UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

BRISMARK GÓES DA ROCHA

TESE DE DOUTORADO

DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPÓSITOS: NANO E MICROCRISTAIS DE CELULOSE COM POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) E POLI (ÁCIDO LÁTICO)

NATAL/RN
Julho de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

BRISMARK GÓES DA ROCHA

DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPÓSITOS: NANO MICROCRISTAIS DE CELULOSE COM POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) E POLI (ÁCIDO LÁTICO)

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, na área de Tecnologia dos Materiais, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Rasiah Ladchumananandasivam

Coorientador: Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento

NATAL/RN

Julho de 2014

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede.
Catalogação da Publicação na Fonte.

Rocha, Brismark Góes da

Desenvolvimento de bionanocompósitos: nano e microcristais de celulose com poli (álcool vinílico) e poli (ácido lático) / Brismark Góes da Rocha. – Natal, RN, 2014.

136 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Rasiah Ladchumananandasivam
Co-orientador: Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica.

1. Biocompósito – Tese. 2. Nanocristais de celulose – Tese. 3. Hidrólise – Tese. – 4. PVA – Tese. 5. PLA – Tese. I. Ladchumananandasivam, Rasiah. II. José Heriberto Oliveira do. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM CDU 620.1

BRISMARK GÓES DA ROCHA

DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPÓSITOS: NANO MICROCRISTAIS DE CELULOSE COM POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) E POLI (ÁCIDO LÁTICO)

Aprovada em sua forma final em _____/_____/_____.

BANCA EXAMINADORA

_____
Prof. Dr. Rasiah Ladchumananandasivam (UFRN)
Presidente (Orientador)

_____
Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento (UFRN)
Coorientador

_____
Prof. Dr. Márcio Eliel de Oliveira Alexandre (IFPE)
Examinador Externo

_____
Profª. Drª. Débora Damasceno Berlamino (SEEC/RN)
Examinador Externo

_____
Profª. Drª. Kesia Karina de Oliveira Souto Silva (UFRN)
Examinador Interno

_____
Prof. Dr. Dany Geraldo Kramer Cavalcanti e Silva (UFRN)
Examinador Interno

Dedico este trabalho aos meus pais Damião Camarão da Rocha e Gildete Barros de Góis, por terem proporcionado os cuidados e a educação. À minha esposa Rosalba Maria dos Santos, pelo apoio, companhia e compreensão, e ao meu filho Brismark Lucas Santos Rocha.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à inteligência suprema e causa primeira de todas as coisas, denominado por muitos como “Deus”.

Ao orientador, Prof. Dr. Rasiah Ladchumananandasivam, pela sua paciência, disciplina e ensinamentos que tanto contribuíram para a minha aprendizagem.

Ao coorientador Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento, pelo apoio e pelas sugestões tão bem-vindas no processo da tese.

À Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), pela minha liberação das atividades acadêmicas para a conclusão da capacitação docente.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelo apoio em geral.

Aos Departamentos: Engenharia Química, Farmácia, Química, Bioquímica, Engenharia de Materiais, Oceanografia (da UFRN), e Física (da UERN), em especial ao Departamento de Engenharia Têxtil da UFRN, onde foi desenvolvida a maior parte dos experimentos desta tese.

Aos amigos do Departamento da Engenharia Química, João Batista Sousa Costa, Cristiane Parpinelli da Silva Chaves, Francisco Paulino da Silva, Thyrone Barbosa Domungos e ao Prof. Eduardo Lins de Barros Neto, que proporcionaram um grande apoio no desenvolvimento de experimentos.

Á Professora Maria de Fátima Clemente de Moura e à Heloisa Gabriela Clemente de Castro, do Departamento de Química da UFRN.

Aos Professores do Departamento de Engenharia Têxtil, Marcos Silva de Aquino e Moíses Vieira Melo.

Aos técnicos da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, em especial a Euclides Ferreira da Costa Neto, que auxiliou as análises do microscópio eletrônico de varredura.

Ao Prof. João Maria Soares, do Departamento de Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

A Murilo da Silva Aguiar, pelo fornecimento das folhas do abacaxi do município de Ielmo Marinho/RN.

As amigas Ildamar Clemente Cardozo e Maria das Graças Alcançadas, pela ajuda que me foi proporcionada.

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste Trabalho.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo obter nano e microcristais de celulose extraído da fibra da folha do abacaxizeiro, como reforço na fabricação de filmes de biocompósitos com matriz polimérica de Poli(álcool vinílico) (PVA) e Poli(ácido lático) (PLA). As matrizes poliméricas e os nano e microcristais de celulose foram caracterizadas por meios de TGA, FTIR e DSC. Foi realizada a análise da folha do abacaxizeiro para identificar os macros e micros nutrientes. As fibras das folhas do abacaxizeiro foram extraídas numa desfibradeira mecânica. As fibras extraídas foram lavadas para remoção das impurezas laváveis e posteriormente tratadas com hidróxido de sódio (NaOH) e hipoclorito de sódio (NaClO) na remoção das impurezas, tais como gordura, graxa, pectatos, pectinas e lignina. As fibras tratadas foram hidrolisadas em ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 13,5%, para obtenção de nano e microcristais de celulose. Na fabricação dos filmes, concentrações de celulose de 0%, 1%, 3%, 6%, 9% e 12% como reforço com as matrizes de PVA e PLA. O PVA foi dissolvido na água destilada à 80 ± 5 ºC para diluir e o PLA foi dissolvido em diclorometano na temperatura ambiente. A fabricação dos biocompósitos me forma de filmes foram realizadas pelo método "casting". Em seguida, foram realizadas testes no estudo da absorção de água pelos filmes e o ensaio mecânico de resistência à tração, como parâmetro a norma ASTM D638-10 com velocidade de 50 mm/min. Foi adotado o teste estatístico Qui-quadrado para verificar a existência de diferenças significativas em nível de 0,05: nos comprimentos das folhas do abacaxizeiro e no dos nano e microcristais de celulose e quanto aos procedimentos utilizados para filtração em filtro para seringa de 0,2 µm ou filtragem e centrifugação. A hidrofilidade dos biocompósitos foi analisado pela medição do ângulo de contato e as espessuras dos biocompósitos foram comparadas bem como os resultados dos testes de tração. Também foi aplicado o teste Estatístico T – Student com nível de significância (0,05) Na biodegradação, foi utilizado teste de *Sturm* norma D5209. Foram encontrados nano e microcristais de celulose com comprimento variando de 7,33 nm a 186,17 nm. Os filmes de PVA apresentaram espessuras média de 0,153 µm e os de PLA 0,210 µm. Há uma forte correlação linear diretamente proporcional entre a tração dos filmes de PVA e a concentração de celulose nos filmes (0,7336), enquanto que a espessura do filme correlacionou em 0,1404. Juntos, celulose e espessura correlacionaram 0,8740. Enquanto, a correlação entre o teor de celulose e a resistência à tração foi fraca e inversamente proporcional (-0,0057) e a espessura em -0,2602, totalizando -0,2659O nos Filmes de PLA. O que pode ser atribuído que os nano e microcristais de celulose não aderiram totalmente à matriz PLA. Na comparação dos

resultados da tração das duas matrizes poliméricas, a celulose contribuiu na redução da tração dos filmes (compósito) de PLA. Foi observado ainda a degradação do filme de PVA, dentro de um período de 20 dias o que não foi visto no filme de PLA, uma vez que pelas observações feitas na literatura, o tempo médio para iniciar a degradação é acima de 60 dias. O que pode se constatar que os filmes são compósitos biodegradáveis, com hidrofilidade e os nano e microcristais de celulose, contribui positivamente na melhoria dos resultados das matrizes poliméricas utilizadas.

Palavras-chave: Biocompósito. Nanocristais de celulose. Hidrólise. PVA. PLA.

ABSTRACT

This work has the main objective to obtain nano and microcrystals of cellulose, extracted from the pineapple leaf fibres (PALF), as reinforcement for the manufacture of biocomposite films with polymeric matrices of Poly(vinyl alcohol) (PVA) and Poly(lactic acid) (PLA). The polymer matrices and the nano and microcrystals of cellulose were characterised by means of TGA, FTIR and DSC. The analysis was performed on the pineapple leaves to identify the macro and micronutrients. The fibers of the leaves of the pineapple were extracted in a desfibradeira mechanical. The PALF extracted were washed to remove washable impurities and subsequently treated with sodium hydroxide (NaOH) and sodium hypochlorite (NaClO) in the removal of impurities, such as fat, grease, pectates, pectin and lignin. The processed PALF fibers were hydrolysed in sulfuric acid (H_2SO_4) at a concentration of 13.5 %, to obtain nano and microcrystals of cellulose. In the manufacture of biocomposite films, concentrations of cellulose, 0 %, 1 %, 3 %, 6 %, 9% and 12% were used as reinforcement to the matrices of PVA and PLA. The PVA was dissolved in distilled water at 80 ± 5 ^{o}C and the PLA was dissolved in dichloromethane at room temperature. The manufacture of biocompósitos in the form of films was carried out by "casting". Tests were carried out to study the water absorption by the films and mechanical test of resistance to traction according to ASTM D638-10 with a velocity of 50 mm/min.. Chi-square statistical test was used to check for the existence of significant differences in the level of 0.05: the lengths of the PALF, lengths of the nano and microcrystals of cellulose and the procedures used for the filtration using filter syringe of 0.2 µm or filtration and centrifugation. The hydrophilicity of biocompósitos was analysed by measuring the contact angle and the thickness of biocompósitos were compared as well as the results of tests of traction. Statistical T test - Student was also applied with the significance level (0.05). In biodegradation, Sturm test of standard D5209 was used. Nano and microcrystals of cellulose with lengths ranging from 7.33 nm to 186.17 nm were found. The PVA films showed average thicknesses of 0.153 µm and PLA 0.210 µm. There is a strong linear correlation directly proportional between the traction of the films of PVA and the concentration of cellulose in the films (composite) (0,7336), while the thickness of the film was correlated in 0.1404. Nano and microcrystals of cellulose and thickness together, correlated to 0.8740. While the correlation between the cellulose content and tensile strength was weak and inversely proportional (-0,0057) and thickness in -0.2602, totaling -0,2659 in PLA films. This can be attributed to the nano and microcrystals of cellulose not fully adsorbed to the PLA matrix. In the comparison of

the results of the traction of the two polymer matrices, the nano and microcrystals have helped in reducing the traction of the films (composite) of PLA. There was still the degradation of the film of PVA, within a period of 20 days, which was not seen in the PLA film, on the other hand, the observations made in the literature, the average time to start the degradation is above 60 days. What can be said that the films are biodegradable composites, with hydrophilicity and the nano and microcrystals of cellulose, contribute positively in the improvement of the results of polymer matrices used.

Keywords : Biocomposite. Cellulose nanocrystals. Cellulose microcrystals, Hydrolysis. PVA. PLA.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01: Estrutura molecular do poli (álcool vinílico)..... 24
Figura 02: Estereoisómeros do ácido lático..... 26
Figura 03: Polimerização direta do ácido lático..... 27
Figura 04: Polimerização abertura de anel..... 27
Fotografia 01: Plantio do abacaxi pérola..... 29
Figura 05: Estrutura de uma fibra da madeira do eucalipto..... 30
Gráfico 01: Evolução da produção brasileira de celulose em mil toneladas..... 34
Gráfico 02: Evolução da produção brasileira de papel em mil toneladas..... 35
Figura 06: Parte central (a) e grupos terminais redutores e não redutores (b) da Fórmula estrutural da celulose..... 36
Figura 07: Arranjo de moléculas de celulose e ligações de hidrogênio de uma célula unitária de celulose..... 37
Figura 08: Ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida ideal..... 42
Quadro 01: Diagrama de gotas sobre superfícies com diferentes graus de molhabilidade e ângulo de contato..... 44
Fotografia 02: Local de extração das folhas..... 50
Fotografia 03: Desfibradeira elétrica da folha do abacaxizeiro..... 51
Fotografia 04: Fibra do abacaxi cortada..... 52
Fotografia 05: Fibras de abacaxi pesadas antes de serem tratadas com NaOH..... 52
Fotografia 06: Soluções colhidas após as lavagens em sequência com NaOH e água destilada..... 53
Fotografia 07: Lavagem da fibra de abacaxizeiro após tratamento com NaOH..... 53
Fotografia 08: Processo de diálise..... 56
Fotografia 09: Ultra Freezer (Oceangrafia – UFRN)..... 56
Fotografia 10: Liofilizador (Oceanografia – UFRN)..... 56
Fotografia 11: Filtração com filtro de 0,2 μm..... 58
Fotografia 12: Equipamento TENSOLAB AUTOMÁTICO-3000 MESDAN..... 61
Fotografia 13: Metalizador de amostras..... 62
Fotografia 14: Microscópio Eletrônico de Varredura – TESCAN..... 62

Fotografia 15: Teste de *Sturm* para degradação do PVA e PLA 64
Imagem 01: Microscopia eletrônica de varredura da fibra da folha do abacaxizeiro não tratada 69
Fotografia 16: Fibra da folha do abacaxizeiro após tratada com NaOH 70
Fotografia 17: Massa das fibras das folhas do abacaxizeiro após tratamento com NaOH 70
Imagem 02: MEV de 50 µm após tratamento da fibra com NaOH 70
Imagem 03: MEV de 20 µm após tratamento da fibra com NaOH 71
Fotografia 18: Fibra das folhas do abacaxizeiro após tratamento de branqueamento 71
Fotografia 19: Solução após duas horas de Hidrólise 72
Fotografia 20: Pasta de nano e microcristais de celulose após filtragem 72
Imagem 04: Nano e microcristais de celulose do PALF na escala de 200 nm 73
Imagem 05: Nano e microcristais de celulose do PALF na escala de 500 nm 73
Imagem 06: Nano e microcristais de celulose do PALF na escala de 100 nm 74
Gráfico 03: Difratogramas de raios X da fibra não tratada 75
Gráfico 04: Difratogramas de raios X da fibra tratada com NaOH 75
Gráfico 05: Difratogramas de raios X da fibra tratada com NaOH e NaCl 76
Gráfico 06: Difratogramas de raios X dos nano e microcristais de celulose liofilizada 76
Imagem 07a: AFM dos nano e microcristais de celulose 79
Imagem 07b: AFM dos nano e microcristais de celulose 79
Gráfico 07: Difratogramas de raios X dos nano e microcristais de celulose liofilizados com identificação dos picos 83
Gráfico 08: Espectros FTIR do PALF não tratado (NT), tratada com NaOH (T2), branqueada (T3) e nano e microcristais de celulose (NMC) 84
Gráfico 09: Espectro FTIR do PVA 85
Gráfico 10: Espectro FTIR do PLA 86
Gráfico 11: Análise Termogravimétrica do PALF não tratada (NT), tratada com NaOH (T2), branqueada (T3) e com nano e microcristais de celulose liofilizados (NMC) 87
Gráfico 12: Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Térmica Diferencial do PVA sem nano e microcristais de Celulose 88
Gráfico 13: Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Térmica Diferencial do PVA com nano e microcristais de Celulose 89

Gráfico 14: Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Térmica Diferencial do PLA sem nano e microcristais de Celulose 90
Gráfico 15: Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Térmica Diferencial do PLA com nano e microcristais de Celulose 91
Imagem 08: Ângulo de contato do filme de PVA com 0% de NMC 93
Imagem 09: Ângulo de contato do filme de PVA com 1% de NMC 93
Imagem 10: Ângulo de contato do filme de PVA com 3% de NMC 93
Imagem 11: Ângulo de contato do filme de PVA com 6% de NMC 93
Imagem 12: Ângulo de contato do filme de PVA com 9% de NMC 93
Imagem 13: Ângulo de contato do filme de PVA com 12% de NMC 93
Imagem 14: Ângulo de contato do filme de PLA com 0% de NMC 95
Imagem 15: Ângulo de contato do filme de PLA com 1% de NMC 95
Imagem 16: Ângulo de contato do filme de PLA com 3% de NMC 96
Imagem 17: Ângulo de contato do filme de PLA com 6% de NMC 96
Imagem 18: Ângulo de contato do filme de PLA com 9% de NMC 96
Imagem 19: Ângulo de contato do filme de PLA com 12% de NMC 96
Gráfico 16: Ensaio mecânico de resistência à tração dos compósitos com PVA 97
Gráfico 17: Ensaio mecânico de resistência à tração dos compósitos com PLA 99
Imagem 20: MEV do filme de PVA com 0% de NMC 101
Imagem 21: Imagem MEV do filme de PVA com 0% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração 101
Imagem 22: MEV do filme de PVA com 1% de NMC 102
Imagem 23: MEV do filme de PVA com 1% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração 102
Imagem 24: MEV do filme de PVA com 3% de NMC 103
Imagem 25: MEV do filme de PVA com 3% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração 103
Imagem 26: MEV do filme de PVA com 6% de NMC 104
Imagem 27: MEV do filme de PVA com 6% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração 104
Imagem 28: MEV do filme de PVA com 9% de NMC 105

Imagem 29: MEV do filme de PVA com 9% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração..... 105
Imagem 30: MEV do filme de PVA com 12% de NMC..... 106
Imagem 31: MEV do filme de PVA com 12% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração..... 106
Imagem 32: MEV do filme de PLA com 0% de NMC..... 107
Imagem 33: MEV do filme de PLA com 0% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração..... 107
Imagem 34: MEV do filme de PLA com 1% de NMC..... 108
Imagem 35: MEV do filme de PLA com 1% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração..... 108
Imagem 36: MEV do filme de PLA com 3% de NMC..... 109
Imagem 37: MEV do filme de PLA com 3% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração..... 109
Imagem 38: MEV do filme de PLA com 6% de NMC..... 110
Imagem 39: MEV do filme de PLA com 6% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração..... 110
Imagem 40: MEV do filme de PLA com 9% de NMC..... 111
Imagem 41: MEV do filme de PLA com 9% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração..... 111
Imagem 42: MEV do filme de PLA com 12% de NMC..... 112
Imagem 43: MEV do filme de PLA com 12% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração..... 112
Imagem 44: Imagens microscópicas “A” e “B” da presença de fungos no filme de PVA..... 116
Gráfico 18: Teor de CO_2 gerado no teste de *Sturm* do PVA..... 116
Gráfico 19: Teor de CO_2 gerado no teste de *Sturm* do PLA..... 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Propriedades mecânicas e físicas da fibra do abacaxizeiro..... 28
Tabela 02: Estabilidade das ligações de celulose nativa..... 37
Tabela 03: Distribuição da massa das folhas do abacaxizeiro..... 67
Tabela 04: Variação de perda de massa da folha do abacaxizeiro..... 68
Tabela 05: Análise do potencial zeta..... 77
Tabela 06: Comprimento dos bastões de celulose com amostras filtradas..... 78
Tabela 07: Comprimentos de bastões de celulose encontrados na AFM..... 79
Tabela 08: Média em graus dos ângulos de contato dos filmes com matriz PVA..... 92
Tabela 09: Teste de significância entre os ângulos de contato dos filmes de PVA..... 92
Tabela 10: Média em graus dos ângulos de contato dos filmes com matriz de PLA..... 94
Tabela 11: Teste de significância entre os ângulos de contato dos filmes de PLA..... 95
Tabela 12: Teste de significância da resistência à tração entre os filmes de PVA..... 98
Tabela 13: Teste de significância da resistência à tração entre os filmes de PLA..... 100
Tabela 14: Média das Espessuras dos filmes de PVA e PLA..... 113
Tabela 15: Média da resistência à tração dos filmes com base na concentração de nano e microcristais de celulose..... 114
Tabela 16: Teste estatístico para comparar a resistência à tração entre os filmes de PVA e PLA..... 115
Tabela 17: Correlação Linear..... 115

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	- *Atomic Force Microscope*
AL	- Ácido lático
ASTM	- *American Society for Testing and Materials*
BC	- Bastões de Celulose
BRACELPA	- *Brazilian Pulp and Paper Association*
DeMAT	- Departamento de Engenharia de Materiais
DET	- Departamento de Engenharia Têxtil
DNA	- Desoxirribonucleico
DTA	- *Differencial thermal analysis*
DRX	- Difração de Raios X
DSC	- *Differential Scanning Calorimetry*
EMPARN	- Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte S/A
FDA	- *Food and Drug Administration*
FTIR	- *Spectrophotometer Fourier Transform Infrared*
FWHM	- *Full with at half maximum*
GP	- Grau de Polimerização
IBGE	- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDEMA	- Instituto de Desenvolvimento Sustentável e Meio Ambiente do Rio Grande do Norte
LAMOp	- Laboratório de Análises Magnética e Óptica
LPQT	- Laboratório de Processos Químicos Têxteis
MET	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	- Norma Brasileira
PALF	- *Pineapple leaf fiber*
PCL	- Poli (ε- caprolactone)
PDLA	- Poli (ácido D - lático)
PDLLA	- Poli (ácido D, L - lático)
PEG	- Poli (etileno glicol)
PET	- Polietileno de tereftalato

PHAs	- Poli (hidroxialcanoatos)
PLGA	- Poli (ácido Lático-Co-Ácido glicólico)
PLA	- Poli (ácido lático)
PLLA	- Poli (ácido L - lático)
PVA	- Álcool Polivinílico
TAED	- Tetracetiletilenodiamina
TGA	- Análise Termogravimétrica
UERN	- Universidade do Estado do Rio Grande do Norte
UFRN	- Universidade Federal do Rio Grande do Norte
NMC	- Nano e microcristais de celulose
NT	- Não tratadas
T2	- Tratadas com NaOH
T3	- Branqueadas com NaClO

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

%	- Percentual
±	- Mais ou menos
A	- Volume do tiossulfato adicionado
Å	- Unidade de medida de comprimento Angstrom
Atm	- atmosferas
Bf	- Corresponde à média aritmética entre dois pontos do alargamento de linha da metade da intensidade máxima
Bh	- Equivale a βl
cm	- Centimetro
Da	- Dalton
DC	- Diâmetro do cristalito
F	- Fator de normalidade do tiossulfato de sódio
FG	- Folha grande
FM	- Folha média
FP	- Folha pequena
g	- Grama
g/cm^3	- Grama por centímetro cúbico
g/L	- Gramas por litro
g/mL	- Grama por mililitro
Gpa	- Gigapascal
Hz	- Hertz
J/g	- Joule por grama
K	- Fator de forma adimensional
kHz	- Kilohertz
KPa	- Kilopascal
kV	- Quilovolt
m	- Metro
m/m	- Massa/massa
m/v	- Massa/volume

ºC/m	- Razão de aquecimento por minuto
mA	- Miliampere
M_{DC}	- Média do diâmetro dos cristalitos
mL	- Mililitros
mL/min	- Mililitro por minuto
mm	- Milimetro
mN/M	- Mili Newton por metro
Mpa	- Megapascal
mV	- Mili volte
N	- Newton
nm	- Nanômetro
ºC	- Grau Celsius
P	- Parede principal
p	- Probabilidade de rejeita à hipótese de igualdade
PA	- Pureza analítica
pe	- Pressão de espalhamento
pH	- Potencial de hidrogênio
R	- Fator de rugosidade
rpm	- Rotação por minuto
S1	- Parede secundária
S2	- Camada do meio
S3	- Camada interior
TC	- Teor de cloro
V	- Volt
V_h	- Volume da solução hipoclorito utilizada
v/v	- Volume/volume
Wa	- Trabalho de adesão
Wc	- Coesão do líquido
wt%	- Fração mássica

Símbolos Gregos

θ	- Indicativo de ângulo
θ_D	- Ângulo de contato direito
θ_E	- Ângulo de contato esquerdo
γlv	- Tensão superficial
γS	- Energia superficial do sólido
γSl	- Energia superficial do sólido no vácuo
μL	- Microlitro
μm	- Micrômetro
$I\alpha$	- Celulose na forma I alfa
$I\beta$	- Celulose na forma I beta
βl	- Alargamento de linha da metade da intensidade máxima
Δ	- Delta
θ_W	- Ângulo de Wenzel
λ	- Comprimento de onda do feixe de raios-X
α	- Alfa
β	- Beta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 20
1.1 JUSTIFICATIVA 21
1.2 OBJETIVO GERAL 22
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 22
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 24
2.1 ÁLCOOL POLIVINÍLICO 24
2.2 POLI (ÁCIDO LÁTICO) 25
2.3 ABACAXI 27
2.4 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS 29
2.4.1 Estrutura das paredes celulares da planta 30
2.4.2 Componentes de materiais celulósicos 31
2.4.2.1 Componentes estranhos 31
2.4.2.2 Polissacarídeos 32
2.4.2.3 Lignina 33
2.4.3 Estrutura química e molecular da celulose 34
2.4.4 Hidrólise ácida da celulose 37
2.5 NANOTECNOLOGIA 38
2.6 *WHISKERS* DE CELULOSE 39
2.7 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE FIBRAS VEGETAIS 40
2.8 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS 41
2.9 ÂNGULO DE CONTATO 42
2.9.1 Rugosidade 44
3 ESTADO DA ARTE 45
3.1 FILME 45
3.2 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE 46
3.3 DEGRADAÇÃO 48
4 MATERIAIS E MÉTODOS 50
4.1 COLETA E TRATAMENTO DA FOLHA DO ABACAXI 50
4.2 BRANQUEAMENTO DA FIBRA 54
4.2.1 **Titulação do hipoclorito de sódio** 54

4.3 HIDRÓLISE ÁCIDA 55
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) 56
4.5 OBTENÇÃO DO COMPRIMENTO DE *WHISKERS* 57
4.6 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 59
4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA), CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) 59
4.8 PREPARAÇÃO DOS FILMES 59
4.9 ENSAIOS MECÂNICOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO 60
4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 61
4.11 ÂNGULO DE CONTATO 62
4.12 TESTE DE BIODEGRADAÇÃO 63
4.12.1 Cálculo estequiométrico 64
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 67
5.1 ANÁLISE DA FOLHA E FIBRA DO ABACAXI 67
5.2 TRATAMENTO DA FIBRA DA FOLHA DO ABACAXIZEIRO (PALF) 69
5.3 HIDRÓLISE ÁCIDA DA FIBRA 71
5.4 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X 74
5.5 COMPRIMENTO DOS NANO E MICROCRISTAIS DE CELULOSE 77
5.5.1 Microscopia de força atômica (AFM) 79
5.5.2 Diâmetro do cristalito 80
5.6 ANÁLISE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO TRANSFORMADA DE FOURIER DA FIBRA E NANO E MICROCRISTAIS DE CELULOSE 83
5.7 ANÁLISE ESPECTROSCOPIA DO PVA 84
5.8 ANÁLISE ESPECTROSCOPIA DO PLA 85
5.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA FIBRA E DOS NANO E MICROCRISTAIS DE CELULOSE (TGA) 86
5.10 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA, CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DO PVA SEM E COM NANO E MICROCRISTAIS DE CELULOSE 87
5.11 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DO PLA SEM E COM NANO E MICROCRISTAIS DE CELULOSE 89

5.12 ÂNGULO DE CONTATO DOS FILMES DE PVA 91
5.13 ÂNGULO DE CONTATO DOS FILMES DE PLA 94
5.14 ENSAIOS MECÂNICOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS FILMES DE PVA 96
5.15 ENSAIOS MECÂNICOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS FILMES DE PLA 98
5.16 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES DE PVA 100
5.17 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES DE PLA 106
5.18 ESPESSURA DOS FILMES DE PVA E PLA 112
5.19 BIODEGRADAÇÃO 115
6 CONCLUSÕES 118
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS 121
REFERÊNCIAS 122
ARTIGOS PUBLICADOS 130
APÊNDICE A - Análise de macronutrientes e micronutrientes contidos na folha do abacaxi 132
APÊNDICE B - Resultados dos cálculos estequiométricos da titulação do teste de *Sturm* com PVA 133
APÊNDICE C - Resultados dos cálculos estequiométricos da titulação do teste de *Sturm* com PLA 135

1 INTRODUÇÃO

A procura por materiais menos ou totalmente não agressivos ao meio ambiente, conhecidos como ecologicamente corretos, é uma realidade, pois já há registros no planeta de contaminação de biossistemas por plásticos e outros produtos industrializados que não foram reciclados.

Os polímeros sintéticos convencionais são considerados inertes ao ataque imediato de microrganismos. Essa propriedade faz com que esses materiais apresentem um longo tempo de vida útil e, consequentemente, provoquem sérios problemas ambientais, visto que, após o seu descarte, demoram, em média, 100 anos para se decomporem totalmente (ROSA; FRANCO; CALIL, 2001).

A produção industrial é importante para qualquer nação, contudo, produzir sem contaminar o meio ambiente é o desafio. Com isso, surge a necessidade por novos produtos, em especial o uso de biofilmes com celulose microcristalina e nanocristalina, em virtude da sua aplicabilidade em reforços de matriz polimérica devido à sua grande área superficial, ótimas propriedades mecânicas, custo baixo, fácil de obter e ser renovável e biodegradável. Como uma possível solução na diminuição do impacto ambiental, torna-se necessário maior número de pesquisas científicas, principalmente na área de compósitos poliméricos biodegradáveis reforçados com microcristais e *whiskers* de celulose. Não há uma única metodologia para se obter compósitos poliméricos e nem microcristais e nanocristais de celulose, pois a combinação de diversos tipos de polímeros poderá gerar compósitos com propriedades mecânicas imprevisíveis. Já os microcristais e *whiskers* de celulose que podem ser obtidos por meio da hidrólise ácida também podem variar muito a metodologia, pois há infinitas fontes de celulose e origem.

As fibras vegetais são estudadas ao longo do tempo, o que não acontecia com as nanofibras, pois requerem infraestrutura que, atualmente, é possível estudar com o avanço de novas tecnologias e com o surgimento dos principais equipamentos, tais como: Microscopia Eletrônica de Transmissão, Microscopia Eletrônica de Varredura – os atuais equipamentos são possíveis de visualizar em escala nanométrica –, Microscopia de Força Atômica, com o qual pode se ter uma ideia dos comprimentos das nanofibras, e a Difração de Raios X, que, por meio de equações, é possível estimar os diâmetros de nanopartículas.

A nanofibra conhecida como *whiskers* corresponde a qualquer fibra ou filamentos, até mesmo de natureza diversa com dimensão 10^{-9} (nanometro). As nanofibras podem ser utilizadas como matéria-prima para a produção de matérias muito mais fortes e resistentes, como os

tecidos biológicos. Segundo Marques, Bizarria e Mei (2010), as nanofibras apresentam grande aplicabilidade, a saber: filtração de vírus e bactérias, obtenção de membranas semi-impermeáveis, nanocompósitos, roupas protetoras, revestimento de pele humana, sistema de liberação controlada de fármacos, fabricação de órgãos artificiais e próteses vasculares, entre outras. Esses materiais apresentam grande área superficial e habilidades de obtenção de diversas geometrias e morfologias.

Uma maior atenção deve ser direcionada aos compósitos totalmente biodegradáveis, devido às grandes vantagens ambientais, já que, ao final de sua vida útil, podem ser facilmente descartados sem que haja prejuízo ambiental. O estudo aqui apresentado propõe o desenvolvimento de filmes biodegradáveis reforçados com *whiskers* de celulose extraídas das fibras da folha do abacaxizeiro, utilizando como matriz polimérica o poli (ácido lático) e o álcool polivinílico.

1.1 JUSTIFICATIVA

A nanotecnologia é uma área nova com grande universo para desvendar, a qual por estar associada a necessidade da população por produtos não agressivos ao meio ambiente, estimulou o desenvolvimento desta pesquisa, que poderá servir para novos estudos.

Mundialmente, o impacto ambiental é um problema que vem sendo discutido diante da equação produção industrial e impacto ambiental, pois é necessário mover a economia do mundo sem afetar a vida no planeta em todos os aspectos ambientais. A contaminação do planeta por lixos industrializados, como a produção do PET, os plásticos e outros produtos inorgânicos que demoram até um século para a natureza decompor, associado aos hábitos dos habitantes na sua grande maioria, tem proporcionado problemas gravíssimos ao meio ambiente. A reciclagem de matérias a exemplo dos citados, ainda é insignificante quando comparada com o quanto é produzido.

A busca por materiais renováveis tem sido demonstrada como uma opção para atenuar o impacto causado ao meio ambiente. Com o investimento em pesquisas em países como o Brasil, que tem uma grande biodiversidade, há maiores chances de encontrar soluções ecologicamente corretas em detrimento dos países com pouca biodiversidade. Estas soluções geram desenvolvimento de novas tecnologias e aumento de divisa ao país, em consequência de novos produtos.

Estamos em uma “nova era”, a era da nano partícula, isto é, a nanotecnologia. A exemplo de países considerados como desenvolvidos, que vêm investindo há mais tempo que o Brasil e que esperam arrecadar trilhões de dólares com esse novo mercado advindo da nanotecnologia, o Brasil, em relação a esses países, tem muito ainda a pesquisar, pois equipamentos de grande importância, como o Microscópio Eletrônico de Transmissão, ainda são restritos a poucas regiões do país.

Sendo o Brasil rico em fibras vegetais e associado a pesquisas em nanotecnologia, será possível contribuir para o combate do problema ambiental do planeta, além da descoberta de novos produtos que podem proporcionar uma melhor qualidade de vida ao homem.

Pretende-se desenvolver um biocompósito (biofilme) à partir de microcristais e nanocristais de celulose com Poli (ácido lático) e álcool polivinílico. Os cristais serão extraídos da fibra da folha do abacaxizeiro, planta que gera um único fruto, sendo descartada posteriormente. O abacaxizeiro tem um ciclo de 12 a 30 meses em média para frutificar (ALEXANDRE, 2005), dependendo das condições do cultivo, como a irrigação e o índice pluviométrico, além de outros fatores, sendo, portanto, considerado renovável.

1.2 OBJETIVO GERAL

Fabricar e estudar filmes biodegradáveis à base de poli (ácido lático) e álcool polivinílico reforçados com bastões de celulose na forma de nano e microcristais (*whiskers*).

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção de nano e microcristais de celulose (bastão “*whiskers”*) obtidos da fibra da folha do abacaxizeiro;
- Extração, limpeza e caracterização da fibra da folha do abacaxizeiro;
- Realização da hidrólise ácida na preparação dos nano e microcristais;
- Confecção de filmes à base de nano e microcristais de celulose;
- Coleta e caracterização de PLA e PVA;
- Confecção de filmes de Poli ácido lático (PLA) e Poli (álcool vinículo) (PVA);

- Preparação dos nanos compósitos de nano e microcristais de celulose como reforço e PLA e PVA como matriz polimérica;
- Estudo das características estruturais, sistêmicas, propriedades física e mecânica dos compósitos nano e microcristais/PVA e nano e microcristais/PLA;
- Análise da interface das matrizes nano e microcristais nos biocompósitos por meio dos mecanismos de falhas;
- Estudo da absorção de água dos filmes de PVA e PLA bem como dos compósitos de nano e microcristais/PVA e nano e microcristais/PLA;
- Realização dos testes de biodegradação aeróbica dos filmes de PVA e PLA, bem como dos compósitos de nano e microcristais/PVA e nano e microcristais/PLA.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Serão abordados nesta seção assuntos teóricos relacionados aos elementos envolvidos nesta pesquisa, dando ênfase às principais materias e técnicas utilizadas.

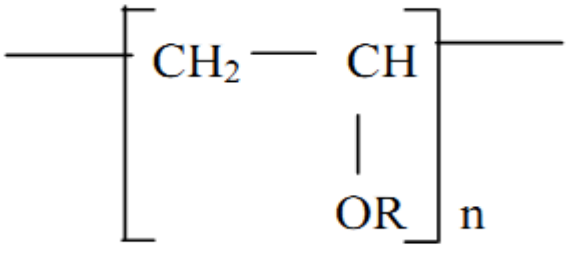
2.1 ÁLCOOL POLIVINÍLICO

O Álcool polivinílico (PVA) é uma resina sintética biodegradável, solúvel em água e cuja solubilidade depende do grau de hidrólise e da polimerização, além da temperatura. Nesta pesquisa, foi possível solubilizar na temperatura de 80°C a 85°C, o que proporciona a quebra das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. A sua insolubilidade na solução a frio é atribuída à formação de ligações de pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxilas inter e intramolecular (WU et al., 2002; ZHANG; SINGH, 2004).

O PVA é o polímero mais produzido mundialmente e apresenta boa plasticidade, cristalinidade, transparência, alta resistência à tensão, é permeável e demonstra boa compatibilidade com compostos biológicos. Estas características o tornam um forte potencial na utilização como matriz polimérica (CARAMORI; FERNANDES; CARVALHO JÚNIOR, 2010).

O álcool polivinílico tem diversas aplicações nas indústrias de alimentos como um agente de ligação e revestimento de películas, especialmente em aplicações que exigem barreiras de iluminação e umidade. A viscosidade permite a aplicação dos agentes de revestimento de álcool polivinílico em comprimidos, cápsulas e outras formas de revestimentos de película que são tipicamente aplicadas em níveis relativamente elevados em teores de sólidos. O PVA é classificado em duas classes: parcialmente hidrolisados e totalmente hidrolisados; o parcialmente hidrolisado é utilizado nos alimentos (FAO, 2004). (Ver estrutura molecular Figura 01).

Figura 01: Estrutura molecular do poli (álcool vinílico).



em que R = H ou $COCH_3$

Fonte: FAO, 2004.

2.2 POLI (ÁCIDO LÁTICO)

O poli (ácido lático) (PLA), originado do ácido lático, é um composto orgânico conhecido também como ácido 2-hidroxipropanóico ou ácido α-hidroxipropanoico, descoberto pelo químico Carl Wilhelm Scheele na lactose do leite de coalho. Pode ser também obtido de outras fontes renováveis, como milho, arroz (amido), açúcar da uva (glicose), bem como o açúcar da cana (sacarose). O PLA contribui para a redução da dependência em relação aos combustíveis fósseis, além de que a sua produção consome de 25 a 55% menos energia fóssil de que os polímeros à base de petróleo, proporcionando a redução de emissões de poluentes no ar e na água (RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010; TORRES et al., 2013).

Em 1970, nos EUA, a *Food and Drug Administration* (FDA) aprova os produtos de PLA para o contato direto com fluidos biológicos. O PLA apresenta vantagens atraentes tais como: agente renovável, biocompatibilidade, capacidade de processamento, além da economia de energia. A degradação do PLA libera H_2O e CO_2, que não são tóxicos nem cancerígenos para o corpo humano, sendo um excelente material para aplicações médicas. Além disso, pode ser processado por moldagem de filmes, extrusão, moldagem por sopro e fiação de fibras, devido à sua maior capacidade de processamento térmico em comparação com outros biomateriais, como o poli (etileno glicol) (PEG), o poli (hidroxialcanoatos) (PHAs) e o poli (ε-caprolactona) (PCL) (RHIM et al., 2006).

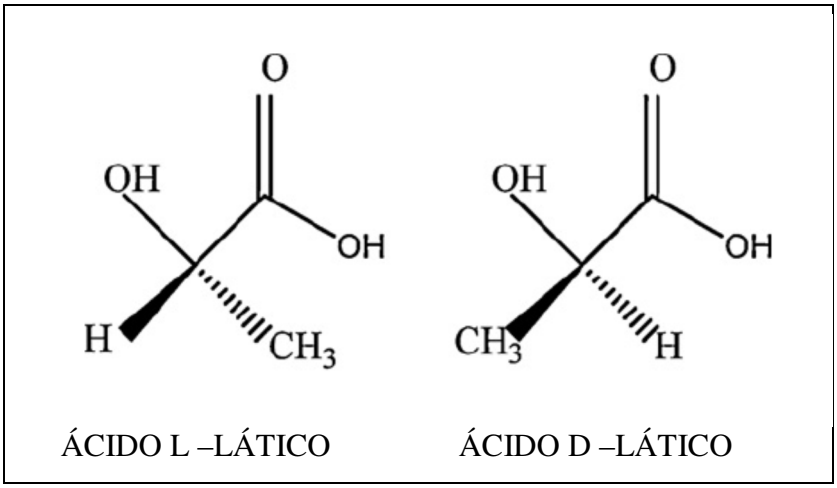
Vink et al. (2003) salientam que a quantidade total da água necessária para a produção de PLA compete com os melhores polímeros da atualidade à base de petróleo. Este recurso de economia de energia atende perfeitamente ao novo conceito de "economia de baixo carbono", que surgiu recentemente em resposta ao aquecimento global e às preocupações com a crise de energia, fazendo com que o investimento em PLA seja uma estratégia necessária e prudente no futuro. Rasal, Janorkar e Hirt (2010) afirmam que o PLA é muito frágil, com menos de 10% no alogamento na ruptura, não sendo adequado para utilização que exija aplicações mecânicas, se não for devidamente modificado.

O poli (ácido lático) pode ser um termoplástico bem comportado, com uma vida útil razoável para a maioria das aplicações de embalagem de uso único e, quando descartado de forma apropriada, vai hidrolisar em produtos naturais inofensivos, podendo ser uma solução técnica e econômica para o problema da eventual embalagem de plástico. Segundo Sinclair (1996), a estimativa com mortes de animais marinhos chega a 100.000 e de 1 a 2 milhões de aves por ano devido à contaminação com plásticos convencionais, tais como poliestireno e

polietileno, os quais possuem tempo de degradação em meio ambiente em torno de 500 a 1000 anos.

O PLA tem uma semi-vida de degradação no ambiente que varia de 6 meses a 2 anos, dependendo do tamanho, da forma e do título, da sua razão de isómeros e da temperatura. As propriedades de tração do PLA podem variar amplamente, dependendo do fato de ser aquecido ou orientado, ou do seu grau de cristalinidade (GARLOTTA, 2001). O Ácido L-lático e o ácido D-lático são dois isómeros do ácido lático, os quais são mostrados na Figura 02. Ácido puro L-lático ou ácido D-lático, ou misturas de ambos os componentes, são necessários para a síntese de PLA.

