanto a não utilização de um catalisador torna a oxidação mais restrita a lignina (ZHAO, ZHANG, *et al.*, 2008).



A remoção de lignina está muito mais intimamente ligada ao aumento da temperatura do que a concentração do perácido no meio (TAN, YANG, *et al.*, 2010) entretanto a homólise térmica do PA se torna significativa em temperaturas maiores do que  $80^\circ C$  (ZHAO, ZHANG, *et al.*, 2008), o que diminuiria a efetividade da reação. Em relação ao tempo de reação sua influência está fortemente ligada as característica das fibras, uma vez que a degradação da celulose acontece paralelamente as reações desejadas.



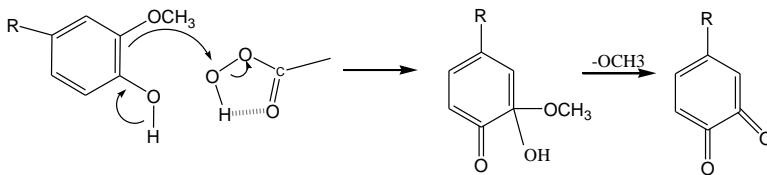
**Figura 10:** Provável estrutura do Perácido Acético.

Em comparação com folhas de coníferas as polpas de folhosas são mais facilmente branqueadas com o uso do PA, uma vez que as ligninas presentes em folhosas apresentam maior facilidade para serem oxidadas com o uso deste agente. Estas observações estão relacionadas ao conteúdo de grupos metoxílicos (superior nas folhosas), os quais contribuem para aumentar a reatividade dos anéis aromáticos nas reações com os perácidos (BRASILEIRO, COLODETTE e VELOSO, 2001).

A oxidação pelo PA ainda pode ser combinada com uma etapa de tratamento básico. Este tratamento sequencial tem alta seletividade para a deslignificação, apresentando uma separação quase completa entre a lignina e o material bruto (ZHAO, WUA e LIU, 2011). A intensidade do tratamento básico na primeira etapa influi diretamente no resultado do tratamento com perácido na segunda etapa, já que quanto menor a carga básica utilizada, maior terá de ser a quantidade de perácido para se obter um alto grau de deslignificação. (ZHAO, WUA e LIU, 2011).

Em meio básico, o caráter extremamente nucleofílico do íon hidroperoxido ataca preferencialmente os grupos etílicos e carbonílicos presentes na lignina. Como consequência, alguns grupos cromóforos como cetonas de anéis conjugados, quinonas e cinamaldeídos são convertidos em espécies não cromóforas (SUN, TOMKINSON, *et al.*, 2000).

Em pH ácido, o PA pode ter sua dissociação negligenciada, uma vez que possui um pKa de 8,2 e atua como um eletrófilo, sendo capaz de promover a hidroxilação dos anéis aromáticos da lignina. Essa hidroxilação facilita a oxidação subsequente pela geração de grupos fenólicos, grupos estes que são facilmente oxidados em quinonas (Figura 11) que posteriormente sofrem clivagem gerando ácidos carboxílicos (SUESS, 2010).



**Figura 11:** Mecanismo de reação da oxidação a quinonas pelo peróxido acético.

O uso de perácidos como agentes oxidantes para etapas de branqueamento de fibras naturais pode ser encontrado na literatura em trabalhos como de ZHAO et al., (2008), TAN et al., (2010) e TEIXEIRA, et al., (2011) com uma vasta gama de condições experimentais. Processos realizados com temperaturas que variam entre 30-70<sup>o</sup> e tempo variando entre 30 min e 24 horas são discutidos. Diante dessas possíveis variações na seletividade da reação, o uso dos perácidos pode ser adaptado ao propósito desejado de acordo com a fonte e finalidade do material. Sua particular efetividade para branqueamento de fibras vindas de folhosas, em meio ácido, parece ser uma boa alternativa para o branqueamento da fibra de sisal.

### 2.3.3 Hidrólise ácida da fibra de celulose

A hidrólise das fibras de celulose pode ser feita com a utilização de ácidos concentrados, por um processo enzimático ou através de processos mecânicos (como o uso de ultrasom) (LI e REGAUSKAS, 2011).

As cadeias presentes das regiões amorfas da celulose estão orientadas randomicamente, levando a uma área de menor densidade em comparação a região cristalina. Por consequência, estas regiões se tornam mais suscetíveis a ataques durante um processo de hidrólise. Na hidrólise ácida, por exemplo, o íon hidrônio ( $H_3O^+$ ) pode penetrar entre as cadeias desta região amorfa, promovendo assim uma quebra hidrolítica das ligações glicosídicas (LIMA e BORSALI, 2004). Este processo hidrolítico

pode levar a diferentes produtos dependendo das condições reacionais empregadas. A hidrólise da celulose pode levar a dois caminhos principais: a formação de açúcar ou a decomposição das cadeias (ABASAEED e LEE, 1991).

Em ambos os casos, ocorre a quebra das cadeias presentes nestas regiões amorfas, o que pode levar a liberação dos cristalitos individuais, os nanocristais de celulose (LIMA e BORSALI, 2004).

Para a hidrólise ácida geralmente são usados o ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sendo que o último tende a fornecer suspensões mais estáveis.

### 2.3.3.1 Nanocristais de Celulose (CNC)

Particularmente na celulose estes domínios cristalinos, isolados a partir da hidrólise das fibras, são chamados de nanocristais de celulose (também chamados de *whiskers* ou celulose nanocristalina). Estes cristais tem propriedades físicas axiais próximas as dos cristais perfeitos, e são biosintetizados e depositados de maneira continua por animais e plantas (CHENG, DEVALLANCE, *et al.*, 2011).

O resultado destas estruturas altamente ordenadas não são apenas materiais com altas resistências mecânicas, mas também com propriedades óticas, magnéticas, elétricas e condutimétricas significativamente diferentes do material macroscópico (SAMMIR, ALLOIN e DUFRESNE, 2005).

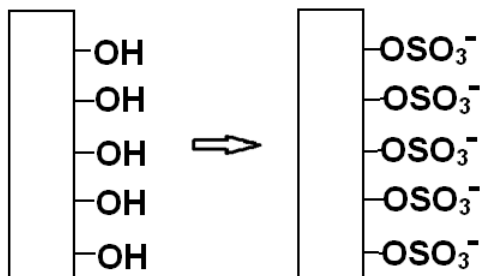
As propriedades de resistência à tração apresentadas por estes nanocristais são muito superiores as de outros materiais que possuem alta relação entre superfície e volume, permitindo assim o processamento de compósitos com as maiores forças possíveis. (SAMMIR, ALLOIN e DUFRESNE, 2005).

A dispersidade destes nanocristais é dependente de dois fatores principais: a difusão térmica e a difusão do ácido. A difusão térmica é um fator a ser considerado no inicio da reação, o qual ocorre devido ao aumento rápido da temperatura fazendo com que as fibras passem da temperatura ambiente à temperatura reacional. Esta difusão térmica é diferente para materiais com diferentes composições, quantidade de lignina e hemicelulose, por exemplo, o que pode gerar modificações

físicas durante o processo. (ABASAEED e LEE, 1991). Já a difusividade do ácido está ligada a densidade e o tamanho das partículas do material que será hidrolisado. Quanto mais extremas as condições experimentais mais este efeito, ligado ao tamanho das partículas, se torna evidente. No início da reação a taxa de hidrólise é maior nas regiões externas da fibra e esta passa a aumentar no seu interior conforme a reação progride. (ABASAEED e LEE, 1991)

As dimensões destes nanocristais podem variar de acordo com sua fonte. Várias relações entre diâmetro e comprimento podem ser encontradas, variando entre 1 e 100 (SAMMIR, ALLOIN e DUFRESNE, 2005). Ainda, deve-se considerar que estes cristais podem aumentar de tamanho após essa hidrólise da parte amorfa devido ao aumento da liberdade que conseguem após a quebra da ligação glicosídica, dificultando um controle fino de suas dimensões (LIMA e BORSALI, 2004).

Estes materiais, em suspensão, tem um comportamento coloidal e quando provém de processos hidrolíticos realizados com ácido sulfúrico possuem uma boa estabilidade. Neste tipo de hidrólise grupos sulfatos se ligam à superfície dos nanocristais e tornam estes carregados negativamente, o que causa uma repulsão eletrostática que evita aglomeração das partículas (SILVA e D'ALMEIDA, 2009; SAMMIR et al, 2005). Uma representação de como estes grupos se prenderiam ao nanocristal pode ser vista na Figura 12.



**Figura 12:** Substituição das hidroxilas na superfície dos nanocristais de celulose.

Estes grupos sulfatos presentes na superfície dos nanocristais podem ser removidos posteriormente, se necessário, através do uso de resinas trocadoras iônicas (CHU, WUB, *et al.*, 2011).

Estes nanocristais de celulose possuem uma grande capacidade para agir como agentes de reforço em matrizes poliméricas. Com um Módulo de Young de mais de 100 GPa e uma área superficial que pode atingir milhares de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , são ótimos candidatos para serem utilizados na fabricação de *nanocompósitos* (LEMAHIEU *et al.*, 2008).

Estes nanocristais possuem formato cilíndrico e isto, aliado a sua alta rigidez, permite um aumento significativo de força unidirecional para compósitos desenvolvidos que os utilizem como carga. (HUBBE, ROJAS, *et al.*, 2008). Atualmente, alguns autores sugerem potenciais aplicações aos nanocristais de celulose, sendo que as mais comuns se encontram na Tabela 3.

**Tabela 3:** Potenciais aplicações dos nanocristais de celulose

Aplicação	Autor(es)	Ano
Atividades ópticas em papéis de segurança	Sammir	2005
Resistência mecânica de filmes polieletrólitos em baterias de lítio.	Sammir	2005
Resistência mecânica de filmes polieletrólitos de baixa espessura em baterias de lítio	Dong e Roman	2007
Preparação de cerâmica com porosidade controlada	Dujardin	2003
Nanocompósitos condutores	Agarwal	2006

Adaptado de SILVA e D'ALMEIDA (2009) e HUBBE *et al.*, (2008)

Atualmente, está em desenvolvimento a norma TAPPI WI3021 que tem como objetivo padronizar a nomenclatura dada

aos materiais com dimensões nanométricas obtidos a partir da celulose.

Segundo a norma TAPPI, os nanocristais de celulose (ou celulose nanocristalina) são partículas produzidas pela hidrólise ácida, oxidação ou outros métodos que geram uma nanofibra de celulose com dimensões entre 3 e 10 nm e razão de aspecto maior do que 5. Esta norma também define a celulose nanofibrilada como materiais formados por bactérias ou através de tratamentos mecânicos que possuem dimensões entre 5 e 30 nm e razão de aspecto normalmente maior do que 50.

## 2.4 NANOCOMPÓSITOS

Diversos polímeros são inutilizáveis sozinhos, mas se adicionados de materiais particulados ou fibrosos podem se tornar materiais altamente úteis. Entre estes aditivos, os materiais fibrosos são amplamente usados. Assim como alguns novos produtos como fibras metálicas, *whiskers*, fibras celulósicas de algodão e algumas sintéticas como poliésteres, nylon, polivinil álcool além de fibras de carbono e boro (BILLMEYER, 1984).

Este processos, que visam modificar as propriedades do material de acordo com as características que se deseja, geram as blendas, os compósitos e as redes-interpenetrantes. Os compósitos são uma classe de materiais poliméricos, com dois ou mais componentes, em que há presença de partículas com características distintas da matriz. Termofixos e/ou termoplásticos, como poliésteres e resinas epóxi, reforçados com fibras de vidro são exemplos comuns (PAOLI, 2008).

Estes materiais, que possuem boas propriedades mecânicas e térmicas, são utilizados em áreas diversas como aeroespacial e esportiva. Mas eles geralmente são decompostos por incineração, causando diversos problemas ambientais. Para se evitar estes problemas ambientais, compósitos mais ambientalmente amigáveis podem ser preparados com o uso de fibras naturais combinadas com polímeros sustentáveis. (NISHINO, 2004).

A tração de uma amostra polimérica tende a facilitar a cristalização e a inserção de cadeias poliméricas que facilitem a cristalização, sendo isso o equivalente à formação de ligações cruzadas. A adição de sólidos finamente divididos em matrizes poliméricas tem o mesmo efeito, e o módulo muda de acordo com a quantidade de sólidos adicionados (HIEMENZ e LODGE, 1984).

Uma outra propriedade que possui grande importância é a permeabilidade, seja a gases ou a líquidos. No caso de compósitos à base de polímeros naturais a permeabilidade a água (líquida ou vapor) é um fator chave em suas possibilidades de aplicações. É largamente aceito que polímeros cristalinos são impermeáveis, e que a permeação ocorre através das regiões amorfas, sugerindo que a formação de compósitos formados com a adição de partículas cristalinas possa diminuir a permeabilidade de certos materiais amorfos e semi-cristalinos (LARAGON, CATALA e GAVARA, 2004).

Compositos contendo fibras de celulose podem apresentar uma melhora significativa nas propriedades mecânicas, além de estabilidades dimensionais. (HUBBE, ROJAS, *et al.*, 2008).

Quando o compósito apresenta uma carga, dispersa na matriz polimérica, que possui com ao menos uma dimensão na escala nanométrica este material pode ser chamado de nanocompósito. O grande desafio destes materiais é conseguir uma boa dispersão dos nanomateriais, o que é fortemente dependente da natureza do polímero (ROTHON, 2002).

O atrativo dos nanocompósitos parece ser sua grande habilidade de atingir grandes níveis de rigidez, baixa densidade específica e melhor resistência ao impacto (ROTHON, 2002). Os nanocompósitos não são especificamente dependentes do formato destas nanopartículas, mas sim de suas características e do modo como elas são utilizada a fim de se obter uma gama de propriedades desejadas (KUMAR, DEPAN, *et al.*, 2009).

Existem, em qualquer compósito, três regiões bem distintas: a matriz, o reforço, e a região de interface entre eles. Esta região de interface apresenta características diferentes da matriz devido a sua proximidade com a interface do material adicionado. Algumas propriedades estáticas e dinâmicas dos



polímeros podem ser explicadas em função do Raio de Giro ( $R_g$ ), que é um parâmetro espacial chave. Em um sistema de nanopartículas, a distância entre elas geralmente é comparável ao seu tamanho devido a grande quantidade de partículas presentes em uma certa área. Assim, mesmo em amostras diluídas há uma maior interação partícula-partícula e uma grande área interfacial pois o aumento da região interfacial entre as partículas e o meio aumenta drasticamente quando o tamanho da partícula diminui. (KUMAR, DEPAN, *et al.*, 2009).

Em uma fibra celulósica comum há cerca de 25 a 40% de regiões amorfas. Estas fibras podem permitir uma modificação das propriedades do compósito conforme a unidade varia. Isto pode ser evitado se forem usados apenas cristais não porosos presentes na estrutura da celulose (HUBBE, ROJAS, *et al.*, 2008).

### **2.4.1 Nanomateriais**

Materiais que possuem ao menos uma dimensão menor do que 100 nm são chamados de nanomateriais. Essa definição os diferencia de nanopartículas, que são nano-objetos que possuem as três dimensões externas dentro da nanoescala (STANDARDS, 2007). Uma definição mais ampla diz que estes materiais são manipulados em escala atômica, molecular ou macromolecular para se obter propriedades significativamente diferentes daquelas encontradas em maiores escalas (SOCIETY, 2004).

O principal interesse em nanomateriais deve-se justamente a estas mudanças significativas em suas propriedades. As duas maiores razões para estes materiais apresentarem características particulares nestas dimensões são o aumento relativo da área superficial e os efeitos quânticos que surgem do confinamento espacial dos elétrons entre as fronteiras cristalinas, o que qualitativamente é análogo ao problema da partícula na caixa (ANDERSEN, FONG e PICKETT, 2002 e SOCIETY, 2004).

Na extremidade da escala nanométrica, temos que

considerar ainda outros fatores como o movimento browniano, que torna o controle molecular extremamente difícil, além da tensão superficial e da tendência a aglomeração (SOCIETY, 2004).

Em uma partícula com 30 nm de tamanho cerca de 5% dos seus átomos estão na superfície. Em uma partícula com 10 nm, este número sobe para 20% e em uma partícula que tenha 3 nm, cerca de 50% de seus átomos estarão em sua superfície (SOCIETY, 2004). Este aumento de átomos na superfície destes materiais leva ao aumento de reatividade, fazendo de alguns nanomateriais ótimos catalisadores, que podem ser utilizados para melhorar a eficiência de baterias e pilhas, além da produção de semi-condutores. Com o tamanho da matéria sendo reduzido a alguns nanômetros os efeitos quânticos começam a ter um papel importante em suas propriedades, uma vez que o efeito de confinamento quântico espacial resulta em mudanças significativas nas propriedades ópticas e magnéticas destes nanomateriais, em especial nos limites da escala (LI, FEI, *et al.*, 2009 e SAMMIR, ALLOIN e DUFRESNE, 2005).

Atualmente, são duas as estratégias de obtenção de nanomateriais mais amplamente utilizadas: “Top Down” e “Bottom Up”. Sistemas auto organizados e funcionais são o principal objetivo do “Bottom Up” cuja tecnologia tem potencial para gerar sistemas multifuncionais complexos através da montagem controlada de átomos e moléculas sem resíduos ou necessidade de eliminar partes do sistema. Para o controle desta técnica alguns desafios ainda devem ser vencidos, como a preparação da superfície para a deposição controlada dos átomos, controle de impurezas, qualidade dos reagentes, etc. (BISWAS *et al.*, 2012). A técnica do “Top Down” consiste em obter nanomateriais a partir da redução de tamanho do material através de processos experimentais externos, como por exemplo hidrólise ácida, sonicação e hidrólise enzimática, sendo um exemplo de sua aplicação a obtenção de nanocristais de celulose (AZEREDO, 2009; BISWAS *et al.*, 2012).

Neste sistema, o processo consiste justamente na retirada de compostos secundários e posterior remoção da fração amorfa da fibra celulósica resultando nos nanomateriais.

Os nanomateriais vêm sendo produzidos por empresas

de todos os tamanhos e as universidades têm ajudado a descobrir e estimular novos campos. Temos como exemplo disto os nanotubos de carbono que são conhecidos por serem 1000 vezes mais fortes que o aço tendo apenas um sexto do seu peso e as nanoargilas cujas pesquisas têm se expandido rapidamente.

#### **2.4.2 Plastificantes/Filmes biodegradáveis**

Apesar de toda tecnologia e conhecimento aplicados ao processamento de materiais derivados do petróleo, é crescente a conscientização de que esses produtos não são ambientalmente amigáveis, sendo, portanto, necessária a procura por alternativas que possam os substituir estes materiais em médio prazo. Com isto a pesquisa sobre filmes totalmente biodegradáveis, que possam ser obtidos de fontes agrícolas e renováveis e que apresentem características adequadas para que possam substituir completamente os materiais derivados do petróleo, ganham força.

A obtenção de filmes biodegradáveis envolve ao menos um agente formador (que são comumente amido ou proteínas), um solvente e um plastificante. Além disso, as características apresentadas pelos filmes são fortemente dependentes da interação entre as cadeias poliméricas, do modo de processamento e do plastificante utilizado (MULLER, YAMASHITA e LAURINDO, 2008).

Plastificantes atuam na redução das forças intermoleculares entre as cadeias adjacentes, reduzindo assim a resistência do material e aumentando sua flexibilidade através da redução da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (BILLMEYER, 1984). Comumente, plastificantes tendem a possuir uma grande afinidade pela água e isto faz com que sua presença influencie as propriedades dos filmes, como as mecânicas e de barreira a vapor d'água, pois essa característica acaba modificando as interações entre o polímero e a água presente na atmosfera (Muller (2007) e SOBRAL (2000)).

O amido é provavelmente o polissacarídeo mais importante utilizado na confecção de biofilmes devido sua capacidade de formar uma matriz homogênea, sua abundância e

baixo valor. Entretanto, suas propriedades mecânicas são pobres se comparado aos tradicionais materiais derivados do petróleo, além de apresentar um forte caráter hidrofílico (GHANBARZADEH, ALMASI e ETEZAMI, 2010). Por isso, o uso de plastificantes do tipo polioliol ( que são geralmente usados em biofilmes), como o glicerol (propano-1,2,3-triol), é uma boa alternativa para a plastificação de filmes de amido devido a boa compatibilidade entre os compostos. Mas, se o uso de plastificantes torna possível uma melhoria das propriedades mecânicas, ele também acaba promovendo uma maior permeabilidade a vapor d'água (GHANBARZADEH, ALMASI e ETEZAMI, 2010).

Para algumas aplicações, como na indústria de alimentos por exemplo, o coeficiente de permeabilidade é importante, pois quando menor a permeabilidade da embalagem menor será a água disponível em contato com o alimento e isto reduz a proliferação bacteriana (SILVA, PEREIRA e DRUZIAN, 2012).

Além do agente formador, plastificante e solvente os filmes ainda podem ter cargas adicionadas a sua composição para que aja a formação de compósitos ou nanocompósitos. Estas cargas são partículas adicionadas à formulação básica com objetivo de melhorar as de barreira a vapor de água, a gases, alongação, etc.

A utilização de nanocristais de celulose é um processo promissor que visa melhorar as características dos filmes de amido-glicerol. Além de menos hidrofílicos, os nanocristais são materiais altamente cristalinos que interagem fortemente entre si, permitindo que devido sua adição ocorra um aumento da tortuosidade do meio, o que cria uma barreira física que dificulta a permeabilidade das moléculas de água. Além disto, os nanocristais estão menos suscetíveis a ataques de microorganismos, o que pode também aumentar o tempo de prateleira de alguns alimentos (SILVA, PEREIRA e DRUZIAN, 2012).

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 MATERIAIS**

A fibra de sisal (*Agave Sisalana*) foi obtida junto a *Sisalândia* Fios Naturais Ltda e o amido junto a Yoki Alimentos. O ácido sulfúrico, o glicerol e o hidróxido de sódio foram adquiridos junto a Lafan Química Fina, o ácido acético glacial junto a Vetec, o peróxido de hidrogênio junto a Nuclear, e a membrana de celulose D9402-100FT (76mm) foi adquirida da Sigma-Aldrich.

#### **3.2 MÉTODOS**

##### **3.2.1 Branqueamento e hidrólise das fibras**

###### **3.2.1.1 Branqueamento da fibra**

Com o objetivo de avaliar o efeito do processo de branqueamento, na produção e características de partículas nanométricas a partir da celulose, a fibra de sisal (FB) foi branqueada utilizando duas metodologias: deslignificação em meio básico (FBB) e deslignificação em meio ácido (FBA).

###### **3.2.1.2 Deslignificação em meio básico .**

Neste processo 2,5 g da fibra de sisal foram moídas em moinho de facas e selecionados com uma malha de 20 mesh, suspensas em uma solução aquosa de NaOH (10% m/v) e mantidas sob forte agitação a 60°C durante 4 horas. Após este período a suspensão foi filtrada e as fibras foram lavadas com água destilada até atingirem pH neutro.

Em uma segunda etapa as fibras, neutralizadas no processo anterior, foram novamente suspensas em uma solução

aquosa básica de NaOH (5% m/v) e  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  (2,5% m/v) e mantidas sob forte agitação a 45°C por 4 horas, sendo então novamente filtradas e lavadas com água destilada até pH neutro para, em seguida, serem estocadas sob condições ambientes.

### 3.2.1.3 Deslignificação em meio ácido

Neste processo, usou-se uma solução contendo perácido acético (PA). Para a formação *in situ* do PA, adicionou-se água (15%), peróxido de hidrogênio (40%) e ácido acético (45%). Para garantir um deslocamento no equilíbrio químico formador do PA foi adicionado 0,3250 mol/L de ácido sulfúrico, que atuou como catalisador (ZHAO, ZHANG, *et al.*, 2008).

Para este processo foram pesados 2,5 g da fibra de sisal, previamente moída em moinho com malha 20 mesh, que em seguida foi suspensa na solução previamente descrita e mantidas a 60°C por 6 horas, com agitação vigorosa. Após este período a suspensão foi filtrada e as fibras foram lavadas com água destilada até atingir pH neutro e estocadas em condições ambientes.

### 3.2.1.4 Hidrólise ácida

Para a hidrólise das regiões amorfas o processo foi o mesmo para as amostras previamente branqueadas em meio básico e em meio ácido. As condições experimentais do processo foram estudadas por TEODORO, TEIXEIRA, *et al.* (2011), e as condições ótimas foram adotados neste trabalho.

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 20 mL de ácido sulfúrico 60% (m/m) e este foi mantido a 55°C por alguns minutos até atingir o equilíbrio térmico. Então, 1 g de fibras (branqueadas em meio básico ou em meio ácido) foi adicionado à solução e mantido, sob forte agitação, nesta temperatura por 30 minutos.

Após este período o mesmo volume de água gelada foi adicionado ao meio reacional para parar a reação. Então, esta suspensão foi centrifugada em ciclos de 20 minutos sob uma força de 1373,6 G. Após cada ciclo o volume sobrenadante foi descartado e o precipitado foi redisperso em água até se

observar que a suspensão não precipitava com a centrifugação e o sobrenadante permanecia turvo. Então, o sobrenadante foi recolhido e dialisado com auxílio de uma membrana de celulose até que este atingisse o pH 7. Em seguida foram adicionadas algumas gotas de clorofórmio, para evitar proliferação bacteriana, e a suspensão neutralizada foi mantida sob refrigeração. Estas amostras foram chamadas de WA e WB, no caso da etapa de branqueamento ser ácida ou básica respectivamente.

### **3.2.2 Caracterizações das fibras e nanocristais**

#### **3.2.2.1 Determinação do teor de holocelulose**

A holocelulose é a fração que inclui todos os polissacarídeos presentes nas fibras vegetais, representa a soma da celulose e das hemicelulose na amostra. O percentual de holocelulose pode ser obtido através da subtração dos valores de lignina e umidade, da massa total da amostra.

#### **3.2.2.2 Determinação do teor de lignina residual insolúvel**

Para a determinação da lignina insolúvel tomou-se como referência a norma padrão TAPPI T222 om-88 para determinação de lignina em madeira.

Após deixar que a fibra atingisse o equilíbrio de umidade com o ar atmosférico, 1g de fibra foi transferida para um pequeno béquer ao qual foi adicionado gradualmente 15 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m) com temperatura entre 10° a 15°C. Então o béquer foi fechado com vidro de relógio e deixado em repouso por 2 horas, nas quais a suspensão foi frequentemente macerada para garantir uma boa dispersão do material.

Em seguida o material foi transferido para um erlenmeyer de 1000 mL ao qual foi adicionado um volume de água suficiente para levar a concentração do ácido a 3%, totalizando 575 mL. Esta suspensão foi levada a ebulição por 4 horas, utilizando-se um condensador para manter o volume constante.

Após a ebulição, a lignina insolúvel foi decantada por um período de 12 horas para então ser filtrada em um cadinho filtrante nº 2, lavando-se com água quente para eliminar ácidos

residuais. Após a filtração o cadinho foi seco em estufa a 105°C por 4 horas para então ser pesado. A quantidade de lignina foi determinada pela equação 2:

$$\% \text{ de Lignina} = \frac{\text{Massa de lignina}}{\text{Massa da amostra seca}} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

### 3.2.2.3 Determinação do teor de $\alpha$ -celulose.

A  $\alpha$ -celulose é a fração da holocelulose insolúvel em uma solução 17,5% (m/m) de NaOH sob certas condições.

Cerca de 0,5 g da amostra foram pesadas e adicionadas a um béquer, ao qual foi adicionado lentamente (ao longo de aproximadamente 10 minutos) 6 mL de solução 17,5% (m/m) de NaOH. Esta amostra foi então macerada e deixada em repouso por 3 minutos, então mais 5 mL de solução foi adicionada e a suspensão ficou em repouso por 30 minutos. Após este período 15 mL de água destilada foram adicionadas e a solução foi agitada por mais 30 minutos para homogeneização.

Em seguida, a suspensão foi filtrada em cadinho filtrante nº 2 sendo lavada com uma solução 8,5% de NaOH e posteriormente com uma solução diluída de ácido acético, para retirar o excesso de base presente, e aproximadamente 150 mL de água destilada. Então o cadinho foi seco em estufa na temperatura de 105°C por 4 horas e pesado. A quantidade de  $\alpha$ -celulose presente foi determinada com a equação 3:

$$\% \text{ de } \alpha \text{ celulose} = \frac{\text{Massa de } \alpha\text{-celulose}}{\text{Massa da amostra seca}} \times 100 \quad \text{Eq. 3.}$$

### 3.2.2.4 Determinação do teor de hemicelulose

A quantidade de hemicelulose presente nas fibras foi obtida pela diferença de valores obtidos para a holocelulose e a  $\alpha$ -celulose.



### 3.2.2.5 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo IR-Prestige com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  no modo transmitância.

O objetivo do uso desta técnica era de verificar possíveis mudanças nas fibras após as etapas de branqueamento e hidrólise dos materiais. Para todas as amostras, uma suspensão aquosa diluída foi obtida e esta foi depositada sobre uma placa de petri até total evaporação do solvente, então o filme formado foi analisado na região entre  $600$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.2.6 Espectroscopia de ultra-violeta

A espectroscopia de ultra-violeta foi realizada em um equipamento Nova Instruments modelo NOVA 1800UV, utilizando uma cubeta de quartzo.

Esta técnica foi utilizada para se detectar a presença de lignina residual nas amostras. Para isto, após a realização da medição do branco (tendo como solvente água destilada) uma alíquota de  $1\text{ mL}$  do filtrado obtido após a determinação de lignina foi diluído em  $10\text{ mL}$  de água e analisado entre  $500$  e  $200\text{ nm}$ . Posteriormente o mesmo procedimento foi aplicado às suspensões de nanocristais.