Figura 02: Estereoisómeros do ácido lático.

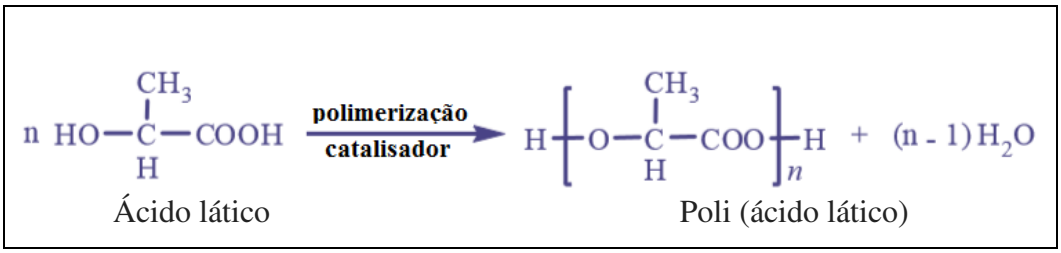


Fonte: RASAL, JANORKAR e HIRT, 2010.

O homopolímero de ácido lático (AL) é um pó branco que possui temperatura de transição *in vitro* e de fusão de 55°C e 175°C, respectivamente. De alta peso molecular, o PLA é um material incolor brilhante, rígido termoplástico com propriedades semelhantes às do poliestireno. Os dois isómeros de AL podem produzir quatro materiais distintos: poli (ácido D - lático) (PDLA), um material cristalino com uma estrutura de cadeia normal; poli (ácido L - lático) (PLLA), o qual é hemicristalino e, do mesmo modo, com um estrutura de cadeia regular; poli (ácido D, L - lático) (PDLLA), que é amorfo; e o meso – PLA, obtido pela polimerização de meso – lactido (GARLOTTA, 2001).

Segundo Xiao et al. (2012), atualmente há dois métodos para se obter o PLA, a saber: policondensação direta e polimerização por abertura do anel. Na polimerização direta, uma vez que o monómero tem grupos AL (ácido lático), necessários para a polimerização de –OH e -COOH, a reação pode efetuar-se diretamente por auto-condensação (Figura 03).

Figura 03: Polimerização direta do ácido lático.

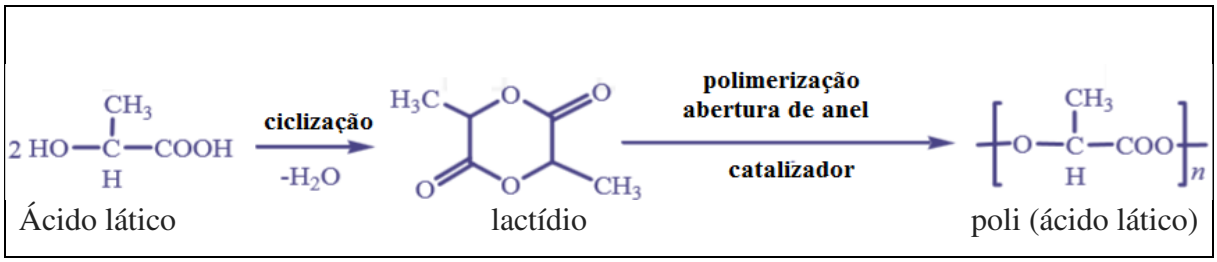


Fonte: XIAO et al., 2012.

O método da abertura de anel (Figura 04) é considerado importante pela eficácia em se obter elevado peso molecular na fabricação do PLA. Lunt (1998) afirma que, ao controlar o tempo de permanência e as temperaturas em combinação com o tipo e a concentração do catalisador, é possível controlar a proporção e a sequência de unidades ácido D - e L - lático (AL) no polímero final.

O PLA apresenta fórmula molecular $C_3H_6O_3$, sendo sintetizado por meio da fermentação ou reação química (mistura racêmica).

Figura 04: Polimerização abertura de anel.



Fonte: XIAO et al., 2012.

2.3 ABACAXI

A palavra abacaxi vem do tupi “iba-cati”, fruto que cheira muito, sendo grafado, no idioma inglês, *Pineapple*. Tem origem no Brasil, Peru, Paraguai e Ásia, existindo mais de 150 tipos de abacaxis no mundo. As variedades mais conhecidas no Brasil são: Pérola (Ananás comosus) ou Branco de Pernambuco (folhas com espinho), *Smooth Cayenne* (espinhos somente nas extremidades das folhas), Jupi, Peroleira e Primavera (folhas sem espinhos), sendo as culturas *Smooth Cayenne* e Pérola predominantes no Brasil.

O abacaxizeiro é uma planta monocotiledônea da família das bromeliáceas, de clima semiárido, mas também pode ser encontrado em clima tropical. O solo para o cultivo do abacaxi apresenta textura média (15 a 35% de argila e mais de 15% de areia) e os solos de textura arenosa (até 15% de argila e mais de 70% de areia). São solos que não apresentam problemas para encharcamento (EMPARN, 2012). O pH do solo varia de 4,5 a 5,5, dependendo da região (CABRAL; MATOS, 2008).

A fibra da folha do abacaxi pérola apresenta resistência à tração de 379,76 (Mpa), resistência específica de 263,72 Mpa, além de outras propriedades (ver Tabela 01). Segundo o senso agrícola do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2012, a região Nordeste do Brasil é a maior produtora do fruto de abacaxi, sendo maior produtor o estado da Paraíba/PB, que produziu 294.640.000 frutos. Esse cultivo tem gerado uma renda para diversos estados da região.

A Fotografia 01 mostra a plantação do abacaxi pérola (Ananás *comosus*), não irrigado, no município de Ielmo Marinho/RN, onde o período foi de pouca chuva, pois o munícipio se localiza em uma região conhecida como polígono da seca, área marcada por extrema irregularidade de chuvas, tendo uma média da umidade relativa anual de 72% e temperatura média anual máxima de 33ºC (IDEMA, 2008).

Tabela 01: Propriedades mecânicas e físicas da fibra do abacaxizeiro.

Propriedades	**Valores**
Densidade (g/cm^3)	1,44
Resistência à tração (Mpa)	379,76
Alongamento na ruptura (%)	1,71
Módulo de Young (Gpa)	30,5
Resistência específica (Mpa)	263,72
Módulo específico (Gpa)	21,18

Fonte: SATYANARAYANA, GUIMARÃES e WYPYCH (2007); LADCHUMANANANDASIVAM, TAVARES e FELIPE (2009).

Fotografia 01: Plantio do abacaxi pérola.

Fonte: AQUINO, 2006.

O ciclo da planta é acelerado por indução artificial, à medida que se coloca pequenos pedaços de carbureto de cálcio de 1 a 2g na parte central da planta em dias chuvosos, ou 50 mL de solução de *etephon* (20 mL do *etephon*, 30g de cálcio virgem e 2% de ureia diluídos em 100 litros de água) pulverizados sobre a planta, o que é uma prática comum entre a maioria dos agricultores. Após a colheita, a planta é geralmente descartada devido aos espinhos na borda das folhas. Cada abacaxizeiro produz juntamente com o fruto de três a oito rebentos na base da planta e de cinco a quinze fixo ao pêndulo (CABRAL; MATOS, 2008), que podem ser utilizados para o replantio, caracterizando-se como renovável. Do inglês, *Pineapple leaf fiber* corresponde à fibra da folha do abacaxi (PALF), dispõe de 81,27% de α-celulose, 12,31% de hemicelulose e 3,46% de lignina (CHERIAN et al., 2010).

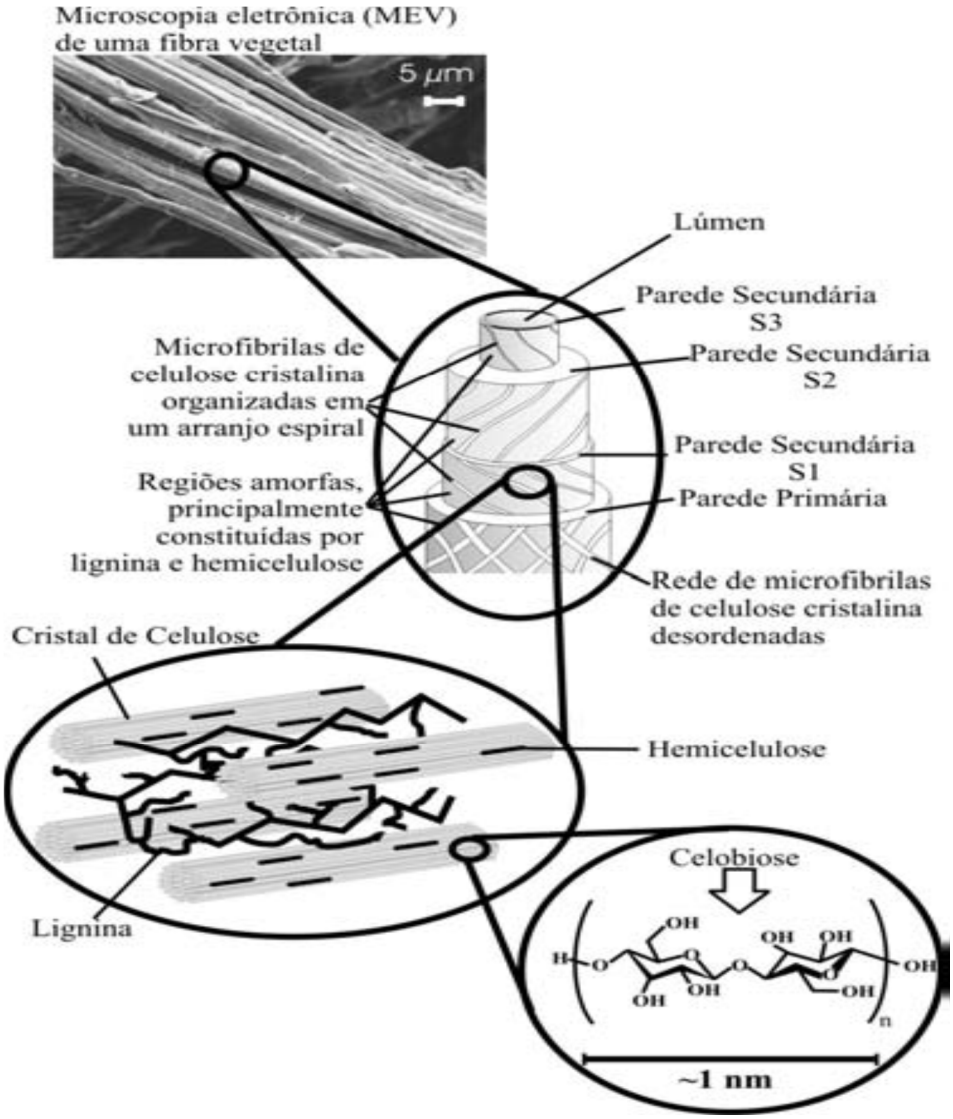
2.4 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

As fibras lignocelulósicas são encontradas nos vegetais em diferentes espécies de plantas que podem ocorrer espontaneamente na natureza, ser cultivadas como atividade agrícola e ainda ser provenientes de resíduos gerados, principalmente pela agroindústria, que é responsável pelas inúmeras fontes de biomassa que não são satisfatoriamente e/ou adequadamente aproveitadas, transformando-se em rejeitos industriais. O setor de produção de

biocombustíveis, como etanol e biodiesel, está entre os segmentos da agroindústria que mais geram biomassa como rejeito (DEMIRBAS, 2008).

Segundo Yu, Lou e Wu (2008), o processo de fotossíntese durante a produção de biomassa contribui para a formação de componentes como a celulose e a hemicelulose, que constituem vários carboidratos polimerizados. A Figura 05 mostra a estrutura de uma fibra vegetal apresentada por Silva et al. (2009).

Figura 05: Estrutura de uma fibra da madeira do eucalipto.



Fonte: SILVA et al., (2009).

2.4.1 Estrutura das paredes celulares da planta

A estrutura intrincada de uma célula de madeira encontra-se esquematicamente representada na Figura 05. Ela mostra a parede principal (P), a fina camada externa da parede

secundária (S1), a camada do meio substancial (S2) e a camada muito fina interior (S3), por vezes chamada de parede terciária (SUN et al., 2011).

Segundo Fan et al. (1987), dentro de cada uma das camadas da parede secundária (s), a celulose e outros componentes da parede celular são agregados em longos delgados feixes chamados microfibrilas. As microfibrilas são entidades distintas em que poucas moléculas de celulose, se for o caso, passam de uma para outra das microfibrilas. Na camada (S1), os grupos microfibrilares estão em hélices alternadamente cruzados; na camada do meio (S2), os grupos microfibrilares são orientados em bandas (lamelas) praticamente paralelas ao eixo da célula; e, na camada interna (S3), a direção é aproximadamente perpendicular à (S2). A parede primária (P) tem uma disposição irregular helicoidal em torno do eixo da pilha. Em torno da fibra, é a lamela média fortemente lignificada e rígida, compartilhada por fibras adjacentes.

A parede primária (P) é habitualmente muito fina e permanece assim ao longo do crescimento da planta, enquanto que a parede secundária (S) engrossa durante o crescimento celular e contém a maior parte da celulose. Num esquema de construção, em geral em torno de um lúmen oco, elementos fibrilares consistindo de celulose são enrolados em espiral para dar à fibra a sua tenacidade e flexibilidade. Além disso, apresenta um "cabo" feito à prova de água por lignina ou compostos cerosos, que oferecem resistência a produtos químicos. A hemicelulose fornece um entrelaçamento íntimo e ainda a ligação entre a lignina e celulose (FAN et al., 1987).

A hemicelulose fornece um entrelaçamento íntimo e até mesmo a ligação entre a lignina a celulose. A composição é perfeita; linear, mas cadeias de celulose hidrofílicas contribuem para a resistência à tração, enquanto a lignina amorfa hidrofóbica ou compostos similares trazem resistência química e, em especial, a proteção contra a água (SCHURZ, 1978).

2.4.2 Componentes de materiais celulósicos

Os componentes de materiais celulósicos são três, na sua grande maioria: substâncias estranhas, polissacarídeos e lignina.

2.4.2.1 Componentes estranhos

Segundo Fan et al. (1987), os componentes estranhos são todos materiais não celulares. Este componente é constituído por uma surpreendente variedade de produtos químicos. Com

base nas suas solubilidades em água e solventes orgânicos neutros, estes produtos químicos podem ser classificados como extrativos ou não-extrativos.

Os extrativos podem ser grosseiramente divididos em três grupos, chamados de terpenos, resinas e fenóis. Os terpenes são considerados como polímeros de isopreno e são fonte de terebintina em processos industriais. Segundo Klock et al. (2005), em determinadas fases de desenvolvimento, as plantas podem conter quantidades apreciáveis de compostos voláteis ou de óleos essenciais, que são responsáveis pelo seu cheiro característico. Estas substâncias voláteis, juntamente com as secreções da madeira – óleoresina – pertencem ao grupo dos terpenos. Os produtos químicos classificados como não-extrativos consistem principalmente de materiais inorgânicos, principalmente minerais. Os componentes dominantes são alcalinos, os carbonatos alcalinos terrosos e oxalatos. A sílica depositada na forma de cristais é especialmente abundante em palhetas. Além disso, pequenas quantidades de substâncias da parede não celular, tais como amido, pectina e proteína, não são extraíveis.

Os componentes estranhos, embora existam em pequenas quantidades, são muito importantes para a resistência da celulose, para a proteção contra os insetos e inibidor do branqueamento.

2.4.2.2 Polissacarídeos

Os polissacarídeos, segundo Heinze, Liebert e Koschella (2006), são biopolímeros únicos com uma enorme diversidade estrutural. Grandes quantidades de polissacarídeos são formados biossinteticamente por muitos organismos, incluindo plantas, animais, fungos, algas e microrganismos, além de folhas, frutos, musgos e bactérias. Apresentam macromoléculas, devido à sua extraordinária capacidade de interações na estrutura de formação supramolecular de tipos variados. Além disso, cada vez mais são reconhecidos como substâncias-chave nos processos de biotransformação, no que respeita, por exemplo, atividade e seletividade.

Heinze, Liebert e Koschella (2006) afirmam que modificações químicas nos polissacarídeos podem melhorar as características, além de poder ser utilizado para adaptação em materiais avançados. A eterificação e a esterificação de polissacarídeos representam a transformação mais versátil, uma vez que proporcionam um fácil acesso a uma variedade de materiais de origem natural com valiosas propriedades.

O polissacarídeo compreende hidratos de carbono de alta massa molecular, isto é, celulose e hemicelulose, que representam 60 a 80% do total de uma madeira. Sendo a celulose

o componente principal das paredes de células de uma fibra da madeira, é considerado um polímero linear de D-glicose de elevado peso molecular de, aproximadamente, 500.000 (FAN, et al., 1987).

As moléculas individuais de glucose são ligadas por β – 1,4, que forma um material altamente cristalino e resistente à hidrólise enzimática (FAN et al., 1987). Segundo Goldstein (1981), o número de unidades de cadeia, o chamado grau de polimerização (GP), em resumo, varia para diferentes materiais celulósicos. As ligações glicosídicas na cadeia molecular, juntamente com os grupos hidroxilo, determinam principalmente as suas propriedades químicas.

A hemicelulose é composta por polissacarídeos de cadeia, e é a fração não-celulósica principal de polissacarídeos. O papel deste componente é proporcionar uma ligação entre a lignina e a celulose. No seu estado natural, ela existe numa forma amorfa e pode ser dividida em três grupos, a saber, xilanas, mananas e galactanas. Estes grupos podem existir separadamente (como componentes individuais) ou coletivamente.

2.4.2.3 Lignina

A lignina é essencialmente um polímero de estrutura tridimensional com unidades de fenilpropano mantidas juntas por ligações de éter e de carbono a carbono (FANG et al., 2008). Está presente na parede celular, que dá suporte estrutural e impermeabilidade, bem como resistência contra ataques microbianos e ao estresse oxidante (PÉREZ et al., 2002).

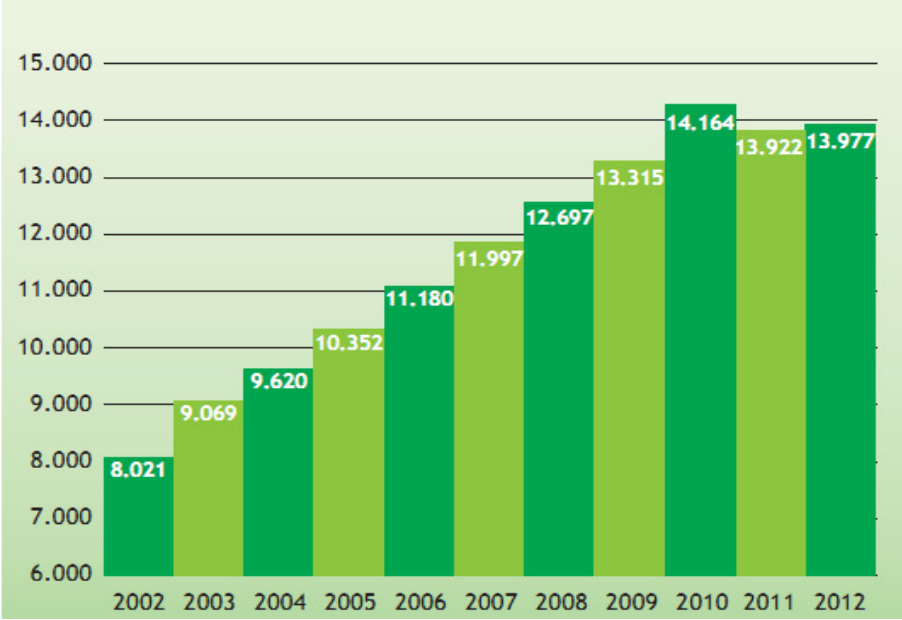
A lignina é, provavelmente, o mais complexo e menos bem caracterizado grupo molecular entre os componentes da madeira, que constitui de 20-35% da sua estrutura. Apresenta peso molecular elevado e é de natureza amorfa (SCHURZ, 1978). Segundo Hatfield e Fukushima, (2005), embora já transcorridos mais de cinquenta anos de estudos, e após a definição e a aprovação de vários procedimentos para determinar lignina em plantas, ainda não há um método definitivo e sem ambiguidades para essa determinação.

Segundo Alexy, Kosikova e Podstranka (2000), em formulações adequadas de certos polímeros, a lignina pode formar compósito parcial ou até completamente biodegradáveis. Devido à sua natureza fenólica, a lignina pode aumentar a resistência de materiais poliméricos em relação à oxidação, à irradiação e à exposição a temperaturas elevadas.

2.4.3 Estrutura química e molecular da celulose

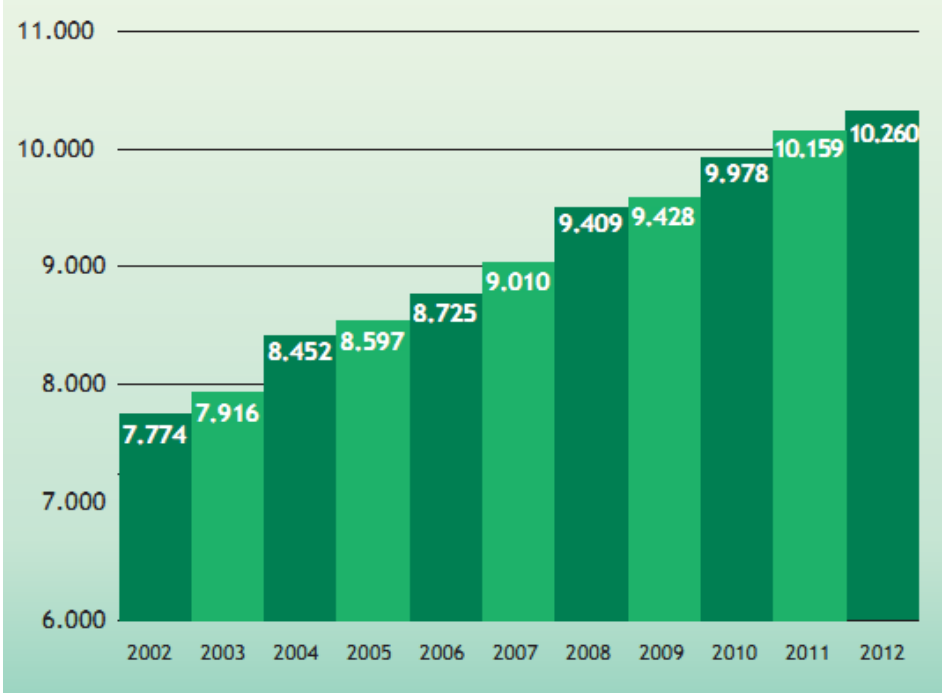
Araújo, Waldman e De Paoli (2008) consideram a celulose o material orgânico mais abundante na Terra com produção anual acima de 50 bilhões de toneladas. No Brasil, a produção de celulose e papel tem aumentado a cada ano (Gráficos 01 e 02), o que é preocupante em relação ao impacto ambiental quanto à extração da matéria-prima, que são as árvores, pois, de forma irregular, pode proporcionar impactos ambientais catastróficos ao planeta.

Gráfico 01: Evolução da produção brasileira de celulose em mil toneladas.



Fonte: BRACELPA, 2013.

Gráfico 02: Evolução da produção brasileira de papel em mil toneladas.



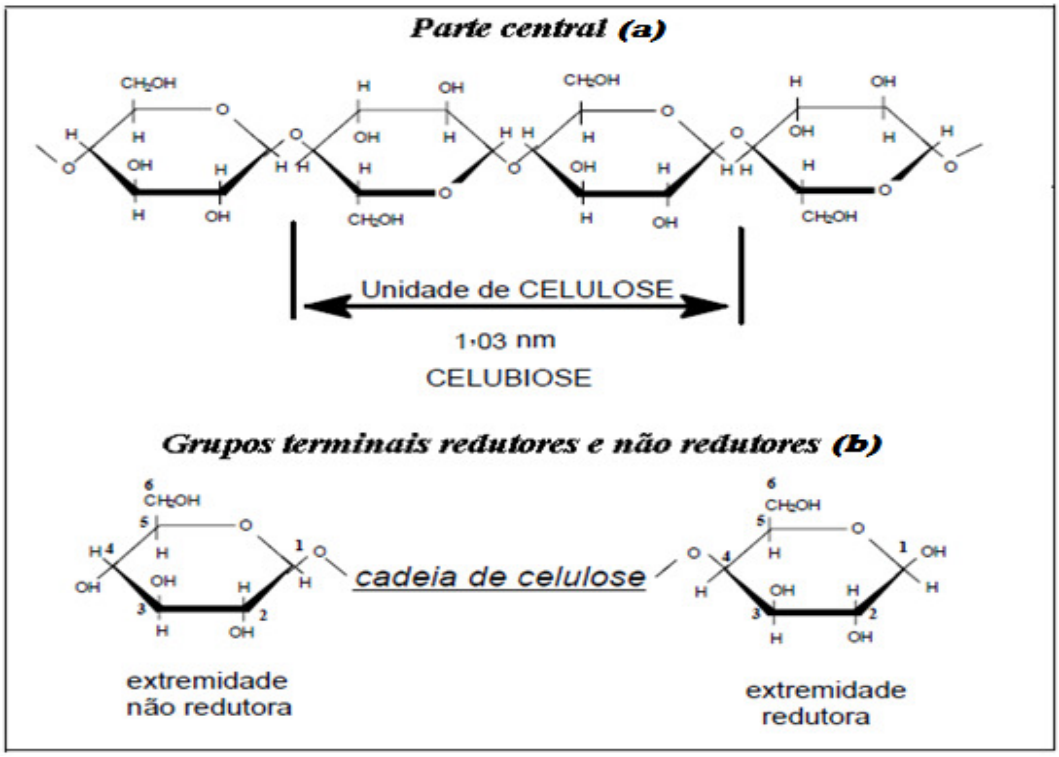
Fonte: BRACELPA, 2013.

A celulose é um polímero natural e o mais abundante do planeta (MORÁN et al., 2008). Segundo Klock et al. (2005), a celulose é considerada um polissacarídeo de cadeia linear de alto peso molecular, com comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos em temperatura ambiente que apresenta exclusivamente unidades β – D – anidroglucopiranose, que se ligam por meio dos carbonos 1 – 4, apresentando uma estrutura organizada e parcialmente cristalina, tendo fórmula $C_6H_{10}O_5$, sendo a unidade repetidora conhecida como celebiose (Figura 06).

Segundo Pereira (2010), a celulose nativa é a mais abundante e foi classificada como celulose I, apresentando duas formas I_α e I_β. Com base nessas formas, é possível se obter as formas II, III_1, III_2, IV_1 e IV_2. Pereira (2010) afirma que, devido à estabilidade, a celulose Iα transforma-se em I_β sob tratamento térmico. Com um tratamento alcalino utilizando NaOH, é possível transformar ambas em celulose II, e as formas nativas em contato com a amônia (NH_3) transformam-se em celulose III_1, mas é reversível para a celulose I_β com o aquecimento.

Na cadeia de celulose molecular, cada unidade de anidroglucose assume a configuração cadeira com os grupos hidroxilo na equatorial e os átomos de hidrogênio nas posições axiais. A fórmula de conformação de celulose (poli-1,4-D-glucosan) é mostrada na Figura 06.

Figura 06: Parte central (a) e grupos terminais redutores e não redutores (b) da Fórmula estrutural da celulose.

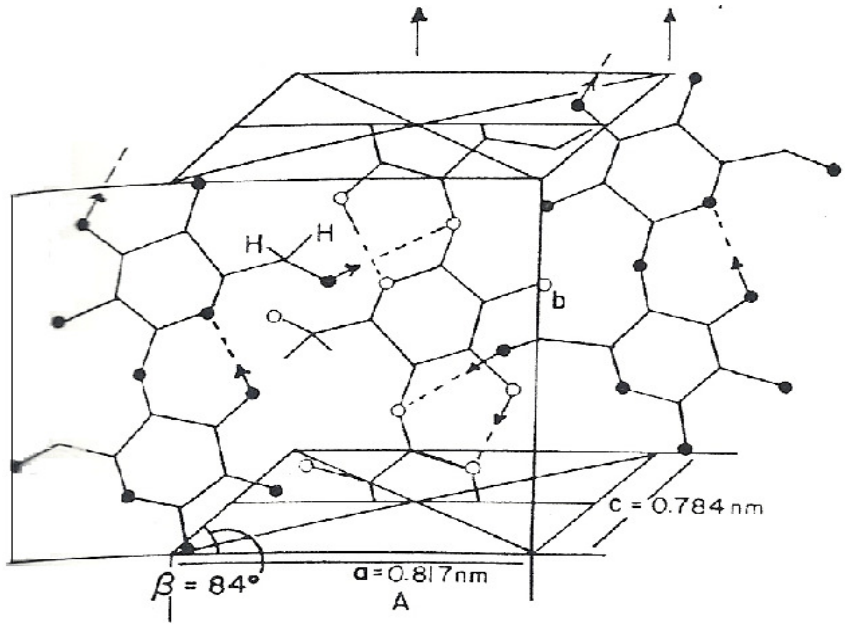


Fonte: KLOCK et al., (2005).

A ligação glicosídica atua como um grupo funcional e isto, juntamente com os grupos hidroxilo, principalmente, determina as propriedades químicas da celulose. Todas as reações químicas ocorrem significativas nestes locais (FAN et al., 1987).

A Figura 07 foi proposta por Liang (1959), o qual apresenta uma projeção da célula unitária perpendicular ao plano na direção do eixo-b. A distância mais curta entre os átomos das cadeias vizinhas de celulose nativa é não mais do que 0,25 nm na direção do eixo-a, o que torna possível a formação de pontes de hidrogénio entre as cadeias adjacentes.

Figura 07: Arranjo de moléculas de celulose e ligações de hidrogênio de uma célula unitária de celulose.



Fonte: FAN et al., (1987).

Segundo Fan et al. (1987) e Klock et al. (2005), o comprimento da unidade de celulose corresponde a 1,03 nm (Figura 06). As dimensões da célula unitária e as forças de ligação estão listadas na Tabela 02.

Tabela 02: Estabilidade das ligações de celulose nativa.

Dimensões	**Comprimento (nm)**	**Estabilidade (kcal/mol)**	**Natureza da ligação**
A	0,817	15	Hidrogênio
B	1,031	50	Covalente
C	0,784	8	Van der Waals

Fonte: FAN et al., (1987).

2.4.4 Hidrólise ácida da celulose

Segundo Fan et al. (1987), a hidrólise ácida e a hidrólise enzimática convertem os componentes constituintes de hidratos de carbono em açúcares.

Embora a celulose possua excelente força e boa estabilidade, ela pode ser degradada ao ser recorrida a uma variedade de processos químicos e físicos sob certas condições. A mais comum manifestação da sua deterioração é a diminuição no grau médio de polimerização (GP). Usualmente esta deterioração é acompanhada pela modificação química da molécula da celulose, tal como um aumento em seu poder de redução ou desenvolvimento de grupos reativos ao longo da cadeia (MCBURNEY et al., 1954). Wenzl (1970) afirma que, quando a celulose é hidrolisada em meio ácido, a glicose e as ligações β -1.4 glicosídicas de uma cadeia molecular de celulose são divididas por adição de moléculas de água; esta adição produz fragmentos de cadeia de comprimento mais curtos, preservando a estrutura básica.

A hidrólise da celulose com processo ácido concentrado por meio da formação de complexos ácidos de celulose ocorre somente após a estrutura cristalina da celulose ser destruída pela dissolução ou dilatação em ácido (GOTO et al., 1971; WHALLEY, 1959).

2.5 NANOTECNOLOGIA

Segundo Durán (2012), vem acontecendo uma revolução na ciência e na tecnologia desde os materiais na escala manométrica, que podem apresentar comportamento e propriedades diferentes, até os materiais macroscópico.

As forças naturais gravitacional, e de atrito são as mais predominantes, mas há outras forças que o homem “domina”, como as forças provenientes de motores em combustão e as forças eletromotoras que impulsionam máquinas elétricas. São forças em escala macroscópica até a escala milimétrica, o que permite a tecnologia industrial (ROCO; WILLIAMS; ALIVISATOS, 2014).

Roco (1995) afirma que, à medida que ocorre a diminuição dos corpos, as forças de atrito, gravitacional e da combustão tornam-se menos importantes, o que não ocorre com outras forças, como a eletrostática, pois, em escala subatômica, a força de tração eletrostática entre dois prótons é cerca de 10^{36} vezes mais forte do que a força gravitacional.

A nanotecnologia é a capacidade para mensurar, projetar e manipular no átomo a níveis moleculares e supramoleculares em uma escala de 0,1 a 100 nm e esforça para compreender, criar e usar estruturas materiais, dispositivos e sistemas com novas propriedades fundamentais atribuídas às pequenas estruturas (MALSCH, 2005).

A nanotecnologia é considerada uma área muito ampla de pesquisa e desenvolvimento interdisciplinar por atuar em diversos matérias, como polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais.

A nanotecnologia oferece novas soluções para a transformação de biosistemas e oferece uma plataforma tecnológica ampla para aplicações na indústria. Tais aplicações incluem bioprocesso, medicina molecular (detectação e tratamento de doenças, a substituição de parte do corpo, a medicina regenerativa, a cirurgia em nanoescala, a síntese de drogas), melhoria ambiental (redução da poluição e ecotoxicologia), melhoramento da alimentação e sistemas agrícolas (aumento da produção agrícola, novos produtos alimentares, conservação de alimentos), e melhora no desempenho humano (aumentando a capacidade sensorial, que liga o cérebro à mente, integrando sistemas neurais com nanoeletrônica e materiais nanoestruturados).

A nanotecnologia também irá servir como uma plataforma tecnológica para novos desenvolvimentos em biotecnologia, tais como em biochips, "verde" de fabricação (biocompatibilidade e aspectos de biocomplexidade), sensores para astronautas e soldados, biofluidos para a manipulação do ácido desoxirribonucleico (DNA) e outras moléculas, a fertilização *in vitro* para a pecuária, a nanofiltração e a rastreabilidade de alimentos geneticamente modificados.

Conforme nos lembra Durán (2012, p. 25), “Nos últimos anos, uma enorme quantidade de estudos vem sendo feita no sentido de concretizar as novas ideias que surgem na área de nanotecnologia. Mesmo assim, apesar dos avançados, ainda há muito a ser feito”.

Segundo Moore (2010), a nanotecnologia poderá ser utilizada para o desenvolvimento de filtros mais eficientes para água, com a hipótese de que as substâncias coloidais dissolvidas pudessem ser fixadas e floculadas com sílica e, posteriormente, retiradas da água processada. “Uma membrana que possa purificar a água e que seja também autolimpante para evitar contaminação será possível no curto ou médio prazo” (MOORE, 2010, p. 44).

2.6 *WHISKERS* DE CELULOSE

Os *whiskers* de celulose são conhecidos como: bastões, bigodes de gato, cristais de celulose, nanofibrilas, nanofibras, nanocristais de celulose ou *nanowhiskers*. A designação do termo *whiskers* é usada para designar qualquer nanopartículas cristalinas de forma alongada e bastão. O interesse por *whiskers* de celulose provenientes de fontes renováveis tem crescido principalmente por causa das características mecânicas excepcionais desses materiais, dos benefícios ambientais e do seu baixo custo. Segundo pesquisadores da Universidade de Nova Iorque (Estados Unidos), o reforço do plástico é normalmente feito com vidro, um material pesado, duro e mais caro, além de não ser biodegradável. Adicionando cristais de celulose ao plástico, pode-se ter uma nova matéria até 3000 vezes mais resistente, leve e biodegradável

(Redação do Site Inovação Tecnológica, 2012). Em experiências laboratoriais se produzem em média, 5 gramas de cristais de celulose, mas já existe, na mesma Universidade de Nova Iorque, um protótipo de um reator que chega a produzir 500g. Esta quantidade é significativa ao ser comparada às 5g produzidas em laborátório; no entanto, está longe de uma produção em grande escala, sendo ainda um desafio a ser conquistado.

Segundo Samir, Alloin e Dufresne (2005), os nanocristais podem variar o comprimento e a espessura dependendo da fonte de celulose e das condições laboratoriais do processo utilizado (tempo, temperatura e equipamento utilizado). O aumento do tempo de hidrólise ocasiona diminuição do comprimento das nanopartículas e aumento na carga superficial devido ao aumento da extensão do processo de sulfonação da superfície dos cristais.

2.7 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE FIBRAS VEGETAIS

A extração de nanocristais de fibras vegetais começa com o tratamento da fibra com um produto alcalino, passando pela hidrólise ácida e podendo chegar à filtração da suspensão de *whikers* obtida após a hidrólise (SILVA et al., 2009). Segundo Dong, Revol e Gray (1998), os *whiskers* dependem fortemente das condições da hidrólise, os quais envolvem os parâmetros de tempo e temperatura desse processo. Siqueira, Bras e Dufresne (2009) afirmam que a origem da fibra vegetal pode apresentar comprimento e diâmetros médios de *whiskers* distintos.

A extração do *whiskers* de celulose se dá por meio da utilização de produtos químicos, como o uso de ácidos fortes no processo da hidrólise, pois as regiões cristalinas são insolúveis em ácido, fato atribuído à elevada organização das moléculas de celulose na sua nanoestrutura. Segundo Silva et al. (2009), a desorganização natural de moléculas de celulose em regiões amorfas facilita o acesso dos ácidos, o que ocasiona a hidrólise das cadeias de celulose. Sendo assim, a obtenção de *whiskers* é facilitada pela cinética da hidrólise mais rápida pelas regiões amorfas em relação às regiões cristalinas (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). Após o processo da hidrólise ácida, ocorre a lavagem por centrifugação, diálise da suspensão até a neutralidade e filtração da suspensão (SILVA; D'ALMEIDA; OTERO, 2005).

2.8 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Um plástico é considerado biodegradável pela norma ASTM D 6002-96 quando, sob condições ambientais, ocorre a ação de microrganismos como bactérias, fungos e algas, ocasionando alterações significativas na sua estrutura química.

Rosa e Pantano Filho (2003) afirmam que há diversos fatores que podem influênciar na degradação de polímeros, que podem ser citados como decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais, nos quais a degradação proporciona a perda de algumas propriedades físicas. A característica do polímero é um importante fator que influencia na degradação. Quanto mais cristalino for o polimero, menor é a velocidade de degradação, isto é, em polímeros amorfos, a velocidade de degradação é mais rápida (ROSA; PANTANO FILHO, 2003).

Rosa e Pantano Filho (2003) listaram os cinco principais mecanismos de degradação: por macrorganismos, fotodegradação, degradação química, abiótica e microbiológica.

A degradação por macrorganismos está relacionada à ingestão do polímero por seres vivos. Neste processo, a ação da mastigação, digestão combinado com a atuação de elementos químicos, proporcionam a degradação (SCOTT; GILEAD,1995).

A fotodegradação ocorre quando o polímero é exposto à luz solar, ocasionando a degradação. Segundo Raghavam (1995), a radiação ultravioleta dá início às reações nos grupos fotossensíveis, o que pode contribuir para quebras de cadeias e degradação do polímero.

Quanto à degradação química, caracteriza um processo que ocorre por meio de um agente químico que reage com o polímero formando radicais livres, podendo ocasionalmente causar cisão na cadeia polimérica. São reações que quebram as ligações e causam a redução da massa molecular do polímero (RAGHAVAM,1995).

Degradação abiótica, por sua vez, corresponde à degradação que se processa sem a presença de seres vivos. Rosa e Pantano Filho (2003) afirmam que há basicamente dois tipos de reações abióticas, que são: a reação de hidrólise e a reação de oxidação. Os polímeros que apresenta o grupo COO são mais susceptíveis à hidrólise, já os polímeros com dupla ligação olifinicas nas estruturas poliméricas são propensos à oxidação (ROSA; PANTANO FILHO, 2003).

Rosa e Pantano Filho (2003) afirmam que a degradação microbiológica, também conhecida como biodegradação, é resultado da ação de microrganismos sobre o polímero. Esses microrganísmos são as bactérias ou fungos em ambiente aeróbios ou anaeróbios. Segundo Raven, Evert e Eichhorn (2012), as bactérias ocorrem em todos os tipos de *habitats* por apresentarem grande versatilidade metabólica e a sua ação degradativa é atribuida à produção

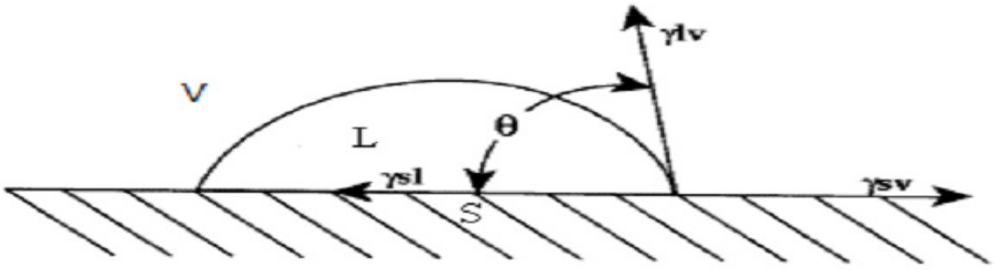
de enzimas responsáveis pela queda das cadeias para que as bactéria possuam materiais nutritivos.

Os fungos são responsáveis pela biodegradação de polímeros, em especial os polímeros de origem natural, como amido e celulose, e estes produzem enzimas como lipases, invertases, lactases, proteineses, amilases etc., que hidrolisam os substratos para suprirem materiais nutrientes (STORER; USINGER; STERBBIN, 2003). Rosa e Pantano Filho (2003) ainda lembram que o pH entre 5 a 7 é favorável ao desenvolvimento de fungos e que a maioria dos fungos tolera ampla variações do pH, a exemplo de fungos filamentosos, que podem desenvolver com pH entre 1,5 a 11, enquanto que que as leveduras não toleram pH alcalino.
O crescimento dos fungos são mais lentos que o das bactérias, alguns requerem a radiação ultravioleta, porém alguns são inibidos e outros indiferentes no entanto, independentemente da luz solar, os fungos crescem, em média, de 7 a 15 dias ou mais de incubação (ROSA; PANTANO FILHO, 2003).

2.9 ÂNGULO DE CONTATO

O ângulo de contato (θ) corresponde a uma medida quantitativa do processo de molhabilidade (hidrofilidade) de uma superfície plana ao contato com uma gota de líquido, geralmente a água, no qual o grau de umectação é determinado pelo equilíbrio das forças de aderência e coesivas. O ângulo que o líquido forma em relação à superfície sólida e a tangente à superfície do líquido num ponto da linha de contato com o sólido é denominado ângulo de contato (BARNES; GENTLE, 2005). A Figura 08 mostra a tripla interface entre Líquido (L), superfície sólida (S) e o vapor (V) (BARNES; GENTLE, 2005).

Figura 08: Ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida ideal.



Fonte: BARNES e GENTLE, 2005.

Segundo Ogeda (2014) γSl na Figura 08 corresponde à energia de superfície do sólido, quando este se encontra no vácuo. A diferença é chamada de pressão de espalhamento pe (pe = $\gamma S - \gamma SV$), sendo γSV atribuído à energia de superfície do sólido em equilíbrio com o vapor. No caso de polímeros, a adsorção de vapor em sólidos é de baixa energia de superfície, podendo ser considerado desprezível. Sendo assim, $\gamma SV = \gamma S$, o que representa a energia de superfície do sólido para qualquer atmosfera. Diante disso γS e γlv correspondem respectivamente, à energia de superfície do sólido e à tensão superficial.

Uma vez a gota em equilíbrio, tem-se a equação de Young (SHAW, 1975).

$$\gamma S = \gamma Sl + \gamma lv.\cos \theta \quad (1)$$

$$\gamma lv.\cos \theta = \gamma S - \gamma Sl \quad (2)$$

Sendo Wa o trabalho de adesão, entre o sólido e o líquido, podemos expressá-lo pela equação de Dupré:

$$Wa = \gamma lv + \gamma S - \gamma Sl \quad (3)$$

Já a equação de Young-Dupré corresponde à combinação algébrica das Equações 2 e 3 a seguir:

$$Wa = \gamma lv (\cos \theta + 1) \quad (4)$$

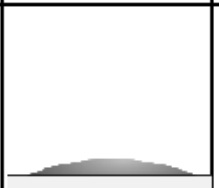
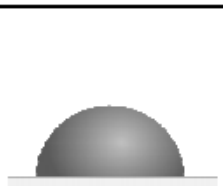
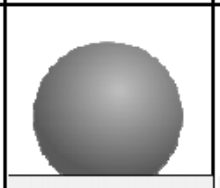
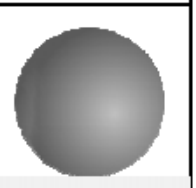
A Equação 4 relaciona duas grandezas determináveis, que são o ângulo de contato (θ) e a tensão superficial do líquido (γlv).

Quando ocorrer do ângulo de contato ser igual a zero, o $\cos \theta = 1$; logo,

$$Wa = 2\ \gamma lv \quad (5)$$

Assim, $2\ \gamma lv$ é atribuído ao trabalho de coesão do líquido (Wc), que é a energia mínima para romper uma coluna líquida com área unitária. Ao ocorrer o rompimento, isto é, $\theta = 0º$, significa que o trabalho de adesão líquido-sólido iguala ou supera o trabalho de coesão do líquido, o que proporciona o espalhamento do líquido na superfície plana. O ângulo de contato (θ) pode apresentar uma das situações apresentada na Quadro 01.

Quadro 01: Diagrama de gotas sobre superfícies com diferentes graus de molhabilidade e ângulo de contato.

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de contato	$\theta < 10^{o}$	$\theta < 90^{o}$	$\theta > 90^{o}$	$\theta > 150^{o}$

Fonte: OLIVEIRA, 2011.

2.9.1 Rugosidade

Wenzel (1936), em seus estudos, analisou a influência da rugosidade da superfície em relação ao ângulo de contato aparente. Ele observou que, em uma superfície rugosa, existe mais área, consequentemente uma maior intensidade de energia de superfície ao ser comparado com uma superfície lisa. Sendo assim, Wenzel (1936) propôs uma nova equação, conhecida como "equação de Wenzel".

$$\gamma lv \cos \theta_W = R (\gamma sv - \gamma sl) \quad (6)$$

em que θ_W corresponde ao ângulo de Wenzel e R é o fator de rugosidade, definido como a razão entre a área real e a área projetada.

A rugosidade pode aumentar a molhabilidade do sólido. O ângulo de Wenzel aumenta com o acréscimo da rugosidade se o ângulo de Young for superior a 90º e diminui se for inferior a 90º (MORRA; OCCHIELLO; GARBARSSI, 1990).

Segundo Morra, Occhiello e Garbarssi (1990), além da rugosidade do material, existem outros fatores que podem ocasionar a histerese nas medidas do ângulo de contato: a penetração do líquido no sólido, especialmente se este for muito poroso, o embebimento do sólido pelo líquido e a presença de impurezas.

3 ESTADO DA ARTE

Este tópico é reservado à pesquisa já realizada, a saber, a fabricação de compósito especificamente em forma de filme polimérico, a extração de nanocristais de celulose e a degradação.

3.1 FILME

O filme é um compósito que está associado a um conjunto de elementos orgânicos e ou inorgânicos que compõem um determinado material. Há diversos tipos de filmes que podem variar a resistência, a elasticidade, a espessura além de outras propriedades. A pesquisa tem elevados avanços significativos com a aplicação de novos compósitos com variadas finalidades, como: prótese, com o uso fármaco, tecidos, na indústria automobilística, eletrônica, dentre outras aplicações.

Santos e Tavares (2013) prepararam um filme a partir do Poli (ácido lático) e celulose microcristalina. Este compósito foi obtido por meio da técnica de vazamento de solução com PLA disperso; assim, em solução com celulose, foi utilizado clorofórmio como meio dispersante. Inicialmente, a celulose foi submetida ao inchamento por meio aquoso (água destilada) e, posteriormente, liofilizada. A secagem por meio da liofilização preserva o espaçamento entre as cadeias de celulose devido ao inchamento. O compósito com massa de 3g de PLA foi preparado com as proporções de microcristalinas a 0, 3, 5 e 7%, respectivamente (SANTOS; TAVARES, 2013).

Rezende et al. (2005) produziram uma membrana de Poli (ácido Lático-Co-Ácido glicólico) (PLGA) na concentração de 5 e 10% dissolvidos em 5,7 a 5,4 mL de clorofórmio, na qual a solução foi colocada em repouso para evaporação do clorofórmio.

Henrique, Cereda e Dupuy (2007) obtiveram um filme à base de fécula natural e féculas modificadas de mandioca comercial, carboximetilamido de baixa e alta viscosidade. As suspenções filmogênicas, em concentrações 3 a 5% em água foram analisadas.

Ponce, Bueno e Lugão (2009), por sua vez, fabricaram um filme adicionando Poli (Ɛ-caprolactona) (PCL) 10g em solução de acetona misturado com nitrato de prata e ácido ascórbico. A mistura foi aquecida a 60°C sob agitação constante por uma hora até completa solubilização do PCL. Ao final do período, a mistura Poli (Ɛ-caprolactona), acetona, nitrato de prata e ácido ascórbico foi depositada em placas de petri e, em seguida, secada em estufa à

temperatura 60°C por 12 horas, sendo o filme obtido por meio do método de *casting*. Após a secagem, as placas de petri foram armazenadas em dessecador por três dias.

Thiré et al. (2004) obtiveram filmes com amido de milho plastificados com água e glicerol, preparadas por vazamento a partir de dispersões de amido aquecidas sob refluxo por 5 minutos e, posteriormente, colocado em dessecador com umidade do ar controlada em 50% ± 5 por, pelo menos, 5 dias.

Pereira et al. (2013) compararam as propriedades mecânicas de tensão de ruptura, elongação e módulo de elasticidade dos nanocompósitos de PVA, além da permeabilidade do vapor d'água em diferentes concentrações (0%, 1%, 3%, e 5%) de nanocelulose com comprimento de 135 ±12 nm e diâmetro de 7,2 ± 1,9 nm, obtidas de pseudocaule de bananeiras por meio da hidrólise ácida. Os filmes foram formados por *casting* sobre placa de vidro de 30 cm x 30 cm. Pereira et al. (2013) concluíram que a nanocelulose proporcionou melhores propriedades mecânicas, além de aumento à barreira de vapor de água.

3.2 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Cavalcante et al. (2010) utilizaram 16,61g da fibra de coco verde para produzir 1g de nanocristais por meio da hidrólise ácida, o que equivale a rendimento de 6%. Inicialmente, esses mesmos autores realizaram um tratamento com hidróxido de sódio.

Pereira (2010) utilizou 5g de fibra bruta da bananeira, que foi tratada com hidróxido de sódio a 5% (m/v) em temperatura ambiente por duas horas. Já o branqueamento utilizou o peróxido de hidrogênio 24% (v/v) e hidróxido de sódio 4% a 50°C por duas horas e, para a extração dos nanocristais, fez uso da hidrólise ácida com ácido sulfúrico a 60% (m/m) sob agitação por 130 minutos a 45°C.

Silva Filho et al. (2009) extraíram *whiskers* de celulose utilizando como matéria-prima a polpa de eucalipto e sisal, sendo as polpas inicialmente tratadas com hidróxido de sódio a 2% com controle de temperatura a 80°C sob agitação mecânica por duas horas. Posteriormente as polpas foram lavadas e filtradas até atingir o pH neutro. Para o processo da hidrólise, esse mesmo autor utilizou o ácido sulfúrico a 64%. Para cada grama de polpa foram utilizados 8,75 mL de ácido sulfúrico, onde, durante o processo da hidrólise, foi mantido sob agitação constante com temperatura a 45°C por uma hora. A mistura resultante após hidrólise foi centrifugada em temperatura ambiente em várias repetições até atingir a neutralidade.

Seefeldt (2012) extraiu *whiskers* da casca da soja, onde inicialmente tratou as cascas com 5% (m/v) de NaOH por um período de 15 minutos a uma temperatura de 121°C a pressão de 2 atm. Esse tratamento teve como objetivo a remoção da casca, a maior parte de lignina e hemicelulose. O processo de branqueamento foi realizado em duas partes. A primeira utilizou uma solução a 2% de peróxido de hidrogênio e Tetracetiletilenodiamina (TAED) a 0,2% em pH 12, por 12 horas a 48°C. Já na segunda etapa, foi aplicado uma solução de ácido acético 80% (v/v) e ácido nítrico concentrado 70% a 120°C durante 30 minutos. Após estes processos, o material foi lavado sucessivamente com etanol e água e, posteriormente, levado à estufa até atingir massa constante.

Já no processo de hidrólise, Seefeldt (2012) adotou o seguinte procedimento: foi acrescentado ácido sulfúrico 64% (m/m) na proporção 1:8,75 (g/mL) na celulose da casca da soja, com temperatura a 45°C durante 90 minutos. Após esse período, para remover o ácido sulfúrico em excesso, a suspensão foi colocada em membrana de diálise (*Fisher*, *cut-off* 10.000-14.000 Da) e imersa em água até atingir o pH neutro. Posteriormente, a suspensão de *whiskers* foi submetida a 15 minutos de ultrassom (Thornton, Model USC 1400). Após este período, a solução foi totalmente congelada no freezer e, em seguida, foi liofilizada na câmara de liofilização (liofilizador Termofisher, modelo Micromoduly YO-115).

Ahmad e Luyt (2012) obtiveram o *whiskers* da fibra do sisal. Inicialmente foram trituradas as fibras até obtê-las em forma de partículas, as quais foram tratadas com uma solução de hidróxido de sódio a 4% em banho maria a uma temperatura de 80ºC por duas horas. Este processo foi repetido por três vezes e, em cada processo, a fibra foi lavada e filtrada com água destilada até atingir o pH neutro; em seguida, as fibras foram cozidas, branqueadas com 27g de NaOH e 75 mL de ácido acético glacial diluídos em um litro de água destilada e hipoclorito de sódio (NaClO) a 1,7% em massa durante 4 horas sob agitação mecânica em temperatura de 80ºC. Ahmad e Luyt (2012) ainda repetiram este procedimento por quatro vezes. Em cada procedimento, as fibras foram lavadas e filtradas com água destilada, posteriormente foram secadas a 60ºC por 24 horas.

No processo de hidrólise, Ahmad e Luyt (2012) procederam da seguinte forma: o pó da fibra tratada inicialmente foi hidrolisado em um banho a 50ºC com ácido sulfúrico a 65% por 50 minutos. Após resfriadas, as fibras foram lavadas em sucessivas vezes em uma centrífuga e, posteriormente, foi realizada a diálise. Já a dispersão do nanowhiskers foi obtida por meio de um ultrassom em liofilizador.

Cao et al. (2012) extraíram nanowhiskers da fibra de juta, onde inicialmente foi necessário um pré-tratamento da fibra. A fibra foi moída em pó, o qual posteriormente foi embebido a uma solução de hidróxido de sódio a 15 wt% a uma temperatura de 60ºC por quatro horas. Despois foi lavada com água destilada e secada a 70ºC por 24 horas. A massa seca foi mergulhada no dimetilsulfóxido com relação de banho 1:15. Aquecida a 70ºC em banho maria, posteriormente foi lavada várias vezes e colocada pra secar a 70ºC por 24 horas.

Teodoro et al. (2011) pesquisaram sobre o efeito da hidrólise ácida da fibra do sisal nas temperaturas 45ºC com duração de 60 e 75 minutos a 60ºC por 30 minutos. Inicialmente a fibra foi tratada com 5% de hidróxido de sódio a 90ºC com agitação constante por uma hora. Já no processo de branqueamento, utilizaram o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 16% v/v e hidróxido de sódio 5% a 55ºC por 90 minutos, constatando que, de fato, a temperatura e o tempo de hidrólise influencia na estabilidade térmica dos *whiskers*. Foi utilizado ácido sulfúrico a 70% v/v.

3.3 DEGRADAÇÃO

Rezende et al. (2005) realisaram teste de biodegradabilidade *in vitro* e *in vivo* de membranas de Poli (Ácido lático-Co-ácido Glicólico), em que a membrana foi imersa em um tampão fosfato (pH = 7.0) dentro de tubos de ensaio fechados à temperatura de 37ºC e retiradas após 15, 30, 60 e 120 dias, sendo removidas ao final de cada período.

Para o teste de biodegradação aeróbia dos polimeros, Mota (2009) fez uso do teste de *Sturm*, que teve como base a norma ASTM D 5338 para medir a liberação de dióxido de carbono (CO_2) durante a atividade microbiana nos filmes de amido com glicerol, os quais apresentaram rápida degradação, o que é explicado pelo fato dos filmes serem solúveis em água.

Rosa et al. (2002) avaliaram a biodegradação de poli-β-(Hidroxibutirato), poli-β-(Hidroxibutirato-co-valerato) e poli-ε-(caprocatona) em solo compostado. Foram montados sitemas para o teste de *Sturm*, sendo utilizada solução de hidróxido de bário ($BaOH_2$) para o monitoramento de CO_2, constatando, ao final, que os polímeros, mesmo em proporção diferenciada, são biodegradaveis.

Sousa e Paiva (2011) realizaram o teste de biodegradação de polímeros, em que foi utilizado o teste *Sturm*, tendo como solução o $BaOH_2$ para o sequestro de CO_2. Sousa e Paiva (2011) não deixaram claro qual polímero foi utilizado no seu teste de biodegradação e conclui que seu filme polimérico é degradável após um período de 96 horas de teste.

Ambrósio, Alves e Fechine (2012) realizaram o teste de biodegradação com dois filmes diferentes, o filme de polietileno e o de poli(3-hidroxibutirato). Neste teste, foi utilizada a ABNT NBR 14283, cuja solução de hidróxido de potássio (KOH) foi utilizada para o sequestro de CO_2 e, posteriormente, titulada para determinar a produção de CO_2. Na titulação, a solução de KOH com CO_2 sequestrado foi introduzida a fenolftaleína e titulada com ácido clorídico (HCl). Após nove semanas, Ambrósio, Alves e Fechine (2012) concluíram que o filme com matrix polimérica de polietileno não sofreu alterações signifiativas, enquanto que o filme com poli (3-hidroxibutirato) foi totalmente degradado.

Pinto e Almeida (2011), por sua vez, avaliaram a biodegradação de poli (3-hidroxibutirato) por meio do teste de *Sturm*, o qual utilizou hidróxido de bário ($Ba(OH)_2$) para sequestro de CO_2. O $Ba(OH)_2$, reagindo com o CO_2 gera carbonato de bário ($BaCO_3$), o qual é titulando com HCl para determinar a quantidade de CO_2 produzida na degradação. No período de 28 dias, Pinto e Almeida (2011) observaram a total biodegradação do poli (3-hidroxibutirato).

Rudnik e Briassoulis (2011) consideram a degradação do PLA em solo muito lenta. Sendo em ambiente de compostagem, o PLA pode ser facilmente degradado, o qual é hidrolisado em pequenas moléculas (oligômeros, dímeros e monômeros) após 45 a 50 dias em temperaturas entre 50ºC a 60°C (TOKIWA; CALABIA, 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capitulo é reservado à descrição dos materiais utilizados para a extração da fibra da folha do abacaxi, obtenção de nano e microcristais de celulose (NMC), os filmes com matriz polimérica - PVA e PLA -, bem como às metodologias utilizadas na coleta na extração das fibras, tratamento, branqueamento e a hidrólise ácida das fibras para obtenção de MMC, análise de TGA, DTA, DSC, FTIR, ao Ângulo de contato, à Análise de MEV, AFM, DRX, ao ensaio mecânico de resistência à tração e à biodegradação.

4.1 COLETA E TRATAMENTO DA FOLHA DO ABACAXI

As fibras utilizadas neste trabalho foram extraídas das folhas do abacaxizeiro, da família da bromélia, de um plantio no município de Ielmo Marinho/RN (Fotografia 02). As folhas foram colhidas de abacaxizeiros com um ano de idade e foram lavadas em água corrente e classificadas de acordo com os tamanhos no Laboratório de Processamento Químico Têxtil (LPQT) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). As folhas com comprimento abaixo de 85 cm foram classificadas como pequenas; de 85 cm a 99 cm foram consideradas de tamanho médio e, acima de 99 cm, folhas grandes.

Fotografia 02: Local de extração das folhas.

Fonte: Autor.

Para estudo estatístico de forma aleatória, foram selecionadas 5 folhas para cada grupo de tamanhos, sendo registrada a média aritmética, isto é, o grupo grande 1 foi registrado a média de cinco folhas e assim sucessivamente até o grupo pequena 5 também com 5 folhas, totalizando 75 folhas selecionadas. As folhas foram desfibradas numa desfibradeira (Fotografia 03) disponível no Departamento de Engenharia Têxtil (DET) da UFRN. Também foram realizadas análises da folha na Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte S/A (EMPARN) para identificação de macro e micronutrientes.

Fotografia 03: Desfibradeira elétrica da folha do abacaxizeiro.

Fonte: Autor.

Por meio do *software Statistica* versão 10.0, foi aplicado o teste estatístico Qui-quadrado ao nível de significância de 0,05 para verificar a existência ou não de diferenças significativas entre os tamanhos das folhas grande (FG), média (FM) e pequena (FP), além da variação de perda de massa das folhas.

As fibras foram cardadas após a exposição ao sol por 72 horas, sendo selecionada uma amostra para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As fibras foram cortadas em tamanhos aproximados de 2 cm (Fotografia 04) para facilitar o manuseio no tratamento de limpeza, clareamento e hidrólise.

Em seguida, foram pesados 50g (Fotografia 05), com controle de umidade relativa do ambiente e temperatura, respectivamente, 60% ± 5 e 25ºC ± 2. Posteriormente as fibras foram tratadas com NaOH a 0,002 g/L em banho maria do Laboratório de Processos Químicos Têxteis), (modelo MARCONI MA – 150) por uma hora a 99,7ºC.

Fotografia 04: Fibra do abacaxi cortada.

Fonte: Autor.

Fotografia 05: Fibras de abacaxi pesadas antes de serem tratadas com NaOH.

Fonte: Autor.

As fibras arrefecidas foram lavadas e filtradas várias vezes com água destilada até atingir o pH 7.0, o qual corresponde ao último béquer da Fotografia 06, tendo ocorrido, a cada lavagem, o clareamento da água.

No processo de lavagem e filtragem, foram utilizados os seguintes equipamentos: bomba ar vácuo Tecnal TE – 058 do LPQT e o funil sintetizado nº 2 de 500 mL (Fotografia 07).

A fibra depois de lavada foi colocada numa estufa de conversão forçada (Modelo BIOFOCO BF2ECF 64 do LPQT) a 50ºC para remover o excesso de água até atingir massa constante. Posteriormente a fibra foi pesada e retirada uma amostra para análise por meio do MEV.

Fotografia 06: Soluções colhidas após as lavagens em sequência com NaOH e água destilada.

Fonte: Autor.

Fotografia 07: Lavagem da fibra de abacaxizeiro após tratamento com NaOH.

Fonte: Autor.

4.2 BRANQUEAMENTO DA FIBRA

Para o processo de branqueamento da fibra, foi diluído o hipoclorito de sódio (NaClO), devido ao seu alto poder oxidante, adquirido da LABIMPEX Indústria e Comércio. Em um balão de 1000 mL, foram colocados 100 mL de hipoclorito juntamente em 900 mL de água destilada. Para o NaClO utilizado, foi verificada a concentração do cloro livre por titulação (item 4.2.1). Em 26,84g da fibra tratada com NaOH, foram acrescentados 800 mL da solução diluída de hipoclorito a 0,002% em banho maria à temperatura de 99,7ºC por um período de 15 minutos. Posteriormente a fibra foi lavada em água destilada até atingir proximidade de pH 7.0; em seguida, foi colocada na estufa para secar à temperatura de 50ºC por um período de 15 horas.

4.2.1 Titulação do hipoclorito de sódio

O hipoclorito de sódio, por ser uma solução onde há evaporação do cloro, faz-se necessário, antes do seu uso, identificar qual a real concentração do cloro livre. A seguir, elencaremos os procedimentos utilizados para a titulação do hipoclorito de sódio.

Reagentes utilizados:

- Solução de tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) (0,1 normal);
- Ácido acético glacial PA (CH_3COOH);
- Iodeto de potássio PA (KI)
- Amido PA $(C_6H_{10}O_5)_n$

O amido PA solúvel (0,5g) foi misturado em uma pasta com 5 mL de água desionizada num tubo de ensaio. Neste foram acrescentados, 95 mL de água desionizada em ebulição sob agitação vigorosa, sendo posteriormente deixado em repouso para arrefecer.

Após o arrefecimento, 10 mL da solução amido PA é transferido para um balão cônico de 250 mL, contendo 2g de iodeto de potássio dissolvido em 100 mL de água desionizada. Em seguida, são adicionados 5 mL de ácido acético glacial PA e agitado para misturar. Esta solução foi, então, titulada com uma solução de 0,1 normal de tiossulfato de sódio até se tornar uma cor de palha pálida. Algumas gotas de solução de amido PA foram adicionadas como um indicador,

e a solução foi titulada até a formação da cor azul. O cloro disponível foi calculado usando a equação (7).

$$TC = \frac{A\ x\ F\ x\ 3{,}549}{V_h}\ g/L \quad (7)$$

Em que:

TC: Teor de cloro

A: Volume do tiossulfato adicionado

F: Fator de normalidade do tiossulfato de sódio

V_h: Volume da solução hipoclorito utilizada

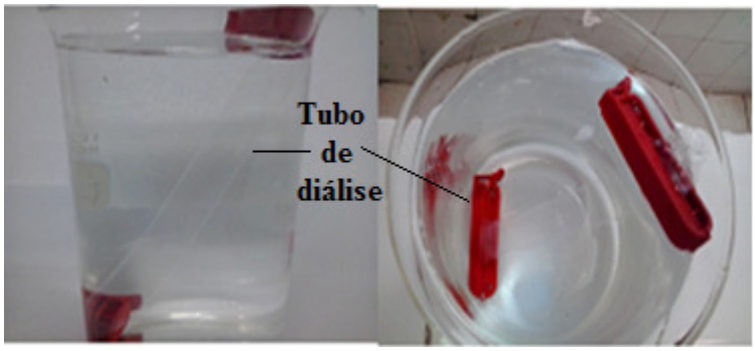
Sendo assim, temos $\frac{5{,}6\ x\ 1\ x\ 3{,}546}{10}$ = 1,9857. A solução apresenta 19,85 g/L de hipoclorito livre, isto é 2%. A solução hipoclorito a 4% foi comprada da LABIMPEX Indústria e Comércio e após a titulação, observou-se que, de fato, só havia 2%, o que pode ser explicado pelo fato de o hipoclorito ser volátil. Com isso, todo o estudo realizado foi com hipoclorito a 2%.

4.3 HIDRÓLISE ÁCIDA

Para o processo da hidrólise ácida, inicialmente foram utilizados 135mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 98% diluído em 865 mL em água destilada, obtendo assim uma solução ácida de 13,5% v/v. Em um béquer foram colocados 12,24g da fibra alvejada do abacaxizeiro, juntamente com 500 mL de H_2SO_4 a 13,5%. A solução foi aquecida num agitador magnético (EDUTEC EEQ908) do LPQT, em temperatura controlada entre 40 a 50ºC por duas horas e agitado a 100 rpm com o agitador Tecnal Te 039 do LPQT, – equipamento disponível no LPQT do DET.

A solução hidrolisada foi filtrada e dialisada por meio de um tubo de diálise (Fotografia 08) adquirido da empresa Carolina Biological Supply Company USA. Posteriormente a pasta de celulose foi colocada em um béquer com 800 mL de água destilada e agitada por 15 minutos e centrifugada (Centrifugador QUIMIS) do LPQT a 4000 rpm por 30 minutos. A solução suspensa foi colocada em ultrassom (UltraCleaner - 1650) por quatro horas. Em seguida, foi colocada no Ultra freezer (modelo: CL 200-80V) do Departamento de Oceanografia (Fotografia 09), onde foi congelada a 80ºC negativo, sendo a celulose posteriormente liofilizada (Liofilizador L202 LIOTOP) do Departamento de Oceanografia (Fotografia 10).

Fotografia 08: Processo de diálise.

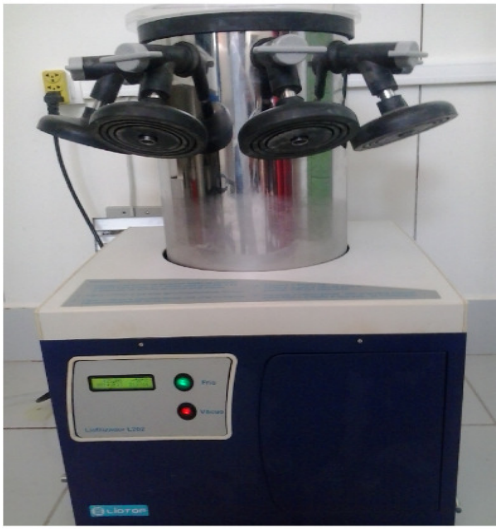


Fonte: Autor.

Fotografia 09: Ultra Freezer (Oceanografia – UFRN).

Fonte: Autor.

Fotografia 10: Liofilizador (Oceanografia – UFRN).



Fonte: Autor.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os Difratogramas de raios X foram obtidos à temperatura ambiente e no intervalo de ângulos 2θ variando de 5 a 40º, sendo utilizado o Equipamento DRX (XRD – 7000 X-RAY DIFFRACTOMETER) do DeMAT, operado com uma potência de 40 kv a 30 mA e radiação de Cu-Kα (λ = 1,541874 Å) com velocidade de 1º/min. As amostras utilizadas das fibras do abacaxizeiro (PALF) para análise foram: não tratadas (NT), tratadas com NaOH (T2), branqueadas com NaClO (T3) e nano e microcristais de celulose liofilizadas extraídas das fibras da folha do abacaxizeiro.

4.5 OBTENÇÃO DO COMPRIMENTO DE *WHISKERS*

A obtenção do comprimento de *whiskers* não é uma tarefa simples, principalmente quando não se dispõe de uma boa infraestrutura. Atualmente, a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é considerada como a mais eficiente para melhor visualizar comprimento de partículas, mas não há, no Brasil, em número suficiente para atender à demanda. Contudo, é possível chegar a uma boa aproximação por meio de outros métodos, dependendo da resolução do equipamento, como o que foi utilizado neste trabalho: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por meio do equipamento *Zetaplus* e do Microscópio de Força Atômica (AFM). Outro fator que dificulta a visualização dos comprimentos de partículas no MEV são os tipos de amostras. As amostras orgânicas são as que mais apresentam dificuldades, pois a intensidade de elétrons queimam a amostra, situação que pode ser contornada ao ser metalizada a amostra.

Foi utilizado nesta pesquisa para determinação dos comprimentos dos bastões de celulose (BC) o MEV TESCAN (SHIMADZU – VELA3), que apresenta resolução inferior a cinco nanômetros.

O preparo das amostras para determinação dos comprimentos dos bastões de celulose se deu também por meio do equipamento *Zetaplus* (BTC – BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION), no qual ocorreram dois procedimentos: no primeiro, as partículas foram dispersas em solução aquosa com pH variando de 5,5 a 6,5 e filtradas em filtro de seringa com porosidade de 0,2 μm. Para este processo foi necessário o uso de uma bomba a vácuo (modelo NEW PUMP – 200 Watts do LPQT), (Fotografia 11) a qual atingiu a pressão de 90 KPa.

No segundo procedimento, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 30 minutos e a solução suspensa foi filtrada em um funil sinterizado com placa porosa de 16 a 40 micrometros. Os resultados destes procedimentos foram comparados para testar sua eficiência quanto aos comprimentos obtidos de *whiskers*.

Fotografia 11: Filtração com filtro de 0,2 µm.

Fonte: Autor.

Os *whiskers* (bastões de celulose) foram também caracterizados por meio do microscópio de força atômica Shimadzu SPM 9600 (pertencente ao Núcleo de Petróleo e Gás da UFRN) em modo não contato, equipado com um escâner de variação máxima de 30 µm na direção x e y e 5 µm na direção z. A frequência de ressonância era 281,45 kHz e o *set point* foi fixado em 0,1587 V, à constante molar 32 N/m.

Outro método utilizado para obter a dimensão dos bastões foi a combinação da análise por difração de raios X (DRX) com o uso da Equação (8) de *Paul Scherrer*, pois é uma equação que relaciona o diâmetro do cristalito sob Ângstrom, ou cristais de um sólido com alargamento do pico em um padrão de difração (CULLITY; STOCK, 2001).

$$DC = \frac{K\lambda}{(\beta l)cos\theta} \qquad (8)$$

Em que:

DC é o diâmetro médio dos cristalitos**;**

K é um fator de forma adimensional, com um valor próximo à unidade. O fator de forma tem um valor típico de cerca de 0,94, mas varia de acordo com a forma real do cristalito;

λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X, Cu 1,54 Å;

βl é o alargamento de linha da metade da intensidade máxima (FWHM), após subtração da linha de alargamento instrumental, em radianos. Esta quantidade é também, algumas vezes designada como Δ (2θ);

θ é o ângulo de incidência do feixe de raios X (*Lei de Bragg*).

4.6 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Foi utilizada a Análise Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR) para verificação de possíveis alterações na estrutura química do PALF nas diferentes fases de preparo das amostras: não tratada (NT), tratada com NaOH (T2), branqueada com NaClO (T3), nano e microcristais de celulose (NMC) liofilizados e também no álcool polivinílico (PVA) e poli ácido lático (PLA) para identificação de grupos funcionais.

As varreduras foram realizadas usando um módulo HATR e não através de pastilhas de KBr, pois as amostras não se encontravam em forma de pó. Seguem adiante as especificações do equipamento utilizado nos ensaios: Espectrômetro Shimadzu, modelo: FTIR-8400S, da série IRAffinity – 1, acoplado a um modulo HATR MIRacle com prisma de ZnSe, da PIKE techonogies. Este equipamento é vinculado ao laboratório do Departamento de Química da UFRN. Para a obtenção dos espectros, foram usadas as seguintes condições: número de scans: 30; faixa: 700 – 4000 cm^{-1}; resolução: 4 cm^{-1}.

4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA), CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As temperaturas de composições térmicas das amostras NT, T2, T3 e NMC foram realizadas no Departamento de Química da UFRN, sendo avaliadas por meio da técnica termogravimétrica nas seguintes condições: atmosfera de ar sintético; fluxo 50 mL/min; razão de aquecimento 10ºC/min; intervalo de temperatura; 24 a 600ºC. Foi realizada a TGA, DTA e DSC do PVA e PLA, bem como dos filmes das matrizes citadas com 1% de nano e microcristais de celulose com os parâmetro: atmosfera ar sintético, com fluxo de 50 mL/min e razão de aquecimento de 20ºC/min até atingir 900ºC.

4.8 PREPARAÇÃO DOS FILMES

Foram produzidos filmes com 1g de PVA com densidade de 1,0982 a 25ºC, nas seguintes concentrações de nano e microcristais de celulose: 0%, 1%, 3%, 6%, 9% e 12% com base em 1g de PVA. Em cada filme foi adotado o mesmo procedimento: em um béquer de 50 mL foram colocados 30 mL de água destilada com PVA, juntamente com a concentração de celulose. A mistura agitada por 30 minutos e colocada no ultrassom por 30 minutos foi aquecida

com a razão de aquecimento de 2ºC/min.. Ao atingir 80ºC ± 5 a temperatura foi mantida por 15 minutos. Posteriormente a solução foi colocada no ultrassom por uma hora para eliminar a presença de bolhas e, logo em seguida, dispersou no molde de vidro (120 x 120 x 50 mm). Após 72 horas, o filme está totalmente formado.

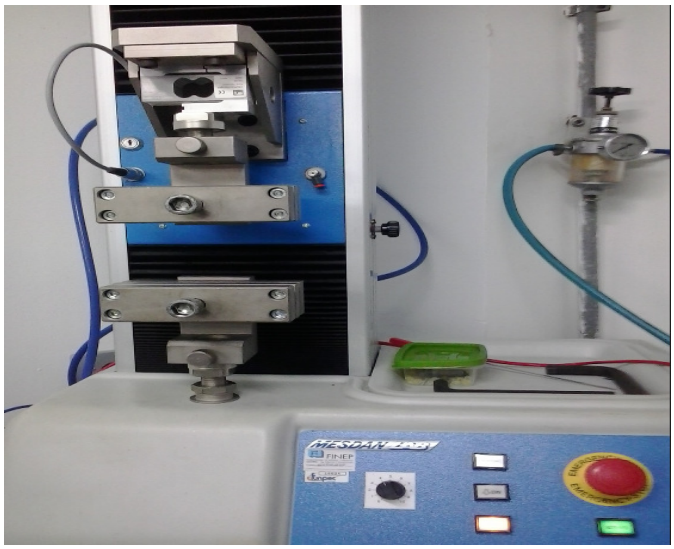
Também foram feitos filmes com PLA com densidade de 1,0982 a 25ºC, usando as mesmas concentrações de celulose utilizadas nos filmes de PVA. Inicialmente, para o filme com 0% de celulose, foram colocados em um béquer 30 mL de dicloro metano e 1g de PLA, com agitação magnética constante por 30 minutos. Em seguida, a solução foi dispersada em um molde de vidro (120 x 120 x 50 mm) que se encontrava em um dessecador. O uso do dessecador contribui para a evaporação do dicloro metano uniformemente. Durante o período de 12 horas, o filme foi se formando com a evaporação do solvente.

Para os filmes obtidos com 1% de celulose ou mais foi adotado o seguinte procedimento: inicialmente foi colocada em um béquer a celulose e 30 mL de dicloro metano o qual foi colocado no ultrasson de 40 Hz por 30 min. Posteriormente foi colocado em agitação magnética constante por quarenta minutos e, em seguida, a solução foi dispersada no molde que também já estava no dessecador.

4.9 ENSAIOS MECÂNICOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Os filmes de PVA e PLA nas concentrações de celulose de: 0%, 1%, 3%, 6%, 9% e 12%, nas dimensões 120 x 120 mm, foram cortados em seis corpos de provas com dimensões de 120 x 20 mm conforme norma ASTM D638-10. Para o ensaio mecânico de resistência à tração, foram utilizados cinco corpos de provas para cada filme de concentração de celulose, exceto o filme com 1% de nano e microcristais de celulose em relação a massa do polímero, tendo a matriz polimérica o PLA, por ter apresentado a resistência à tração inferior ao filme sem nano e microcristais e celulose. Os corpos foram submetidos a uma velocidade de 50 mm/min. (ASTM D638-10) na máquina TENSOLAB AUTOMATICO-3000 MESDAN (Fotografia 12), no Laboratório Físico de Polímeros e Fibras do DET.

Fotografia 12: Equipamento TENSOLAB AUTOMÁTICO-3000 MESDAN.



Fonte: Autor.

4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Após o processo de liofilização, foi retirada uma amostra de celulose e colocada sobre a fita de carbono aderida ao *stub*, para análise MEV, sendo a amostra metalizada, isto é, recoberta com uma fina camada de ouro, pois a celulose é um material orgânico que não apresenta boa condutividade. O processo de metalização da amostra ocorreu por meio do equipamento QUORUN, Modelo Q15R ES da UFRN (Fotografia 13).

A metalização facilita a condutividade dos elétrons do MEV, além de prevenir a acumulação de campos elétricos estáticos no espécime devido à irradiação elétrica durante a produção da imagem, contribuindo também para a melhoria do contraste. A amostra foi analisada no MEV TESCAN (SHIMADZU – VELA3) do Laboratório de Análises Magnética e Óptica (LAMOp) (Fotografia 14), da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN).

As estruturas morfológicas dos filmes de PVA e PLA foram visualizadas antes e após o ensaio mecânico de resistência à tração por meio do MEV modelo HITACHI tabletop microscope-TM 3000, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN.

Fotografia 13: Metalizador de amostras.

Fonte: Autor.

Fotografia 14: Microscópio Eletrônico de Varredura – TESCAN.

Fonte: Autor.

4.11 ÂNGULO DE CONTATO

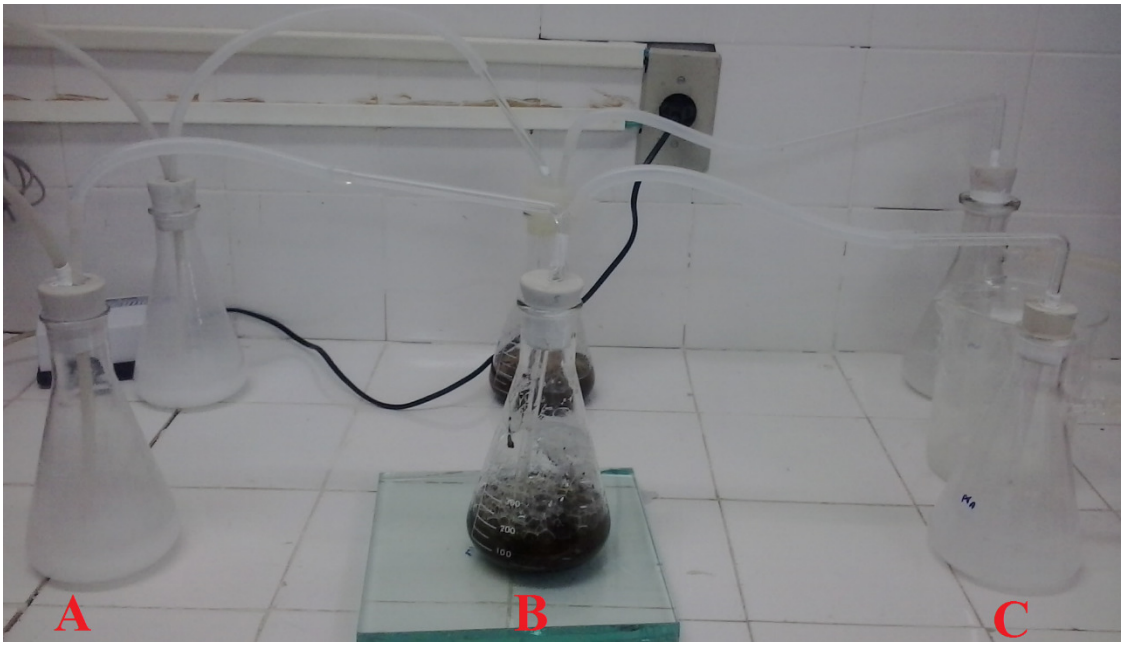
Para determinar o ângulo de contado estático nos filmes de PVA e PLA nas concentrações de celulose 0%, 1%, 3%, 6%, 9% e 12% foi utilizada a Técnica da gota séssil, tendo como solução líquida a água com tensão de 72,4 mN/m^{-1}, sendo a Equação 4 (p. 43) - Young-Dupré - utilizada para obter os ângulos de contato por meio do

equipamento DROP SHAPE ANALYSI TENSIÔMETRO DSA 100 fabricante Kruss. As gotas para cada filme apresentou volume de 10 µL para cada concentração de celulose, tendo sido efetuadas cinco repetições para obtenção da média aritmética dos ângulos de contato. Foi utilizado o teste estatístico Qui-quadrado para verificar a existência de diferenças entre os ângulos de contato dos filmes.