### 3.2.2.7 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas para estudar o comportamento térmico dos materiais ao longo dos processos aos quais eles foram submetidos.

Esse estudo foi realizado com ajuda de um equipamento modelo Shimadzu TGA – 50 em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) com fluxo de  $50\text{ cm}^3/\text{min}$  e taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em uma faixa de temperatura entre  $25$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.2.2.8 Análise de infravermelho acoplado ao TGA

O uso desta técnica permite a obtenção de espectros de infravermelho dos voláteis provenientes da análise

termogravimétrica. Esse método tem por objetivo avaliar possíveis mudanças nos resíduos gerados durante a degradação térmica das amostras.

As amostras estudadas foram analisadas em um TGA modelo STA 449 F1 Jupiter da empresa Netzsch, acoplado a um espectrômetro da Bruker modelo TENSOR 27, sob atmosfera de  $N_2$  com uma taxa de aquecimento constante de  $10^\circ C/min$  entre  $25$  e  $600^\circ C$ . Os espectros de infravermelho foram obtidos ao longo de todo processo.

### 3.2.2.9 Microscopia de transmissão eletrônica.

As análises de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) foram utilizadas para se obter informações sobre a forma e as dimensões dos nanocristais obtidos. Nestas análises uma gota da suspensão de nanocristais a ser analisada foi diluída em 2 ml de álcool iso-propílico e colocada em um banho ultrassom (UltraCleaner 1600 A) por 10 minutos. Em seguida, a suspensão alcoólica foi depositada sobre uma grade recoberta com filme de parlódio e após 24 horas, com o filme seco, a grade foi recoberta com uma solução 2% de acetato de uranila para ser novamente seco a temperatura ambiente. As imagens foram obtidas usando um equipamento modelo JEM-1011 TEM. Para análise de tamanho as dimensões de ao menos 50 nanocristais foram medidas com ajuda do software ImageJ. Pesquisa realizada com apoio do LCME-UFSC.

### 3.2.2.10 Espalhamento de luz a baixos ângulos

A técnica de espalhamento de luz a baixos ângulos (SAXs) é versátil e pode fornecer várias informações sobre sistemas macromoleculares. Neste estudo esta técnica foi utilizada para se obter o *raio de giração da sessão transversal* ( $R_g$ ) dos nanocristais, que foram considerados como cilindros rígidos e longos, e a influência da temperatura nesse parâmetro. As medidas de espalhamento de raio-X a baixos ângulos foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas. As suspensões contendo os nanocristais com concentrações de 4 mg/ml foram analisadas selecionando o

comprimento de onda dos fótons  $\lambda = 1,55 \text{ \AA}$  com distância amostra-detector de 1,591 metros.

#### 3.2.2.11 Potencial zeta

A medida de potencial zeta ( $\xi$ ) é uma forma de se avaliar a estabilidade de suspensões, obtendo-se assim informações sobre seu comportamento ao longo do tempo.

As suspensões aquosas contendo nanocristais foram analisadas utilizando-se um equipamento Zetasizer Nano Z, da Malvern. As análises foram feitas em triplicata e as suspensões foram mantidas em geladeira e analisadas a cada 30 dias, após uma leve agitação mecânica.

#### 3.2.2.12 Raios-x

A técnica de análise de raios-x para pós pode fornecer informações pertinentes sobre a cristalinidade dos materiais analisados e seu estado polimórfico.

As amostras já obtidas na forma de pó foram moídas e selecionadas com auxílio de um conjunto de peneiras, para melhorar sua distribuição de tamanho, e fração retirada na malha de 270 mesh foi utilizada nas análises. As suspensões contendo os nanocristais foram depositadas em uma placa petri, a temperatura ambiente, para evaporação do solvente. Os filmes resultantes foram moídos em um moinho de bancada modelo A10 da marca IKA, e o pó fino obtido foi analisado. Essas amostras foram analisadas em um Difratorômetro de Raio-x para monocristais Modelo Cade 4 da Enraf Nonius, no comprimento de onda selecionado de  $\lambda=0,154 \text{ nm}$  com uma varredura variando  $2\theta$  entre 5 e 40°.

### 3.2.3 Preparação e caracterização dos filmes

#### 3.2.3.1 Preparação dos filmes

Os filmes foram preparados com a formulação básica de 5% de amido ( $m/m_{\text{total}}$ ) e 30% de glicerol ( $m/m_{\text{amido}}$ ). A esta formulação foram adicionados 1, 3 e 5% ( $m/m_{\text{amido}}$ ) de

nanocristais tanto do tipo WB, gerando os filmes FAWB quanto para WA, que geraram os filmes FAWA.

Os filmes foram preparados da seguinte maneira: Uma massa de 5 g de amido e 1,5 g de glicerol foram adicionadas a um béquer ao qual posteriormente se adicionou a quantidade necessária da suspensão de nanocristais (com concentra o conhecida) de forma a se adicionar a quantidade desejada de massa seca de nanocristais, em seguida água destilada foi usada para se atingir massa total de 100 g de suspensão.

A suspensão ficou, então, sob agita o mecânica por alguns minutos para melhorar sua dispersão. Após esta etapa, a temperatura foi aumentada lentamente até alcançar aproximadamente 80  C e a gelatiniza o do amido ser completa. Nesta etapa a agita o mecânica foi substituída por uma lenta agita o manual que visava evitar o aparecimento de bolhas.

Após a gelatiniza o aproximadamente 23 g da suspensão foram adicionadas em 4 diferentes placas de teflon e estas foram levadas a estufa por 12 h a 40  C para evapora o do solvente. Com os filmes prontos estes foram cortados no formato adequado para realiza o dos testes de permeabilidade e ensaios mecânicos.

### 3.2.3.2 Ensaios de permeabilidade

Segundo Muller (2007), o tipo de plastificante e a umidade relativa do ar no qual os filmes estão condicionados, influenciam na permeabilidade ao vapor d' gua. Para avaliarmos apenas os efeitos dos nanocristais nesta propriedade os filmes foram produzidos sempre com a mesma quantidade e tipo de plastificante e condicionados sob a mesma umidade relativa.

Os ensaios de permeabilidade foram realizados em triplicata em um gradiente de umidade de 2 - 75%. Sendo que a umidade 2%   ajustada com ajuda da sílica e a umidade de 75% com a utiliza o de uma soluço saturada de NaCl como ilustrado na Figura 13. Após o condicionamento dos filmes em um ambiente isolado com o gradiente de umidade apropriado a massa do sistema foi medida a cada 60 minutos por um tempo total de 10 horas.

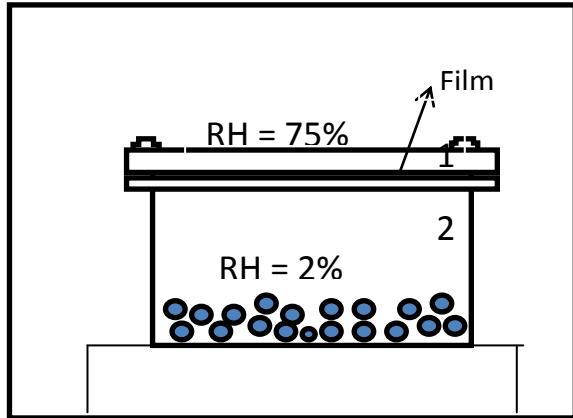


Figura 13: Representação do sistema para medição de permeabilidade

O coeficiente de permeabilidade do filme pode então ser obtido através da equação 4, na qual  $K_w$  é a constante de permeabilidade,  $W$  é G/t (relação entre a o ganho de massa do sistema e o tempo),  $\delta$  é a espessura média,  $S$  é a área do filme,  $p_s$  é a pressão de vapor d'água na temperatura do experimento (25°C) e  $a_{wx}$  é a atividade da água na câmara ( $RH_x/100$ ).

$$K_w = \frac{W \cdot \delta}{S \cdot p_s \cdot (a_{w1} - a_{w2})} \quad \text{Equação 4}$$

### 3.2.3.3 Ensaio mecânicos

Este tipo de ensaio permite uma comparação entre o Módulo de Young e a elasticidade apresentada pelos materiais. O Módulo de Young está diretamente ligado à rigidez do polímero, sendo que quanto maior o módulo, maior a rigidez. Matematicamente ele é obtido a partir da equação 5.

$$\sigma = E \cdot \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{Equação 5}$$

Na equação 5,  $\sigma$  é a relação Força/área,  $\Delta L/L_0$  é a deformação do material e E é o Módulo de Young.

Os ensaios mecânicos foram realizados em um equipamento de ensaio universal modelo EMIC, seguindo as normas ASTM D882-02 para filmes finos. As amostras foram mantidas durante 48 horas sob uma umidade relativa de 64% e temperatura de 18°C, em seguida os dados foram obtidos para ao menos 10 corpos de prova para cada composição, distância inicial entre as garras de 50 mm e velocidade de ensaio de 50 mm.cm<sup>-1</sup>.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS

#### 4.1.1 Determinações de lignina, holo-hemi- $\alpha$ celulose

As análises do teor de lignina, holocelulose,  $\alpha$ -celulose e hemiceluloses foram utilizadas como parâmetro de comparação entre as eficiências dos métodos de branqueamento utilizados e uma maneira de acompanhar a quantidade de celulose presente na fibra em cada estágio.

A remoção destes componentes é importante para se possuir um melhor controle sobre a hidrólise que será realizada posteriormente. Durante a hidrólise é inconveniente que a celulose ainda estivesse ligada à complexa estrutura fibrilar que a fibra *in natura* apresenta, pois esta estrutura dificultaria a difusão do ácido até as regiões amorfas da celulose e poderia gerar quantidades razoáveis de lignina insolúvel, devido ao meio ácido, que poderiam precipitar durante o processo de hidrólise ou gerar produtos secundários.

A Tabela 4 mostra o resultado das análises feitas para as amostras FB, FBB e FBA. Com um teor de  $\alpha$ -celulose de 75,03%, a fibra de sisal se mostra um material adequado para este tipo de aplicação. Mesmo após os processos de branqueamento o teor de  $\alpha$ -celulose se manteve acima de 60%, valor superior a algumas fibras vegetais comumente utilizadas.

**Tabela 4:** Quantificação dos componentes da fibra de sisal.

Amostra	Umidade (%)	Lignina (%)	Holocel. (%)	$\alpha$ -celul. (%)	Hemicel. (%)
FB*	6,92	14,1	78,98	75,03	3,95
FBB <sup>#</sup>	3,90	1,03	95,70	72,43	23,27
FBA <sup>×</sup>	3,90	0,65	95,45	61,54	33,91

n = 1

FB\*:Fibra bruta; FBB<sup>#</sup>:Fibra branqueada em básico;

FBA<sup>×</sup>:Fibra branqueada em meio ácido

Fica evidente que o processo de branqueamento em meio básico é mais eficiente para o isolamento das fibras de celulose, proporcionando uma maior quantidade de  $\alpha$ -celulose (72,43%) na amostra FBB do que o processo ácido (61,54%) da amostra FBA. Apesar disto, ambos os processos levaram a um aumento significativo na quantidade de hemicelulose, muito provavelmente devido à degradações parciais das fibras, o que levou a um aumento a quantidade de polissacarídeos solúveis em meio básico, tanto em FBA quanto em FBB, resultando em uma quantidade maior de hemicelulose em ambas.

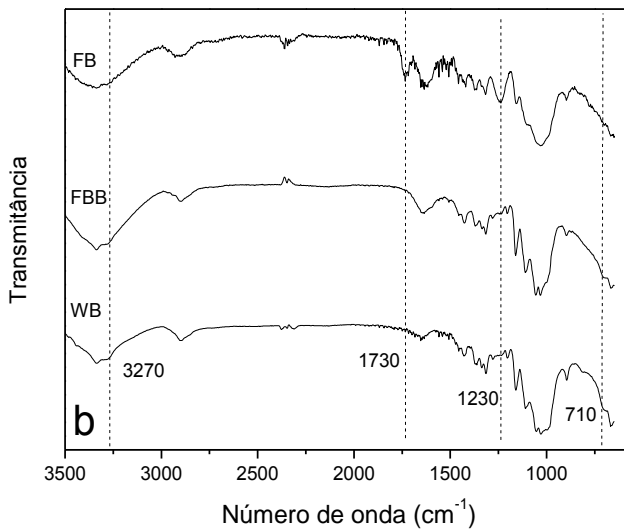
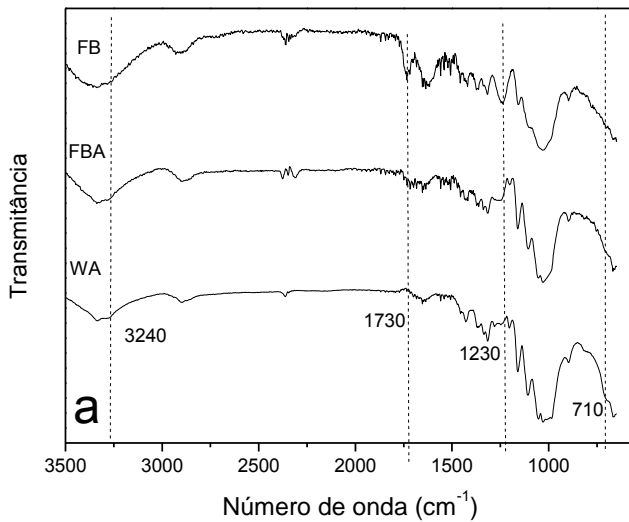
Com relação à oxidação dos compostos presentes na lignina os dois processos se mostraram eficientes, conseguindo uma deslignificação quase que total da amostra sugerindo uma efetividade semelhante na retirada da lignina.

#### **4.1.2 Espectroscopia no infravermelho**

Com a técnica da espectroscopia de infravermelho com transformata de Fourier podemos observar modificações ocorridas com os materiais ao longo dos processos estudados.

Uma modificação facilmente visualizada através das figuras 14a e 14b são as diminuições das bandas características da lignina. Estas bandas, relativas aos anéis aromáticos presentes em sua estrutura básica (LIU, WANG, *et al.*, 2008), normalmente estão na região entre  $1429$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  e podem ser encontradas no espectro da fibra *in natura* (FB). Nas fibras branqueadas (FBB e FBA) a presença destas bandas é marcadamente menor, e apenas algumas podem ser visualizadas no espectro de WA e WB, sugerindo uma possível presença de lignina residual nestas suspensões.





**Figura 14:** Espectroscopia de infravermelho (a) branqueamento ácido e (b) branqueamento básico.

Os espectros FBB, FBA, WA e WB não mostram duas bandas: a banda de 1730 cm<sup>-1</sup> que pode ser associada à

ligações C=O presentes na hemicelulose e lignina, e a banda em  $1235\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à C-O ligados a grupos aromáticos, indicando uma diminuição destes compostos.

A amostra FB apresenta uma banda em  $1505\text{ cm}^{-1}$ , relativa a ligações C=C presentes nos anéis aromáticos presentes na lignina, por exemplo. Esta banda perde intensidade, mas não desaparece, nas fibras branqueadas e hidrolisadas sugerindo uma remoção parcial da lignina ou alguma degradação da celulose durante os dois processos de branqueamento e hidrólise.