4.12 TESTE DE BIODEGRADAÇÃO

Para o teste de biodegradação aeróbica dos filmes de PVA e PLA na concentração de nano e microcristais de celulose a 0%, foi utilizada a norma ASTM D 5338, Teste de *Sturm* (Fotografia 15), que consiste em mensurar, por meio de titulação, a quantidade de CO_2 liberada na biodegradação. Na fotografia 15, é visto em "A" foram colocados 200 mL de solução com $Ba(OH)_2$ $8H_2O$ para sequestro de CO_2, liberando oxigênio para o erlenmeyer "B" (reator). "B" contém 50g de húmus com 1g do polímero de PVA com 0% de nano e microcristais de celulose e 200 mL de água destilada, sendo esperada a biodegradação do polímero e a consequente liberação de CO_2, que é retido no kitassato em "C", contendo também 200 mL de $Ba(OH)_2$ $8H_2O$ diluído. No processo de diluição, 15g de $Ba(OH)_2$ $8H_2O$ foram diluídos para 1000 mL em água destilada livre de carbono. Sete amostras de húmus foram selecionadas para obter a quantidade média de carbono orgânico contido no húmus, por meio do equipamento "TOTAL ORGANIC CABON ANALYZER TOC - V CPH (SHIMADZU)". Foi feito o mesmo com os filmes de PVA e PLA, porém sendo utilizadas cinco amostras para cada polímero.

Fotografia 15: Teste de *Sturm* para degradação do PVA e PLA.



Fonte: Autor.

O sistema com o filme de PVA foi mantido pressurizado pelo compressor (modelo *big air* A320) com potência 3,5 litros por minuto durante um período de 35 dias à temperatura de 25ºC ± 2, sendo que, para cada ciclo de 12 horas, ocorreu a substituição da solução dos frascos "A" e "C", posteriormente à titulação da solução do erlenmeyer "C". Para titulação da solução do frasco "C", foram retirados 10 mL da solução e acrescentadas dez gotas de fenolftaleína. Em uma coluna de 25 mL foi colocado HCl a 0,1 normal e gotejado até a solução inicial ficar transparente. Esta titulação foi realizada em triplicata e registrada a média dos valores obtidos na titulação. Por meio de cálculos estequiométricos, foi mensurada a quantidade de CO_2 liberado na biodegradação. O mesmo método foi utilizado para o filme de PLA. Foi retirada uma amostra do filme do erlenmeyer "B" para análise visual da superfície por meio do microscópio NOVA OPTICAL SYSTEMS, sendo utilizada a objetiva (10x/0,22).

4.12.1 Cálculo estequiométrico

Para a obtenção da quantidade de CO_2 gerada no sistema *Sturm*, contida no erlenmeyer "C", foi necessária a aplicação das equações na ordem que segue.

Massa do HCl (g)

$$M_{(HCl)} = \frac{\boldsymbol{VT_{(HCl)}\ x\ C\ x\ PM_{(HCl)}}}{\mathbf{1000}} \quad (9)$$

em que:

$\boldsymbol{VT_{(HCl)}}$ = Volume titulado de HCl

C = Concentração do HCl (Normalidade)

$\boldsymbol{PM_{(HCl)}}$ = Peso molecular do HCl

Massa de $Ba(OH)_2\ 8H_2O$ (g)

$$MB = \frac{\mathbf{315{,}47\ x\ M_{(HCl)}}}{\boldsymbol{PM_{(HCl)}}} \quad (10)$$

Massa total de $Ba(OH)_2\ 8H_2O$ obtida na titulação (g)

$$MT = \frac{\boldsymbol{MB\ x\ 1000}}{\boldsymbol{VT}} \quad (11)$$

em que:

VT = Volume da solução com $BaCO_3 + 9H_2O$ usada na titulação

Percentual de $Ba(OH)_2\ 8H_2O$ final (erlenmeyer "C") (%)

$$\%F = \frac{\boldsymbol{MT\ x\ 100}}{\boldsymbol{MD}} \quad (12)$$

em que:

MD = Massa diluída de $Ba(OH)_2\ 8H_2O$

Percentual de $Ba(OH)_2\ 8H_2O$ do branco (%)

$$\%B = \frac{\boldsymbol{MT\ x\ 100}}{\boldsymbol{MD}} \quad (13)$$

Percentual de $Ba(OH)_2\ 8H_2O$ que reagiu (%)

$$\%\boldsymbol{R} = (\%\boldsymbol{B}) - (\%\boldsymbol{F}) \quad (14)$$

Massa que reagiu de $Ba(OH)_2\ 8H_2O$ (g)

$$MR = \frac{\boldsymbol{MD\ x\ \%R}}{\mathbf{100}} \quad (15)$$

Massa que reagiu do CO_2 (g)

$$M(CO_2) = \frac{\mathbf{44{,}01\ x\ MR}}{\mathbf{315{,}47}} \quad (16)$$

Teor de carbono da degradação (g)

$$TC = \frac{\mathbf{12{,}01\ x\ M(CO_2)}}{\mathbf{44{,}01}} \quad (17)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão mostrados nesta seção os resultados do preparo e dos tratamentos químicos utilizados nas fibras da folha do abacaxizeiro para obtenção de nano e microcristais de celulose, os comprimentos dos bastões, a fabricação de filmes com matriz polimérica de PVA e PLA reforçados com nano e microcristais de celulose, o ensaio mecânico de resistência à tração, o estudo do ângulo de contato dos filmes, e ainda os resultados das análises de TGA, DRX, DSC, DTA, FTIR, MEV, Zetaplus, Força atômica e biodegradação.

5.1 ANÁLISE DA FOLHA E FIBRA DO ABACAXI

As amostras de folhas do abacaxizeiro foram enviadas à EMPARN, onde foram realizadas análise de macro e micronutrientes. Foram identificados como macronutrientes o potássio (K), o cobre (Cu), o nitrogênio (N), o fósforo (F) e o magnésio (Mg), e os micronutrientes: manganês (Mn) e cobre (Cu), sendo em baixa concentração o ferro (Fe) e o zinco (Zn), considerado dentro da normalidade pela EMPARN (ver Apêndice).

Com base nas Tabelas 03 e 04, foi obtida a variação de perda de massa da folha do abacaxi, sendo observado entre as folhas não desfibradas (Fase I), desfibradas e secas (Fase III) um percentual de 95,44% e desvio padrão de 0,84%.

Tabela 03: Distribuição da massa das folhas do abacaxizeiro.

Folhas	**Comprimento (cm)**	**Massa (g)**		
		Fase I Folha	**Fase II Desfibrada**	**Fase III Desfibrada e Seca**
Grande 1	104	486,24	144,46	23,53
Grande 2	107	528,98	123,27	18,35
Grande 3	107	546,61	146,72	22,26
Grande 4	101	614,95	130,53	23,47
Grande 5	111	629,17	167,76	26,32
Média 1	91	501,02	121,69	24,29
Média 2	95	455,36	110,70	19,28
Média 3	95	532,48	110,94	22,90
Média 4	97	415,36	133,21	21,72
Média 5	94	478,56	114,30	24,41

Continua

Continuação

Pequena 1	68	236,71	85,92	14,42
Pequena 2	80	242,13	88,35	15,40
Pequena 3	70	212,95	42,60	6,88
Pequena 4	73	275,11	86,70	11,96
Pequena 5	74	250,32	56,40	10,77
Média Folhas grandes	106	561,19	142,55	22,79
Média Folhas médias	94	476,56	118,17	22,52
Média Folhas pequenas	73	243,44	71,99	11,89
Média Geral	91	427,06	110,90	19,06

Fonte: Autor.

Tabela 04: Variação de perda de massa da folha do abacaxizeiro.

Folhas	**Variação de perda da massa (%)**		
	Fase I Para Fase II	**Fase II Para Fase III**	**Fase I Para Fase III**
Grande 1	70,29	83,71	95,16
Grande 2	76,70	85,11	96,53
Grande 3	73,16	84,83	95,93
Grande 4	78,77	82,02	96,18
Grande 5	73,34	84,31	95,82
Média 1	75,71	80,04	95,15
Média 2	75,69	82,58	95,77
Média 3	79,17	79,36	95,70
Média 4	67,93	83,69	94,77
Média 5	76,12	78,64	94,90
Pequena 1	63,70	83,22	93,91
Pequena 2	63,51	82,57	93,64
Pequena 3	80,00	83,85	96,77
Pequena 4	68,49	86,21	95,65
Pequena 5	77,47	80,90	95,70
Média Folhas grandes	74,45	84,00	95,92
Média Folhas médias	74,92	80,86	95,26
Média Folhas pequenas	70,63	83,35	95,13
Média Geral	73,34	82,74	95,44

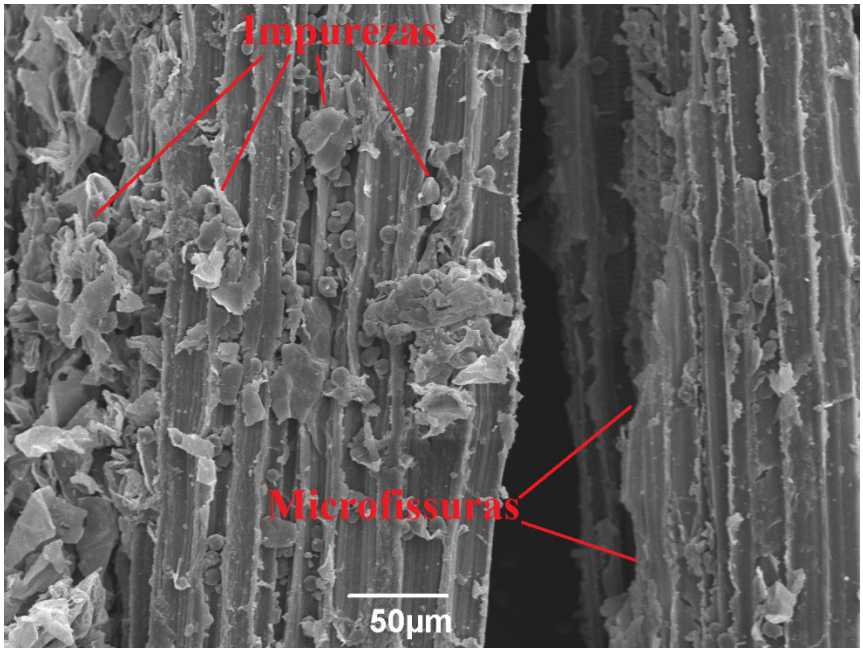
Fonte: Autor.

Entre as amostras com folhas grandes (FG) e folhas médias (FM), não há diferenças significativas quanto aos tamanhos das folhas, pois $p \leq 0{,}086998$, mas há diferenças significativas entre as amostras FM e folhas pequenas (FP), bem como entre FG e FP, com $p \leq 0{,}000001$ e $p \leq 0{,}000000$, respectivamente.

Não há diferenças significativas entre as amostras quanto à proporção de perda de massa da fase I para a fase III em FG e FM ($p \leq 0{,}999836$), FG e FP ($p \leq 0{,}998376$) e FM e FP ($p \leq 0{,}998986$).

Na análise das fibras por meio do MEV, é verificada a presença de impurezas (resíduos do desfibramento, ceras e graxas) nas fibras antes do tratamento com hidróxido de sódio e a presença de microfissuras em algumas fibras, as quais podem ser atribuídas ao processo de desfibrar (Imagem 01).

Imagem 01**:** Microscopia eletrônica de varredura da fibra da folha do abacaxizeiro não tratada.



Fonte: Autor.

5.2 TRATAMENTO DA FIBRA DA FOLHA DO ABACAXIZEIRO (PALF)

Após uma hora de tratamento da fibra em solução de NaOH, a solução ficou escura devido à ação do NaOH na remoção das impurezas das fibras (Fotografia 16).

As Imagens 02 e 03 são do MEV da fibra do abacaxi tratada com NaOH, onde é possível observar que ocorreu a remoção da lignina, a hemicelulose e outros componentes da fibra,

proporcionando a redução da massa inicial de 50,00g para 26,84g (Fotografia 17), isto é, 46,32% da massa inicial são atribuídos às impurezas nas fibras e à umidade, pois as fibras encontram-se desidratadas (Fotografia 17).

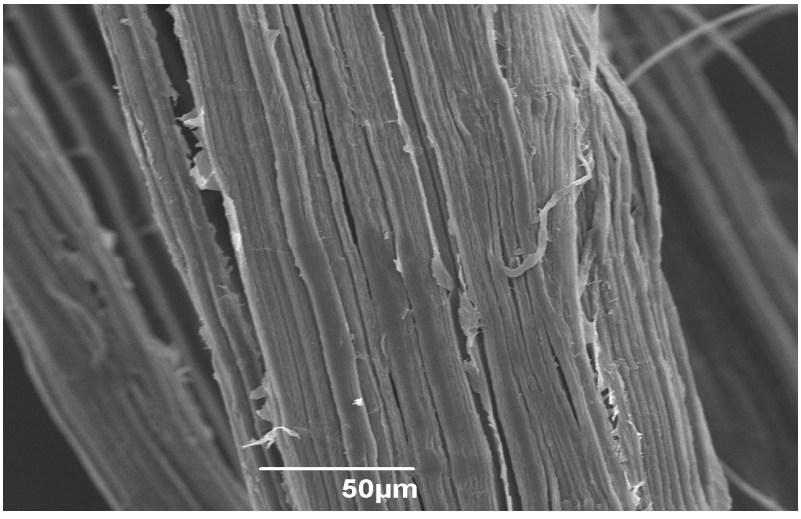
Fotografia 16: Fibra da folha do abacaxizeiro após tratada com NaOH.

Fonte: Autor.

Fotografia 17: Massa das fibras das folhas do abacaxizeiro após tratamento com NaOH.

Fonte: Autor.

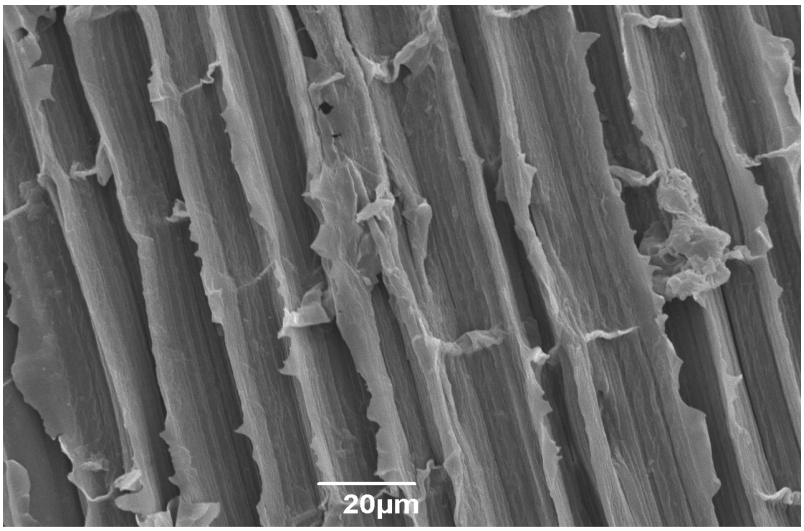
Imagem 02: MEV de 50 µm após tratamento da fibra com NaOH.



Fonte: Autor.

Ao comparar as fibras da Fotografia 17 com as da Fotografia 18, fica evidente que o tratamento com hipoclorito de sódio após o tratamento com hidróxido de sódio proporciona o clareamento das fibras (remoção das cores naturais da fibra).

Imagem 03: MEV de 20 µm após tratamento da fibra com NaOH.



Fonte: Autor.

Fotografia 18: Fibra das folhas do abacaxizeiro após tratamento de branqueamento.

Fonte: Autor.

5.3 HIDRÓLISE ÁCIDA DA FIBRA

Ao final do processo da hidrólise ácidas observa-se uma solução de celulose homogênea de cor branca (Fotografia 19). Posteriormente arrefecida, a solução foi filtrada em um funil

sinterizado número 4, sendo acrescentado água destilada até obter pH próximo de 5,5 a 6,5. Após o processo de filtragem, foram obtidos nano e microcristais de celulose em forma de uma pasta (Fotografia 20).

Fotografia 19: Solução após duas horas de Hidrólise.

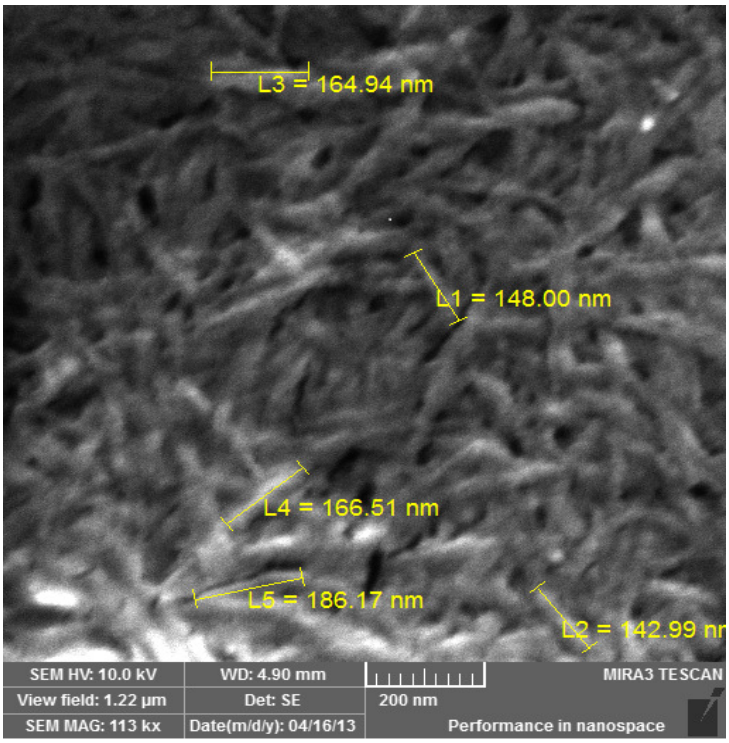
Fonte: Autor.

Fotografia 20: Pasta de celulose após filtragem.

Fonte: Autor.

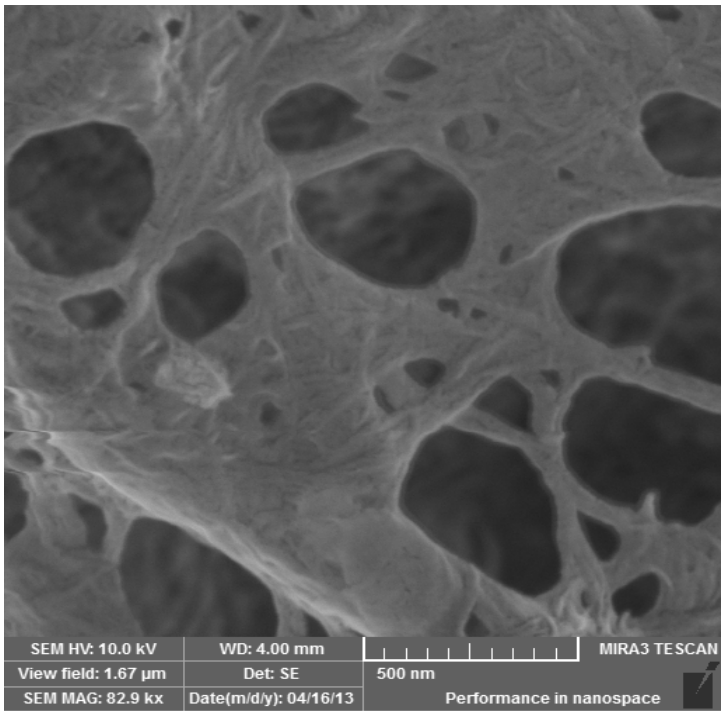
Com a análise da amostra por meio de MEV, foi possível visualizar a presença de *whiskers* de celulose (Imagens: 04, 05 e 06), nas quais podemos observar que a maior parte das nanofibrilas e microfibras são aglomerados de centenas de nanocelulose e microcelulose individuais. São apropriados para o uso como reforço em matrizes poliméricas, o que se dá devido ao fato de que os reforços são manométricos e a grande relação de aspecto (comprimento/diâmetro) poderia fazer o composto se comportar como um compósito de alto desempenho. Devido às suas pequenas dimensões, estes materiais nanoestruturados têm elevada área de superfície para razões de volume, que afetam não só as propriedades funcionais, mas também melhoram as propriedades mecânicas, tais como o módulo de elasticidade dos nanocompósitos reforçados com nanofibrilas (CHERIAN et al., 2010). Os nano e microcristais de celulose parecem ser produzidos em forma de teia, bem como a estrutura interligada em relação ao aspecto é adequada para o reforço em matrizes poliméricas.

Imagem 04: Nano e microcristais de celulose do PALF na escala de 200 nm.



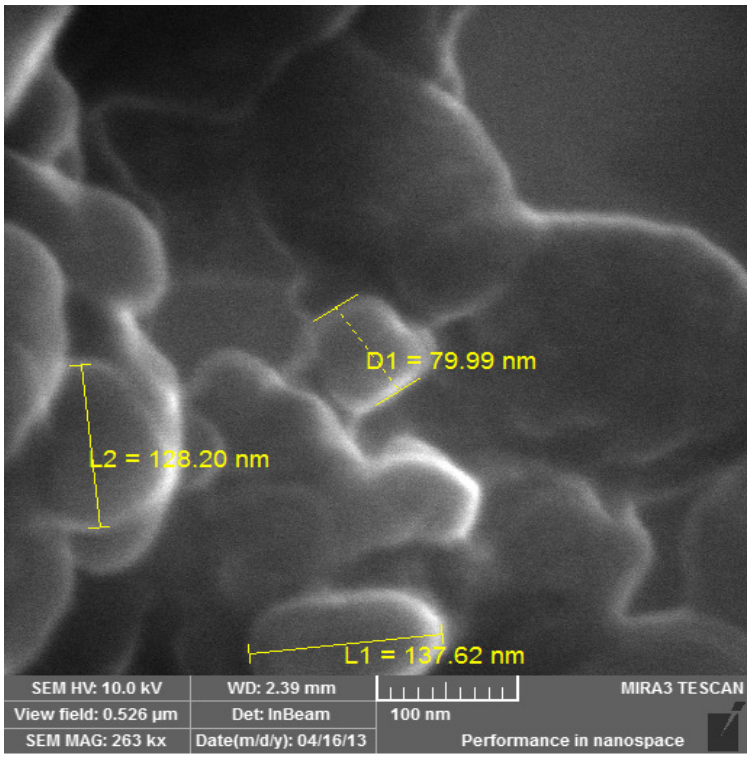
Fonte: Autor.

Imagem 05: Nano e microcristais de celulose do PALF na escala de 500 nm.



Fonte: Autor.

Imagem 06: Nano e microcristais de celulose do PALF
na escala de 100 nm.



Fonte: Autor.

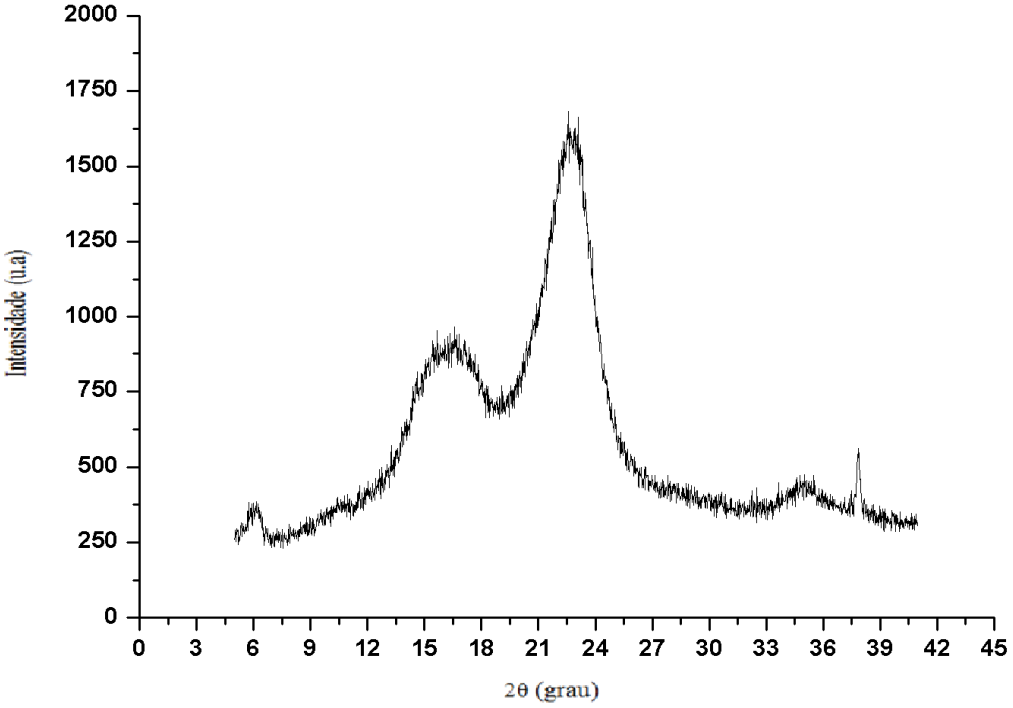
5.4 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os picos das amostras das fibras da folha do abacaxi com 2Θ ~ 15º intensidade 416,2; 16,5º intensidade 604,1; 22,70º intensidade 950,08 e o pico com 34,6º intensidade 273.2 (Gráficos 06) indicam a presença de celulose tipo I (CHERIAN et al., 2011). Os picos possuem como referência a carta 00-050-221 do programa MATCH versão 1.10. Os picos para 2Θ ~37,89º e para NT e T2 não foram identificados pela literatura. Estes comportamentos são semelhantes ao identificado por Teixeira, Oliveira e Mattoso (2010) e por Cherian et al. (2010).

Ao comparar a fibra não tratada (Gráfico 03) com a fibra tratada com NaOH (Gráfico 04) e a fibra branqueada (Gráfico 05), observa-se um comportamento mais cristalino no Gráfico 04 e 05. Esse comportamento é atribuído à atuação do hidróxido de sódio na lixiviação de impurezas e à diminuição da maior parte da hemicelulose e lignina presente na fibra, as quais são solubilizadas no processo. Com base nos picos apresentado no DRX, é possível observar que o tratamento ao qual a fibra foi submetida não afetou a estrutura cristalina da celulose,

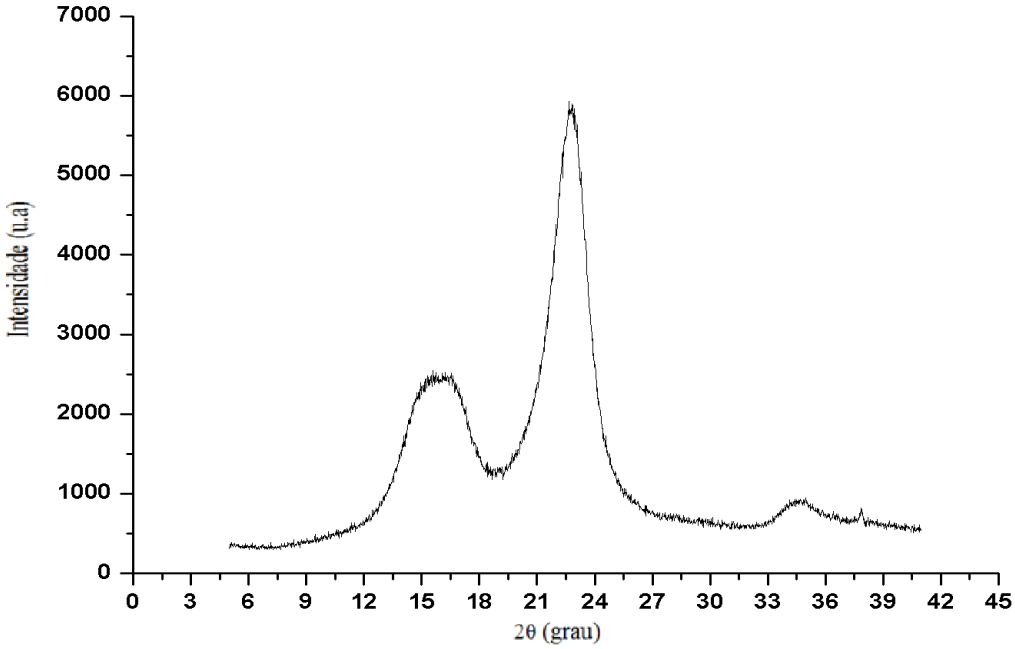
indicativo de que o NaOH atuou apenas na região amorfa da microfibrila e nos espaços entre elas.

Gráfico 03: Difratogramas de raios X da fibra não tratada.



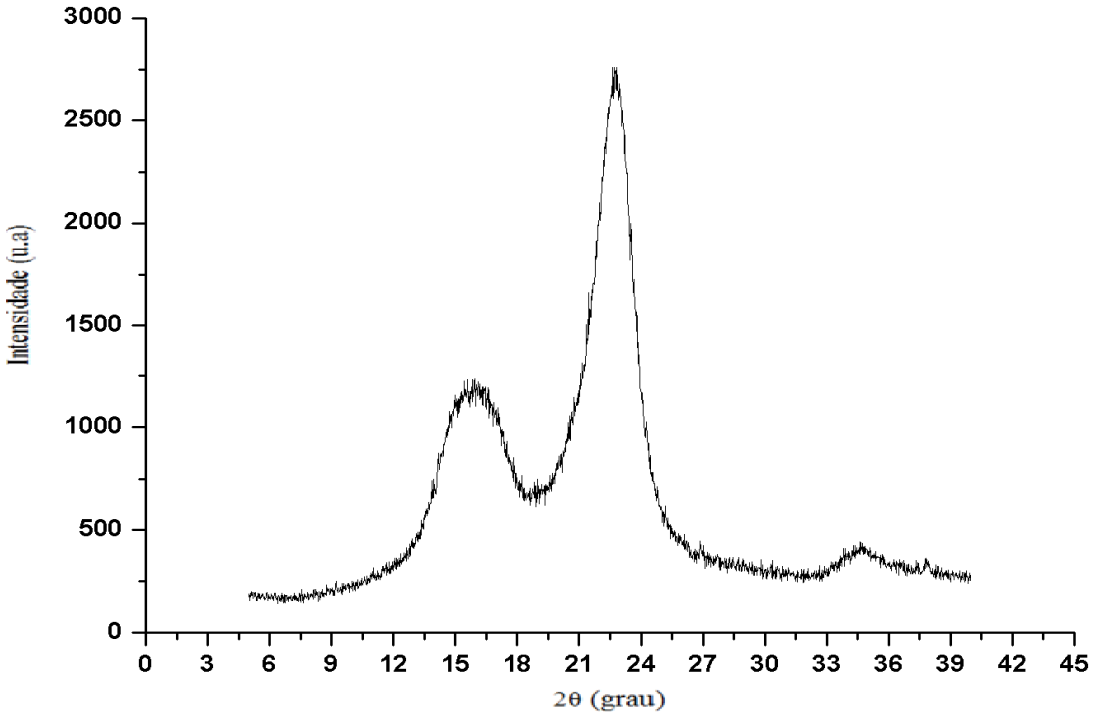
Fonte: Autor.

Gráfico 04: Difratogramas de raios X da fibra tratada com NaOH.



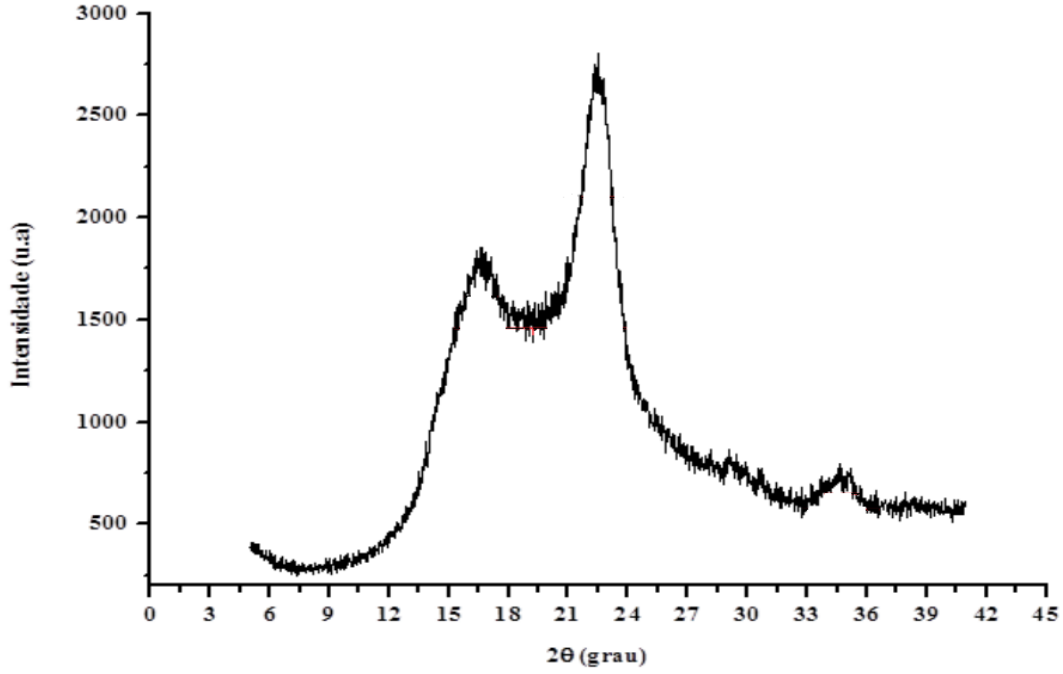
Fonte: Autor.

Gráfico 05: Difratogramas de raios X da fibra tratada com NaOH e NaCl.



Fonte: Autor.

Gráfico 06: Difratogramas de raios X dos nano e microcristais de celulose liofilizada.



Fonte: Autor.

Segundo Cherian et al. (2010), o pré-tratamento das fibras contribui para a diminuição das possibilidades de ligações intermoleculares, que levam ao aumento da solubilidade dos componentes não celulósicos. Na presença de solução alcalina, os grupos carboxílicos na pectina ionizam para formar carboxilato de sódio, que é solúvel no meio de solvente.

5.5 COMPRIMENTO DOS NANO E MICROCRISTAIS DE CELULOSE

A Imagem 04 do MEV, em escala de 200 nm, refere-se a uma amostra liofilizada de nano e microcristais de celulose, onde foi possível mensurar o comprimento dos bastões que variam de 142,99 nm a 186,17 nm. Como os bastões estão muito próximos, são esperados comprimentos menores que 142,99 nm e maiores que 186,17 nm. Já na Imagem 06, foi possível identificar nanocelulose de comprimento inferior a 100 nm.

Por meio do equipamento *Zetaplus*, foi mensurado o potencial zeta da água destilada, água destilada com nano e microcristais de celulose, água destilada mais PVA, água com nano e microcristais de celulose mais PVA, diclorometano, diclorometano mais PLA e diclorometano PLA mais nano e microcristais de celulose (Tabela 05).

Tabela 05: Análise do potencial zeta.

Amostras	**Potencial zeta (mV)**						
	Água	**Água + NMC**	**Água + PVA**	**Água + PVA + NMC**	**Dicloro - metano**	**Dicloro-metano + PLA**	**Diclorometano + PLA + NMC**
1	-12,08	-3,87	-4,68	19,37	-197,65	183,13	-106,17
2	-16,86	-9,99	-6.36	12,46	-103,04	173,28	-172,89
3	-17,14	- 3, 68	-15,22	16,77	-82,47	109,78	-228,69
4	-25,28	-6,01	-6,74	18,87	-44,21	97,00	-135,30
5	-14,07	- 5, 82	-13, 68	6,93	-28,45	139,28	-252,13
Média	**-17,09**	**-3,97**	**-9,34**	**14,88**	**-91,16**	**140,49**	**-179,04**

Fonte: Autor.

Na análise do potencial zeta, foi observado que a água destilada utilizada para a fabricação do filme de PVA apresentou carga negativa. Com o acréscimo dos nano e microcristais de celulose, ocorreu redução na carga bem como na solução água mais PVA. A junção de água destilada com PVA mais nano e microcristais de celulose proporcionou a mudança da carga de negativo para positivo (Tabela 05).

O diclorometano apresenta carga negativa ao dissolver o PLA, isto é, a carga da solução passou a ser positiva, mas, com o acréscimo dos nano e microcristais de celulose, ocorreu uma alta carga negativa na solução (Tabela 05).

A Tabela 06 apresenta os resultados das medições médias dos comprimentos de bastões de celulose obtidos por meio do equipamento *Zetaplus*.

Tabela 06: Comprimento dos bastões de celulose com amostras filtradas.

Medição	Filtro de seringa (nm)	Placa porosa (funil sinterizado) (nm)
1	166,9	157,5
2	170,0	168,1
3	170,0	159,5
4	159,8	158,9
5	156,4	167,0
Média	164,6	162,2
Desvio Padrão	6,2	5,0

Fonte: Autor.

Na Tabela 06, a coluna filtro de seringa apresenta média de 164,6 nm com desvio padrão de 5,6 nm; ao nível de 95% de confiança o intervalo corresponde a 164,6 ± 3,1 nm. Já a coluna Placa porosa apresenta média 162,2 com desvio padrão de 4,4 nm e intervalo de confiança a 95% é de 162,2 ± 2,5 nm. Comparado as amostras por meio do teste estatístico Qui-quadrado ao nível de significância de 0,05, foi encontrada $p = 0{,}5155$, o que configura a falta de evidências suficiente para admitir diferenças significativas entre os comprimentos dos bastões no tocante aos procedimentos adotados. É importante salientar que a determinação do comprimento de bastões de celulose por meio do equipamento *Zetaplus* sofre influência devido à diluição da solução, isto é, quanto mais diluída a solução, menos vieses têm os resultados. Sendo assim, foram utilizados outros métodos para determinar o comprimento dos bastões, de celulose como Microscopia de Força Atômica (AFM) e Diâmetro do Cristalito.

5.5.1 Microscopia de força atômica (AFM)

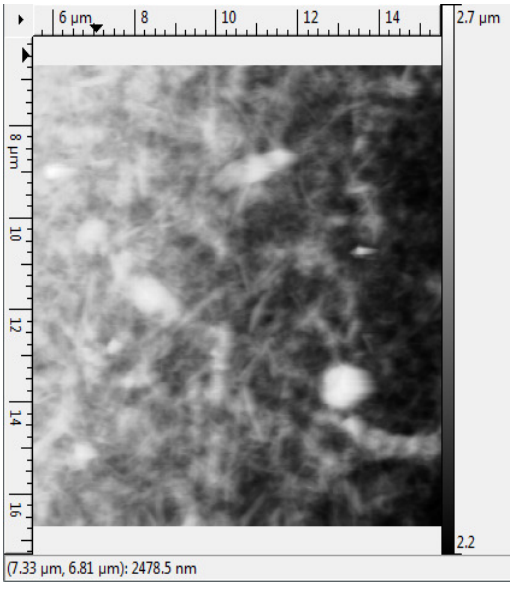
As imagens da AFM foram visualisadas por meio do *software Gwyddion* versão 2.32. As Imagens 7a e 7b são semelhantes às imagens obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura (Imagens 04 e 06), onde é possível observar os bastões de celulose de diversos comprimentos. Na Tabela 07, podem ser visualizados bastões com comprimento inferior a 100 nm, conforme a numeração dentro da Imagem 07b.

Tabela 07: Comprimentos de bastões de celulose encontrados na AFM.

Amostras	Comprimentos (nm)
1	44
2	39
3	37
4	34

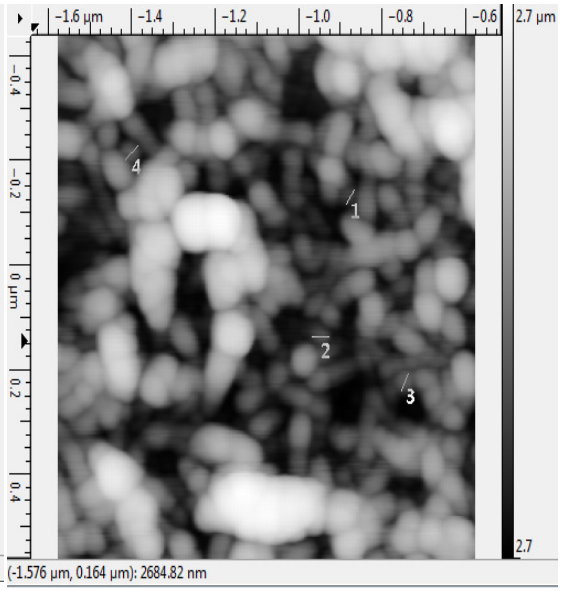
Fonte: Autor.

Imagem 07a: AFM dos nano e microcristais de celulose.



Fonte: Autor.

Imagem 07b: AFM dos nano e microcristais de celulose.



Fonte: Autor.

5.5.2 Diâmetro do cristalito

Em uma amostra de celulose liofilizada, foram obtidos os Difratogramas de raios X (Gráfico 07, p. 83). Identificado os picos no difratograma e com a utilização da Equação (8) (p. 58), foi realizado os cálculos abaixo para cada pico, com resultado da média dos diâmetros dos cristais.