Observa-se que tanto na Figura 14a quanto na figura 14b a banda em aproximadamente  $3300\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento axial das ligações O-H, passa a apresentar um ombro mais pronunciado nas fibras branqueadas e nos nanocristais. Este ombro pode estar presente devido ao aumento do número de hidroxilas livres nestas estruturas. Esta observação sugere que nem toda superfície do cristal é sulfonada, não havendo completa substituição das hidroxilas.

A partir desta observação também pode-se obter informações sobre a organização polimórfica da celulose. Segundo AKERHOLM (2004), a celulose no estado polimórfico  $\alpha$  apresenta bandas de O-H em deslocamentos diferentes da celulose  $\beta$ , sendo que a primeira tem picos característicos em  $3240$  e  $750\text{ cm}^{-1}$  enquanto a segunda possui picos em  $3270$  e  $710\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 1 nos sugere que a celulose de todas as amostras pertence ao estado polimórfico  $\beta$ .

### 4.1.3 Espectroscopia no ultravioleta

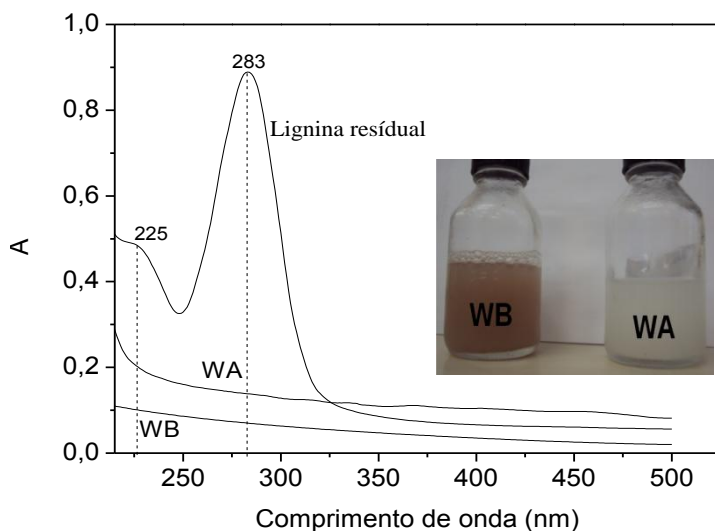
A espectroscopia na região do ultravioleta é uma técnica útil para se acompanhar diversos tipos de processos cinéticos e pode ser utilizado na detecção e quantificação de alguns compostos que apresenta absorção de luz nesta faixa do espectro eletromagnético.

Neste trabalho empregou-se esta técnica na detecção lignina residual nas suspensões de nanocristais. Qualitativamente, uma alíquota do filtrado resultando do

processo de detecção da quantidade de lignina nas amostras celulósicas foi diluído e analisado.

Na alíquota analisada está presente uma pequena quantidade de lignina solúvel em meio ácido, que tem duas bandas de absorção características em 225 e 283 nm. Estas bandas foram usadas como referência para averiguação da presença de lignina residual nas suspensões WA e WB.

Tanto as amostras WA quanto WB não apresentaram absorção nestas duas regiões, indicando que não há lignina residual nas amostras. A Figura 15 também mostra a diferença de aspectos das suspensões. Enquanto WA possui uma coloração esbranquiçada WB apresenta um tom róseo, provavelmente devido à carbonização das cadeias de celulose e formação de produtos furfurais e derivados devido à reação com ácido sulfúrico durante seu processo de hidrólise.

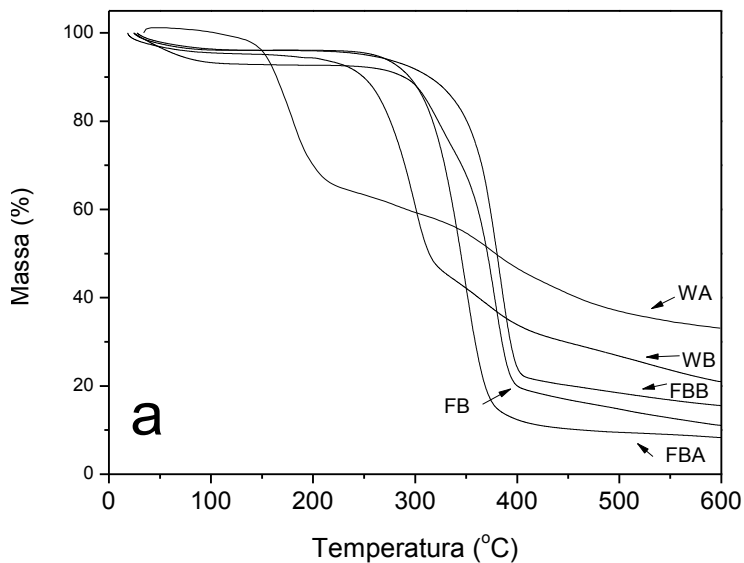


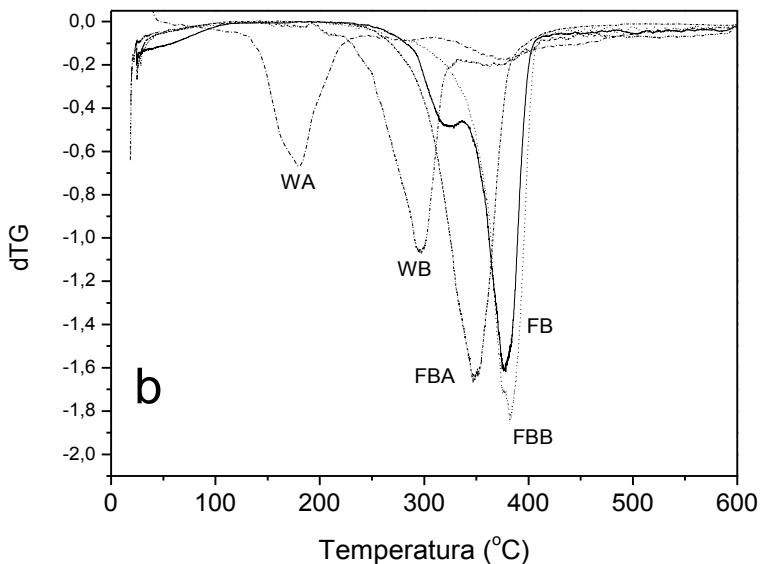
**Figura 15:** Espectro de UV das suspensões de nanocristais e da lignina residual após a hidrólise ácida.

#### 4.1.4 Análise Termogravimétrica

Para todas as amostras observa-se uma perda de massa até aproximadamente de 110 °C relativas à água, sendo que na amostra FB esta perda chega a 7%, 5% na amostra WB e 4% tanto em FBA quanto em FBB. Para WA, esta região não está bem definida pois a perda de água ocorre juntamente com o início da degradação térmica da amostra.

As Figuras 16a e 16b mostram claramente que as amostras FB e WB, WA apresentam três estágios de perda de massa, enquanto FBB e FBA apresentam apenas um estágio de perda de massa na faixa de temperatura estudada.





**Figura 16:** (a) Curvas termogravimétricas e (b) Curvas derivadas

Esses múltiplos estágios de perda de massa em FB se devem provavelmente ao fato de que a fibra *in natura* possui moléculas de baixo peso molecular, como lignina e hemicelulose, que possuem faixas de degradação distintas da celulose. A degradação se inicia em 210°C e o pico apresentado em 321°C (Figura 16b) usualmente é atribuído a degradação da hemicelulose. O pico de degradação presente em 378°C acontece devido à soma da degradação da celulose e da lignina, sendo que esta última possui uma faixa de degradação mais ampla, podendo variar entre 200 e 500 °C (CARRIER, SERANI, *et al.*, 2011).

Nas amostras FBB e FBA, as temperaturas iniciais de degradação foram as mesmas e as curvas de ambas possuem o mesmo perfil, embora suas massas residuais tenham apresentado uma diferença de 7,18%. Estas amostras não apresentam (Figura 16b) mais picos de degradação secundários característicos, para este sistema, de moléculas de baixa massa molar, indicando que ambos os processos de deslignificação

foram eficientes, embora o PA tenha deixado a fibra celulósica (FBA) menos estável termicamente, sendo que ele apresentou menor massa residual e temperatura de degradação máxima em relação a FBB.

A Tabela 5 apresenta os valores relativos a cada amostra, omitindo-se as perdas de água.

**Tabela 5:** Dados relativos à degradação térmica

Amostra	Início da degradação (°C)	Degradação máxima (°C)		Massa residual à 600°C (%)
FB	210	321	378	10,85
FBB	210	395		15,68
FBA	210	353		8,50
WB	150	270	355	21,16
WA	115	175	377	32,96

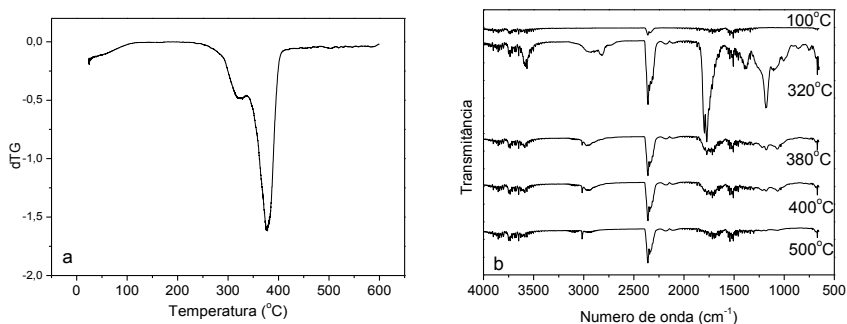
As amostras WB e WA apresentaram mecanismos de degradação térmicas visivelmente diferentes dos outros. Além de a massa residual apresentada ter sido maior do que das outras amostras, uma temperatura de degradação e degradação máxima menor podem ser observada. Isto provavelmente se deve ao fato de que durante o processo de hidrólise ácida ocorreu uma modificação superficial destes nanomateriais através da sulfonação da celulose, esta modificação acaba por alterar a estabilidade térmica das cadeias deixando WA e WB com uma menor estabilidade térmica se comparado à celulose nativa ou deslignificada.

O fato de WA apresentar uma estabilidade térmica menor do que WB pode ser uma consequência de sua maior área superficial, que faz com que mais grupos sulfatos fiquem aderidos nos nanomateriais, tornando-o menos estável termicamente. Isto corrobora com os resultados apresentados pelas análises de potencial- $\xi$  e TEM.

#### 4.1.5 TGA-IR acoplado

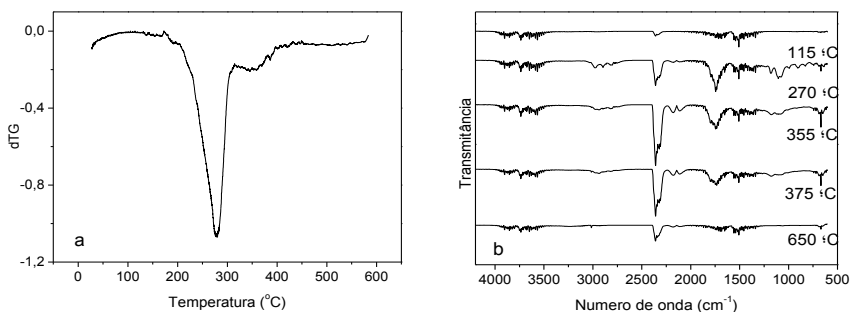
A associação entre a espectroscopia no IR e o TGA permite uma avaliação dos voláteis produzidos durante a degradação térmica do material, podendo sugerir possíveis mudanças de mecanismo de degradação para cada amostra. As Figuras 17-19 mostram os espectros de IR dos voláteis obtidos em pontos de perda de massa e de máxima degradação para as amostras estudadas.

Os espectros de IR da amostra FB (Figura 17) mostram que na temperatura de 321°C, onde há a primeira grande perda de massa da amostra, ocorre a quebra das ligações glicosídicas com conseqüente despolimerização e volatilização de compostos contendo ligações C-O ( $1175\text{ cm}^{-1}$ ), O-H ( $3570\text{ cm}^{-1}$ ) característica de sistemas onde há ligações de hidrogênio, e -C-O-C=O ( $1370$ ,  $1030$  e  $1770\text{ cm}^{-1}$ ) indicando a quebra do anel glicosídico.



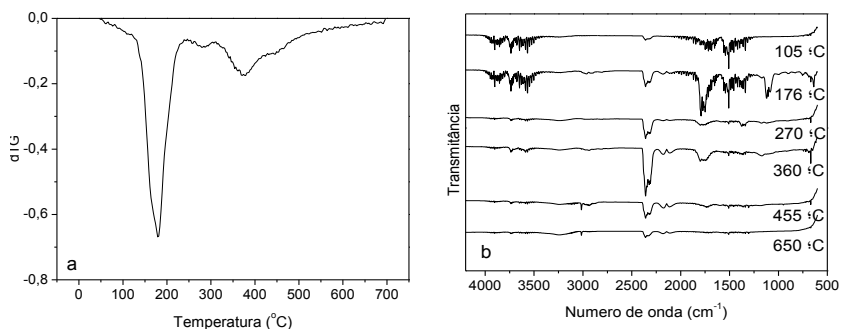
**Figura 17:** (a) dTG e (b) IR dos voláteis de FB

Com o aumento da temperatura estes picos tendem a diminuir e os picos referentes a ligações C-H ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ), insaturações como  $=\text{CH}_2$  ( $3015\text{ cm}^{-1}$ ) e o pico característico de  $\text{CO}_2$  ( $2350\text{ cm}^{-1}$ ) começam a predominar no espectro.



**Figura 18:** (a) dTG e (b) IR dos voláteis de WB

Apesar da diferença nas temperaturas máximas de degradação, WB (Figura 18) e WA (Figura 19) apresentam voláteis com algumas características similares. Ambas possuem bandas intensas associadas a ligações C=O, em 1780 e 1740  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que o primeiro é mais intenso em WA enquanto o segundo é mais intenso em WB, mostrando que os mecanismos de degradação destes compostos diferem entre si.



**Figura 19:** (a)dTG e (b) IR dos voláteis de WA



A presença de grupos sulfato nestes materiais pode ser verificada pelas bandas características em 1100 e 650  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que estas são mais intensas até a temperatura de degradação máxima de cada amostra (175°C para WA e 270°C para WB). Após estas temperaturas a perda de massa passa a ser basicamente devido à degradação e produção de  $\text{CO}_2$  durante o processo de degradação térmica dos materiais.

A intensidade destes picos tende a variar conforme a temperatura sendo que em 650°C eles praticamente não estão mais presentes e apenas carbonos saturados podem ser vistos, inclusive apresentando picos na região de 2150  $\text{cm}^{-1}$  devido a formação de ligações  $\text{-C}\equiv\text{C-}$ .

#### 4.1.6 Análises de raios-x

Outra forma de se acompanhar a modificação das fibras ao longo dos processos realizados é a medida do índice de cristalinidade. Através deste parâmetro foi feita a verificação de remoção de compostos amorfos e de regiões não cristalinas da celulose.

Vários métodos encontrados na literatura podem ser utilizados para o cálculo do índice de cristalinidade da celulose. PARK (2010) faz uma comparação entre quatro diferentes métodos, dos quais o método do *XRD height* parece ser o mais popular devido sua facilidade de uso. Este método se baseia na equação (I): (OUDIANI, CHAABOUNI, *et al.*, 2011)

$$IC(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

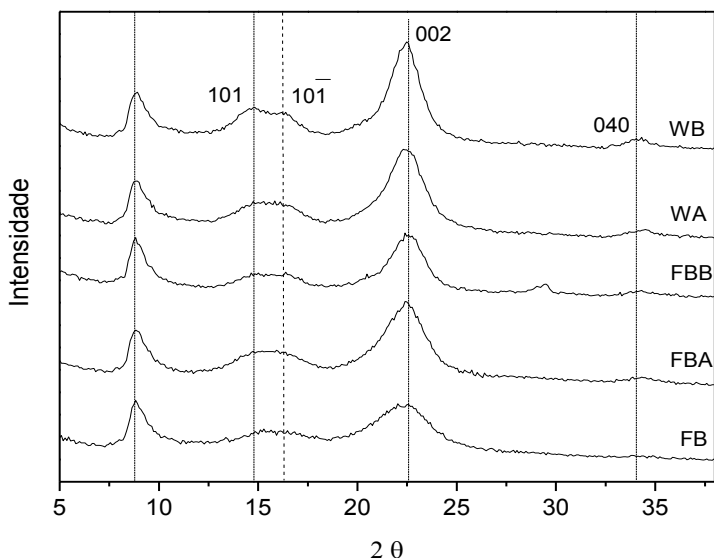
$IC(\%)$  = índice de cristalinidade

$I_{002}$  = valor máximo do pico 002, presente em  $2\theta = 22^\circ$

$I_{am}$  = valor da fase amorfa, encontrada em  $2\theta = 18,5^\circ$

Através da aplicação da Equação I aos gráficos da Figura 20, obtemos os valores de índice de cristalinidade apresentados na Tabela 6.

A amostra FB apresenta um índice de cristalinidade de 46%, sendo o menor entre todas as amostras analisadas. Isto já era esperado devido à presença de estruturas amorfas provenientes da lignina e hemicelulose, além da própria fração amorfa da celulose presentes na celulose nativa. As amostras FBA e FBB que, como pode ser observado na FTIR e na TG, não possuem uma quantidade significativa de lignina, apresentaram maiores índices de cristalinidade (63% e 65% respectivamente) devido a redução deste material, embora, como sugerido pela análise de  $\alpha$ -celulose, a maior quantidade de hemiceluloses em FBA tenha resultado em uma cristalinidade menor do que FBB.



**Figura 20:** Análise de raio-x para todas as amostras estudadas com seus respectivos planos (PARK, BAKER, et al., 2010).

Após o processo de hidrólise destas amostras a cristalinidade subiu para 68% em WA e 73% em WB. Estes aumentos no índice de cristalinidade entre as amostras FBA-WA (5%) e FBB-WB (8%) indicam que o processo de hidrólise das regiões amorfas ocorreu, mas sugerem que pode ter ocorrido uma degradação parcial da estrutura cristalina superficial dos nanomateriais, gerando defeitos superficiais que não permitem uma cristalinidade próxima a 100% e a possível presença de alguns açúcares na suspensão de nanocristais.

Todos os difratogramas exibiram uma grande similaridade e foram sobreponíveis, o que indica que nenhuma transformação polimórfica ocorreu na estrutura das células unitárias dos cristais de celulose. As curvas de difração foram típicas de celulose I, que é caracterizada por picos com  $2\theta$  em  $14^\circ$ ,  $16^\circ$ ,  $22^\circ$  e  $34^\circ$  (FORD, MENDON, *et al.*, 2010), confirmando os resultados obtidos através da análise de infravermelho.

**Tabela 6:** Valores de índice de cristalinidade das amostras estudadas.

Amostra	Cristalinidade (%)
FB	46
FBA	63
FBB	65
WA	68
WB	73

Tipicamente uma solução aquosa de NaOH com concentração em torno de 10% é capaz de causar uma transformação polimórfica da celulose I para celulose II. Para algumas variedades vegetais, soluções mais diluídas, com concentrações em torno de 5% são suficientes para causar uma transformação parcial entre estes polimorfos da celulose (OUDIANI, CHAABOUNI, *et al.*, 2011). Estas transformações parecem não ter ocorrido na fibra celulósica de sisal durante os processos estudados, uma vez que não houve aparecimento de picos característicos de celulose II, como em  $2\theta = 20^\circ$ , e mesmo WA e WB apresentaram um espectro muito similar ao da fibra *in*

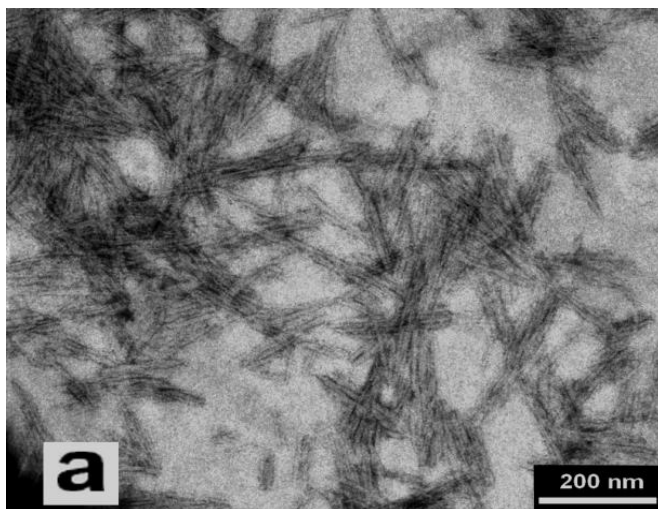
*natura* analisada, embora tenha havido um aumento do índice de cristalinidade.

Provavelmente esta mudança polimórfica não ocorreu pois a temperatura utilizada durante os processos básicos não foi suficientemente alta para permitir o grau de liberdade necessário para essa modificação na estrutura cristalina.

#### 4.1.7 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi uma técnica utilizada devido sua capacidade de permitir a observação de amostras ultrafinas com grande poder de resolução se comparada a microscópios ópticos.

As imagens obtidas (Figura 21) permitiram a investigação das partículas presentes na suspensão aquosa. Elas mostram que de fato a suspensão obtida, após a hidrólise ácida da celulose, contém partículas de formato cilíndrico com dimensões nanométricas. Estas microscopias são bem características deste tipo de sistema, apresentando alguns aglomerados que são comumente observados devido a grande área superficial e fortes interações de hidrogênio presentes nestes sistemas. (HAFRAOUI, NISHIYAMA, *et al.*, 2008).



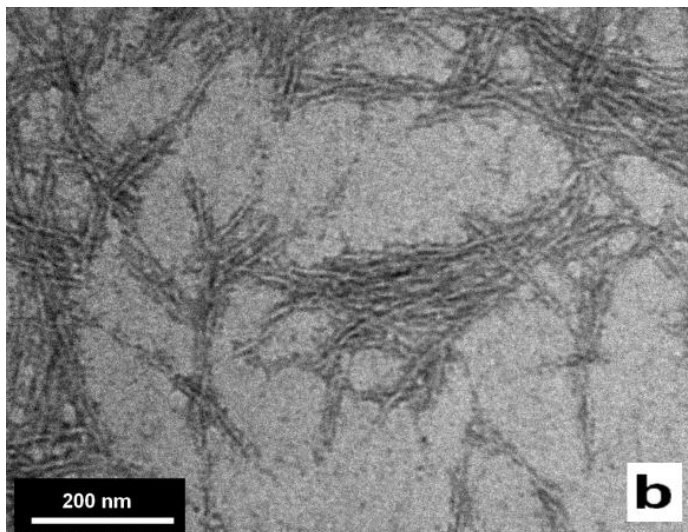


Figura 21: Microscopias eletrônicas de transmissão de (a) WB e (b) WA.

Além da comprovação da presença de nano-objetos na suspensão, a microscopia de transmissão atômica também permitiu que fosse estimada uma distribuição de tamanho destes nano-objetos presentes nas amostras WA e WB, como mostra a Figura 22.

Os valores médios do comprimento, diâmetro e sua razão (L/D) estão apresentados na Tabela 7 e através destes dados podemos classificar os nano-objetos observados como nanocristais de celulose, de acordo com a TAPPI WI3021, pois, os objetos estão muito próximos a escala designada pela norma e não apresentam características de celulose nanofibrilada, como por exemplo uma razão de aspecto maior do que 50.

Tabela 7: Dimensões de WA e WB

Amostra	L	D	L/D
WB	156,75 ± 21,46	16,77 ± 3,27	9,35
WA	128,55 ± 20,51	9,45 ± 1,85	13,60

n = 50

Os nanocristais de celulose da amostra WB apresentaram maior diâmetro e comprimento que os nanocristais presentes na amostra WA, mostrando que há uma forte influência do processo de branqueamento nas características finais do nanocristal. Ambas as amostras apresentaram uma faixa relativamente ampla para as dimensões dos cristais (Figura 22). Para WB a grande maioria dos nanocristais apresentou um comprimento variando entre 140 e 180 nm enquanto que para WA esta faixa foi ainda mais ampla, variando entre 100 e 170 nm. Esta variação possivelmente está associada a própria variedade de tamanho dos domínios cristalinos da fibra, intrínseca ao seu processo de síntese natural, e aos efeitos da difusão do ácido até o interior das microfibrilas do sisal durante o processo de hidrólise.

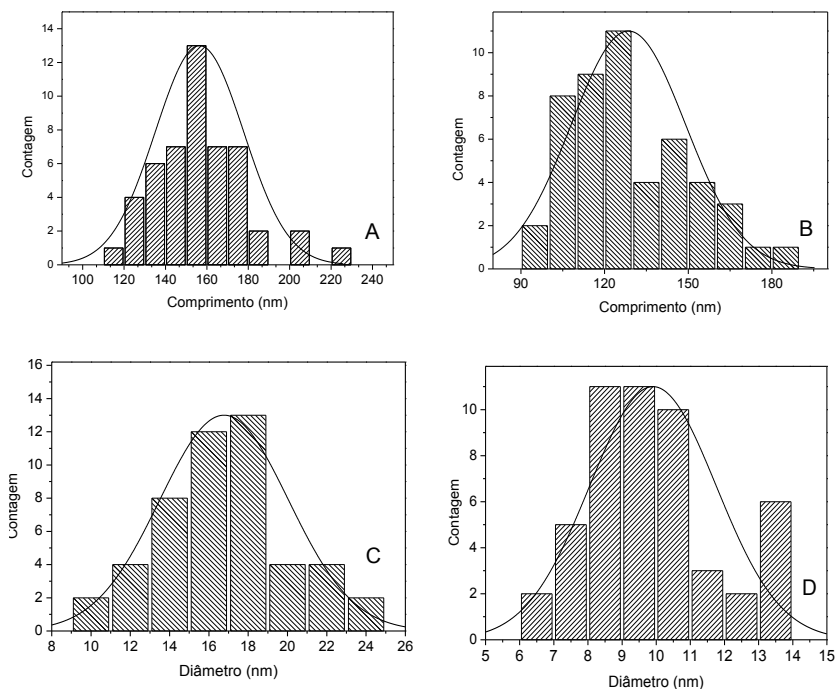


Figura 22: Distribuição de tamanho (A-C) de WB e (B-D) WA.

Esta influência nas dimensões finais das amostras pode estar associada ao fato de que a fibra de celulose parece sofrer uma degradação maior durante o processo de branqueamento com o PA, como indicado pela menor quantidade de  $\alpha$ -celulose presente em FBB, causando assim uma hidrólise parcial da fibra, o que acaba facilitando o ataque do ácido sulfúrico aos nanocristais durante o processo de hidrólise ácida subsequente, fazendo com que nas condições estudadas estes sejam mais afetados do que os presentes em WB.

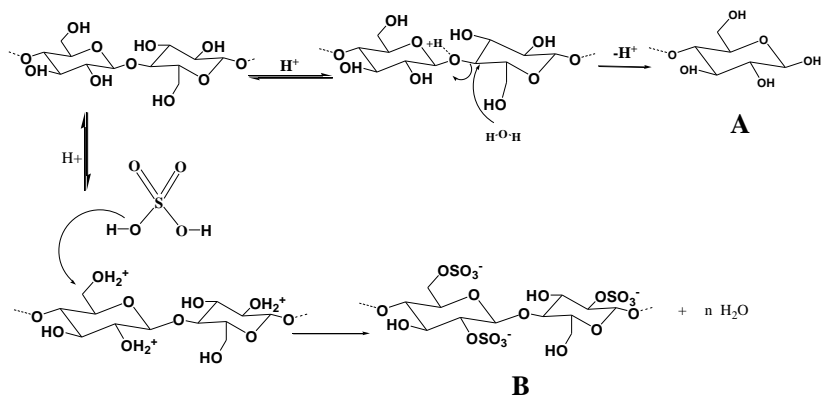
Estes resultados também corroboram com os dados obtidos na análise termogravimétrica, onde se observou que a amostra FBA apresenta uma estabilidade térmica menor do que FBB, sugerindo que o ataque à fibra durante o processo de branqueamento ácido causou uma degradação parcial da fibra.

É importante notar que os nanocristais da amostra WA, com suas dimensões menores, apresentaram uma maior razão de aspecto (L/D) do que os nanocristais WB, o que sugere que este material pode ser um melhor agente de reforço do que os nanocristais presentes em WB.

#### **4.1.8 Potencial Zeta**

Devido ao processo de hidrólise realizado com ácido sulfúrico, a superfície dos nanocristais de celulose é carregada negativamente através da inserção de grupos sulfato, a Figura 23 apresenta uma sugestão de mecanismo para a sulfatação dos nanocristais de celulose e a formação de açúcares que ocorre durante a hidrólise ácida da celulose.

De fato, esta inserção de cargas negativas na superfície das partículas confere estabilidade à suspensão, uma vez que o uso de ácido clorídrico geraria suspensões instáveis que tenderiam a sofrer aglomeração por não apresentarem esta carga superficial (ARAKI, WADA, *et al.*, 1998).



**Figura 23:** Sugestão de mecanismos para (a) formação de açúcares e (b) sulfatação da celulose.

Amostras com concentração de 1,5 mg/ml foram analisadas ao longo de 60 dias para se verificar a estabilidade da suspensão. As análises foram feitas a cada 30 dias e os valores obtidos estão na Tabela 8.