Pico A

λ = 1,54 Å

K = 0,9

Fator de Correção

2θ = (19,37 – 15,09) = 4,28º

$\theta = \frac{4,28}{2} =$ 0,03785 rad

Bh = (17,13 – 15,75) = 1,38 (2θ)

Bh equivale a *βl* na equação (8) de *Paul Scherrer*, isto é, o alargamento de linha da metade da intensidade máxima, assim como: K, λ os parâmetros e θ o ângulo.

$$\mathbf{Bf} = \frac{\mathbf{Bh}}{\mathbf{2}} = \frac{1,38}{2} = 0,69^{o}$$

Bf = corresponde à média aritmética entre dois pontos do alargamento de linha da metade da intensidade máxima.

$$\mathbf{Bg^2 = Bh^2 - Bf^2}$$

$Bg^2 = 1,38^2 - 0,69^2$

Bg = 1, 195115º

Bg = 0,020859 rad

Aplicando o fator de correção na Equação 2 teremos:

$$Dc = \frac{K\lambda}{Bg(2\theta)\cos(\theta)} \qquad (18)$$

Substituindo os valores do Pico "A" na Equação 3, teremos:

$$DC = \frac{0{,}9\ x\ 1{,}54}{0{,}020859\ x\ \cos(0{,}03785)} = 66\ \text{Å, isto é, 7 nm.}$$

Pico B

λ = 1,54 Å

K = 0,9

Fator de Correção

2θ = (23,65 – 19,37) = 4,28º

$\theta = \frac{4{,}28}{2} = 0{,}03785$ rad

Bh = (23,12 – 21,54) = 1,58 (2θ)

$Bf = \frac{Bh}{2} = \frac{1{,}58}{2} = 0{,}79^{o}$

$Bg^2 = Bh^2 – Bf^2$

$Bg^2 = 1{,}58^2 – 0{,}79^2$

Bg = 1, 36832º

Bg = 0,023882 rad

Substituindo os valores do Pico "A" na Equação 18, teremos:

$$DC = \frac{0{,}9\ \text{x}\ 1{,}54}{0{,}023882\ \text{x}\ \cos(0{,}03785)} = 58\ \text{Å, isto é, 6 nm.}$$

Pico C

λ = 1,54 Å

K = 0,9

Fator de Correção

2θ = (36,17 – 32,94) = 3,23º

$\theta = \frac{2,23}{2} = 0,028187$ rad

Bh = (35,38 – 34,32) = 1,06 (2θ)

$Bf = \frac{Bh}{2} = \frac{1,06}{2} = 0,53^{o}$

$Bg^2 = Bh^2 – Bf^2$

$Bg^2 = 1,06^2 – 0,53^2$

$Bg = 0,917987^{o}$

Bg = 0,016022 rad

Substituindo os valores do Pico "A" na Equação 18, teremos:

$$DC = \frac{0,9\ x\ 1,54}{0,016022\ x\ \cos(0,028187)} = 87 \text{ Å, isto é, 9 nm.}$$

Média do diâmetro dos cristais (M_{DC})

$$M_{DC} = \frac{\sum_{i=1}^{n} DC_i}{n} \quad (19)$$

Em que:

i = 1, 2, 3, ..., n

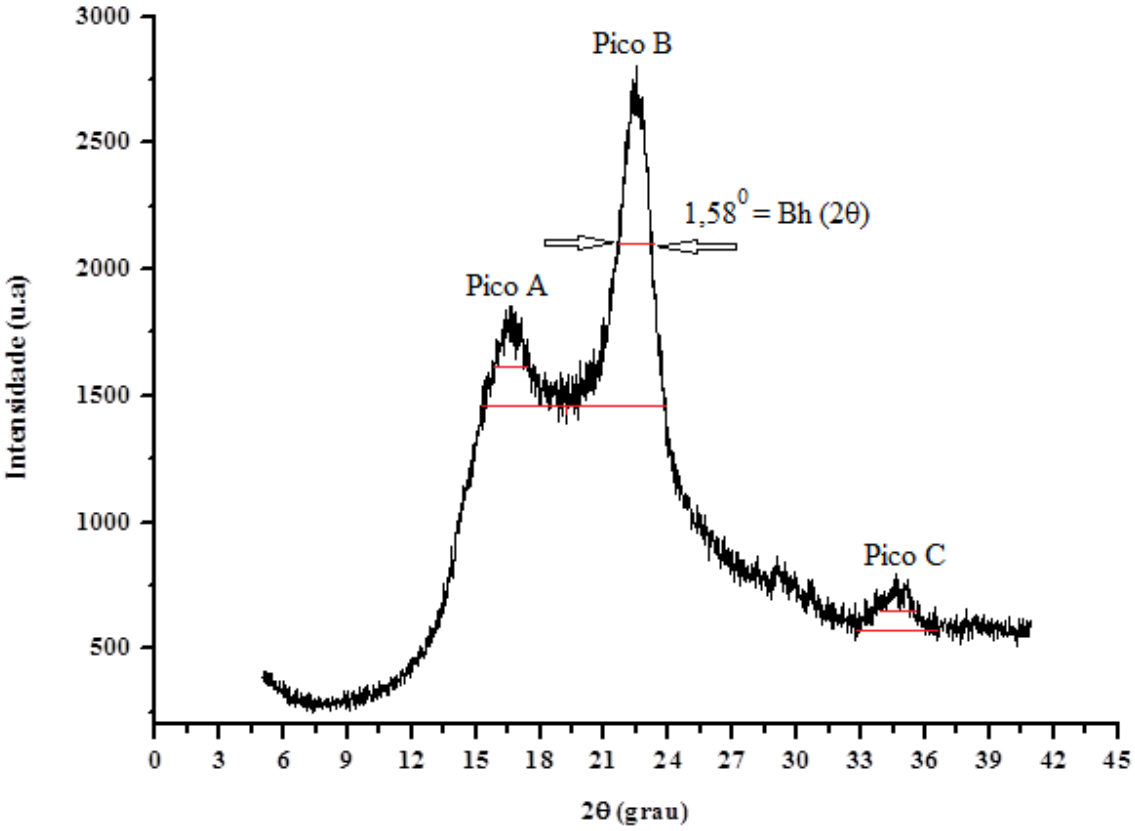
DC_i = i-ésimo diâmetro do cristalito

n = quantidade de diâmetros do cristalito

$M_{DC} = \frac{7+6+9}{3} = 7,33$ nm

Este diâmetro (7,33 nm) é próximo dos valores obtidos por Silva et al. (2009) em relação à celulose originada de diferentes matérias-primas. Silva et al. (2009) encontram diâmetros que variam de 8 a 27 nm que é equivalente ao encontrado por Teixeira, Oliveira e Mattoso (2010), com 60% (m/m) de H_2SO_4 a 60ºC por 30 minutos, que foi de 5 ± 2 nm.

Gráfico 07: Difratogramas de raios-X de nano e microcristais de celulose liofilizados com identificação dos picos.



Fonte: Autor.

5.6 ANÁLISE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO TRANSFORMADA DE FOURIER DA FIBRA E NANO E MICROCRISTAIS DE CELULOSE

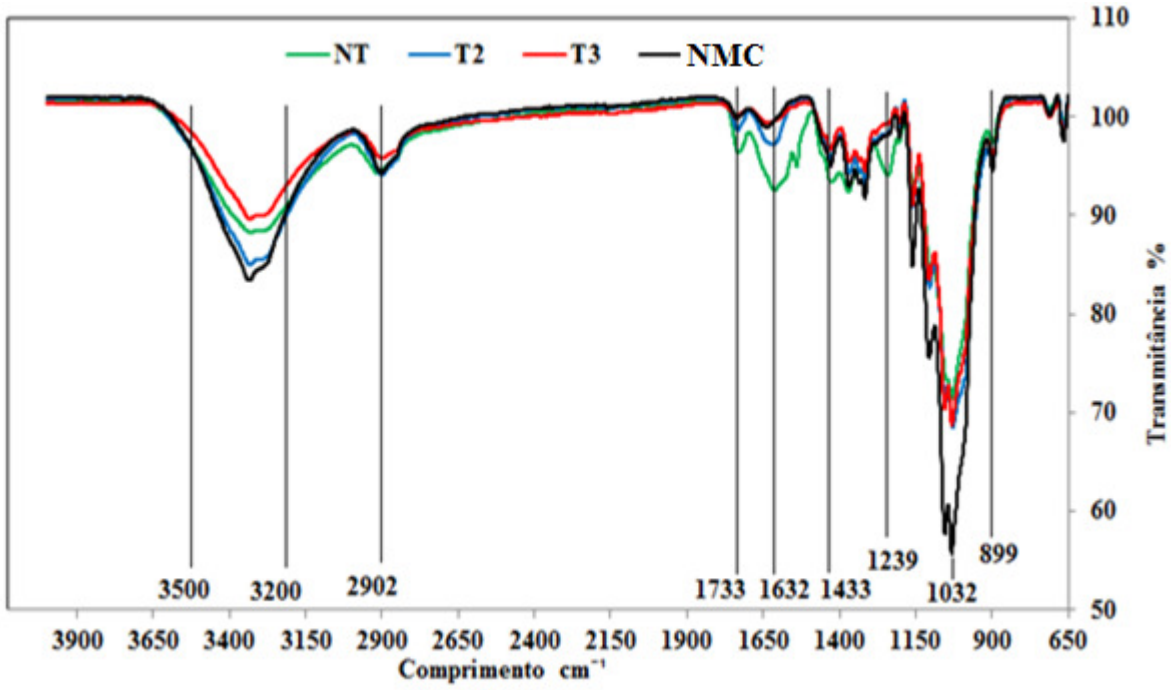
Pode ser observado, no Gráfico 08, que todas as amostras apresentam uma banda larga na região 3500 a 3200 cm^{-1}, a qual são atribuídas ao oxigênio e ao hidrogênio livre, devido ao grupo de hidroxila na molécula de celulose, indicando, mais uma vez, que nem todos os grupos O-H participam da reação, mas da oxidação seletiva das unidades OH primários (CAO et al., 2012). Alemdar e Sain (2008) atribuiram à região de 3600 a 2800 cm^{-1} as vibrações de alongamento de CH e OH. Henrique, Cereda e Dupuy (2007) indicam a ocorrência de água em todas as fases próximas à banda de 3200 cm^{-1}.

Teodoro et al. (2011) atribuíram a banda 1733 cm^{-1} ao grupo éster acetil e urônicos de hemiceluloses e/ou as ligações ésteres dos grupos carboxilas presentes nas hemiceluloses e lignina. Essa banda ficou menos acentuada com parte da remoção da hemicelulose e da lignina por meio do tratamento na amostra T2.

Ifuku et al. (2009) afirmam que o comprimento de onda no intervalo 1632 a 1433 cm^{-1} apresenta uma absorção moderada de grupos carbonilos provenientes da celulose, indicando que os grupos hidroxilos nas posições das moléculas C_6 da celulose são convertidos em carboxilato de sódio.

A banda 1239 cm^{-1} em NT desapareceu nas fases T2, T3 e NMC, o que é atribuída à diminuição de grupos C-O-C que indica a remoção de hemicelulose. A banda 1032 a 899 cm^{-1} é típica de estrutura celulósica, estando relacionada ao alongamento de C-O e C-H de balanço de vibrações da celulose.

Gráfico 08: Espectros FTIR do PALF não tratado (NT), tratada com NaOH (T2), branqueada (T3) e nano e microcristais de celulose (NMC).



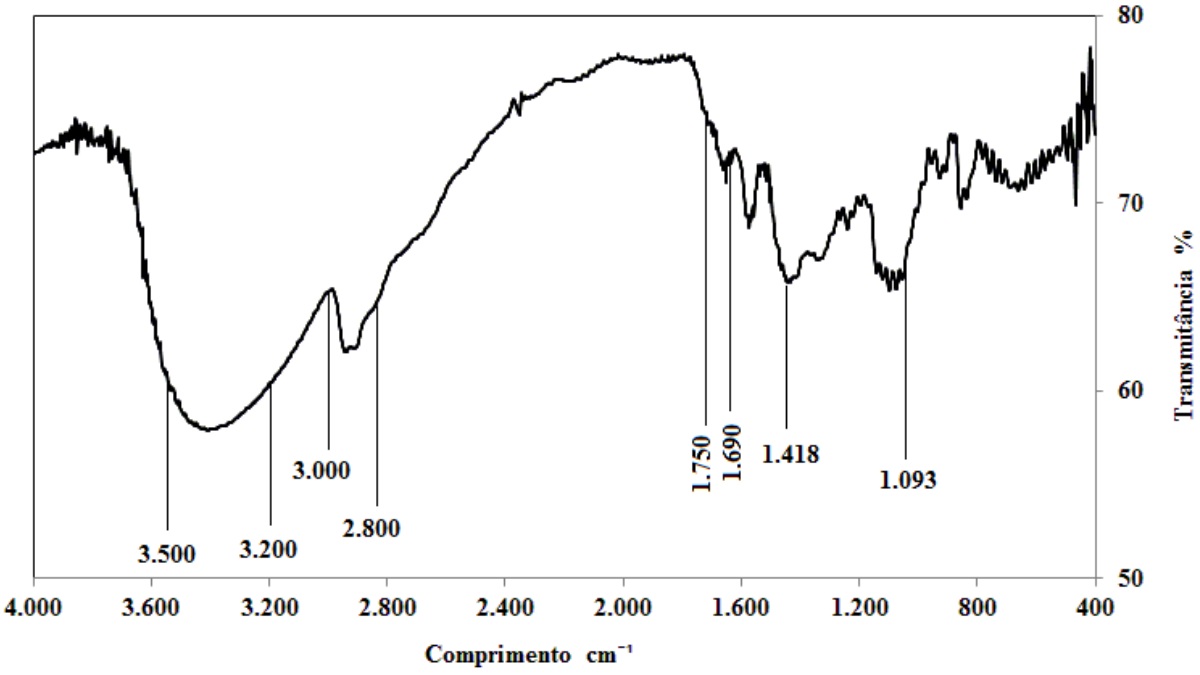
Fonte: Autor.

5.7 ANÁLISE ESPECTROSCOPIA DO PVA

Com base no Gráfico 09, Wu et al. (2012) identificaram as bandas observadas entre 3500 – 3200 cm^{-1} como sendo o alongamento de OH intermoleculares e ligações de hidrogênio intramoleculares. Isto é reforçado por Zhang, Yu e Feng (2006), ao relacionarem a banda 3.400 cm^{-1} ao alongamento de OH. A banda de vibração entre 3000 – 2800 cm^{-1} refere-se ao estiramento CH a partir de grupos alcalinos. Os picos entre 1750-1690 cm^{-1} indicam o alongamento C = O e CO a partir de grupo etilo remanescente do PVA (WU et al., 2012).

Chang et al. (2007) observaram uma ampla absorção característica na banda 1.418 e 1.093 cm^{-1} para o grupo C-O.

Gráfico 09: Espectro FTIR do PVA.



Fonte: Autor.

5.8 ANÁLISE ESPECTROSCOPIA DO PLA

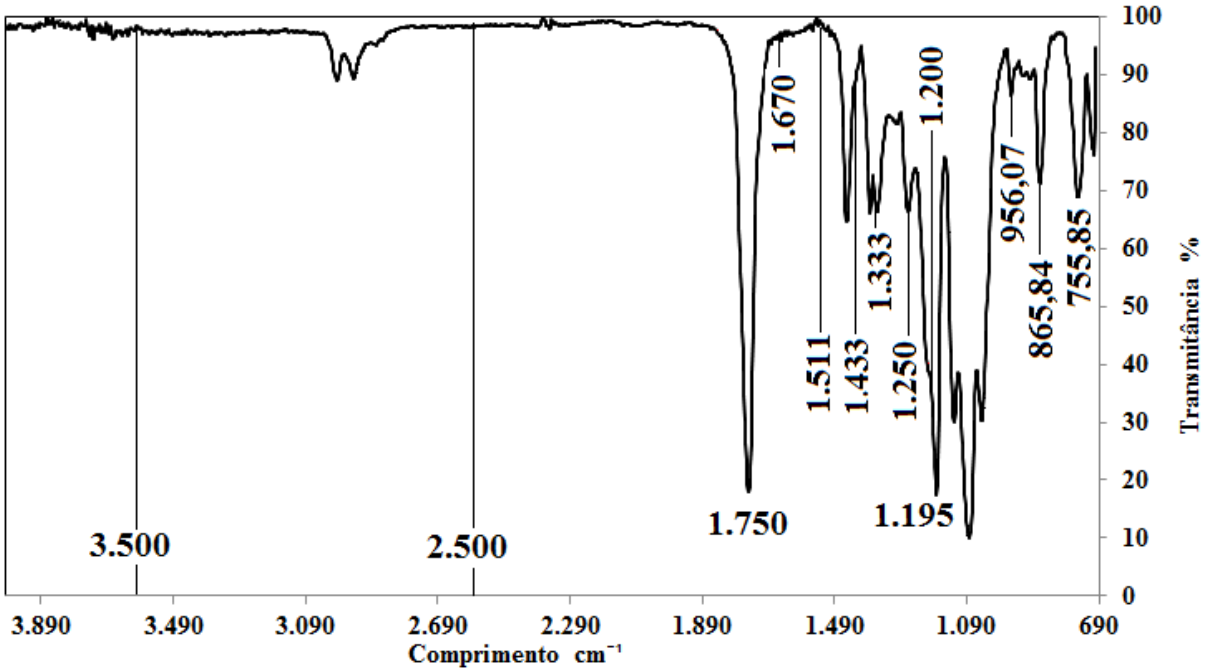
Pode-se observar no Gráfico 10 os espectros de FTIR do poli (ácido D, L - lático), que mostram as bandas em 2.754,94 e 2.766,51 cm^{-1} de vibrações de valência simétricas e assimétricas de CH e CH_3, respectivamente.

A banda 1.750 cm^{-1} é atribuída ao estiramento dos grupos C=O, enquanto a banda em 1.195 cm^{-1} é devido ao estiramento assimétrico do C-O e em 1.110 cm^{-1} ao estiramento simétrico C-O-C. Já no espectro do polímero nota-se o desaparecimento dos grupos hidroxilas e a intensificação dos grupos C=O entre 1750-1670 cm^{-1} (TORRES et al., 2013). A ausência de uma banda intensa na região 3500-3000 cm^{-1} (estiramento do grupamento O-H) é um indicativo de ausência de subprodutos de hidrólise do PLA (DRUMOND; WANG; MOTHÉ, 2004).

Segundo Lasprilla et al. (2014), é possível observar um desvio de bandas relacionadas com o alongamento C = O no monómero em 1.727,06 a 1.757,92 cm^{-1} no polímero. Estas bandas que mostram mudanças de monómero em polímero também mostram uma diferença na intensidade do pico, que sugere o arranjo de moléculas da cadeia de polímero. Bandas correspondendo a vibrações de CH_3 (assimétrica e simétrica) foram encontradas em 1.433,94 e 1.511,08 cm^{-1} no espectro de polímero como maiores picos de

intensidade em comparação com aqueles a partir de monómeros encontrados em 1.408,87 e 1.476,37 cm^{-1}. O grupo C-O-C assimétrico e simétricas vibrações valência foram encontrados, respectivamente, em 1.250,73 e 1.200,59 cm^{-1}, sendo na banda 1.333,68 cm^{-1} detectado o alongamento vibração de C-O-C.

Gráfico 10: Espectro FTIR do PLA.

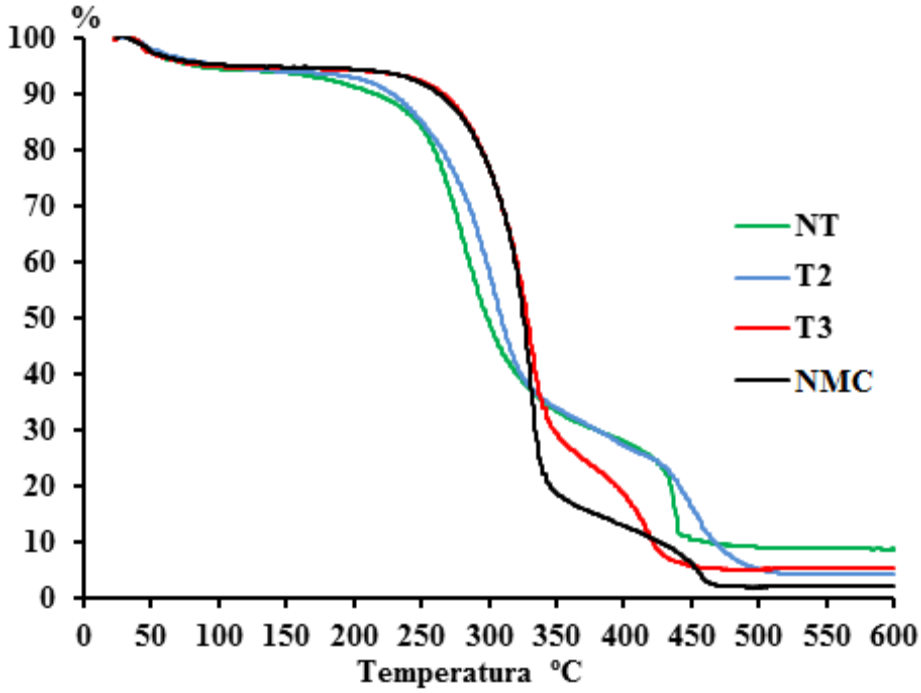


Fonte: Autor.

5.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA FIBRA E DOS NANO E MICROCRISTAIS DE CELULOSE (TGA)

Observa-se por meio do Gráfico 11, que todas as amostras apresentam uma diminuição inicial de 5% entre 50º C e 100º C, sendo esta atribuída a remoção da água absorvida contida nas superfícies das amostras. Este comportamento também foi registrado por Alexandre (2005) até a temperatura 100ºC para a fibra *in natura*. As fibras NT e T2 ficaram estáveis até 150ºC e, após esta temperatura, iniciaram a degradação térmica. Já as amostras T3 e NMC se mantiveram estáveis até a temperatura próxima de 250ºC e, logo após, iniciaram a degradação das cadeias da celulose.

Gráfico 11: Análise Termogravimétrica do PALF não tratada (NT), tratada com NaOH (T2), branqueada (T3) e com nano e microcristais de celulose liofilizada (NMC).



Fonte: Autor.

5.10 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA, CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DO PVA SEM E COM NANO E MICROCRISTAIS DE CELULOSE

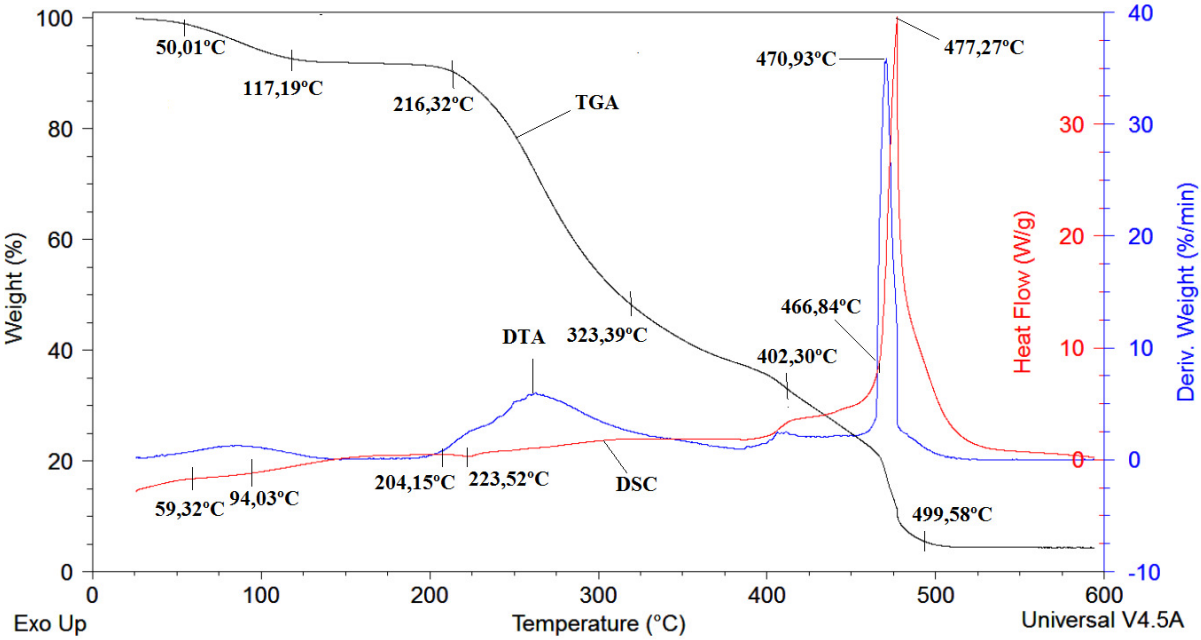
Na curva da TGA, no intervalo da temperatura de 50,01ºC até 117,19ºC, ocorreu uma diminuição de 7,89% na massa da amostra em relação à massa total, a qual é atribuída a evaporação do teor de partículas de água contidas na amostra. Paiva (2014) afirma que a temperatura de transição vítrea do PVA corresponde a 85ºC, dando início ao amolecimento deste. Na faixa de temperatura 216,32ºC a 323,39ºC, a perda de massa foi de 54,41%. Já na faixa de temperatura entre 402,30ºC a 499, 58ºC, a perda de massa da amostra correspondeu a 33,15%.

A partir da temperatura de 500ºC, observa-se um comportamento constante da curva da TGA, o que é indicativo de fim da degradação, o que também ocasionou um processo exotérmico (Gráfico 12).

A curva DSC entre as temperatura 59,32ºC a 94,03ºC apresentou uma perda de energia de 50,96 J/g da amostra; na temperatura de 204,15ºC a 223,52ºC, a perda corresponde

a 179,8 J/g. Já entre as temperaturas de 466,84ºC a 477,27ºC, foi registrado um processo exotérmico, no qual a perda de energia chegou a 4560 J/g, característico de uma transição de fase. Por meio da curva DTA, a temperatura na velocidade máxima da reação ocorreu em 470,93ºC.

Gráfico 12: Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Térmica Diferencial do PVA sem Nano e Microcritais de Celulose.

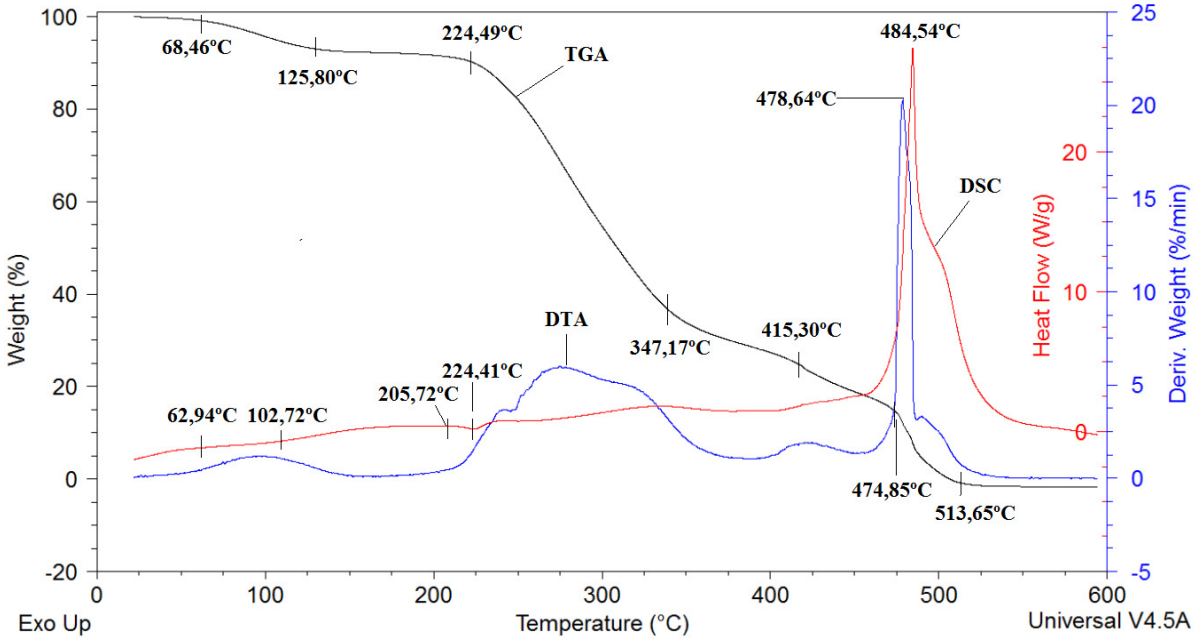


Fonte: Autor.

Com base no Gráfico 13, o processo de degradação se deu em três etapas. Na primeira, no intervalo de temperatura entre 68,46ºC e 125,80ºC, ocorreu uma diminuição de 7,64% na massa da amostra em relação à massa total. Na segunda etapa, no intervalo de temperatura entre 224,49ºC a 347,17ºC, a perda de massa foi de 63,46%, Já na terceira etapa, foi registrado o intervalo de temperatura entre 415,30ºC a 513,65ºC, sendo a perda de massa de 30,50%.

Na curva da DSC, a temperatura entre 62,94ºC a 102,72ºC apresentou uma perda de energia de 63,41 J/g de amostra; na temperatura entre 205,72ºC a 224,41ºC, a perda foi de 201,1 J/g; já na temperatura entre 474,85ºC a 484,54ºC, ocorreu um processo exotérmico, no qual a perda de energia chegou a 4227 J/g, característico de uma transição de fase. A temperatura na velocidade máxima da reação ocorreu próxima de 478,64ºC.

Gráfico 13: Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Térmica Diferencial do PVA com Nano e Microcristias de Celulose.



Fonte: Autor.

Comparando os Gráficos 12 e 13, é possível observar que o acréscimo de bastões de celulole no filme contribuiu para o aumento da estabilidade térmica em todas as etapas da decomposição térmica.

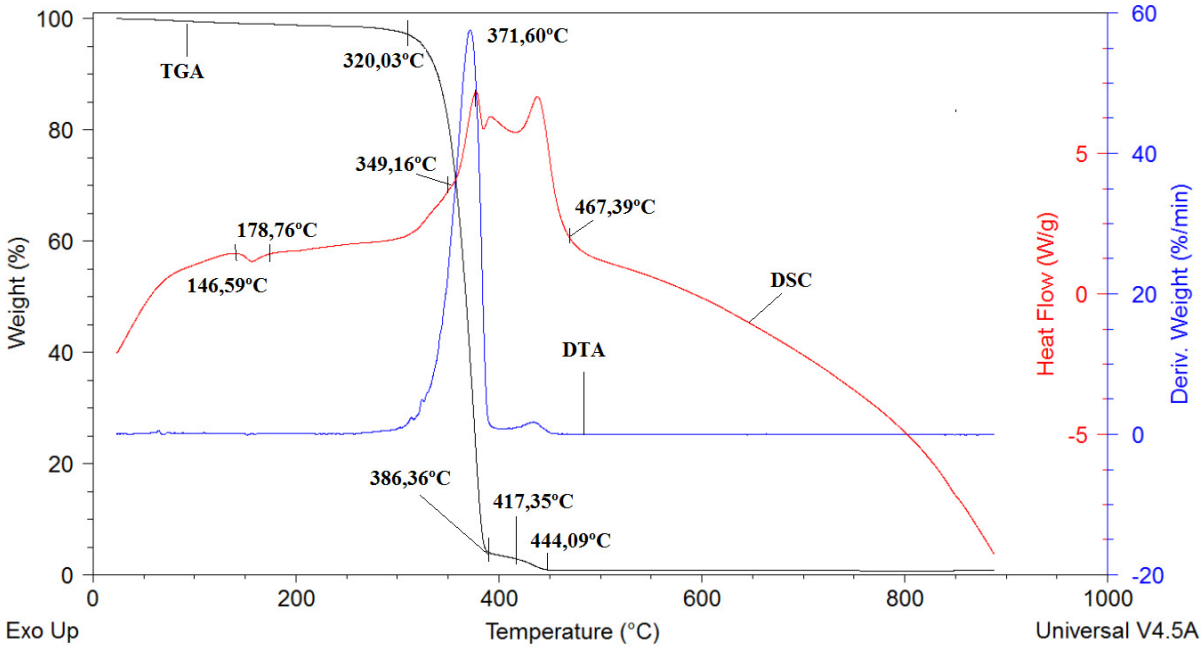
No DSC, ocorreu aumento na perda da quantidade de energia na fase inicial e redução na fase final próximo de 470ºC, apresentando leve aumento de 1,16% da temperatura na máxima velocidade da reação.

5.11 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DO PLA SEM E COM NANO E MICROCRISTAIS DE CELULOSE

Com base na curva TGA vista no Gráfico 14, pode ser observado que a degradação do PLA se dá basicamente em duas etapas. Na primeira, no intervalo de 320,03ºC a 386,36º ocorreu uma perda de massa de 96,31%. Na segunda, a temperatura entre 417,35ºC a 444,09ºC está associada à perda de massa de 2,97%. Chen et al. (2003) identificaram a degradação total do PLA por meio da análise termogravimetrica à temperatura aproximada de 334,7ºC. Esta diferença pode ser atribuída ao tipo de catalisador utilizado na formação do PLA, pois Torres et al. (2013) identificaram comportamentos diferentes do polímero em virtude do catalisador utilizado na formação do polímero.

No intervalo de temperatura compreendido entre 146,59ºC a 178,76ºC, ocorreu absorção de energia (processo endotérmico) de 16,76 J/g. Já entre 349,16ºC a 377,74ºC, a perda corresponde a 1609 J/g. A temperatura na velocidade máxima da reação ocorreu em 371,60ºC (Gráfico 14).

Gráfico 14: Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Térmica Diferencial do PLA sem Nano e Microcristais de Celulose.

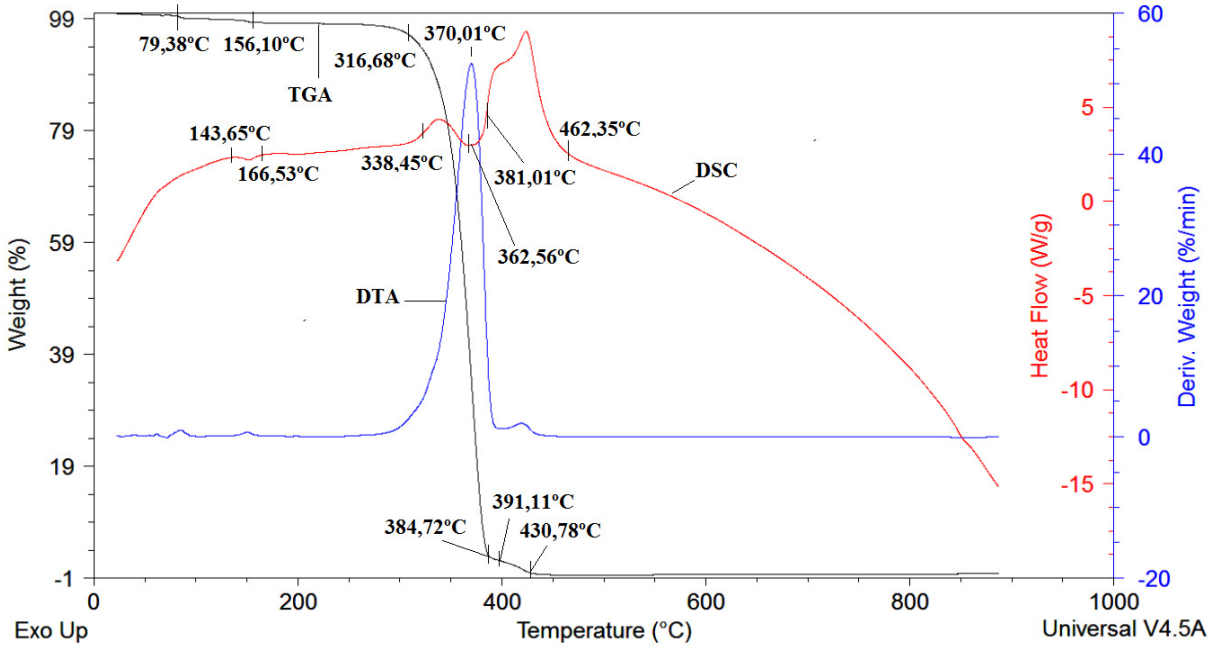


Fonte: Autor.

No intervalo de temperatura entre 79,38ºC até 156,0ºC, ocorreu uma diminuição de 1,8% na massa da amostra em relação à massa total. Na temperatura entre 316,68ºC a 384,72ºC, a perda de massa foi de 95,65%. Já na faixa de temperatura entre 391,11ºC a 430,78ºC, a perda de massa corresponde a 2,913% (gráfico 14).

Na curva DSC (Gráfico 15), a temperatura entre 143,65ºC a 166,55ºC apresentou uma absorção de energia de 5,26 J/g de amostra; na temperatura entre 338,45ºC a 362,56ºC, a perda foi de 134,6 J/g. Já na temperatura entre 381,01ºC a 462,35ºC, ocorreu um processo exotérmico com valor de 900,1 J/g, característico de uma transição de fase. Pela curva de DTA, foi observada a temperatura na velocidade máxima da reação em 370,01ºC.

Gráfico 15: Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Térmica Diferencial do PLA com Nano e Microcristais de Celulose.



Fonte: Autor.

A inclusão de nano e microcristais de celulose ao filme de PLA não somente reduziu a absorção de enérgia na fase inicial da curva do DSC de 16,76 J/g para 5,26 J/g, bem como proporcionou a redução da perda de energia ao final do processo de 1609 J/g para 900,1 J/g.

5.12 ÂNGULO DE CONTATO DOS FILME DE PVA

Na Tabela 08, consta em cada repetição a média aritmética entre os ângulos dos lados esquerdo e direito da bolha. Com base na Tabela 08, todos os filmes molham a superfície, pois todos os ângulos foram menores que 90°. O filme com maior molhamento foi o filme com 9% de nano e microcristais de celulose, por apresentar menor ângulo de contato ($\theta = 43{,}61°$). Para verificar a existência de diferenças significativas ao nível de 5% quanto ao molhamento entre os filmes, foi utilizado o teste estatístico Qui-quadrado.

Na Tabela 09, está realçada a linha na cor cinza, indicando que não apresenta diferenças significativas quanto ao molhamento entres os filmes. As Imagens 08 a 13 representam as imagens do teste de ângulo de contato.

Tabela 08: Média em graus dos ângulos de contato dos filmes com matriz PVA.

	REPETIÇÕES	**MÉDIA**

% nano e microcristais de celulose	1º	2º	3º	4º	5º	
0	52,97	65,60	49,96	54,17	58,95	56,33
1	43,45	48,21	52,54	50,67	48,72	48,72
3	47,83	42,91	81,48	65,92	36,06	54,84
6	33,01	31,34	43,71	72,60	42,89	44,71
9	39,50	40,70	43,94	50,30	43,61	43,61
12	55,04	67,38	41,81	42,73	35,65	48,52
	MÉDIA GERAL					49,46

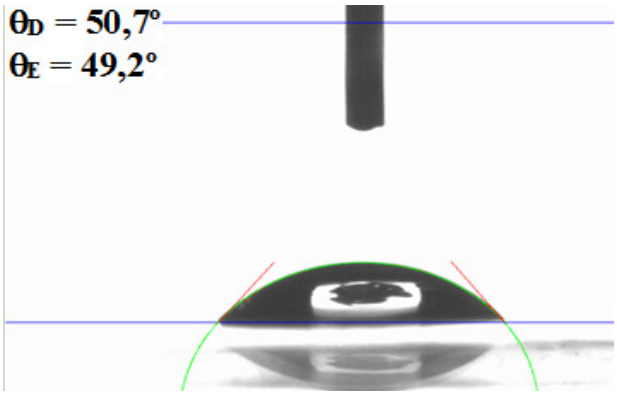
Fonte: Autor.

Tabela 09: Teste de significância entre os ângulos de contato dos filmes de PVA.

Filmes	$p \leq$
PVA+0% x PVA+1%	0,4643
PVA+0% x PVA+3%	0,0009
PVA+0% x PVA+6%	0,0000
PVA+0% x PVA+9%	0,1040
PVA+0% x PVA+12%	0,2757
PVA+1% x PVA+3%	0,0000
PVA+1% x PVA+6%	0,0000
PVA+1% x PVA+9%	0,2522
PVA+1% x PVA+12%	0,0806
PVA+3% x PVA+6%	0,0029
PVA+3% x PVA+9%	0,0000
PVA+3% x PVA+12%	0,0073
PVA+6% x PVA+9%	0,0000
PVA+6% x PVA+12%	0,0086
PVA+9% x PVA+12%	0,1570

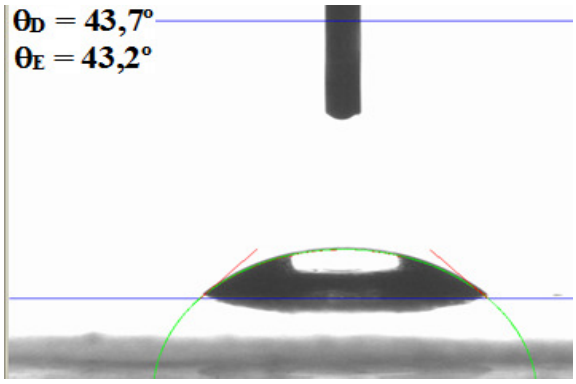
Fonte: Autor.

Imagem 08: Ângulo de contato do filme de PVA com 0% de NMC.



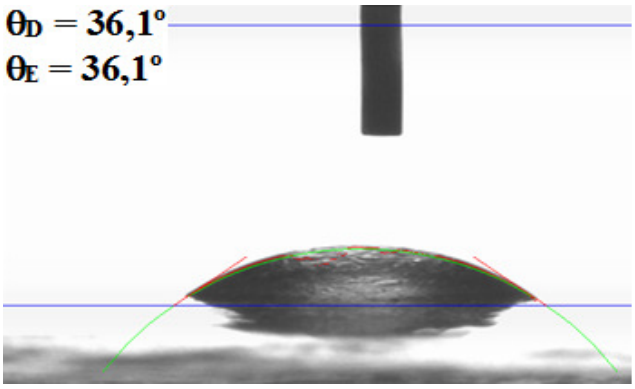
Fonte: Autor.

Imagem 09: Ângulo de contato do filme de PVA com 1% de NMC.



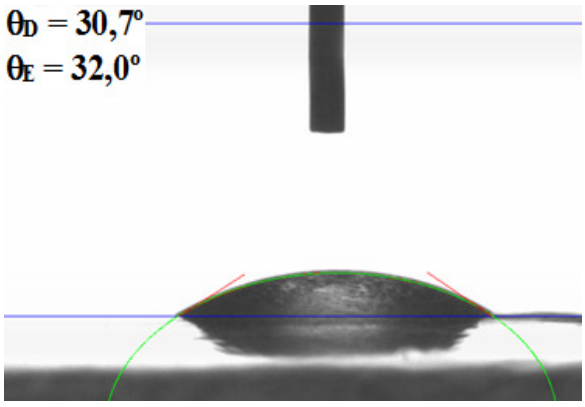
Fonte: Autor.

Imagem 10: Ângulo de contato do filme de PVA com 3% de NMC.



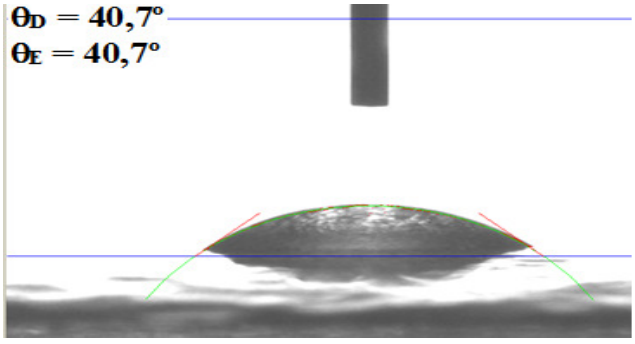
Fonte: Autor.

Imagem 11: Ângulo de contato do filme de PVA com 6% de NMC.



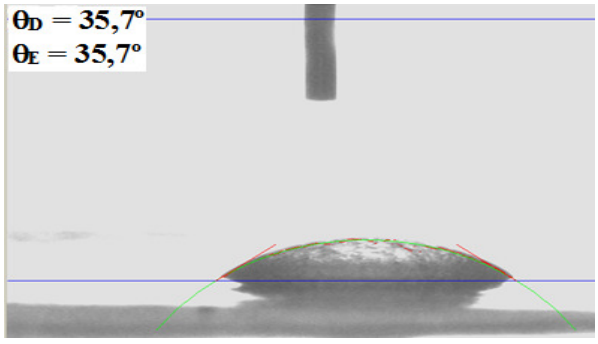
Fonte: Autor.

Imagem 12: Ângulo de contato do filme de PVA com 9% de NMC.



Fonte: Autor.

Imagem 13: Ângulo de contato do filme de PVA com 12% de NMC.



Fonte: Autor.

5.13 ÂNGULO DE CONTATO DOS FILMES DE PLA

Na obtenção dos ângulos de contato nos filmes de PLA, foi utiliza a mesma técnica e equipamento dos filmes de PVA (5.12). Para cada filme nas concentrações de nano e microcristais de celulose, foram efetuadas cinco repetições para obter o ângulo de contato médio. Na Tabela 10, consta, em cada repetição, a média aritmética entre os ângulos dos lados esquerdo e direito da bolha. As Imagens 14 a 19 (páginas 95 e 96) mostram o ângulo do contato de cada concentração da celulose no filme com matriz polimérica de PLA. Com base na Tabela 10, todos os filmes são hidrofílicos, pois todos os ângulos foram menores que 90°. O filme com maior molhamento foi o filme com 1% de celulose, por apresentar menor ângulo de contato ($\theta = 69{,}52°$). Para verificar a existência de diferenças significativa ao nível de 5% quanto ao molhamento entre os filmes, foi utilizado o teste estatístico Qui-quadrado. Na Tabela 11, está realçada a linha na cor cinza a qual não apresenta diferenças significativas quanto ao molhamento entres os filmes.

Tabela 10: Média em graus dos ângulos de contato dos filmes com matriz de PLA.

% nano e microcristais de celulose	**REPETIÇÕES**					**MÉDIA GERAL**
	1º	**2º**	**3º**	**4º**	**5º**	
0	84,12	84,26	83,67	84,49	84,26	84,16
1	71,87	70,56	70,40	64,93	69,84	69,52
3	76,12	78,05	76,40	75,64	72,43	75,73
6	68,91	75,70	75,39	72,35	70,85	72,64
9	69,68	67,90	74,98	71,82	73,41	71,56
12	68,13	83,49	75,79	72,88	68,29	73,72
	MÉDIA GERAL					74,56

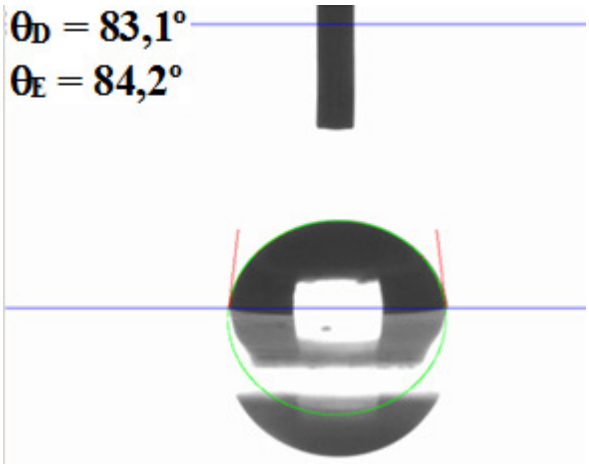
Fonte: Autor.

Tabela 11: Teste de significância entre os ângulos de contato dos filmes de PLA.

Filmes	***p* ≤**
PLA+0% x PLA+1%	0,0029
PLA+0% x PLA+3%	0,2879
PLA+0% x PLA+6%	0,0437
PLA+0% x PLA+9%	0,0191
PLA+0% x PLA+12%	0,0378
PLA+1% x PLA+3%	0,5518
PLA+1% x PLA+6%	0,8122
PLA+1% x PLA+9%	0,8635
PLA+1% x PLA+12%	0,4789
PLA+3% x PLA+6%	0,9056
PLA+3% x PLA+9%	0,6707
PLA+3% x PLA+12%	0,7994
PLA+6% x PLA+9%	0,9100
PLA+6% x PLA+12%	0,9231
PLA+9% x PLA+12%	0,5004

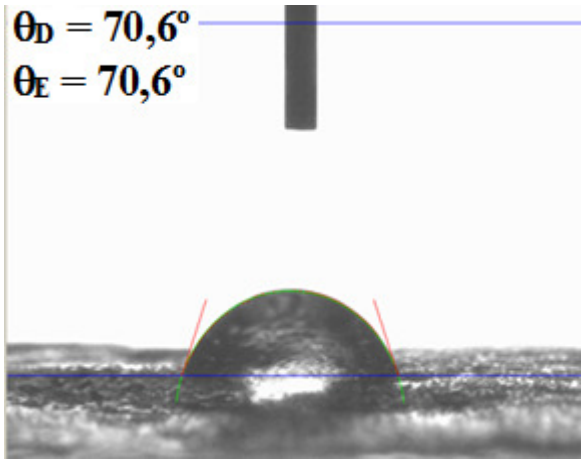
Fonte: Autor.

Imagem 14: Ângulo de contato do filme de PLA com 0% de NMC.



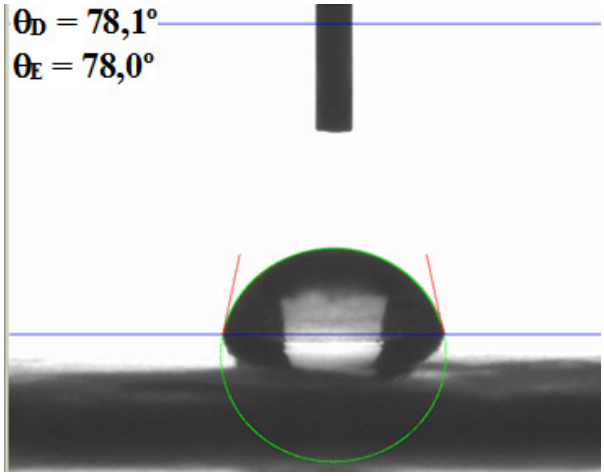
Fonte: Autor.

Imagem 15: Ângulo de contato do filme de PLA com 1% de NMC.



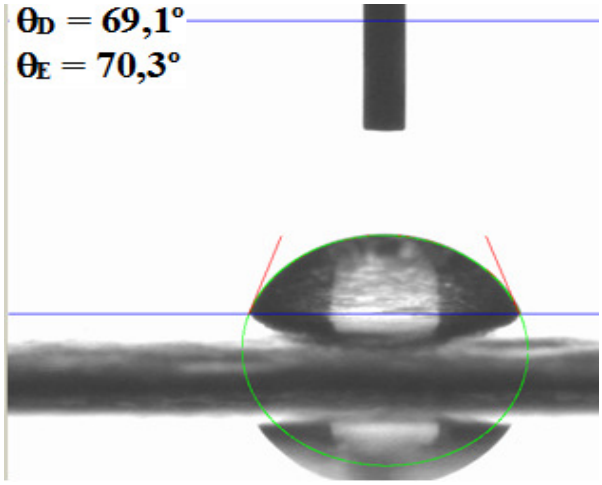
Fonte: Autor.

Imagem 16: Ângulo de contato do filme de PLA com 3% de NMC.



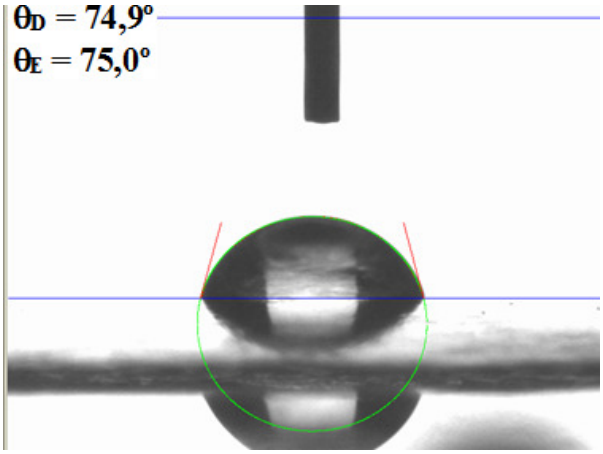
Fonte: Autor.

Imagem 17: Ângulo de contato do filme de PLA com 6% de NMC.



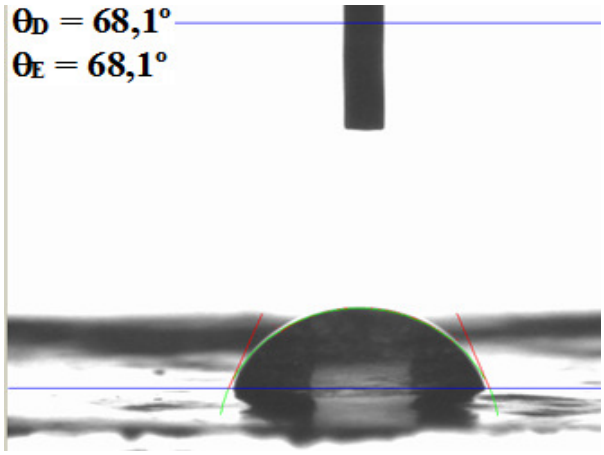
Fonte: Autor.

Imagem 18: Ângulo de contato do filme de PLA com 9% de NMC.



Fonte: Autor.

Imagem 19: Ângulo de contato do filme de PLA com 12% de NMC.



Fonte: Autor.

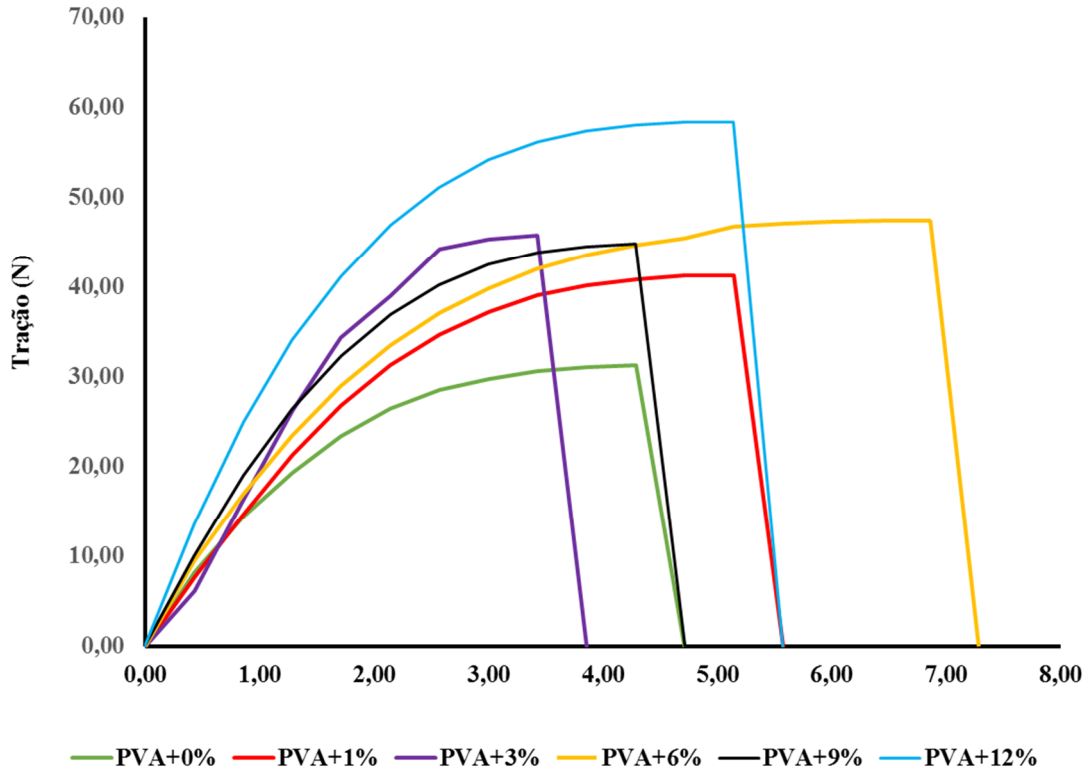
5.14 ENSAIOS MECÂNICOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS FILMES DE PVA

Comparando as trações dos filmes no Gráfico 16, observa-se que os filmes aumentaram sua resistência à tração à medida que foi aumentada a concentração de nano e microcristais de celulose. Do filme de PVA com 0% para o filme de PVA com 1%, o aumento na resistência à tração corresponde a 24,44%. Assim, do PVA+1% para PVA+3% (9,78%), de PVA+3% para PVA+6% (3,38%), de PVA+6% para PVA+9% reduziu a

tração em 5,80%, mas de PVA+9% para PVA+12% o aumento corresponde a 23,18% e apresenta a maior resistência à tração observada 58,32 N.

Para comparar a resistência à tração entre os filmes quanto à diferença entre eles, foi aplicado o teste estatístico Qui-quadrado, sendo observado que não há diferenças significativas ao nível de significância de 0,05 nas trações entre os filmes PVA+1%, PVA+6% e entre PVA+3% e PVA+9%, o qual está identificado na Tabela 12.

Gráfico 16: Ensaio mecânico de resistência à tração dos compósitos com PVA.



Fonte: Autor.

Tabela 12: Teste de significância da resistência à tração entre os filmes de PVA.

Filmes	***p*** ≤
PVA+0% x PVA+1%	0,0004
PVA+0% x PVA+3%	0,0001
PVA+0% x PVA+6%	0,0000
PVA+0% x PVA+9%	0,0001
PVA+0% x PVA+12%	0,0000
PVA+1% x PVA+3%	0,0206
PVA+1% x PVA+6%	0,4654
PVA+1% x PVA+9%	0,0424
PVA+1% x PVA+12%	0,0001
PVA+3% x PVA+6%	0,0426
PVA+3% x PVA+9%	0,1169
PVA+3% x PVA+12%	0,0000
PVA+6% x PVA+9%	0,0046
PVA+6% x PVA+12%	0,0046
PVA+9% x PVA+12%	0,0000

Fonte: Autor.

5.15 ENSAIOS MECÂNICOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS FILMES DE PLA

Comparando a resitência à tração dos filmes no Gráfico 17, o filme confeccionado somente com PLA apresentou melhor tração e alongamento em relação aos filmes com 1% e 12% de nano e microcristais de celulose. Nestes ocorreu redução de 62,69% na tração do filme com 1% de celulose em relação ao filme com 0% de nano e microcristais de celulose, enquanto que no filme com 12% de nano e microcristais de celulose a redução chegou a 53,25%. Não era esperado que o filme com 1% de nano e microcristais apresentasse menor resistência à tração em relação ao filme sem nano e microcristais de celulose. Devido a essa ocorrência, os corpos de prova com 1% de nano e microcristais de celulose foram ensaiados quinze vezes, sendo os resultados ainda equivalentes. Vale resaltar que não foram encontradas razões para esta ocorrência.

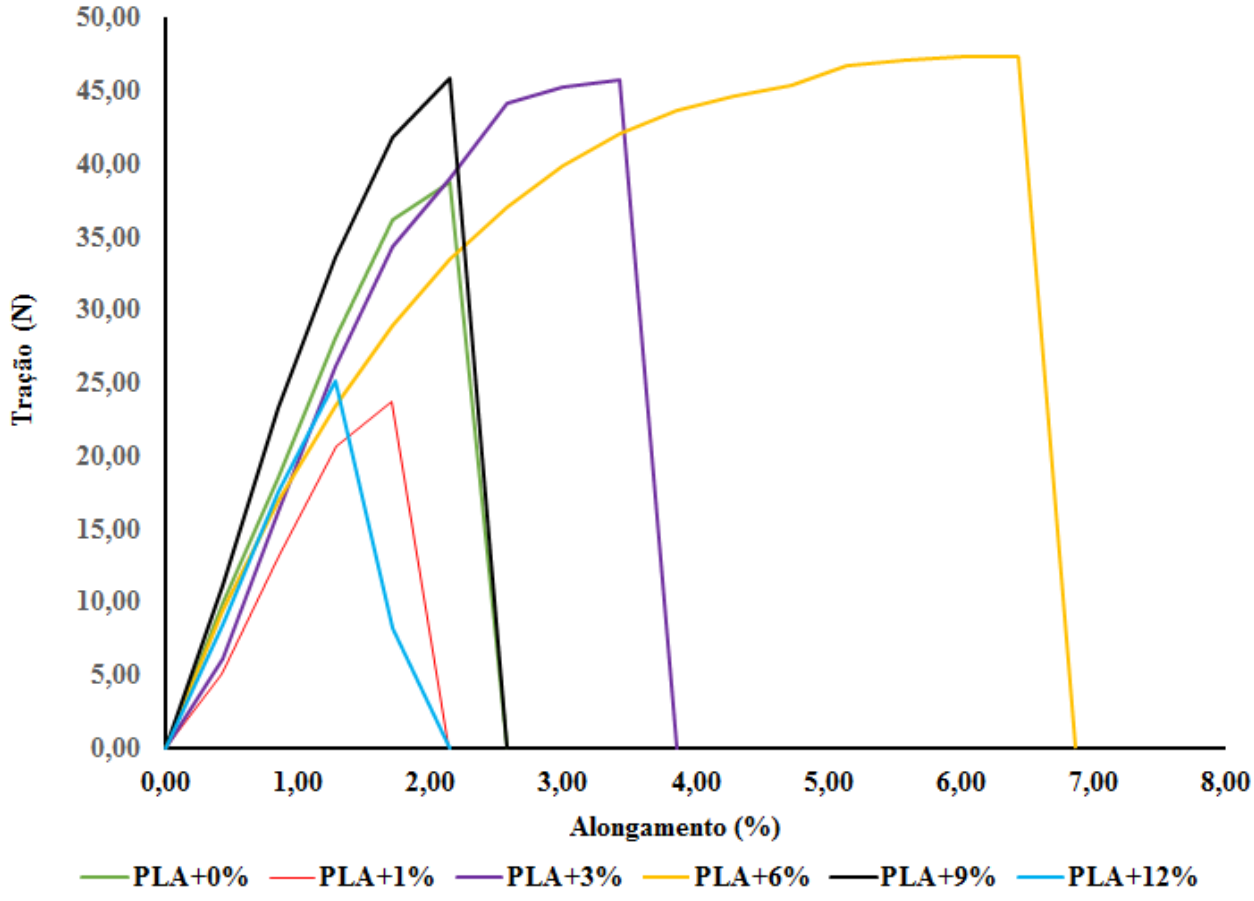
O acrescimo de 3% de celulose no PLA gerou 15,46% a mais na resistência à tração no filme ao ser comparado com filmes sem celulose, porém os alongamentos são equivalentes.

Entretanto, ao serem construídos filmes com 6% de celulose, ficou evidente que o melhor resultado encontrado (47,4 N) dá-se principalmente no que tange ao alongamento.

Filmes com 6% de celulose contribuíam no aumento da resistência à tração em 18,31%, 49,79%, 3,38%, 3,27%, e 46,84% em relação, respectivamente, aos filmes: PLA+0%, PLA+1%, PLA+3%, PLA+9% e PLA+12%.

Ao ser aplicado o Teste Estatístico Qui-Quadrado para identificar a existência de diferenças significativas ao nível de 0,05 entre os filmes nas cinco repetições, foram identificados os únicos filmes que não apresentam diferenças significativas na resistência à tração: PLA+1% x PLA+12% e PLA+6% x PLA+9%, os quais se encontram marcados na cor cinza, (Tabela 13). Para os cálculo deste teste se fez uso do *software STATISTICA* versão 10.0.

Gráfico 17: Ensaio mecânico de resistência à tração dos compósitos com PLA.



Fonte: Autor.

Tabela 13: Teste de significância da resistência à tração entre os filmes de PLA.

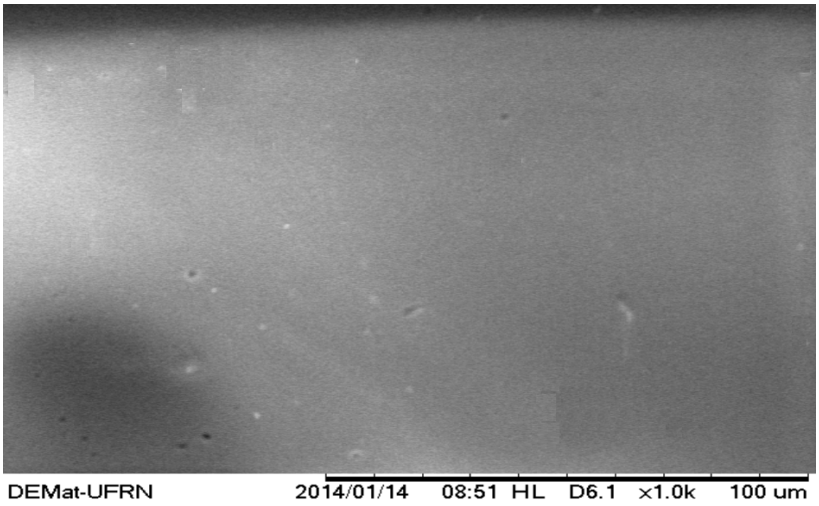
Filmes	$p \leq$
PLA+0% x PLA+1%	0,0000
PLA+0% x PLA+3%	0,0000
PLA+0% x PLA+6%	0,0005
PLA+0% x PLA+9%	0,0267
PLA+0% x PLA+12%	0,0000
PLA+1% x PLA+3%	0,0000
PLA+1% x PLA+6%	0,0000
PLA+1% x PLA+9%	0,0000
PLA+1% x PLA+12%	0,1448
PLA+3% x PLA+6%	0,0426
PLA+3% x PLA+9%	0,0154
PLA+3% x PLA+12%	0,0000
PLA+6% x PLA+9%	0,1137
PLA+6% x PLA+12%	0,0000
PLA+9% x PLA+12%	0,0000

Fonte: Autor.

5.16 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES DE PVA

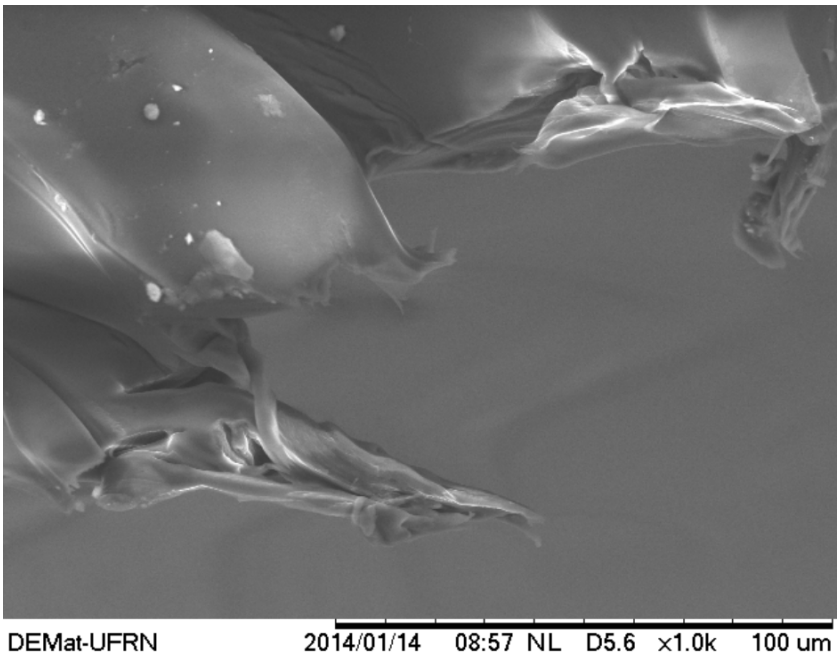
A Imagem 20 mostra a superfície do filme de PVA sem NMC. Já a Imagem 21 revela o comportamento do filme após ensaio mecânico de resistência à tração, onde é visível o alongamento do filme, a deformação e a ruptura.

Imagem 20: MEV do filme de PVA com 0% de NMC.



Fonte: Autor.

Imagem 21: MEV do filme de PVA com 0% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração.

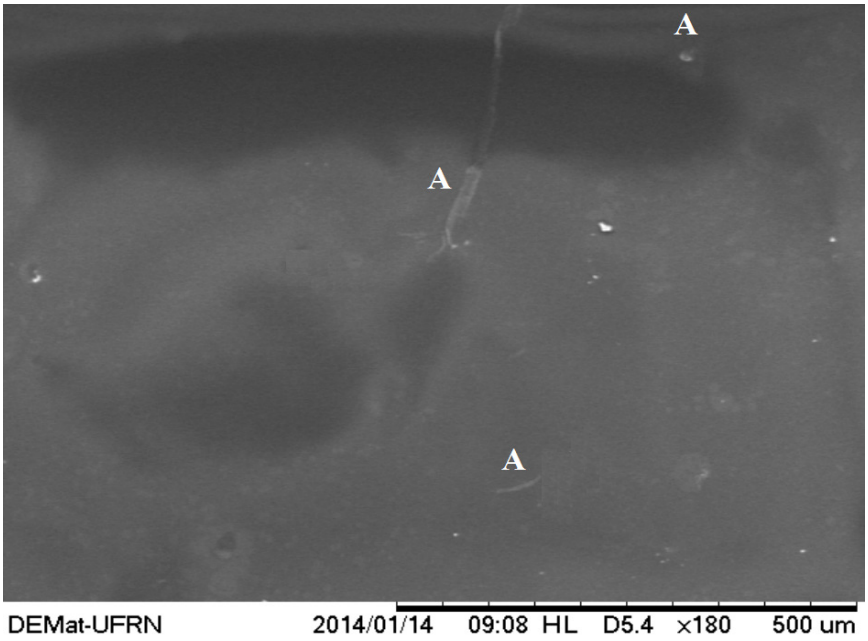


Fonte: Autor.

Na Imagem 22, é possível registrar a presença de celulose na superfície do filme de PVA (ponto “A”), sendo que a maior quantidade ficou submersa na matriz polimérica do filme. A Imagem 23 mostra a imagem do local de rompimento da amostra do ensaio mecânico de resistência à tração, onde é visível a presença do PVA, no qual a ruptura não é uniforme. Estão presentes vários bastões de celulose indicados pelos pontos “A”. Os filmes com nano e microcristal de celulose apresentam maior resistência em relação ao PVA, pois a maior parte

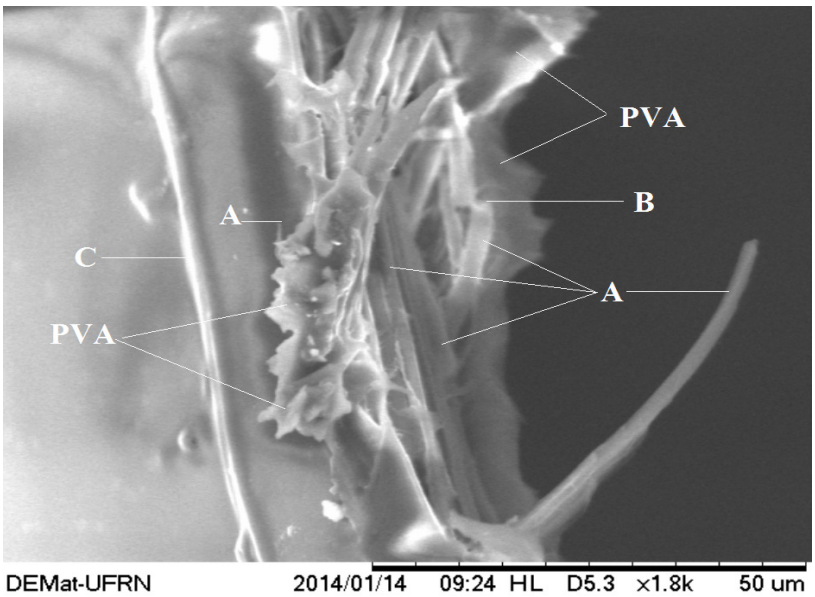
das fibras não se romperam, enquanto outras se sobressaem do filme. Foi identificado claramente apenas o ponto “B”, que corresponde à ruptura do bastão de celulose do PALF. Quanto ao ponto “C”, este indica a presença de bastões de celulose na superfície do filme recoberta com o PVA.

Imagem 22: MEV do filme de PVA com 1% de NMC.



Fonte: Autor.

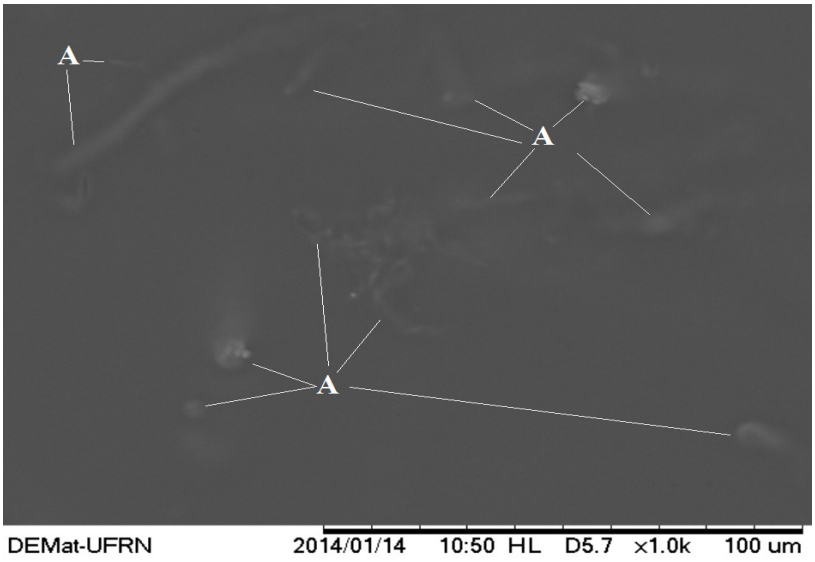
Imagem 23:MEV do filme de PVA com 1% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração.



Fonte: Autor.

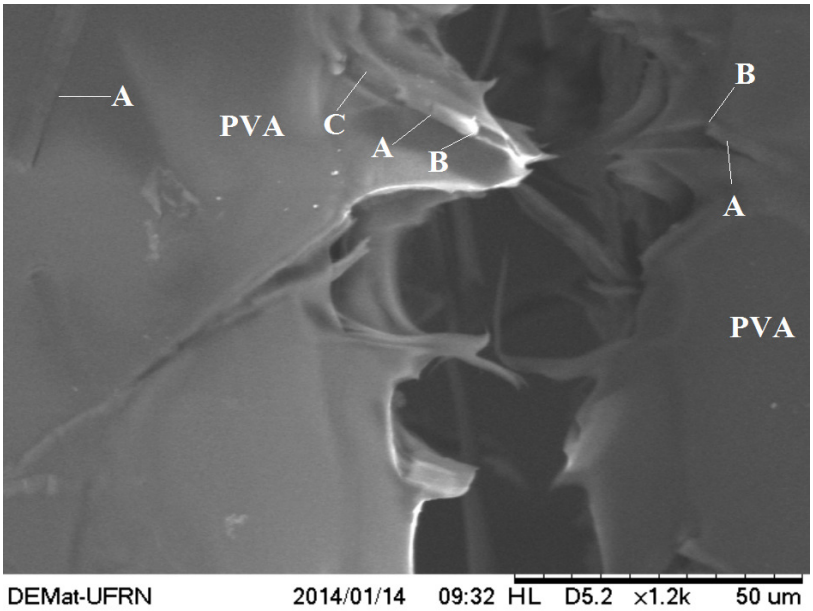
O filme de PVA com 3% de nano e microcristais de celulose apresenta parte dos bastões imerso na matriz de PVA (ponto “A”) (Imagem 24). A Imagem 25 mostra a região de rompimento do filme devido ao ensaio mecânico de resistência à tração, onde são visíveis o PVA, o bastão de celulose (ponto “A”), o local de ruptura da fibra (ponto “B”) e o ponto “C”, que corresponde a região de deslocamento do bastão de celulose.

Imagem 24: MEV do filme de PVA com 3% de NMC.



Fonte: Autor.

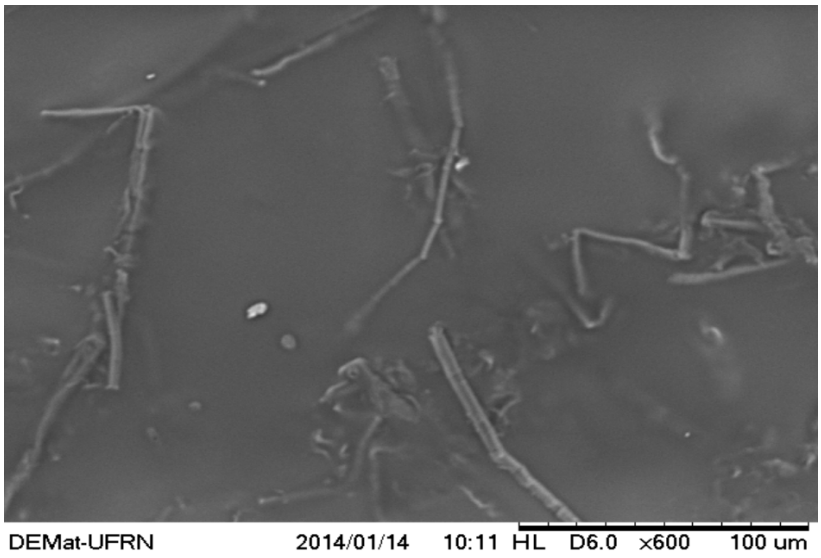
Imagem 25: MEV do filme de PVA com 3% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração.



Fonte: Autor.

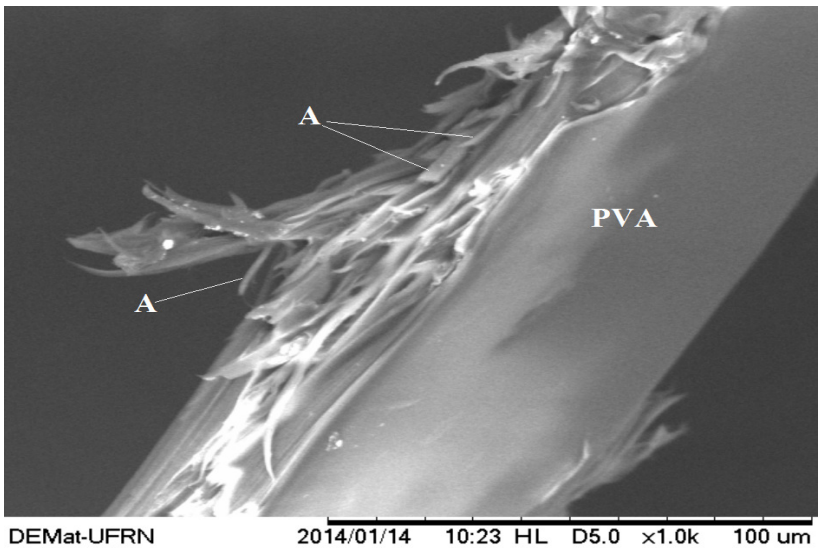
Nas Imagens 26, 28 e 30, podem-se ver as superfícies dos filmes com comprimentos variados de bastões celulose, onde quanto maior for a concentração de nano e microcristais de celulose, mais visível é a concentração de bastões de celulose no filme. As Imagens 27, 29 e 31 mostram a região de rompimento dos filmes, sendo os bastões indicados pelo ponto “A”; e na Imagem 29, o ponto “B” refere-se à região de deslocamento do bastão e o ponto “C”, uma fratura no bastão devido ao processo do ensaio de tração.

Imagem 26: MEV do filme de PVA com 6% de NMC.



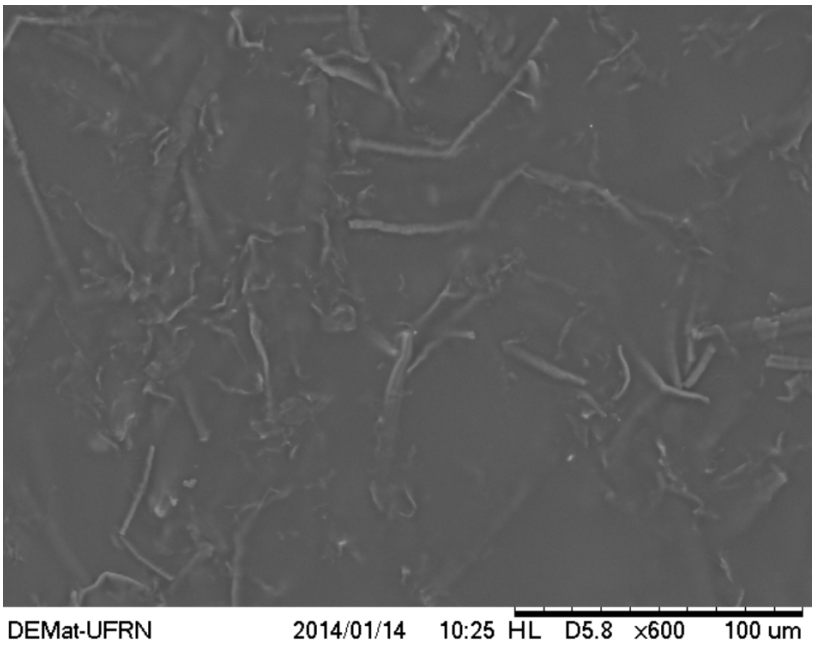
Fonte: Autor.

Imagem 27: MEV do filme de PVA com 6% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração.



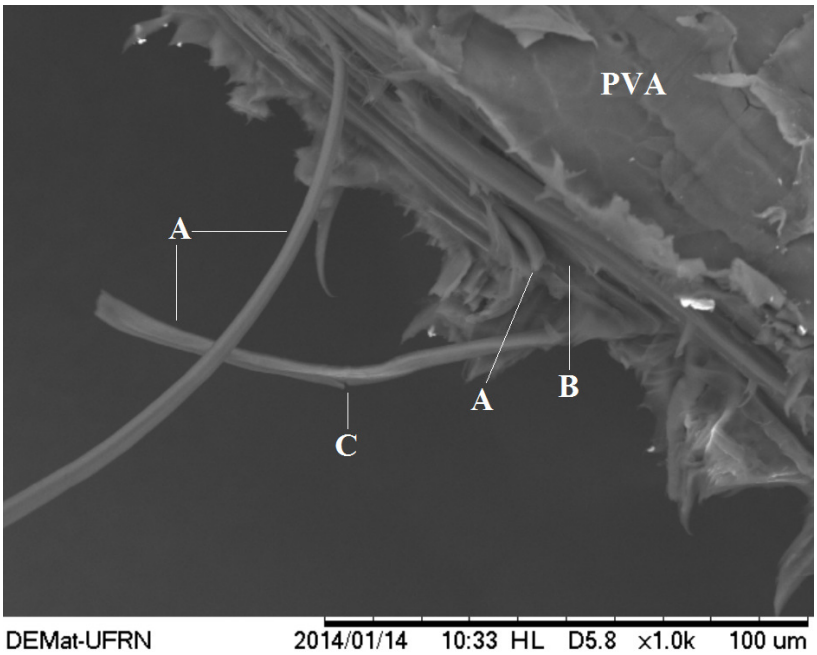
Fonte: Autor.

Imagem 28: MEV do filme de PVA com 9% de NMC de celulose.



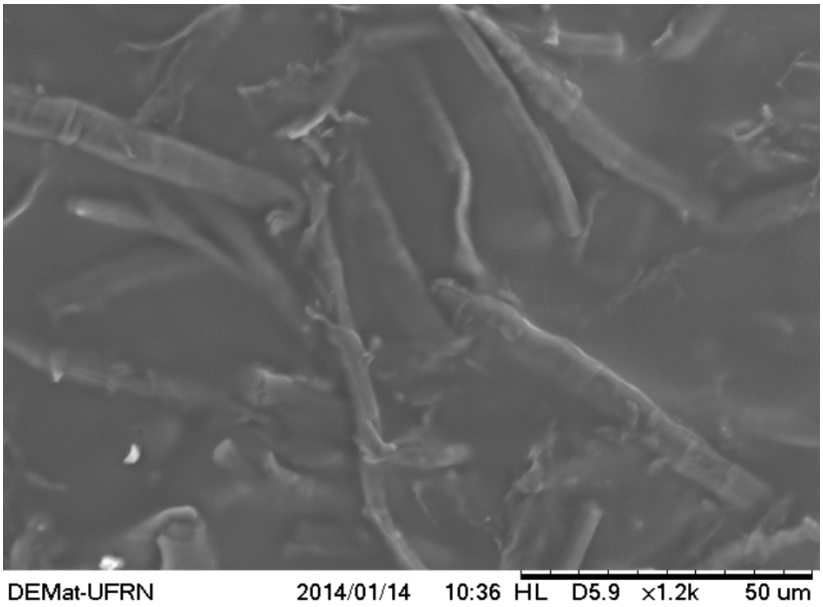
Fonte: Autor.