**Tabela 8:** Valores de potencial zeta ao longo do período de 60 dias.

Tempo de estocagem (dias)	WA (mV)	WB (mV)
0	-41,2 ± 0,10	-29,1 ± 1,07
30	- 35,7 ± 0,28	- 25,4 ± 0,78
60	- 16,3 ± 2,87	- 21,7 ± 1,08

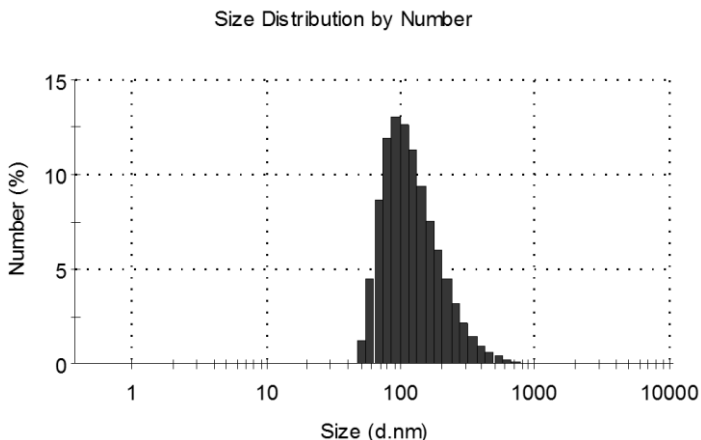
n = 3

Os valores apresentados mostram que WA possui um potencial zeta mais negativo do que WB, sugerindo uma maior resistência a aglomeração para esta suspensão. Apesar de observar-se uma diminuição do potencial zeta com o passar do tempo de estocagem estas suspensões pareceram manter sua estabilidade durante o tempo de estudo deste trabalho, uma vez que uma suspensão com potencial zeta em torno de  $\pm 30$  mV é considerada com boa estabilidade (GREENWOOD, 2003).

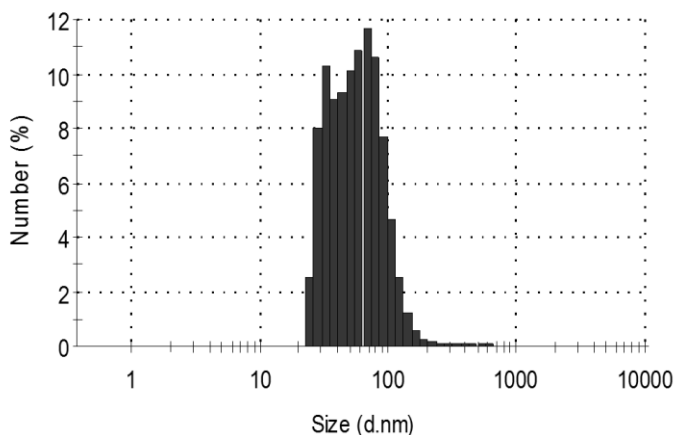


As cargas negativas presentes na superfície dos nanocristais tendem a aumentar o potencial zeta de acordo com o tempo de hidrólise. Neste estudo o tempo de hidrólise foi o mesmo para ambas as amostras, logo, esta diferença de potencial pode estar ligada à diferença de tamanho das partículas, uma vez que WA possui uma maior área superficial e consequentemente pode ter mais grupos sulfatos em uma mesma quantidade mássica em comparação a WB.

Com ajuda do Zetasizer Software 6.4 associado ao equipamento também podemos obter as distribuições de volumes para as partículas, vistas nas Figuras 24 e 25. Estas, mesmo que de forma qualitativa, mostram o mesmo padrão apresentado pela distribuição de tamanho obtida a partir das imagens de TEM, porém com a vantagem de serem mais representativas, uma vez que, consideram todas as partículas presentes na suspensão analisada.



**Figura 24:** Distribuição de volumes dos nanocristais em WB



**Figura 25:** Distribuição de volumes dos nanocristais em WA

#### 4.1.9 Análise de SAXS

A técnica de espalhamento de luz a baixos ângulos (SAXS) é uma técnica onde o sinal espalhado é derivado da diferença de densidade eletrônica entre as moléculas de interesse e o solvente. A intensidade do vetor espalhado  $I$  é função de  $q$ , que é o vetor de espalhamento dado por  $q=4\pi s \sin\theta/\lambda$ , em que  $\theta$  é metade do ângulo de espalhamento.

Através das análises de SAXS podemos estimar o raio de giro ( $R_g$ ) e  $I_0$  para as suspensões dos nanocristais. Estes dois parâmetros são obtidos graficamente através do *plot* da aproximação de Guinier para cilindros (equação 7),

$$\ln(qi) = \ln(I_0) - q^2 \cdot \frac{R_c^2}{2} \quad \text{Equação 7}$$

Em que temos:

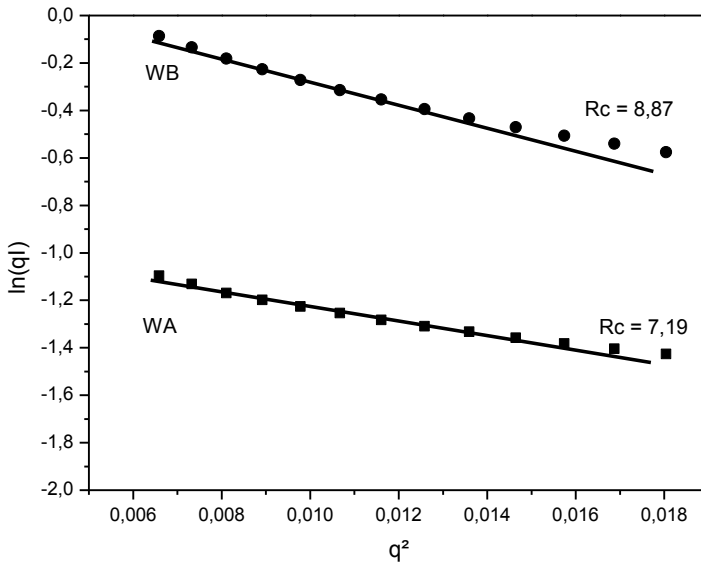
$R_g$ , o raio de giro da partícula

$I_0$ , intensidade medida no ângulo zero.

No caso de partículas que possuem uma seção transversal, como um cilindro, podemos obter o raio dessa seção com a relação  $R_c = R_g/2^{1/2}$ .

Para soluções diluídas e valores de  $q \cdot R_g < 1,3$  o gráfico

de  $\ln(qI) \times q^2$  exibe uma região linear, através da qual se pode determinar o radio de giro e estimar o diâmetro das partículas. A Figura 26 apresenta o gráfico de  $\ln(qI) \times q^2$  para essas soluções diluídas de nanocristais, e fornece o  $R_c$  das amostras.



**Figura 26:** Gráfico da aproximação de Guinier para cilindros.

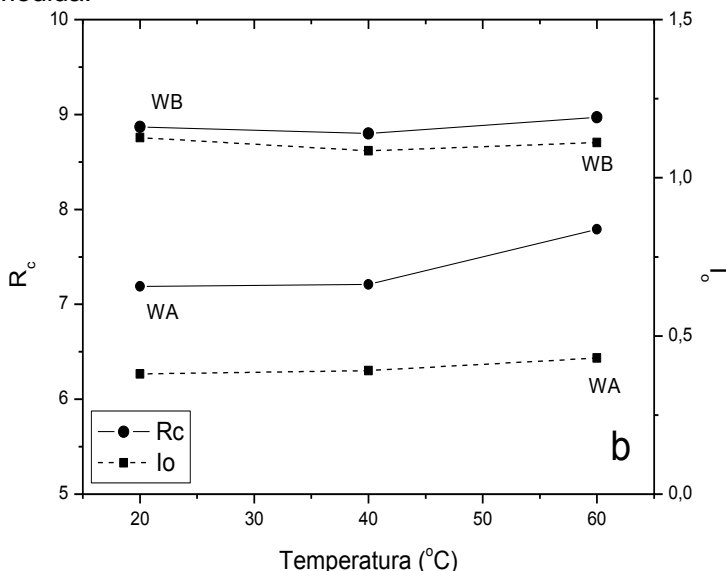
Para as duas suspensões estudadas observamos que a região estudada não é completamente linear, segundo PUTMAN (2007) uma falta de linearidade no gráfico de Guinier pode ser um sinal de a amostra apresenta partículas indesejadas, como de poeira, ou de que as amostras são alongadas, o que seria o caso dos nanocristais de celulose (PUTMAN, HAMMEL, *et al.*, 2007).

Como já havia sido observado através da microscopia de transmissão e análise de potencial zeta, WA apresentou dimensões menores do que WB. Observa-se que os dados de diâmetro ( $D$ ) obtidos diretamente a partir das micrografias (Figura 21) estão de acordo com os valores de  $R_c$  obtidos para WB a partir da análise de SAXs (Figura 26), que forneceu um diâmetro de 17,7 nm. Esta mesma confirmação não ocorreu para WA,

onde os valores de  $R_c$  fornecem um valor de diâmetro de 14,4 nm, que é um pouco superior ao valor encontrado através da microscopia. Esta diferença pode estar associada a maior dispersão dos nanocristais em WA, como mostrado nas Figuras 22 e 25, o que levaria o valor de  $R_c$  a representar uma média global que incluiria nanocristais com maiores dimensões do que aqueles presentes na pequena amostragem vista e medida através da imagem de microscopia.

Como a intenção de aplicação destes materiais passa por um processo de incorporação ao amido, e este precisa ser gelatinizado em temperaturas superiores a ambiente, é interessante que se conheça a variação de alguns parâmetros desta suspensão com a temperatura.

A Figura 27 mostra a variação do  $R_c$  com a temperatura. Pode-se observar um pequeno aumento do raio dos nanocristais com o aumento da temperatura, sendo que este aumento é mais pronunciado em WA. Porém, é difícil afirmar que há algum tipo de aglomeração acima de certa temperatura pois o aumento no valor de  $R_c$  é pequeno e pode ser apenas uma consequência de possíveis variações experimentais intrínsecos a este tipo de medida.



**Figura 27:** Variação de  $I_0$  e  $R_c$  com a temperatura.

Além disto, a intensidade em  $q^2=0$  ( $I_0$ ) é proporcional ao quadrado do número de elétrons no espalhamento e independe da forma das partículas, tornando o SAXs particularmente sensível a aglomerações. A Figura 27 também mostra que  $I_0$  possui valores distintos para WA e WB, novamente indicando uma diferença de densidade eletrônica nestas partículas, porém, ele não apresenta grandes variações com o aumento da temperatura, o que sugere que não há aglomeração na faixa estudada.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Observou-se que todos os filmes obtidos apresentaram homogeneidade em termos de espessuras e que a mesma não foi afetada pela incorporação nanofibras e pela concentração adicionada. Os filmes apresentaram características adequadas ao manuseio e não foram observadas a presença de bolhas ou rugosidades em sua superfície. Os filmes obtidos a partir das amostras FAWB mostraram uma coloração ligeiramente mais escura do que os outros, o que pode estar associado à coloração opaca e rosada da suspensão de nanocristais utilizada para sua elaboração.

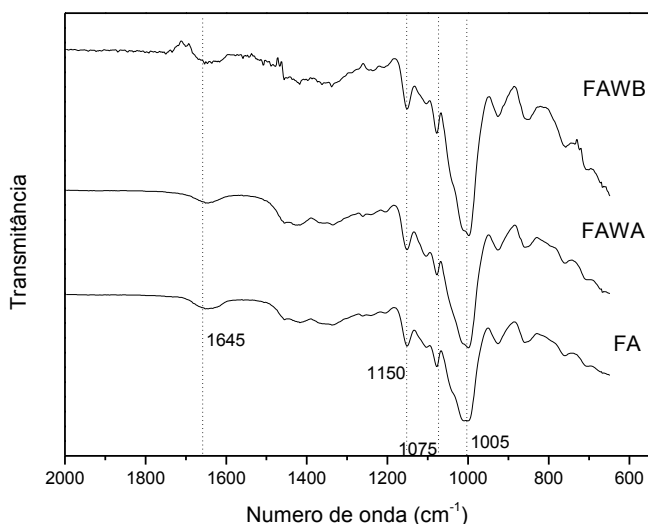
### 4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

Os filmes contendo 5% de nanocristais, assim como os filmes de amido, foram analisados através da espectroscopia de infravermelho.

Os espectros dos filmes, Figura 28, apresentaram características similares entre si, sendo que todos possuem bandas características de polissacarídeos. Pode-se observar que não houveram modificações dos espectros com a adição dos nanocristais, isto ocorre em parte pela pequena quantidade de nanocristais adicionadas e em parte devido a grande similaridade das estruturas químicas presentes nos mesmos.

Apesar da adição de nanocristais nas amostras FAWB e FAWA, todos os filmes apresentaram as bandas relativas às

ligações C-O-C em  $1005\text{ cm}^{-1}$ , C-O em  $1150\text{ cm}^{-1}$ , C-O-H em  $1075\text{ cm}^{-1}$  e O-H em  $1647\text{ cm}^{-1}$ , não sendo observados deslocamentos significativos das mesmas. Provavelmente, isso acontece devido ao fato das interações entre os componentes do compósito ocorrerem majoritariamente por ligações de hidrogênio, ligações estas que podem ocorrer entre o amido, glicerol e a água mesmo quando não existem nanocristais no meio, mascarando assim os deslocamentos que os nanocristais causariam na matriz.



**Figura 28:** FTIR do filme sem nanocristais e dos filmes com 5% de WA e WB.

#### 4.2.2 Análise termogravimétrica

A Figura 29 apresenta os resultados da análise termogravimétrica dos filmes de amido (FA) e dos filmes de amido contendo 5% de nanocristais de celulose (FAWA5 e FAWB5). Observou-se que todas as amostras apresentam perda de massa a partir de  $60^{\circ}\text{C}$ , o que é um comportamento característico para filmes a base de amido (MARQUES, LIMA, *et*

al., 2006), e que provavelmente ocorre devido a umidade adsorvida na superfície da amostra. Essa etapa de perda de massa relativa à água vai até aproximadamente 145 °C, onde toda água presente na amostra é retirada.

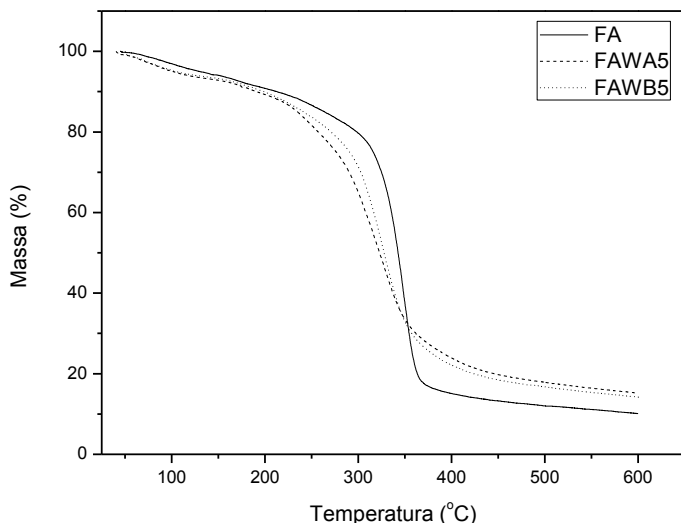


Figura 29: Análise termogravimétrica dos filmes.