Imagem 29: MEV do filme de PVA com 9% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração.



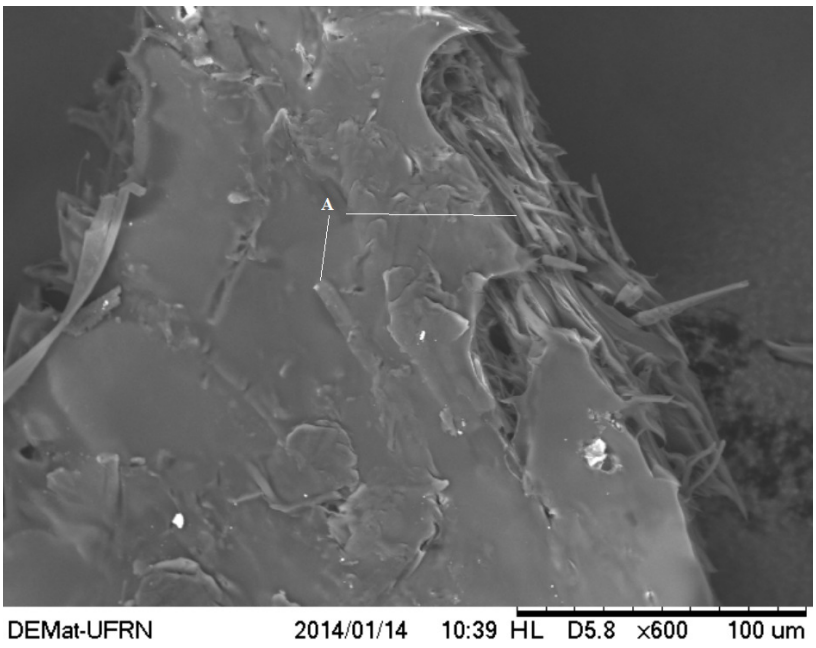
Fonte: Autor.

Imagem 30: MEV do filme de PVA com 12% de NMC.



Fonte: Autor.

Imagem 31: MEV do filme de PVA com 12% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração.



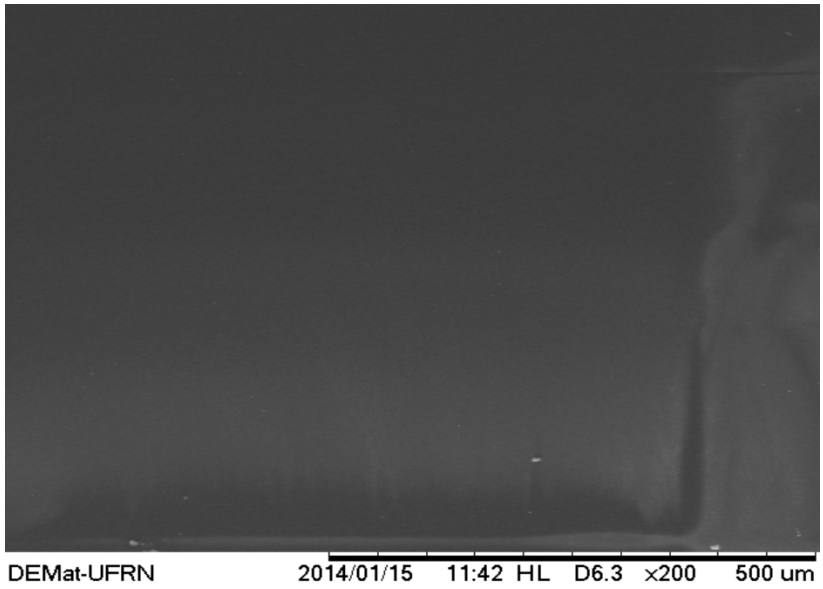
Fonte: Autor.

5.17 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES DE PLA

A Imagem 32 corresponde ao filme de PLA com 0% de nano e microcristais de celulose. O filme, por ser transparente, a cor escura observada na Imagem 32 é devido ao fato da fita de carbono utilizada para a análise da amostra. Na Imagem 33, pode ser visto o rompimento do

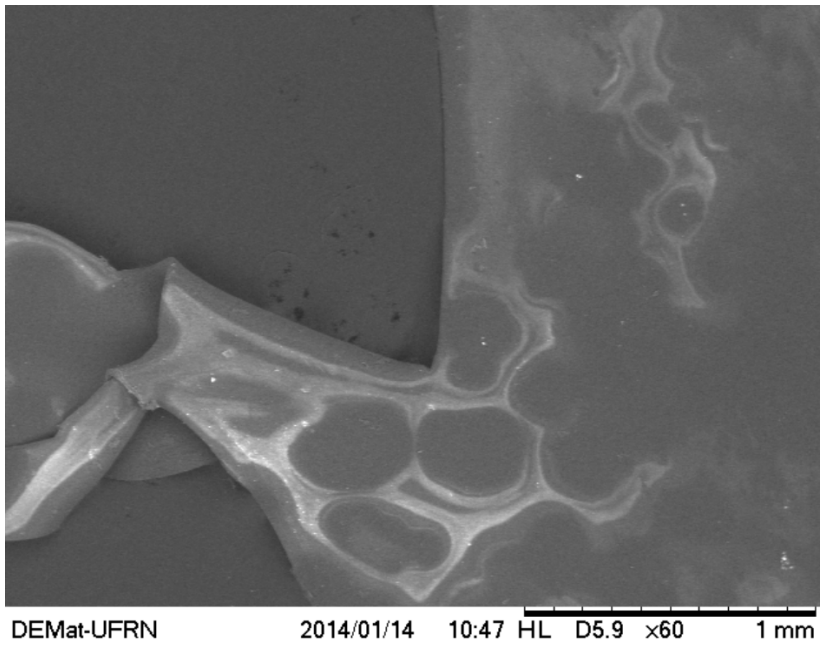
filme onde não há registro da presença de nano e microcristais de celulose, e a região mais clara na imagem é devido à maior intensidade de elétrons. Não foi possível uma imagem em uma escala maior, pois aumenta a intensidade de elétrons, o que proporciona a destruição (queima) da amostra.

Imagem 32: MEV do filme de PLA com 0% de NMC.



Fonte: Autor.

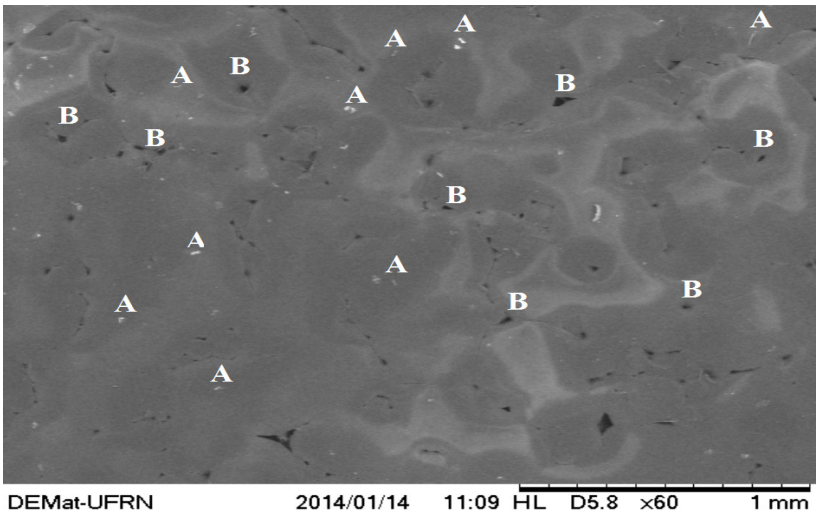
Imagem 33: MEV do filme de PLA com 0% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração.



Fonte: Autor.

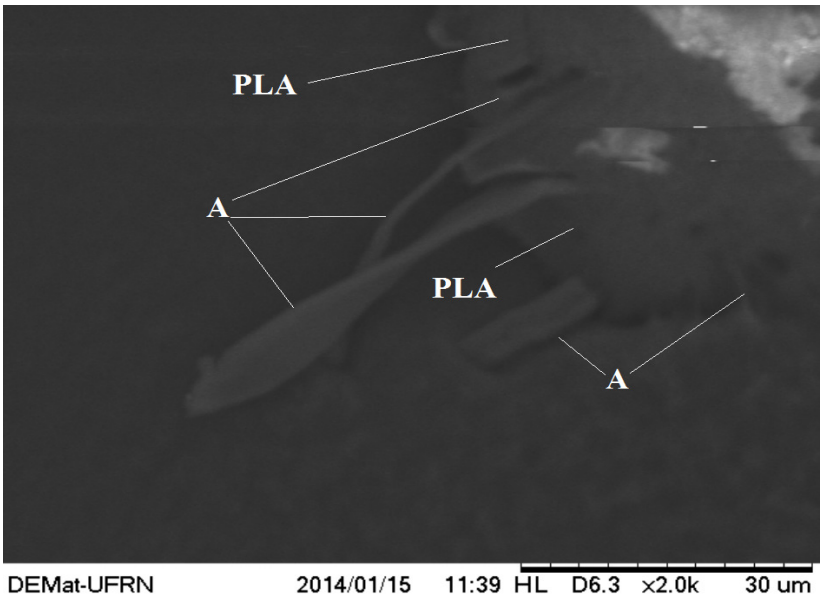
Foram observados nas Imagens 34 e 35 alguns bastões de celulose na superfície do filme, - pontos “A” e pontos “B” (mais escuros) -, tendo estes a aparência de poros. Uma possível explicação para este evento no processo de formação do filme dá-se por ter sido utilizada a bomba a vácuo.

Imagem 34: MEV do filme de PLA com 1% de NMC.



Fonte: Autor.

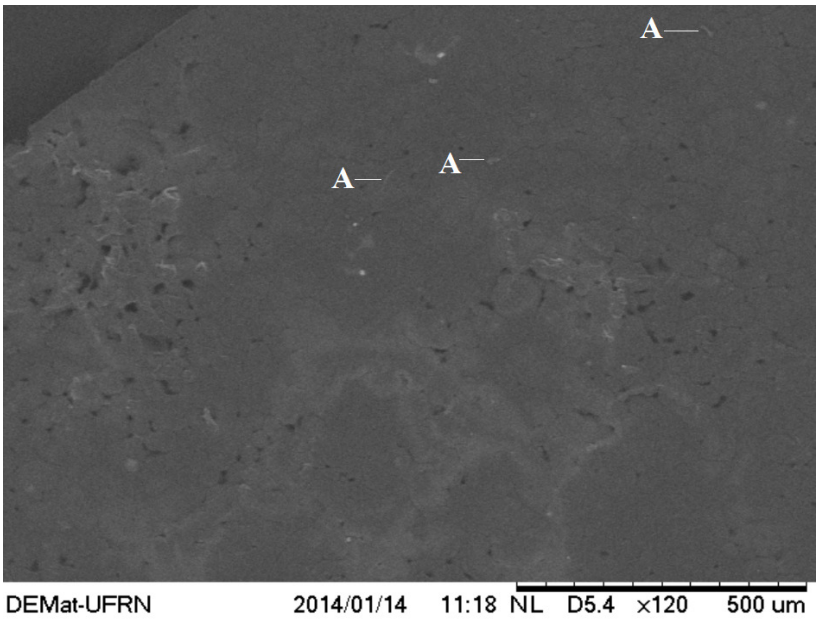
Imagem 35: MEV do filme de PLA com 1% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração.



Fonte: Autor.

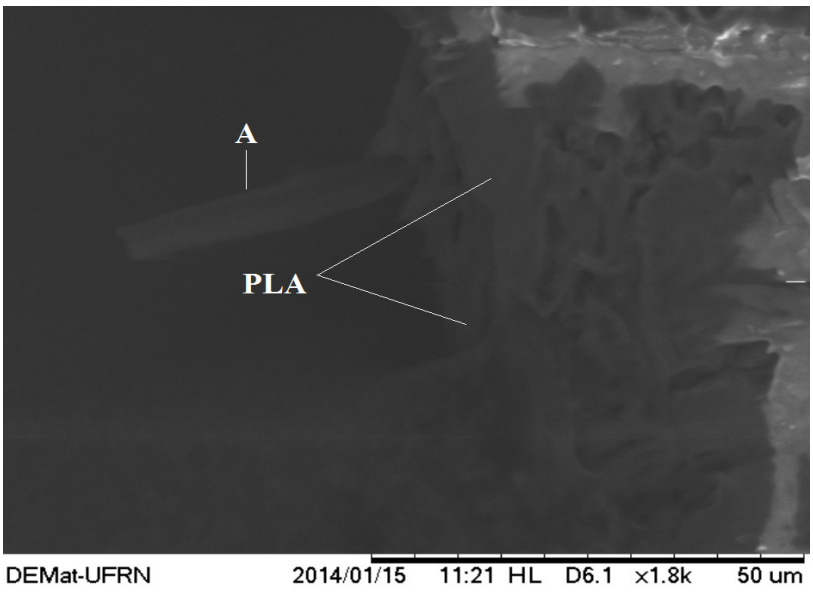
Foi observada, nas Imagens 35 e 37, a região de rompimento do filme após ensaio mecânico de resistência à tração, onde parte dos bastões de celulose aderiu ao filme de PLA (ponto “A”).

Imagem 36: MEV do filme de PLA com 3% de NMC.



Fonte: Autor.

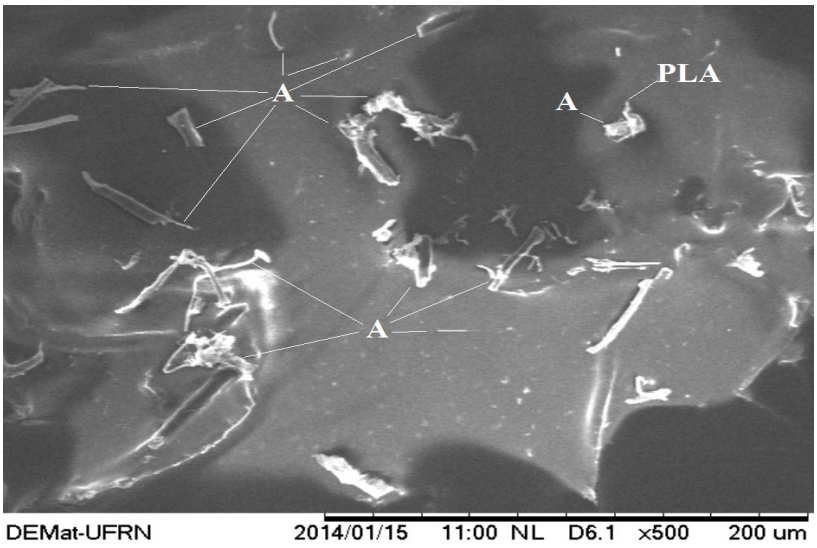
Imagem 37: MEV do filme de PLA com 3% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração.



Fonte: Autor.

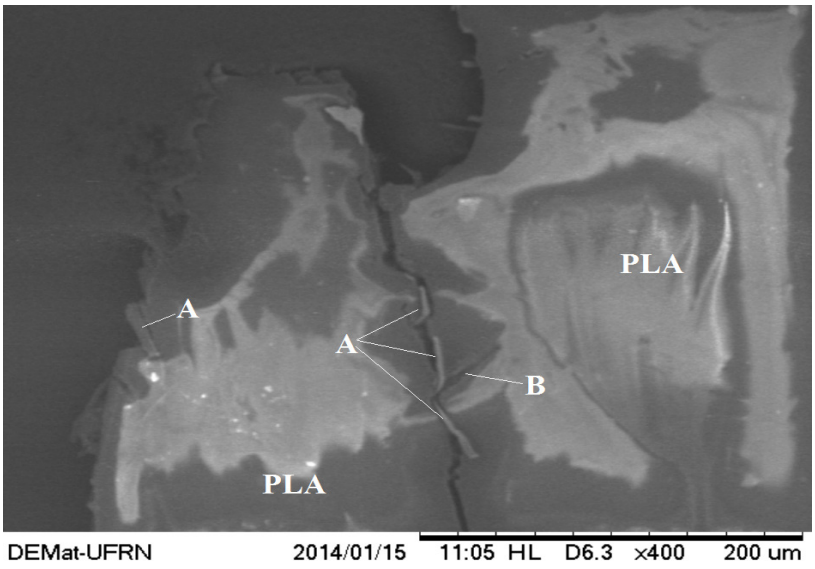
Na Imagem 38, é visível um maior número de bastões de celulose na superfície e próximo à superfície do filme (ponto “A”). A imagem 39 mostra os bastões de celulose expostos após a ruptura do corpo de prova de PLA.

Imagem 38: MEV do filme de PLA com 6% de NMC.



Fonte: Autor

Imagem 39: MEV do filme de PLA com 6% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração.

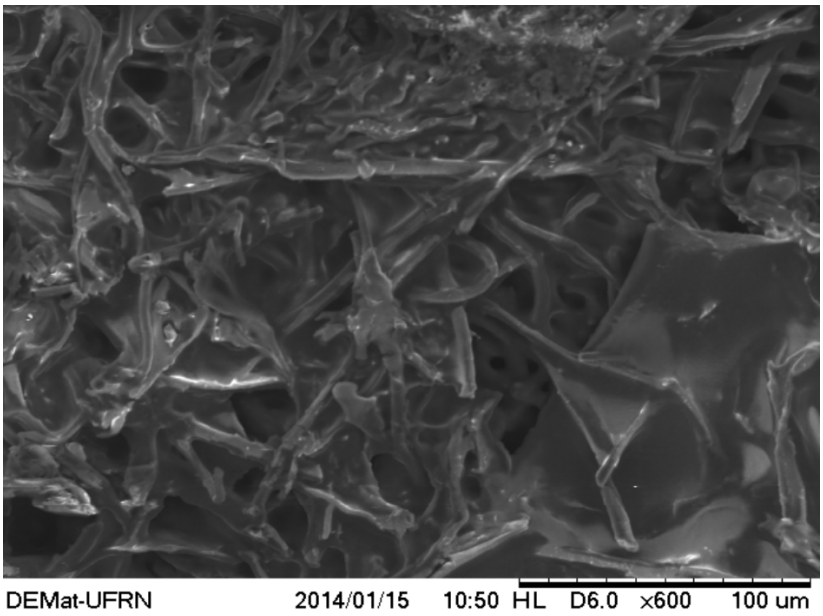


Fonte: Autor.

Na Imagem 40, uma grande quantidade de bastões de celulose de comprimentos e direções variadas, é visualizada onde os bastões aderiram ao polímero PLA. Já na a Imagem

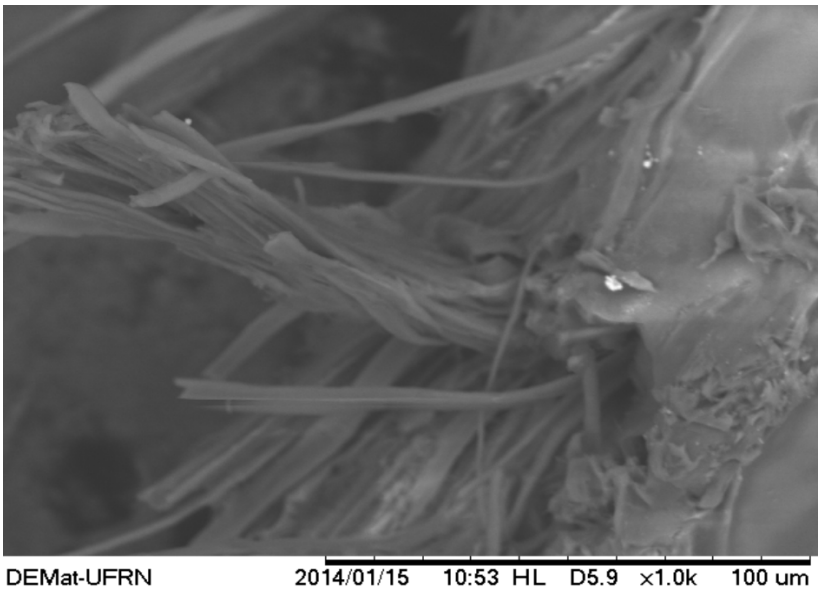
41, observa-se a região de ruptura do filme com 9% de nano e microcristais de celulose após o ensaio mecânico de resistência à tração.

Imagem 40: MEV do filme de PLA com 9% de NMC.



Fonte: Autor.

Imagem 41: MEV do filme de PLA com 9% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração.

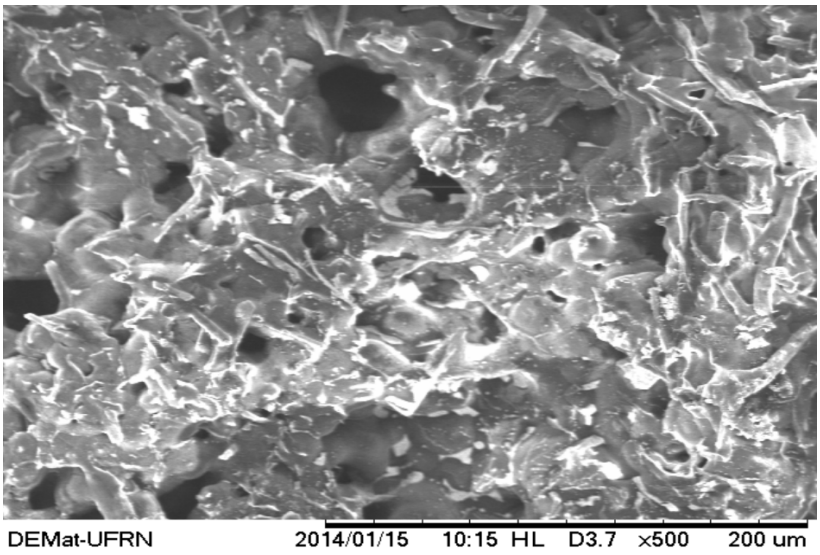


Fonte: Autor.

A Imagem 42 representa a imagem do compósito com PLA a 12% de nano e microcristais de celulose com comprimentos variados distribuídos aleatoriamente. A Imagem

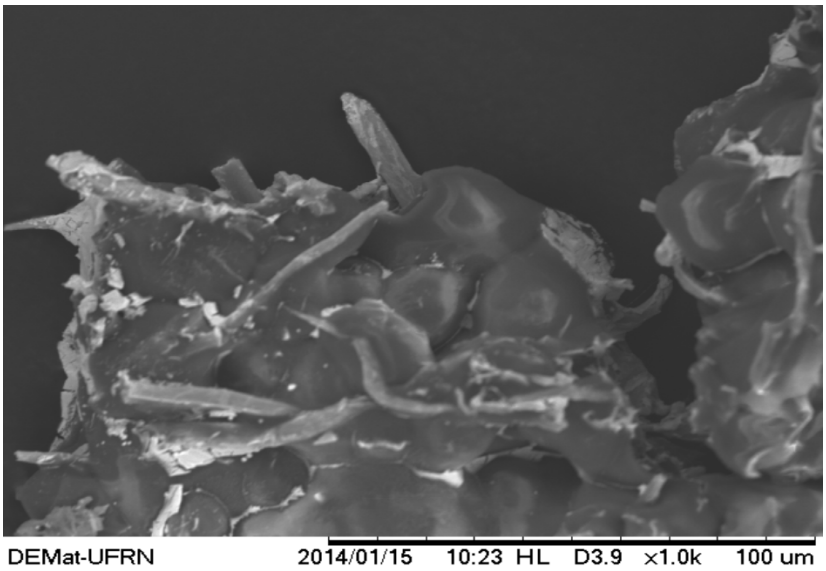
43, por sua vez, mostra a região de rompimento do mesmo composto, onde é possível observar os bastões espessos do polímero PLA.

Imagem 42: MEV do filme de PLA com 12% de NMC.



Fonte: Autor.

Imagem 43: MEV do filme de PLA com 12% de NMC após ensaio mecânico de resistência à tração.



Fonte: Autor.

5.18 ESPESSURA DOS FILMES DE PVA E PLA

Com a finalidade de testar a existência ou não de diferenças significativas nas espessuras dos filmes produzidos com PVA e PLA, foi aplicado o teste estatístico paramétrico T de

Student, sendo obtido $p \leq 0{,}000114$, o que indica, para o nível de significância de 0,05, a existência de diferenças significativas nas espessuras dos filmes. Os filmes de PLA são mais espessos do que os filmes de PVA, mesmo sendo utilizada a mesma quantidade de materiais (Tabela 14).

Tabela 14: Média das Espessuras dos filmes de PVA e PLA.

Nano e microcristal de Celulose (%)	**Corpo de prova**	**Média da Espessura de Filmes com PVA (mm)**	**Média da Espessura de Filmes com PLA (mm)**
0%	**1**	0,160	0,055
	2	0,085	0,060
	3	0,090	0,070
	4	0,100	0,075
	5	0,080	0,075
1%	**1**	0,250	0,235
	2	0,230	0,220
	3	0,125	0,225
	4	0,170	0,250
	5	0,230	0,235
3%	**1**	0,180	0,235
	2	0,130	0,270
	3	0,115	0,250
	4	0,120	0,190
	5	0,120	0,205
6%	**1**	0,205	0,250
	2	0,145	0,210
	3	0,130	0,230
	4	0,175	0,180
	5	0,125	0,175
9%	**1**	0,260	0,240
	2	0,165	0,225
	3	0,165	0,255
	4	0,220	0,255
	5	0,195	0,250
12%	**1**	0,145	0,225
	2	0,135	0,295
	3	0,120	0,280
	4	0,110	0,305
	5	0,120	0,260
Média		**0,153**	**0,210**

Fonte: Autor.

A Tabela 15 apresenta a média das trações dentro de cada concentração. Para cada concentração, foram realizados cinco testes, sendo posteriormente calculadas as médias aritméticas. Todos os filmes de PVA apresentaram diferenças significativas ao nível de significância de 0,05 à tração maior que os filmes de PLA, com exceção dos filmes com 6% de concentração de nano e microcristais de celulose, pois não é estatisticamente significante a tração do PVA de 46,96 N comparado com a tração de 46,44 N do PLA (Tabela 16).

Ao correlacionar a espessura do filme e a concentração de celulose em relação às matrizes poliméricas, foi observado que, para os filmes de PVA, os nano e microcristais de celulose contribuíram fortemente para o aumento da tração do filme, pois existe uma forte correlação linear diretamente proporcional entre a celulose e a tração dos filmes de PVA (73,36%), (Tabela 17) e a espessura correlacionou diretamente proporcional, mas de forma fraca (14,04%).

Os filmes com matriz de PLA não tiveram o mesmo comportamento que os filmes de PVA, pois, mesmo de forma fraca, há correlação linear entre a celulose e a tração, inversamente proporcional (-0,57%), bem como a espessura e a tração (-26,02).

Os filmes de PVA apresentaram melhores resistências à trações com o acréscimo de nano e microcristais de celulose ao serem comparados com os filmes de PLA com concentrações de nano e microcristais de celulose. Os filmes de PVA apresentou resistência à tração superior aos filmes de PLA em média 10,67 N.

Tabela 15: Média da resistência à tração dos filmes com base na concentração de nano e microcristais de celulose.

Bastões de celulose (%)	Média da Resistência à Tração (N)	
	PVA	PLA
0	31,90	39,54
1	42,16	19,14
3	48,06	39,28
6	46,96	46,44
9	47,34	43,00
12	58,48	23,48
Média	**45,82**	**35,15**

Fonte: Autor.

Tabela 16: Teste estatístico para comparar a resistência à tração entre os filmes de PVA e PLA.

Bastões de celulose (%)	Polímero	$p \leq$
0	PVA X PLA	0,00139
1	PVA X PLA	0,00000
3	PVA X PLA	0,00168
6	PVA X PLA	0,99936
9	PVA X PLA	0,00404
12	PVA X PLA	0,00000

Fonte: Autor.

Tabela 17: Correlação Linear.

	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (N)	
	PLA	PVA
Espessura	-0,2602	0,1404
Bastões de Celulose	-0,0057	0,7336

Fonte: Autor.

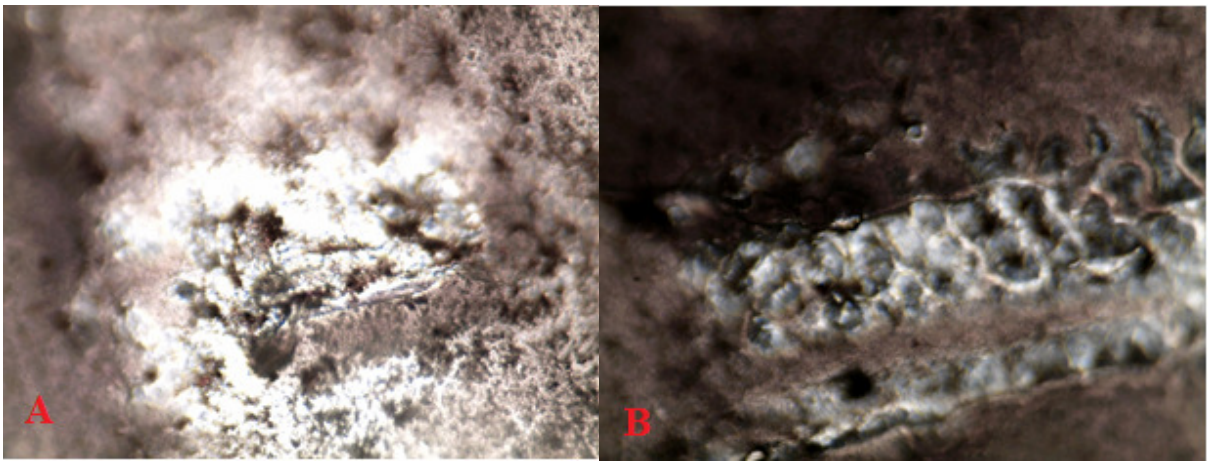
5.19 BIODEGRADAÇÃO

O CO_2 reagiu com $Ba(OH)_2$ contido no frasco "C" (Fotografia 15, p. 64), formando $Ba(OH)_2$ mais água (H_2O) Equação 20.

$$Ba(OH)_2\ 8H_2O + CO_2 \longrightarrow BaCO_3 + 9H_2O \quad (20)$$

O teor de carbono orgânico inicial contido no húmus foi 4,31g (8,61%); já o PVA de 0,45g, (45%); enquanto que o PLA 0,6g, (60%). Inicialmente o sistema do PVA apresentou, em média, 4,76g de carbono orgânico, enquanto o sistema do PLA, 4,91g. Durante o teste, no sistema com PVA ocorreu variação do pH de 7,0 a 8,76, enquanto que o sistema com PLA variou de 7,0 a 8,68. Este pH é favorável ao desenvolvimento de fungos, onde a grande maioria dos fungos tolera pH de 1,5 a 11,0 (ROSA; PANTANO FILHO, 2003). A Imagem 44 refere-se à presença de fungos na superfície do filme de PVA em quinze dias de observação.

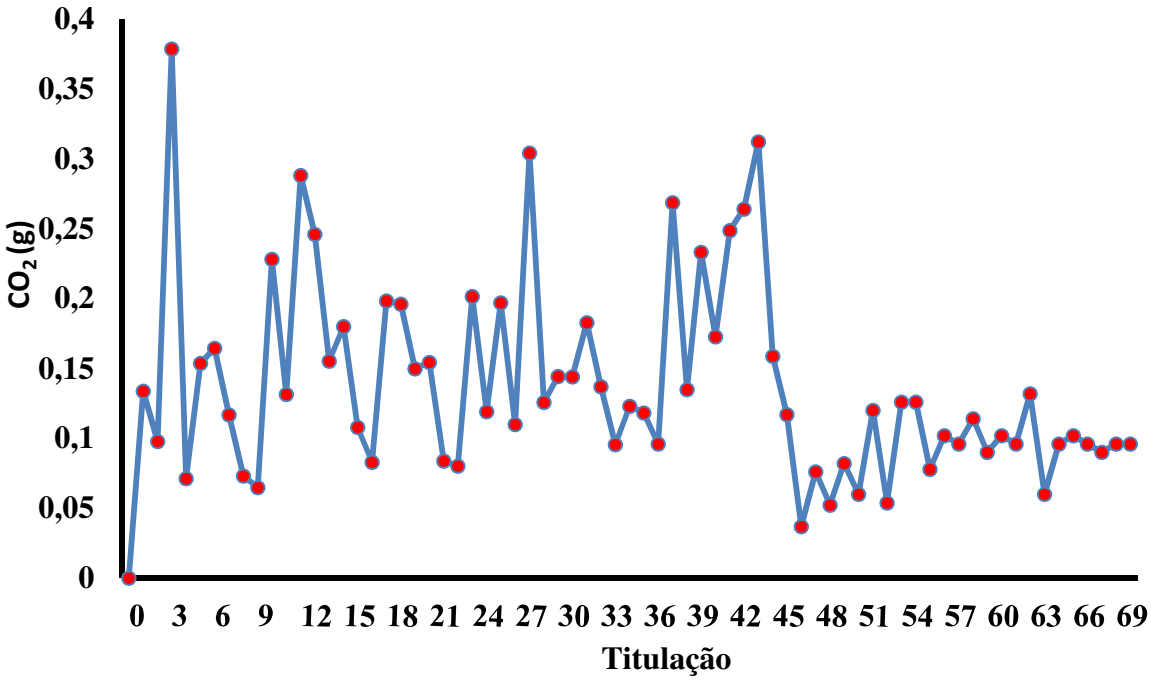
Imagem 44: Imagens microscópicas “A” e “B” da presença de fungos no filme de PVA.



Fonte: Autor.

Na titulação de número 50 (25 dias), não foi encontrada a presença do filme de PVA, o que caracteriza a biodegradação do PVA. Essa degradação pode ser considerada rápida, o que é atribuído ao fato de o PVA ser solúvel em água. O Gráfico 18 apresenta a quantidade de CO_2 produzida no sistema do PVA obtido por meio de cálculos estequiométricos (Apêndice B). Após a titulação 44 (22 dias), é observada a redução da quantidade de CO_2 produzida no sistema, o que pode ser atribuído à degradação do filme de PVA, além da correção de viés no fluxo de ar no sistema (Gráfico 18).

Gráfico 18: Teor de CO_2 gerado no teste de *Sturm* do PVA.

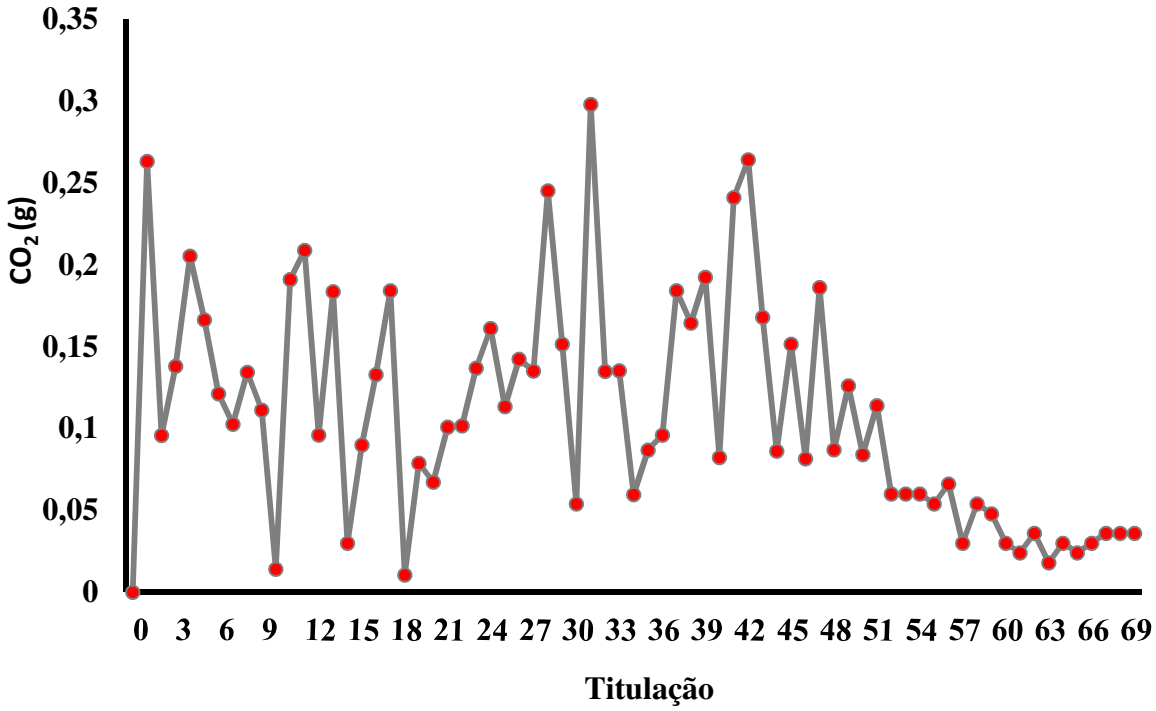


Fonte: Autor.

Durante 35 dias não foram encontrados sinais de degradação nos filmes de PLA, bem como a presença de fungos na superfície dos filmes, embora o pH seja propício para a ocorrência. Devido a não confirmação da biodegradação dos testes realizados do PLA por um período de 35 dias de exposição ao meio ambiente de compostagem, o prazo para inicio de degradação do PLA não foi possível no periodo de 35 dias no teste de biodegradação. De acordo com os pesquisadores Tokiwa e Calabia (2006), são necessários de 45 a 50 dias à temperatura de 50ºC a 60ºC para o início do processo de degradação do PLA.

A redução da quantidade de CO_2 na titulação 44 (22 dias) é atribuída à correção de viés do sistema (Gráfico 19). Os resultados dos cálculos estequiométricos encontram-se no Apêndice C.

Gráfico 19: Teor de CO_2 gerado no teste de *Sturm* do PLA.



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÕES

O uso da folha do abacaxizeiro é de grande importância, pois, além da planta não requerer água em abundância, o seu cultivo se dá em solo arenoso e cristalino, onde não ocorre o encharcamento do solo e poucas fruteiras e capins não se adaptam. O solo apresenta pH 4,5 a 5,5. Do plantio à colheita do fruto podem transcorrer de doze a trinta meses e, após a colheita do único fruto, a planta é descartada. Cada planta gera, em média, 20 rebentos, podendo estes ser replantados, o que os caracteriza como renovável. Essa espécie, o pérola, apresenta espinhos ao longo da extremidade das folhas, o que a torna imprópria para alimentação de ruminantes.

Neste estudo, as maiores folhas foram encontradas com comprimento médio de 111 cm. Pelo método adotado de desfibrar, foram obtidos 4,66% da massa da fibra em relação à massa da folha. Embora sendo um percentual baixo, ainda é vantajoso, pois o material orgânico que sobrou do processo de desfibramento pode ser utilizado para a alimentação de ruminantes ou para a adubação. Nas folhas do abacaxizeiro, foram encontrados macro e micronutrientes, como: o potássio (K), o cobre (Cu), o nitrogênio (N), o fósforo (P), o magnésio (Mg), o manganês (Mn), o ferro (Fe) e o zinco (Zn), além de que é um material de baixo custo, principalmente na região de Ielmo Marinho, onde há grandes plantações do abacaxi.

De 50g da fibra PALF mensurada para tratamento de hidróxido de sódio, ao final do tratamento restaram apenas 26,84g, isto é, ao final do tratamento ocorreu uma redução da massa inicial de 46,32%, o que é atribuido à remoção de impurezas que existiam nas fibras. A diluição do hipoclorito de sódio a 2% em 1000 mL de água destilada foi suficiente para branquear as fibras. O processo da hidrólise ácida com ácido sulfurico a 13,5% por duas horas foi satisfatório na obtenção de *whiskers* em comprimentos variados de 7,33 nm a 186,17 nm, verificados e obtidos por diversos métodos, como: MEV, Zetaplus, AFM e DRX por meio da equação *Paul Scherrer*. Não houve diferenças significativas nos comprimentos dos *whiskers* quanto aos procedimentos de centrifugação da solução a 4000 rpm por 30 minutos e de filtração da solução em filtro de seringa com porosidade de 0,2 μm. Dessa forma, é preferível fazer uso do procedimento de centrifugação, por ser um método mais rápido e apresentar maior eficiência quanto ao volume.

Na análise termogravimétrica, a celulose iniciou a sua degradação térmica em 234ºC, enquanto o PVA teve início em 227ºC e o PLA, em 305ºC.

Quanto à formação dos filmes, o PVA apresentou um processo mais simplificado em comparação com o PLA. O PVA é solúvel em água à temperatura a partir de 80ºC, onde, na formação do filme pelo método de *casting*, o solvente evapora de forma lenta. Já o PLA é

solúvel em diclorometano, onde a evaporação é bem mais rápida do que a água em meio ambiente, o que proporciona uma evaporação não uniforme da superfície do filme, ocasionando, no mesmo, filme a presença de regiões transparentes e outras não. Assim, requer o uso de outros equipamentos, como bomba a vácuo e dessecador para obter filmes transparentes e uniformes.

Quanto aos ângulos de contatos, todos os filmes apresentaram molhamento (são hidrofílicos), pois os ângulos de contatos foram menores que 90º, principalmente os filmes de PVA, onde a média aritmética dos filmes foi de 49,46º contra 74,56º do PLA.