A perda de massa após esta temperatura provavelmente se deve ao início da volatilização do glicerol, Rahman (2009) sugere que há dois efeitos competitivos nesta etapa, um deles é o rompimento das ligações intermoleculares do glicerol e outro é devido ao caráter hidrofílico do amido, que possui todas as suas hidroxilas fora do plano do anel, que fazem este interagir fortemente com o glicerol e formando ligações de hidrogênio que reduzem sua volatilidade. O ponto de ebulição do glicerol é 290°C, esta temperatura está mais próxima da perda de massa máxima para as amostras que possuem nanocristais (Figura 30), isto sugere que quando não há nanocristais presentes no meio, o glicerol interage mais fortemente com o amido e tem sua volatilidade diminuída, e como consequência, a temperatura de máxima degradação passa a ser mais alta.

O máximo de degradação da amostra sem os nanocristais (FA) ocorre em 350°C, para FAWB5 este máximo ocorre em 327°C e a amostra FAWA5 apresenta um máximo de degradação térmica em 318°C. Isso indica que os nanocristais tornam os compósitos menos resistentes a degradação térmica, tanto pelos próprios nanocristais apresentarem temperaturas de degradação mais baixas do que FA quanto pela redução das interações amido-glicerol.

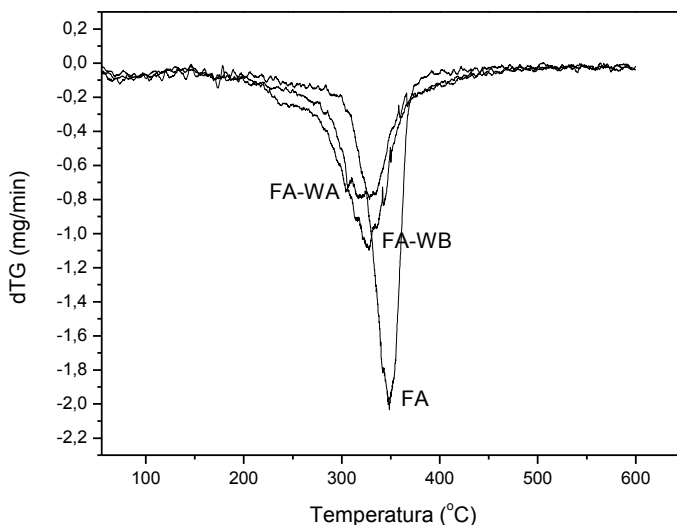


Figura 30: dTG da análise gravimétrica dos filmes.

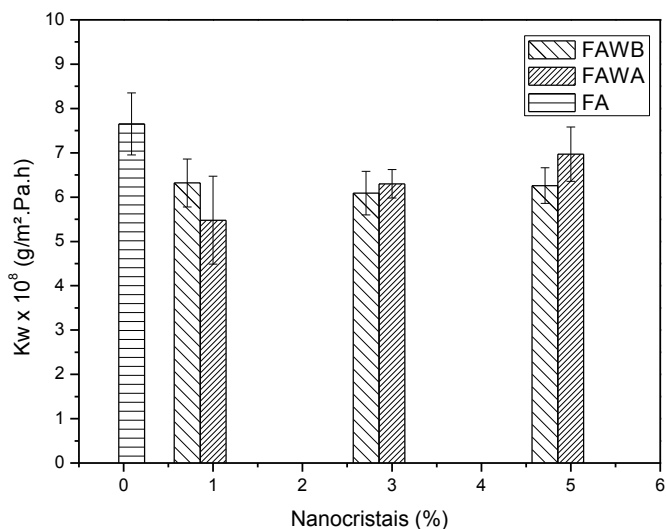
Com relação à massa residual em 600°C, o filme de amido sem nanocristais apresenta um valor 10%, enquanto FAWB5 e FAWA5 apresentam massas residuais de 14,22 e 15,13% respectivamente.

#### 4.2.3 Permeabilidade

Os resultados de permeabilidade ao vapor de água realizados mostraram (Figura 31) que a permeabilidade dos filmes diminuiu, em relação ao filme sem nanocristais.



Vários efeitos justificam esta redução na permeabilidade dos filmes com adição dos nanocristais. Sendo os nanocristais materiais com alta cristalinidade (68% para WA e 73% para WB) sua adição faz com que sejam criados sítios de alta organização por onde as moléculas de baixa massa molecular, como a água, não conseguem ser permeadas, e conseqüentemente, aumenta a tortuosidade do meio diminuindo a permeabilidade do sistema. A permeabilidade também é dependente dos grupos químicos presentes nos polímeros, a presença de grupos  $SO_4$ , um grupo mais volumoso do que OH, também pode ocasionar uma diminuição da difusão e desta forma diminuir a permeabilidade (LARAGON, CATALA e GAVARA, 2004).



**Figura 31:** Análises de permeabilidade dos filmes.

Porém, observou-se que este efeito não é diretamente proporcional a quantidade de nanocristais, pois, a permeabilidade não decai linearmente com a adição dos mesmos. Alguns autores que trabalharam com sistemas poliméricos contendo nanocristais relatam haver uma redução da permeabilidade (seja líquidos ou gases) até a adição de uma

determinada quantidade de nanocristais, e que após este ponto a permeabilidade apresenta um comportamento oposto. Isto se deve ao fato de que com o aumento da concentração de nanocristais alguns pontos do filme podem apresentar aglomerações que causariam falhas na estrutura tridimensional matriz–nanocristal, o que permitiria a passagem de água (e possivelmente gases) através do filme.

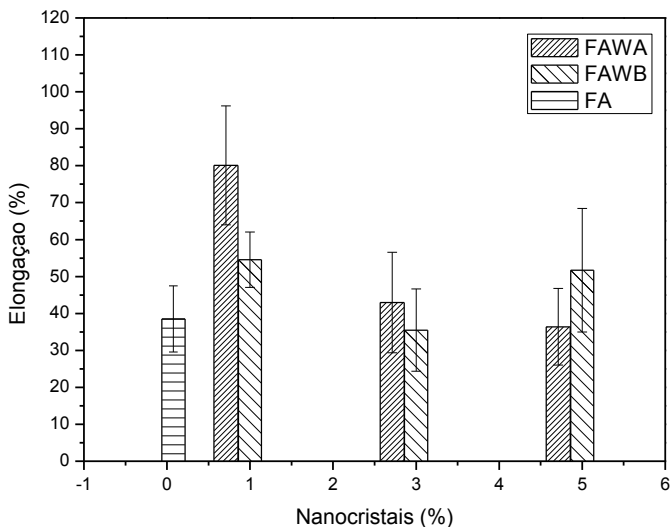
As análises mostraram que os filmes contendo WA apresentaram uma maior redução na permeabilidade no filme com 1% de nanocristais, onde houve uma redução de 25,2%, sendo que após esta adição os prováveis efeitos de aglomeração já passaram a atuar aumentando a permeabilidade.

Isto sugere que o efeito da cristalinidade não foi predominante neste sistema, uma vez que os nanocristais WB possuem maior cristalinidade e apresentaram uma menor eficiência na redução da permeabilidade a vapor de água do filme. Para estes filmes contendo WB a maior redução na permeabilidade foi observada nos filmes com 3% de nanocristais (FAWB3) onde houve uma redução de 20,4% na permeabilidade. Neste caso o “volume livre” na matriz é um fator que deve ser considerado. É provável que as maiores dimensões dos cristais presentes em WB ocasionem a formação de mais espaços vazios na matriz, o que aumentaria sua permeabilidade quando comparado às amostras contendo WA que, por ter menores dimensões pode produzir uma rede mais compacta e com menos falhas, e portando menos permeável.

#### **4.2.4 Ensaios mecânicos**

Os ensaios de tração foram utilizados para análise de duas propriedades mecânicas dos filmes: a tensão e a elongação na ruptura. A Figura 32 mostra os resultados de elongação na ruptura obtidos através dos ensaios de tração. Observa-se que as amostras contendo nanocristais que, independentemente do processo de obtenção dos mesmos (WA ou WB), apresentaram uma maior elongação na ruptura foram os que continham 1% de nanocristais, sendo que FAWA1 apresentou um aumento de

207,9% em relação a elongação do filme FA e o nanocomposito FAWB1 apresentou um aumento de 141,7% (em relação a FA).



**Figura 32:** Valores de elongação obtidos através dos ensaios mecânicos.

Alguns autores, como TEIXEIRA (2011), já reportaram o inesperado aumento na elongação com o aumento da concentração de nanocristais nas matrizes poliméricas. Algumas causas são associadas a este comportamento: as condições de formação do nanocompósito, a possível presença de açúcares na suspensão e a modificação da quantidade de água presente no filme são possíveis explicações para este efeito. No presente estudo procurou-se fixar as condições de formação dos filmes e a umidade relativa sob a qual eles eram condicionados, com isso as prováveis causas para uma variação na elongação devem estar relacionadas à quantidade e o tipo dos açúcares presentes e as dimensões dos nanocristais.

Durante a hidrólise da celulose para obtenção da suspensão de nanocristais há formação de açúcares, e estes podem estar ainda presentes na suspensão mesmo após os ciclos de centrifugação, isso faz com que o efeito de plastificação da suspensão utilizada para a confecção dos filmes não seja

desprezível, modificando a quantidade real de plastificante presente no compósito.

Esse possível aumento de açúcares no nanocompósito pode ser determinante. Alguns trabalhos presentes na literatura fazem uso de açúcares para plastificar sistemas de amido (PERRY e DONALD, 2002; GRILFILANA, NGUYENA, *et al.*, 2012; e SANTOS, OLIVEIRA, *et al.*, 2007) pois o amido possui uma estrutura química parecida com estes e isso favorece interações amido-açúcar e conseqüentemente diminui possíveis interações com os nanocristais, isso leva o sistema a ter maior mobilidade e conseqüentemente, maior alongação.

Aparentemente, com o aumento da quantidade de nanocristais (o que conseqüentemente leva a um aumento da quantidade de açúcar no nanocompósito) estes passam a predominar e reduzem o efeito de plastificação, tornando os filmes menos elásticos. Com a presença dos nanocristais o grande número de hidroxilas presentes na superfície interagem com as hidroxilas do amido, deixando uma menor quantidade de hidroxilas para interagir com a água, diminuindo a água livre nos filmes e sua plastificação (SILVA, PEREIRA e DRUZIAN, 2012).

A Figura 33 mostra os resultados do módulo de Young obtidos através dos ensaios de tração. Em todos os nanocompósitos observou-se um aumento nos valores de Módulos de Young em comparação ao filme sem nanocristais, mostrando que eles se tornaram mais rígidos e que há uma boa adesão entre os nanocristais e a matriz polimérica, com uma eficiente transferência de carga entre a matriz e o reforço.

Segundo ANGLÈS (2001), neste tipo de sistema, baseados em amido, algumas cadeias de amilopectina podem se cristalizar sobre a superfície dos cristais de celulose causando um aumento da rigidez devido ao aumento da cristalinidade do sistema.

Os filmes aos quais foram adicionados WB (FAWB) mostraram maiores valores de módulo em todas as composições se comparados aos filmes aos quais se incorporou os nanocristais WA (FAWA), entretanto, para ambos os tipos de nanocristais esse aumento foi crescente em dependência da concentração adicionada. O reforço obtido proporcionou um aumento máximo de 240,3% em relação à FA com adição de 5%

de WB (FAWB5) e um aumento de 148,0% para os filmes aos quais foram adicionados 5% de WA (FAWA5).

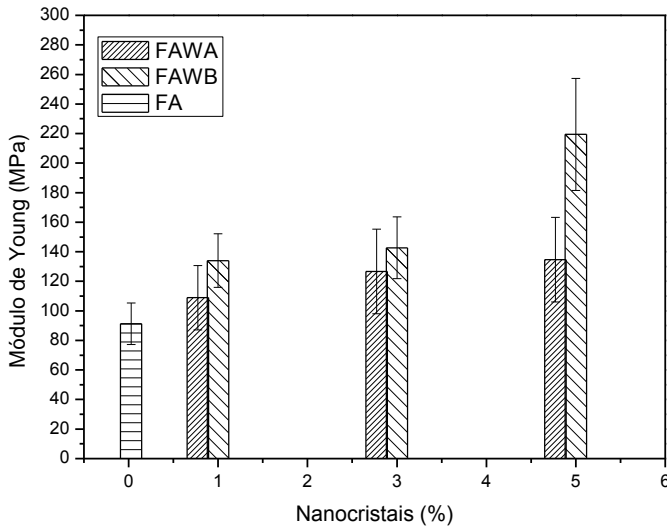


Figura 33: Valores do módulo de Young obtidos através dos ensaios mecânicos

Em um trabalho, ROOHANI (2008) relata uma relação entre o grau de hidrólise dos nanocristais e seu efeito como material de reforço. Segundo o autor quanto maior a hidrólise dos nanocristais maior será o número de hidroxilas livres e conseqüentemente melhor será sua interação com a matriz polimérica, levando a um melhor desempenho como material de reforço. Este efeito justifica o comportamento observado nos filmes contendo nanocristais WB, que tem um maior número de hidroxilas livres, por ser um melhor material de reforço apesar de sua menor relação L/D.

Infelizmente, devido a dificuldades experimentais causadas pelas características destes filmes não foi possível fazer uma determinação precisa da tensão de ruptura destes materiais. Em geral, trabalhos com materiais poliméricos de origem natural apresentam uma maior variação em resultados experimentais de propriedades mecânicas quando comparados aos polímeros sintéticos, isto é resultante de características intrínsecas destes materiais. É comum encontrarmos na literatura

trabalhos sobre amido, como de Vallejos (2011), Silva (2012) e Fakhoury (2012), onde dados experimentais chegam a apresentar um desvio padrão de até 25% do valor médio para algumas medidas.

A homogeneidade de propriedades destes materiais é fortemente dependente de uma boa dispersão dos nanocristais, mas não é função unicamente dela. Além da tendência a aglomerações que os nanocristais apresentam, tem-se que levar em conta a alta afinidade pela água e a necessidade de condicionamento antes das análises, estes efeitos em conjunto podem justificar as variações experimentais presentes em algumas amostras estudadas.

Os resultados de espessura, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas dos filmes com e sem adição de nanocristais de celulose encontram-se na Tabela 9.

**Tabela 9:** Resultados em termos de espessura, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas dos filmes analisados.

Amostra	$\bar{d} \times 10^4$ (m)	$K_w \times 10^8$ (g/m.Pa.h)	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)
FA	1,55 ± 0,25	7,65 ± 0,73	38,53± 8,93	91,31 ± 14,07
FAWA1	0,91 ± 0,17	5,72 ± 0,90	80,08± 16,08	108,90 ± 21,83
FAWA3	1,09 ± 0,17	6,33 ± 0,36	42,95± 13,58	129,68 ± 28,62
FAWA5	1,09 ± 0,16	6,97 ± 0,61	36,39 ±10,38	134,66 ± 28,61
FAWB1	1,05 ± 0,10	6,32 ± 0,54	54,54 ± 7,51	133,98 ± 18,11
FAWB3	1,01 ± 0,08	6,09 ± 0,49	35,50± 11,13	142,69 ± 20,96
FAWB5	1,04 ± 0,05	6,26 ± 0,40	51,71± 16,73	219,42 ± 37,93

## 5. Conclusões

Os processos de branqueamentos foram eficientes na remoção dos componentes secundários da fibra de celulose, entretanto o processo em meio básico pareceu ser menos agressivo à fibra por manter uma maior quantidade de  $\alpha$ -celulose.

Estes processos de branqueamento mostraram ter forte efeito nas propriedades finais dos nanocristais. Embora não tenha ocorrido polimorfismo da celulose (do tipo I para o tipo II) durante o processo básico este processo levou a cristais com maior cristalinidade e estabilidade térmica, enquanto o meio ácido gerou nanocristais com maior L/D.

A adição destes nanocristais em determinadas proporções conferiu melhoras às propriedades de permeabilidade, alongação e módulo de Young dos filmes.

Estes nanocompósitos são sistemas complexos em que há interações competitivas entre todos os componentes (amido, glicerol, água e nanocristais), mas a utilização dos nanocristais de celulose se mostrou eficiente, pois, em todas as amostras estudadas diminuiu a permeabilidade dos filmes à água e melhorou as propriedades mecânicas do sistema, contribuindo assim para ampliar as aplicações do material.





## 6. Referências

ABASAEED, A. E.; LEE, Y. Y. Effect of Transient Heat Transfer and Particle Size on Acid Hydrolysis of Hardwood Cellulose. **Bioresource Technology** , 35, 1991. 15-21.

AKERHOLM, M.; HINTERSTOISSERB, B.; SALM, L. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, 339 , 2004. 569–578.

ANDERSEN, K. E.; FONG, C. Y.; PICKETT, W. E. Quantum Confinement in CdSe nanocrystallites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 299, 2002. 1105 - 1110.

ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposite Materials. **Macromolecules**, 34, 2001. 2921-2931.

ARAKI, R. et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** , 142 , 1998. 75–82.

BARRETO, A. C. H. et al. Cardanol Biocomposites Reinforced with Jute Fiber: Microstructure, Biodegradability, and Mechanical Properties. **POLYMER COMPOSITES**, 31, n. 1, 2010. 1928 - 1937.

BELBEKHOUCHEA, S. et al. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. **Carbohydrate Polymers**, 83 , 2011. 1740–1748.

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre Reinforced Cementitious Composites**. 2. ed. [S.l.]: Taylor and Francis, v. 1, 2007.

BILLMEYER, F. W. **Textbook Of Polymer Science**. 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1984.

BLAZEK, J.; GILBERT, E. P. Application of small-angle X-ray and neutron scattering techniques to the characterisation of starch structure: A review. **Carbohydrate Polymers**, 85 , 2011. 281–293.

BOERIU, C. G. et al. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, 20 , 2004. 205–218.

BONDESON, D.; METHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, 13, 2006. 171 –180.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; VELOSO, D. P. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Quim. Nova**, 24, 2001. 819-829.

CALDAS, A. **Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose**. Universidade de São Paulo. [S.l.], p. 145. 2002.

CAMPBELL, F. C. **Structural Composite Materials**. [S.l.]: ASM International , v. 1, 2010. 15 - 29 p.

CARRIER, M. et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, 35, 2011. 298 - 307.

CARVALHO, A. J. F. Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials. In: BELGACEM, M. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. [S.l.]: [s.n.], v. 1, 2008. p. 321–342.

CHENG, Q. et al. Advanced Cellulosic Nanocomposite Materials. In: TESINOVA, P. **Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials**. [S.l.]: InTech, v. 1, 2011. Cap. 21.

CHENG, Q. et al. Advanced Cellulosic Nanocomposite Materials. In: ATTAF, B. **Advances in composites materials for medicine and nanotechnology**. [S.l.]: [s.n.], 2011. Cap. 21, p. 548 - 563.

CHU, C. Y. et al. Kinetics of cotton cellulose hydrolysis using concentrated acid and fermentative hydrogen production from hydrolysate. **International journal of hydrogen energy**, 36, 2011. 8743 - 8750.

CONAB. **Sisal – safra 2012/2013 : comercialização – proposta de ações**. Ministério da agricultura. Brasília, p. 1 -18. 2012.

DEEPA, B. et al. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**, 102 , 2011. 1988–1997.

EBRINGEROVÁ, A.; HROMÁDKOVA, Z.; HEINZE, T. Hemicellulose. [S.l.]: Springer, v. 186, 2005. p. 1 - 67.

FAKHOURY, F. M. et al. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin e Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **Food Science and Technology**, 49, 2012. 149 - 154.

FORD, E. N. J. et al. X-ray Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, 5, 2010. 10 - 20.

FORD, E. N. J. et al. X-ray Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, 5, 2010. 10 - 20.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ETEZAMI, A. A. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 11 , 2010. 697–702.

GREENWOOD, R. Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics. **Advances in Colloid and Interface Science**, 106, n. 1, 2003. 55–81.

GRILFILANA, W. N. et al. Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fibre. **Industrial Crops and Products**, 40 , 2012. 45– 54.

GUITIERREZ, A.; RODRIGUEZ, I. M.; RIO, J. C. Chemical composition of lipophilic extractives from sisal (*Agave sisalana*) fibers. **Industrial crops and products** , 2008. 81 - 87.

GUPTA, A. **Polymer Chemistry**. [S.I.]: Meerut, IND, v. 1, 2010. 271 p.

HAFRAOUI, S. E. et al. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, 9, 2008. 57 – 65.

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

HERGERT, H. L. Infrared Spectra of Lignin and Related Compounds - Conifer Lignin and Model Compounds. **J. Org. Chem.**, 25, 1960. 405–413.

HIEMENZ, P. C.; LODGE, T. **Polymer Chemistry: The Basic Concepts**. I. ed. [S.I.]: Marcel Dekker, 1984.

HUBBE, M. et al. Cellulosic Nanocomposites: A Review. **Bioresources**, 3, 2008. 929 - 980.

JENKINS, P.; DONALD, A. M. Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. **Carbohydrate Research**, 308, 1998. 133 - 147.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 2008. 343–364.

JOSEPH, K. et al. A review of sisal reinforced polymer composites. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 3, 1999. 367-379.

KAMIDE, K. **Cellulose and Cellulose Derivatives**. [S.l.]: Elsevier, 2005. 652 p.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. F. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, 87, 2012. 963– 979.

KLOCK, U. **Química da Madeira**. 3. ed. [S.l.]: [s.n.], 2005. 87 p.

KODA, K. **Effect of Oxidative Reactions on the Lignin Degradation and delignification during Chlorine Bleaching of Kraft Pulp**. University of Tokyo. [S.l.], p. 163. 2000.

KONDO, T. Hydrogen bonds in cellulose and cellulose derivatives. In: DIMITRIU, S. **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**. [S.l.]: Marcel Dekker INC, 1998.

KOVALENKO, V. I. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds. **Russian Chemical Reviews**, 79, 2010. 231 - 241.

KUMAR, A. P. et al. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science**, 34, 2009. 479–515.

LARAGON, J. M.; CATALA, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. **Materials Science and Technology January Vol. 20** 1, 20, 2004. 1 - 7.

LEE, Y. J.; CHUNG, C. H.; DAY, D. F. Sugarcane bagasse oxidation using a combination of hypochlorite and peroxide. **Bioresource Technology**, 100 , 2009. 935–941.

LI, R. et al. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate PolymerS**, 76, 2009. 94–99.

LI, Y. Wood-Polymer Composites. In: TESINOVA, P. **Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials**. [S.l.]: InTech, 2011. p. 572.

LI, Y.; REGAUSKAS, A. J. Cellulose Nano Whiskers as a Reinforcing Filler in Polyurethanes. In: REDDY, B. **Advances in diverse industrial applications of nanocomposites**. [S.l.]: [s.n.], 2011. Cap. 2, p. 17 - 37.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromol. Rapid Commun.** , 25, 2004. 771–787.

LIU, Q. et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 82, 2008. 170–177.

LIU, Q. et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, 82 , 2008. 170–177.

MANSIKKAMA, P.; LAHTINEN, M.; RISSANEN, K. The conversion from cellulose I to cellulose II in NaOH mercerization performed in alcohol–water systems: An X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, 68, 2007. 35–43.

MARQUES, P. T. et al. Study of gelatinization process and viscoelastic properties of cassava starch: Effect of sodium hydroxide and ethylene glycol diacrylate as cross-linking agent. **Carbohydrate Polymers**, 66 , 2006. 396–407.

MARQUES, P. T. et al. Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate. **Polymer Degradation and Stability**, 91, 2006. 726 - 732.

MARQUESA, G. et al. Acetylated heteroxylan from Agave sisalana and its behavior in alkaline pulping and TCF/ECF bleaching. **Carbohydrate Polymers**, 81, 2010. 517–523.

MARTIN, A. R. et al. Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochemica Acta** , 506 , 2010. 14–19.

MARTINA, A. R. et al. Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochemica Acta**, 506, 2010. 14–19.

MEDRONHO, B. et al. Rationalizing cellulose (in)solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. **Cellulose**, 19, 2012. 581–587.

MEGIATO, J. D. **Estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matrizes fenólicas**. São Carlos. [S.l.]. 2006.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chem. Soc. Rev.**, 40, 2011. 3941–3994.

MOREIRA, M. R. **Natureza das interações Celulose-Água**. São Carlos. [S.l.]. 2009.

MULLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, 72, 2008. 82–87.

NISHINO, T. Natural Fiber Sources. In: BAILLIE, C. **Green Composites**. [S.l.]: CRC Press, 2004. Cap. 4, p. 61 - 79.

NUGMANOV, O. K. et al. The Molecular-crystal Structure of Cellulose. **Russian Chemical Reviews**, 56, 1987. 1339-1359.

O' SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **CELLULOSE**, n. 4, 1997. 173±207.

OBERMEIERA, I. J.; SIEBERA, V. F. M.; SCHIEDERA, D. Solubilization of hemicellulose and lignin from wheat straw through microwave-assisted alkali treatment. **Industrial Crops and Products**, 39 , 2012. 198– 203.

OGAWA, K.; YUI, T. X-ray diffraction study of polysaccharides. In: DUMITRIU, S. **Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility**. 1. ed. [S.l.]: Marcel Dekker INC, 1998.

OSKMAN, K. et al. Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production. **biomass and bioenergy**, 35 , 2011. 146 - 152.

OTT, E.; SPURLIN, H. M. **Cellulose and Cellulose Derivatives**. [S.l.]: Interscience Publishers, INC., v. V, 1954.

OUDIANI, A. E. et al. Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated Agave americana L. fibre. **Carbohydrate Polymers** , 86, 2011. 1221– 1229.

OUDIANI, A. E.; CHAABOUNI, Y.; MSAHLI, F. S. Carbohydrate Polymers, 86, 2011. 1221– 1229.



PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. ed. [S.l.]: Chemkeys, 2008.

PARK, S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels** , **3:10**, 3, 2010. 1 - 10.

PAULA, M. P. **Hidrólise ácida da polpa de sisal: características do processo heterogêneo e estudo das reações correlatas**. Universidade de São Paulo. [S.l.], p. 143. 2009.

PENG, F. et al. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. **Biotechnology Advances**, 30 , 2012. 879–903.

PERRY, P. A.; DONALD, A. M. The effect of sugars on gelatinization of starch. **Carbohydrate Polymers**, 49, 2002. 155 - 165.

PUCCOARIELLO, R. et al. Physical properties of straw lignin-based polymer blends. **Polymer**, 45, 2004. 4159–4169.

PUTMAN, C. D. et al. X-ray solution scattering (SAXS) combined with crystallography and computation: defining accuratemacromolecular structures, conformations and assemblies in solution. **Quarterly Reviews of Biophysics**, 40, 2007. 191–285.

REINSTALLER, A. The technological transition to chlorine free pulp bleaching technologies: lessons for transition policies. **Journal of Cleaner Production** , 16S1, 2008. 133 - 147.

ROOHANI, M. et al. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. **European Polymer Journal**, 44, 2008. 2489–2498.

ROTHON, R. N. **Particular fillers for polymers**. Rappra Review reports. [S.I.], p. 39. 2002.

SAMMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, 6, 2005. 612-626.

SANKRI, A. et al. Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, 82 , 2010. 256–263.

SANTANA, J. C. C. et al. Biochemistry Characterization of alpha and beta amylases from zea mays malt and statistical analyseis approach of the degradation of manioc starch. **Journal of Food Process Engineering** , 31, 2008. 694–710.

SANTOS, P. V. et al. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch–gelatin film mechanical properties,hydrophilicity and water activity. **Food Chemistry**, 103 , 2007. 255–262.

SAXENA, A.; RAGAUSKAS, A. Water transmission barrier properties of biodegradable films based on cellulosic whiskers and xylan. **Carbohydrate Polymers** , 78, 2009. 357–360.

SEVASTYANOVA, O. **On the importance of oxidizable structures in bleached kraft pulps**. Royal Institute of Technology. [S.I.], p. 79. 2005.

SHILIN, C. et al. Regulation of Superoxide Anion Radical During the Oxygen Delignification Process. **Chin. J. Chem. Eng.**, 15, 2007. 132—137.

SILVA, J. B. A.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science**, 77, 2012. 14 -19.

SOBRAL, P. J. A.; OCUNO, D. Water Vapor Permeability of Myofibrillar Protein Based Biofilms. **Brasilian Journal of Food Technology**, 3, 2000. 11-16.

SOCIETY, T. R. **Nanoscience and nanotechnologies**. The Royal Society & The Royal Academy of Engineering. [S.l.]. 2004.

STANDARDS, B. **Terminology for nanomaterials**. PAS 136:2007, 2007.

SUESS, H. U. **Pulp Bleaching Today**. [S.l.]: De Gruyter, 2010. 320 p.

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. **J. Agric. Food Chem.**, 48, 2000. 1253-1262.

SUNA, J. X. et al. Isolation and characterization of cellulose from surcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, 84 , 2004. 331-339.

TAN, H. et al. Peroxide–Acetic Acid Pretreatment To Remove Bagasse Lignin Prior to Enzymatic Hydrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 49, 2010. 1473-1479.

TEIXEIRA, E. D. M. et al. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, 33, 2011. 63-66.

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** , 21 , 2011. 280-285.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science** , 39 , 2004. 151–165.

WHITMORE, R. E.; H., A. R. Factors influencing the regeneration of cellulose I from phosphoric acid. **Int. J. Biol. Macromol.**, 7, 1985. 182 - 186.

ZHAO, X. et al. Preparation of Peracetic Acid from Acetic Acid and Hydrogen Peroxide: Experimentation and Modeling. **The Chinese Journal of Process Engineering**, 1, 2008. 35 - 41.

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**, 284, 2008. 58–68.

ZHAO, X.; WUA, R.; LIU, D. Production of pulp, ethanol and lignin from sugarcane bagasse by alkali-peracetic acid delignification. **Biomass and bioenergy** , 35 , 2011. 2874 - 2882.

ZHOU, Z. et al. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food Science and Technology**, 37, 2002. 849–868.