Nos ensaios mecânicos dos filmes de PVA, a maior tração ocorreu no filme com 12% (58,32 N) de nano e microcristais de celulose e o maior alongamento foi registrado no filme com 6% de nano e microcristais de celulose, que chegou a 7,5%. Na comparação das trações dos filmes com base nas concentrações de nano e microcristais de celulose, não houve diferenças significativas ao nível de significância de 0,05 entre os filmes PVA + 1% x PVA + 6% e entre os filmes PVA + 3% x PVA + 9%. Já os ensaios com filmes de PLA, o melhor resultado foi obtido com PLA + 6% (47,4 N) e alongamento em 6,43%.

Estatisticamente apresentou diferença significativa ao nível de significância de 0,05 quanto à espessura dos filmes, pois, mesmo sendo utilizada a mesma quantidade de material, os filmes de PLA (0,210 mm) se apresentaram mais espessos do que os filmes de PVA (0,153 mm). O filme de PLA com 0% de nano e microcristais de celulose apresentou tração estatisticamente diferente do filme de PVA a 0% nano e microcristais de celulose. Os demais filmes de PVA apresentaram trações superiores aos filmes de PLA. A exceção ocorreu nos filmes com 6% nano e microcristais de celulose, onde não há diferenças significativas entre as trações ao nível de significância de 0,05 nos filmes de PVA e PLA.

Ao serem comparado todas as concentrações entre os filmes de PVA e PLA, foi constatado, por meio de teste estatístico T- Student, que os filmes de PVA apresentaram trações superiores aos filmes de PLA, nos quais a diferença média chegou a 10,67 N. As trações dos filmes de PVA correlacionaram linearmente proporcional com o aumento da concentração de nano e microcristais de celulose. Esta correlação equivale a 73,36%, isto é, os nano e microcristais de celulose contribuíram, de forma significativa, para aumentar a tração dos filmes de PVA. Quanto à espessura do filme, a correlação foi diretamente proporcional mais fraca (14,04%). O mesmo não pode ser dito em relação aos filmes de PLA, pois a concentração dos nano e microcristais de celulose correlacionou linearmente com a tração do filme, mas de forma inversamente proporcional e fraca (-0,57%). Isso pode ser confirmado com a espessura, pois há

correlação linear fraca e inversamente proporcional (-26,02%). A variação dos valores experimentais para compósitos de nano e microcristais de celulose com PVA e PLA envolve a integração entre os dois componentes e as condições experimentais. O filme de PVA degradou em, aproximadamente, 25 dias, mas no filme de PLA não foi visível a sua degradação no período do teste (35 dias).

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudo da fase entre os nanocristais e PLA/PVA.
- Estudo de aplicações dos filmes com alimentos.
- Estudo da biodegradabilidade dos compósitos com base na concentração de nano e microcristais de celulose.
- Preparação de nanocristais de origem de outras fontes de fibras celulósicas e proteínas.
- Estudos das características dos nanocristais.
- Sistemas de hidrólise variados e a separação de nanocristais através de spray drying.
- Tratamento de modificação química dos nanocristais de celulose para melhorar a adesão com o PLA.
- Uso de filme para tratamento dos efluentes contendo metais pesados.

REFERÊNCIAS

AHMAD, E.E.M; LUYT, A.S. **Morphology, thermal, and dynamic mechanical properties of Poly(lactic acid)/Sisal whisker nanocomposites**. Department of Chemistry, University of the Free State (Qwaqwa Campus), South Africa, DOI 10.1002/pc.22236, p. 1025-1032, 2012.

ALEMDAR, AYSE; SAIN, MOHINI. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hull. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664-1672, 2008.

ALEXANDRE, MÁRCIO ELIEL DE OLIVEIRA. **Compósitos poliéster insaturado/fibras da folha do abacaxi:** propriedades mecânicas e absorção de água. 2005. 143 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

ALEXY, P.; KOSIKOVA, B.; PODSTRANKA, G. **Polymer 2000**, p. 41-4901, 2000.

AMBRÓSIO, FERNANDA B.; ALVES, DOUGLAS A.; FECHINE, GUILHEMINO J. M. Estudo da biodegradabilidade de polímeros por meio do respirômetro de Bartha. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, v. 11, n. 1, p. 46-55, 2012. Edição Especial.

AQUINO, MARCOS SILVA. **Desenvolvimento de uma desfibradeira para obtenção da fibra da folha do abacaxi**. 2006. 105 f. Disertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. **Polym. Degrad**. Stab, p. 93-1770, 2008.

BARNES, GEOFFREY. T.; GENTLE, IAN R. **Interfacial science an introduction**. New York. Oxford University Press, 2005.

BRACELPA. **Monthly publication of the brazilian pulp and paper association**, n. 61, dez. 2013. 5p.

CABRAL, JOSÉ RENATO SANTOS; MATOS, ARISTÓTELES PIRES DE. **Abacaxi BRS Ajubá**, EMPRAPA Mandioca e Fruticultura Tropical; Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura. 2008. 4p. (Comunicado Técnico, 126).

CAO, XINWANG; DING, BIN; YUT, JIANYONG; AL-DEYAB, SALEM S. Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers. **Carbohydrate Polymers**, **90**, p. 1075-1080, 2012.

CARAMORI, SAMANTHA S.; FERNANDES, KÁTIA F.; CARVALHO JÚNIOR, LUIZ B. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol-polyaniline- glutaraldehyde composite disc: a probable matrix for protein immobilization. **Revista de Processos Químicos**, p. 46-52, 2010.

CAVALCANTE, C. ALINE; BRAID, ANA CLAUDIA CARNEIRO DA SILVA; NASCIMENTO, DIEGO MAGALHÃES; ROSA, MORSYLEIDE DE FREITAS; UGAYA, CÁSSIA MARIA LIE; FIGUEIRÊDO, MARIA CLÉA BRITO DE. Inventário Ambiental do

Processo de Obtenção de Nanocristais de Celulose a partir da Fibra de Coco Verde. In: CONGRESSO BRASILEIRO EM GESTÃO DE CICLO DE VIDA DE PRODUTOS E SERVIÇOS, 2, Florianópolis, SC, 2010. **Anais**. Florianópolis, 2010, p. 150 - 155.

CHANG, YOUNG-WOOK; WANG, ERDONG; SHIN, GEUMSIG; HAN, JUNG-EUN; MATHER, PATRICK T. Poly (vinyl alcohol) (PVA)/Sulfonated polyhedral oligosilsesquioxane (sPOSS) hybrid membranes for direct methanol fuel cell applications. **Polimers for Advanced Technologies**. p. 535-543, 2007.

CHEN, CHIEN-CHUNG; CHUEH, JU-YU; TSENG, HOW et al. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blens. **Biomaterials**, **24**, p.1167-1173, 2003.

CHERIAN, BIBIN MATHEW; LEÃO, ALCIDES LOPES; SOUZA, SIVONEY FERREIRA DE et al. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated pineapple leaf fibers for medical aplications. **Carbohydrate Polymers**, n.86, p. 1790–1798, 2011.

CHERIAN, BIBIN MATHEW; LEÃO, ALCIDES LOPES; SOUZA, SIVONEY FERREIRA DE; et al. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. **Carbohydrate Polymers**, n.81, p. 720–725, 2010.

CULLITY, BERNARD DENNIS; STOCK, S.R. **Elements of x-Ray diffraction**. 3rd Ed., Prentice-Hall Inc., 2001, p. 167-171, ISBN 0-201-61091-4.

DONG, XUE MIN; REVOL, JEAN FRANCOIS; GRAY, DEREK G**.** Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose*,* **Celullose**, v. 5, p. 19-32, 1998.

DEMIRBAS, A. **Energy Conversion and Management**. v**.** 49, issue 12, p. 3409-3754, 2008.

DRUMOND, WALKER S.; WANG, SHU HUI; MOTHÉ, CHEIL A. G. Síntese e caracterização do copolímero poli (ácido lático-*b*-glicol etilênico). **Polímeros**. v 14, n 2. p. 74 – 79, 2004.

EMPARN **Cultura do abacaxi na Região de Itaberaba, em Condições de Sequeiro**. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Abacaxi/abacaxi_itaberaba/solos.htm>. Acesso em: 11 out. 2012.

FAN, L.T., GHARPURAY, M. M. et al. **Cellulose Hydrolysis**. New York, 1987. 197p.

FANG, Z.; SATO, T.; SMITH JUNIOR., R. L.; INOMATA, H.; ARAI, K.; KOZINSKI, J.A. Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water. **Bioresource Technology**, v.99, n.9, p. 3424-3430, 2008.

FAO. Chemical and Technical Assessment. **Polyvinyl alcohol**. First draft prepared by S.K.Saxena. 61st JECFA, 2004. 3p.

GARLOTTA, DONALD. A literature review of poly(lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, april 2001, p. 63-84, ISSN 1566-2543.

GOLDSTEIN, IRVING S. **Organic chemical from biomass**. CRC Press, Florida, 1981. 310p.

GOTO, KOICHIRO; SAKAI, YOSHIO; KAMIAMA, YOSHIO et al. The rate of cellulose hydrolysis by a small amount of concentrated sulfuric acid**. Agr Biol Chem**. v. 35, p. 111-114, 1971.

HATFIELD, R.; FUKUSHIMA, R. S. Can lignin be accurately measured, **Crop Science**, v. 45, n. 3, p. 832-839, 2005.

HEINZE, THOMAS; LIEBERT, TIM; KOSCHELLA, ANDREAS. **Esterification of Polysaccharides**, Springer, Germany, 2006. 232p.

HENRIQUE, CELINA M.; CEREDA, MARNEY P.; DUPUY, NATALY. Análise de cor, transparência e infravermelho dos filmes de fécula modificada de mandioca. **Agronomía Tropical**, v. 57. n.1, p. 25-30, 2007.

IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. agosto de 2013. ISSN 0103-443x. 120p.

IDEMA. **Perfil do seu município** – Ielmo Marinho/RN. V. 10, 2008. 22p.

IFUKU, SHINSUKE; TSUJI, MANAMI; MINORU, MORIMOTO; SAIMOTO, HIROYUKI. Synthesis of silver nanoparticles templated by TEMPO-mediated oxidized bacterial cellulose nanofibers. **Biomacromolecules**, 10(9), 2009, p. 2714-2717.

KLOCK, UMBERTO MUNIZ; GRACIELA INEZ BOLZON; HERNANDEZ, JOSÉ ANZALDO; ANDRADE, ALAN SULATO DE. **Química da madeira**, Universidade Federal do Paraná. Paraná/PR, 2005. 86p.

LADCHUMANANANDASIVAM, RASIAH; TAVARES, M. M.; FELIPE, M. G. E OLIVEIRA et al. Potential of brazilian natural cellulosic fibres for composite manufacturing, **International Symposium on Natural Fibre Composite Manufacturing**, Port Elizabeth, South Africa, p. 24-25, february, 2009.

LASPRILLA, ASTRID JULIANA RINCON; MARTINEZ, GUILLERMO ANDRES RUEDA; LUNELLI, BETANIA HOSS; FIGUEROA, JAIVER EFREN JAIMES. et al. **Synthesis and characterization of poly (lactic acid)for use in biomedical**. Disponível em: **<**http://www.aidic.it/icheap10/webpapers/310Lasprilla.pdf**>**. Acesso em: 05 fev. 2014.

LIANG, CY, MARCHESSAULT R. H. **Journal of Polymer Science**. 37:385. 1959.

LUNT, JAMES. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1, january 1998, p. 145-152, ISSN 0141-3910.

MARQUES, MATHEWS CERQUEIRA SALVADOR; BIZARRIA, MARIA TRINDADE MARQUES; MEI, LUCIA HELENA INNOCENTINI. **Desenvolvimento e caracterização de microfibras não-alinhadas de polímeros biodegradáveis pela técnica de eletrofiação**.

Departamento de Tecnologia de Polímeros – Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP. 2010.

MCBURNEY, LF; OTT E et al. Present at cellulose and cellulose derivatives. **Intercience**, New York, 1954. 99p.

MOORE, GRAHAM. **Nanotecnologia em Embalagens**. Coleção Quattor. v. 2. 2010. 80p.

MORRA, M.; OCCHIELLO, E.; GARBARSSI, F. **Knowledge about polymer surfaces from contact angle measurements, Advances in Colloid and Interface Science** , 32, 1990. p.79 - 116.

MORÁN, J.I.; ALVAREZ, V.A.; CYRAS, V.P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, p. 149-159, 2008.

OGEDA, THAIS LUCY. **Ângulo de contanto.** http://www2.iq.usp.br/pos-graduacao/images/documentos_pae/1sem2010/fisico_quimica/thais.pdf. p. 6. <Acesso em: 06 de maio de 2014>

PAIVA, MARIA DA CONCEIÇÃO. **Introdução a polímeros**. Disponível em: <www.dep.uminho.pt/mcpaiva/pdfs/IP_UCI_I/0809F01.pdf>. Acesso em: 28 mai. 2014.

PEREIRA, ANDRÉ LUIS SOUSA. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais**. Universidade Federal do Ceará. Ceará/CE, 2010. 54p.

PEREIRA, ANDRÉ LUIS SOUSA; FEITOSA, JUDITH PESSOA DE ANFRADE; ALEXANDRE, LÍLIAN CHAYN; SOUSA FILHO, MEN DE SÁ MOREIRA DE et al. **Análise do nanocompósito formado por álcool polivinílico (PVA) e nanocelulose obtida de fibras de pseudocaule de bananeira**. VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. Embrapa Instrumentação, São Carlos, 10 a 13 de junho de 2013.

PÉREZ, J.; MUÑOZ-DORADO, J.; RUBIA, T. DE LA; MARTÍNEZ, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **International Microbiology**, v. 2, n. 5, p. 53-63, 2002. DOI 10.1007/s10123-002-0062-3.

PINTO, KÁSSIO KRAMER MORAES; ALMEIDA, YÊDA MEDEIROS BASTOS DE. **Utilização do teste de Sturm como ferramenta para análise da biodegrabilidade de polímeros**. XIX CONIC, III CONIT, VII JOIC. 2011. 5p.

PONCE, PATRICIA; BUENO, VÂNIA B.; LUGÃO, ADEMAR B. **Filmes biodegradáveis produzidos com poli(Caprolactona) e nanoparticulas de prata**: embalagens ativas para maçã. Anais do 10^0 Congresso brasileiro de polímeros. 2009, 9p.

RAGHAVAN, D. Characterization of Biodegradable Plastics. **Polymers Plast**. Technol. Eng., London, 34 (1)., p. 41-63, 1995.

RASAL, RAHUL M.; JANORKAR, AMOL V.; HIRT, DOUGLAS E. (2010). Poly (lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 3, march 2010, p. 338-356, ISSN 0079-6700.

RAVEN, PETER H.; EVERT, RAY F.; EICHHORN, SUSAN. **Biology of plants**. ISBN-10: 1429219610, 2012. 880p.

Redação do Site Inovação Tecnológica. Disponível em: < http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010160061020>. Acesso em: 12 de novembro de 2012

REZENDE, CAMILA A.; LUCHERSI, CAROLINA; BARBO, MARIA DE LOURDES P.; DUEK, ELIANA A. R. Membranas de poli (ácido lático-co-ácido glicólico) como curativos para pele: degradação *in vitro e in vivo*. Artigo Técnico Científico. **Polímeros**, v. 15, n. 3, 2005, p. 232-238.

RHIM, JONH-WHAN; MOHANTY, AMAR K.; SINGH SHER P. et al. Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: Thermocompression versus solvent casting. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 6, september 2006, p. 3736-3742, ISSN 0021-8995.

ROCO, M. C.; WILLIAMS, R. S.; ALIVISATOS, P. **Nanotechnology research directions: Vision for nanotechnology R&D in the next decade**. Disponível em: http://itri.loyila.edu/nano/IWGN.Research.Directions/. Acesso em: 05 de jun 2014.

ROCO, M. C. Reviews of national research programs in nanoparticle and nanotecnology research: nanoparticle and nanotechnology research in the USA. **Journal of Aerosol Science**. V. 29, n.5, 1995, p. 749 – 760.

ROSA, DERVAL S.; FRANCO, BRUNO L.M.; CALIL, MARIA REGINA. **Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas Poliméricas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.11, n.2, p. 82-88, 2001.

ROSA, DERVAL DOS SANTOS; CHUI, QUEENIE SIU HANG; PANTANO FILHO, RUBENS et al. **Avaliação a biodegradação de poli-β-(Hidroxibutirato), poli-β-(Hidroxibutirato-co-valerato) e poli-ε-(caprocatona) em solo compostado**. Polímeros Ciências e Tecnologia, vol. 12 nº 4, 2002. p.311 – 317.

ROSA, DERVAL DOS SANTOS; PANTANO FILHO, RUBENS. **Biodegradação:** um ensaio com polímeros. Itatipa, 2003. p. 112. ISBN 85-86965-67-7.

RUDNIK, E.; BRIASSOULIS, D. Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing. **Industrial crops and products**. v. 33, p.648-658, 2011. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.031. Acesso em: 05 de agosto 2014.

SAMIR, MA AZZI; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field, **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612-626, 2005.

SANTOS, FERNANDA A. DOS; TAVARES, MARIA INÊS B. Preparo e Caracterização de Filmes Obtidos a Partir de Poli(Ácido Lático) e celulose Microcristalina. Artigo Técnico Científico. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 229-235, 2013.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. **Composites Part A 2007**, p. 1694-1732, 2007.

SCOTT, G.; GILEAD, D. **Degradable polymers:** principles e applications. London: Chapman & Hall, 1995. 271p.

SCHURZ, J. GHOSE TK. **Bioconversion of cellulosic substances into energy chemicals and microbial protein symp proc**. IIT Delhi, New Delhi, 1978. 37p.

SEEFELDT, ANDRESSA THAIS. **Obtenção de nanocompósitos de poli (ácido láctico) e nano cristais de celulose de casca de soja**. Universidade Federal do Rio Grande Sul, Porto Alegre/RS, 2012. 58p.

SHAW, DUNCAN JAMES, **Introdução à Química de Colóides e Superfícies**. Editora Edgard Blucher/Edusp, 1ª Ed. São Paulo, 1975. 185p.

SILVA FILHO, ANTÔNIO J. F., MENEZES, APARECIDO Jr.; DÉBORA P. MAGALHAES; MARCELO A. PEREIRA DA SILVA; ANTONIO J. F. CARVALHO. **Preparação e caracterização de nanocristais de celulose a partir de polpa de eucalipto e sisal**. Anais do 10° Congresso Brasileiro de Polimeros. Foz do Iguaço. 2009.

SINCLAIR, RYAN G. (1996). The case for polylactic acid as a commodity pachaging plastic. **Journal of Macromolecular Science** – Pure and Applied Chemistry v. 33, n. 5, 1996, p. 585 –597.

SILVA, DEUSANILDE DE JESUS; D'ALMEIDA; OTERO, MARIA LUIZA. Nanocristais de celulose. Artigo Técnico. **O PAPEL** v. 70, p. 32-52, 2005.

SILVA, RAFAEL; HARAGUCHI, SHIRANI K.; MUNIZ, EDVANI C.; RUBIRA, ADLEY F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova***,* v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SIQUEIRA, GILBERTO; BRAS, JULIEN; DUFRESNE, ALAIN. **Biomacromol, 10.** p. 425 (2009). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/bm801193>. Acesso em: 05 mai. 2013.

SOUSA, RAFAEL LOPES PENA DE; PAIVA, THIAGO. Biodegradação de filmes polimérico sintetizado nas condições de um laboratório. **Ciência Biológicas, Agrárias e da Saúde**. Vol. 15, nº 2, 2011. 9p.

STORER, TRACY IRWIN; USINGER, ROBERT L.; STERBBIN, ROBERT C. **Zoologia Geral** Cia Editora Nacional. 2003, 816p.

SUN, RAN; SON, XIANLIANG; SUN, RUNCANG; JIANG, JIANXIN. Effect of lignin content on enzymatic hydrolysis of furfural residues. **Bioresources** v. 6, p. 317-328, (2011). Disponível em: < http://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes_06/BioRes_06_1_0317_Sun_SSJ_Effect_Lignin_Content_Enzym_Hydrol_Furfural_1279.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2014.

TEIXEIRA, ELIANGELA DE MORAIS; OLIVEIRA, CAUÊ R. DE; MATTOSO, LUIZ H. C. Nanofibras de Algodão Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida. Artigo Técnico Cientifico. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 264-268, 2010.

TEODORO, KELCILENE B. R.; TEIXEIRA, ELIANGELA DE MORAIS; CORRÊA, ANA C.; CAMPOS, ADRIANA DE; MARCONCINI, JOSÉ M.; MATTOSO, LUIZ H. C. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 280-285, 2011.

THIRÉ, ROSSANA M. S. M.; SIMÃO, RENATA A.; ARAÚJO, PEDRO J. G.; ACHETE, CARLOS A. Redução da hidrofilicidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma. Artigo Técnico Científico. **Polímeros**, v. 14, n. 1. p. 57-62, 2004.

TOKIWA, YUTAKA; CALABIA, BUENAVENTURADA P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). **Apllied Microbiology Biotechnology**, v. 72, p.244-251, 2006. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/s00253-006-0488-1. Acesso em: 05 de agosto 2014.

TORRES, FERNANDA MIRANDA; MEDEIROS, DE F. F.; OLIVEIRA, OTANÉA BRITO DE; MACHADO, A. S.; NOGUEIRA, P. M.; VIEIRA, E. D. **Desenvolvimento de processo de produção de poli(ácido lático)**. SENAI CETIND-BAHIA, 2013, p8.

VINK, ERWIN T. H.; RABAGOB, KARL R.; GLASSNER, GLASSNER, DAVID A.; GRUBER, PATRICK R. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. **Polymer Degradation and Stability**, v.80, n. 3, 2003, p.403-419, ISSN 0141-3910.

WENZEL, ROBERT N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, **Engineering Chemistry**, 28(8), doi:10.1021/ie50320a024. 1936. 988 p.

WENZL, HERMANN FRANZ JOSEPH. **The chemical tecnology of wood**. Academic Press. New York. 1970. 692p.

WHALLEY, E. **Canadian Journal of Chemistry**. p. 37-788, 1959.

WU, CHUN LEI; ZHANG, MING QIU; RONG, MIN ZHI; FRIEDRICH, KLAUS. Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites. **Composite Science and Technology**, 62: p.1327-1340, 2002.

WU, JING; WANG, NU; WANG, LI; DONG, HUA; ZHAO, YONG; JIANG, LEI. Unidirectional water-penetration composite fibrous film via electrospinning**. Electronic Supplementary Material (ESI) for Soft Matter**. This Journal is. The Royal Society of Chemistry, 2012. p6.

XIAO, LIN; WANG, BO; YANG, GUANG; GAUTHIER, MARIO. **Poly(lactic acid)-based biomaterials: Synthesis, modification and applications.** College of Life Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, 2012, 902p. ISBN 978-953-307-471-9.

YU, Y.; LOU, X.; WU, H. **Energy Fuels**. p. 22-46, 2008.

ZHANG, MEI; SINGH, P. RAMAN. Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by AL_2O_3 nanoparticles, **Materials Letters**, 58: p.408-412, 2004.

ZHANG, SHU-JUAN; YU, HAN-QUING; FENG, HUI MIN. PVA-based activated carbon fibers with lotus root-like axially porous structure. **Carbon**. v. 44 (10), p.2059-2068, 2006.

ARTIGOS PUBLICADOS

Título: The Use of Exoskeletons of Shrimp (Litopenaeus vanammei) and Crab (Ucides cordatus) for the Extraction of Chitosan and Production of Nanomembrane.

Autore(s): Sânia M. B. de Andrade, Rasiah Ladchumananandasivam, Brismark G. da Rocha, Débora D. Belarmino e Alcione O. Galvão.

Revista: Materials Scientific and Applications, 2012, 3, p.495-508.
Doi: 10.4236/mas.2012.37070

Título: Physical and Morphological Structure of Chicken Feathers (Keratin Biofiber) in Natural, Chemically and Thermally Modified Forms.

Autore(s): Débora D. Belarmino, Rasiah Ladchumananandasivam, Loilde D. Belarmino, Juliana R. de M. Pimentel, Brismark G. da Rocha, Alcione O. Galvão e Sânia M. B. de Andrade.

Revista: Materials Scientific and Applications, 2012, 3, p.887-843.
Doi: 10.4236/mas.2012.312129

Título: A Ocorrência de Metais Pesados em Efluentes Hospitalares

Autore(s): Dany Geraldo Kramer Cavalcante e Silva, Rayana Garcia Macêdo, Brismark G. da Rocha, Rasiah Ladchumananandasivam et al.

Capitulo de livro: Contribuições Teóricas e Relatos de Pesquisas Apresentadas na Região Tocantina, 2012, p.41-47.
ISBN 978-85-63080-92-9

Título: A Ocorrência de Metais Pesados em Efluentes Hospitalares

Autore(s): Dany Geraldo Kramer Cavalcante e Silva, Rayana Garcia Macêdo, Brismark G. da Rocha, Rasiah Ladchumananandasivam et al.

Capitulo de livro: Contribuições Teóricas e Relatos de Pesquisas Apresentadas na Região Tocantina, 2012, p.41-47.
ISBN 978-85-63080-92-9

Título: Modelagem Estatística para Otimizar o Custo de Implantação de um sistema Híbrido Eólico-Solar.

Autore(s): Brismark G. da Rocha.

Capitulo de livro: Contribuições Teóricas e Relatos de Pesquisas Apresentadas na Região Tocantina, 2012, p.72-79.

ISBN 978-85-63080-92-9

Título: Preparação e Caracterização de Membranas de Quitosana de Camarões (*Litopenaeus vannamei)* e Caranguejos (*Ucides* cordatus).

Autore(s):): Sânia M. B. de Andrade, Rasiah Ladchumananandasivam, Brismark G. da Rocha, Débora D. Belarmino, Alcione O. Galvão e Sânia M. B. de Andrade.

Revista: BioFar.

ISBN 1983-4209 v. 7 n. 2. 2012.

Título: Biosorpition of Nickel from aqueous Solutions by sisal Fibers (Agave Sisalana Perrine) Modified by Citric Acid.

Autore(s): Dany Geraldo Kramer Cavalcante e Silva, Brismark G. da Rocha, Marcos Aquino Silva, Batísta Sousa Costa, Késia Karina de Oliveira Souto Silva et al.

Conferência: 1º International Conference on Natural Fibers.

Guimarães/Portugal, 09 a 11 June 2013.

Título: Extraction of Nano Sized Cellulose Whiskers from Pineapple Leaf Fibers Optical-Structural and Surface Studies

Autore(s): Brismark G. da Rocha, Rasiah Ladchumananandasivam, José Heriberto Oliveira do Nascimento, Débora Belarmino Damasceno, João Maria Soares, Elayaperumal Manikandan.

Revista: Cellulose.

Aceite para publicação em 2014.

APÊNDICE A – Análise de macronutrientes e micronutrientes contidos na folha do abacaxi.

Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte S/A - EMPARN
Rua Eliza Branco Pereira dos Santos, s/n- Bairro Parque das Nações-Parnamirim /RN
CEP: 59.158-160 - Caixa Postal: 188 - Tel.: (84) 3232 – 5858 - Fax: (84) 3232 - 5868
CGC: 08.510.158/0001/13 – Insc.: 20.013.545-7 - site: www.emparn.rn.gov.br

LABORATÓRIO DE ANÁLISES DE SOLO, ÁGUA E PLANTA
Av. Interventor Mário Câmara, 2550 – Cid. da Esperança - Natal - RN 59074-600
Fone (84) 3232 – 5877

CERTIFICADO N.º 380/12

Amostra n.º: 380/12 Data: 23/10/12 Data de Entrada: 09/10/12
Solicitante: BRISMARK GOIS DA ROCHA
Procedência : Ielmo Marinho – RN
Material: Folha de Abacaxi Marca: -
Coletor: [ ] Laboratório [x] Cliente

RESULTADOS DE ANÁLISES

Identificação		Macronutrientes $g.kg^{-1}$						Micronutrientes $mg.kg^{-1}$			
Remet.	Lab.	N	P	K	Ca	Mg	Na	Zn	Cu	Fe	Mn
	380/12	11.40	0,97	17,95	2,85	2,49	0,95	11	15	46	1.425

FAIXA DE ADEQUAÇÃO P/ CULTURA DO ABACAXI												
g/Kg							mg/Kg					
N	P	K	Ca	Mg	S	Na	Cl	B	Cu	Fe	Mn	Zn
15	0,8	22	8	3	-	-	-	20	5	100	50	5
17	1,2	30	12	4	-	-	-	40	10	200	200	15

Coordenador do Laboratório
Alfredo Osvaldo Dantas de Azevedo
M. Sc Eng. Sanitária
CRQ N^0 15.1.00182

APÊNDICE B - Resultados dos cálculos estequiométricos da titulação do teste de *Sturm* com PVA.

Número da titulação	TITULAÇÃO					DEGRADAÇÃO		
	Massa do HCl		Massa do $Ba(OH)_2$ (g)	Massa total de $Ba(OH)_2$ titulado		% que reagiu com $Ba(OH)_2$	Massa que reagiu de $Ba(OH)_2$ (g)	Massa do carbono oriunda da degradação (g)
	Volume titulado mL	(g)		mL	(g)			
1	6,2	0,02251	0,09727	10	9,72699	22,87	3,04954	0,11610
2	6,5	0,02385	0,10305	10	10,30535	18,53	2,47118	0,09408
3	2,3	0,00840	0,03628	10	3,62791	68,61	9,14863	0,34829
4	7,2	0,02628	0,11357	10	11,35692	11,83	1,57735	0,06005
5	5,8	0,02117	0,09149	10	9,14863	28,39	3,78564	0,14412
6	5,8	0,02117	0,09149	10	9,14863	28,39	3,78564	0,14412
7	6,0	0,02190	0,09464	10	9,46410	26,03	3,47017	0,13211
8	7,4	0,02689	0,11620	10	11,61981	9,86	1,31446	0,05004
9	7,3	0,02665	0,11515	10	11,51466	10,65	1,41962	0,05405
10	4,4	0,01606	0,06940	10	6,94034	44,95	5,99393	0,22819
11	4,0	0,01460	0,06309	10	6,30940	49,69	6,62487	0,25221
12	3,5	0,01278	0,05521	10	5,52073	47,31	6,30940	0,24020
13	3,4	0,01241	0,05363	10	5,36299	48,49	6,46714	0,24621
14	5,4	0,01971	0,08518	10	8,51769	26,02	3,47017	0,13211
15	4,7	0,01716	0,07414	10	7,41355	35,48	4,73205	0,18015
16	6,4	0,02336	0,10095	10	10,09504	14,19	1,89282	0,07206
17	6,1	0,02227	0,09622	10	9,62184	17,74	2,36603	0,09008
18	4,9	0,01789	0,07729	10	7,72902	33,11	4,41658	0,16814
19	4,0	0,01460	0,06309	10	6,30940	43,77	5,83620	0,22219
20	5,8	0,02117	0,09149	10	9,14863	22,48	2,99697	0,11410
21	5,1	0,01862	0,08044	10	8,04449	30,75	4,10111	0,15613
22	6,3	0,02300	0,09937	10	9,93731	16,56	2,20829	0,08407
23	6,4	0,02336	0,10095	10	10,09504	15,38	2,05056	0,07807
24	4,8	0,01752	0,07571	10	7,57128	33,12	4,41658	0,16814
25	5,5	0,02008	0,08675	10	8,67543	26,03	3,47017	0,13211
26	4,4	0,01606	0,06940	10	6,94034	39,04	5,20526	0,19817
27	6,0	0,02190	0,09464	10	9,46410	20,11	2,68150	0,10209
28	3,8	0,01387	0,05994	10	5,99393	46,13	6,15167	0,23420
29	5,8	0,02117	0,09149	10	9,14863	22,47	2,99697	0,11410
30	5,7	0,02093	0,09043	10	9,04347	23,26	3,10212	0,11810
31	5,4	0,01971	0,08518	10	8,51769	28,39	3,78564	0,14412
32	5,1	0,01862	0,08044	10	8,04449	31,94	4,25885	0,16214
33	5,7	0,02068	0,08938	10	8,93832	24,05	3,20728	0,12210
34	6,5	0,02373	0,10253	10	10,25278	14,19	1,89282	0,07206

Continua

Continuação

35	5,4	0,01983	0,08570	10	8,57027	26,81	3,57533	0,13611
36	6,2	0,02263	0,09780	10	9,77957	17,74	2,36603	0,09008
37	6,2	0,02263	0,09780	10	9,77957	18,93	2,52376	0,09608
38	4,3	0,01570	0,06783	10	6,78261	41,40	5,52073	0,21018
39	6,0	0,02190	0,09464	10	9,46410	27,20	3,62791	0,13812
40	4,3	0,01570	0,06783	10	6,78261	47,31	6,30940	0,24020
41	5,4	0,01971	0,08518	10	8,51769	34,30	4,57432	0,17415
42	4,1	0,01497	0,06467	10	6,46714	50,87	6,78261	0,25822
43	4,0	0,01460	0,06309	10	6,30940	52,04	6,94034	0,26422
44	3,2	0,01168	0,05048	10	5,04752	61,52	8,20222	0,31226
45	5,7	0,02081	0,08991	10	8,99090	31,94	4,25885	0,16214
46	6,5	0,02373	0,10253	10	10,25278	20,11	2,68150	0,10209
47	7,5	0,02738	0,11830	10	11,83013	9,46	1,26188	0,04804
48	7,1	0,02604	0,11252	10	11,25176	14,98	1,99798	0,07606
49	7,5	0,02738	0,11830	10	11,83013	10,64	1,41962	0,05405
50	7,0	0,02567	0,11094	10	11,09403	16,16	2,15571	0,08207
51	7,4	0,02701	0,11672	10	11,67239	11,83	1,57735	0,06005
52	6,1	0,02227	0,09622	10	9,62184	23,66	3,15470	0,12010
53	7,2	0,02628	0,11357	10	11,35692	10,65	1,41961	0,05404
54	6,2	0,02263	0,09780	10	9,77957	24,84	3,31244	0,12611
55	6,2	0,02263	0,09780	10	9,77957	24,84	3,31244	0,12611
56	7,0	0,02555	0,11041	10	11,04145	15,38	2,05056	0,07807
57	6,7	0,02446	0,10568	10	10,56825	20,11	2,68150	0,10209
58	6,8	0,02482	0,10726	10	10,72598	18,92	2,52376	0,09608
59	6,5	0,02373	0,10253	10	10,25278	22,48	2,99697	0,11410
60	6,9	0,02519	0,10884	10	10,88372	17,74	2,36603	0,09007
61	6,8	0,02482	0,10726	10	10,72598	20,11	2,68150	0,10209
62	6,9	0,02519	0,10884	10	10,88372	18,93	2,52376	0,09608
63	6,3	0,02300	0,09937	10	9,93731	26,02	3,47017	0,13211
64	7,5	0,02738	0,11830	10	11,83013	11,83	1,57735	0,06005
65	6,9	0,02519	0,10884	10	10,88372	18,92	2,52376	0,09608
66	6,8	0,02482	0,10726	10	10,72598	20,11	2,68150	0,10209
67	6,9	0,02519	0,10884	10	10,88372	18,92	2,52376	0,09608
68	7,0	0,02555	0,11041	10	11,04145	17,72	2,36603	0,09008
69	6,9	0,02519	0,10884	10	10,88372	18,90	2,52376	0,09608
70	6,9	0,02519	0,10884	10	10,88372	18,90	2,52376	0,09608

Fonte: Autor.

APÊNDICE C - Resultados dos cálculos estequiométricos da titulação do teste de *Sturm* com PLA.

Número da titulação	TITULAÇÃO					DEGRADAÇÃO		
	Massa do HCl		Massa do $Ba(OH)_2$ (g)	Massa total de $Ba(OH)_2$ titulado		% que reagiu com $Ba(OH)_2$	Massa que reagiu de $Ba(OH)_2$ (g)	Massa do CO_2 oriunda da degradação
	Volume titulado mL	(g)		mL	(g)			
1	4,3	0,01570	0,06783	10	6,78261	44,95	5,99393	0,22819
2	6,6	0,02397	0,10358	10	10,35793	18,14	2,41860	0,09208
3	6,2	0,02251	0,09727	10	9,72699	22,87	3,04954	0,11610
4	6,1	0,02214	0,09569	10	9,56926	25,24	3,36501	0,12811
5	5,6	0,02044	0,08833	10	8,83316	30,76	4,10111	0,15613
6	6,4	0,02348	0,10148	10	10,14762	20,90	2,78665	0,10609
7	6,3	0,02287	0,09885	10	9,88473	22,87	3,04954	0,11610
8	6,7	0,02433	0,10516	10	10,51567	18,14	2,41860	0,09208
9	6,5	0,02373	0,10253	10	10,25278	20,11	2,68150	0,10209
10	8,0	0,02908	0,12566	10	12,56622	2,76	0,36805	0,01401
11	2,1	0,00767	0,03312	10	3,31244	72,16	9,62184	0,36631
12	4,6	0,01679	0,07256	10	7,25581	34,30	4,57432	0,17415
13	5,9	0,02154	0,09306	10	9,30637	18,92	2,52376	0,09608
14	5,0	0,01825	0,07887	10	7,88675	30,75	4,10111	0,15613
15	7,2	0,02628	0,11357	10	11,35692	5,91	0,78867	0,03003
16	6,6	0,02409	0,10411	10	10,41051	11,83	1,57735	0,06005
17	5,2	0,01898	0,08202	10	8,20222	28,38	3,78564	0,14412
18	5,1	0,01862	0,08044	10	8,04449	30,75	4,10111	0,15613
19	7,5	0,02738	0,11830	10	11,83013	2,37	0,31547	0,01201
20	6,7	0,02446	0,10568	10	10,56825	11,83	1,57735	0,06005
21	6,6	0,02397	0,10358	10	10,35793	13,40	1,78766	0,06806
22	6,3	0,02300	0,09937	10	9,93731	16,56	2,20829	0,08407
23	5,9	0,02154	0,09306	10	9,30637	21,29	2,83923	0,10809
24	5,7	0,02081	0,08991	10	8,99090	22,48	2,99697	0,11410
25	5,4	0,01971	0,08518	10	8,51769	27,21	3,62791	0,13812
26	5,8	0,02117	0,09149	10	9,14863	22,48	2,99697	0,11410
27	5,5	0,02008	0,08675	10	8,67543	26,02	3,47017	0,13211
28	6,0	0,02178	0,09412	10	9,41152	20,50	2,73407	0,10409
29	4,0	0,01460	0,06309	10	6,30940	43,77	5,83620	0,22219
30	5,6	0,02056	0,08886	10	8,88574	24,45	3,25986	0,12410
31	6,9	0,02519	0,10884	10	10,88372	10,65	1,41962	0,05404
32	3,4	0,01241	0,05363	10	5,36299	52,05	6,94034	0,26422
33	5,7	0,02081	0,08991	10	8,99090	23,66	3,15470	0,12010
34	6,0	0,02190	0,09464	10	9,46410	20,11	2,68150	0,10209

Continua

Continuação

35	6,6	0,02409	0,10411	10	10,41051	13,01	1,73509	0,06606
36	6,6	0,02409	0,10411	10	10,41051	13,01	1,73509	0,06606
37	6,2	0,02263	0,09780	10	9,77957	18,93	2,52376	0,09608
38	5,4	0,01971	0,08518	10	8,51769	28,39	3,78564	0,14412
39	5,5	0,02008	0,08675	10	8,67543	33,12	4,41658	0,16814
40	5,0	0,01825	0,07887	10	7,88675	39,04	5,20526	0,19817
41	7,0	0,02555	0,11041	10	11,04145	15,38	2,05056	0,07807
42	4,2	0,01545	0,06677	10	6,67745	49,29	6,57229	0,25021
43	4,0	0,01460	0,06309	10	6,30940	52,04	6,94034	0,26422
44	5,6	0,02044	0,08833	10	8,83316	33,12	4,41658	0,16814
45	6,9	0,02531	0,10936	10	10,93629	17,35	2,31345	0,08807
46	6,0	0,02190	0,09464	10	9,46410	26,02	3,47017	0,13211
47	6,5	0,02385	0,10305	10	10,30535	20,90	2,78665	0,10609
48	5,3	0,01935	0,08360	10	8,35996	36,66	4,88979	0,18616
49	6,9	0,02519	0,10884	10	10,88372	17,74	2,36603	0,09007
50	6,3	0,02300	0,09937	10	9,93731	24,84	3,31244	0,12611
51	7,0	0,02555	0,11041	10	11,04145	16,56	2,20829	0,08407
52	6,2	0,02263	0,09780	10	9,77957	22,48	2,99696	0,11410
53	7,1	0,02592	0,11199	10	11,19919	11,83	1,57735	0,06005
54	7,3	0,02665	0,11515	10	11,51466	11,83	1,57735	0,06005
55	7,3	0,02665	0,11515	10	11,51466	11,83	1,57735	0,06005
56	7,4	0,02701	0,11672	10	11,67239	10,65	1,41962	0,05405
57	7,3	0,02665	0,11515	10	11,51466	13,01	1,73509	0,06606
58	7,9	0,02884	0,12461	10	12,46107	5,91	0,78868	0,03003
59	7,5	0,02738	0,11830	10	11,83013	10,65	1,41962	0,05405
60	7,6	0,02774	0,11988	10	11,98786	9,46	1,26188	0,04804
61	7,9	0,02884	0,12461	10	12,46107	5,91	0,78868	0,03003
62	8,0	0,02920	0,12619	10	12,61880	4,73	0,63094	0,02402
63	7,8	0,02847	0,12303	10	12,30333	7,10	0,94641	0,03603
64	8,1	0,02957	0,12777	10	12,77654	3,55	0,47321	0,01802
65	7,9	0,02884	0,12461	10	12,46107	5,91	0,78868	0,03003
66	8,0	0,02920	0,12619	10	12,61880	4,73	0,63094	0,02402
67	7,9	0,02884	0,12461	10	12,46107	5,91	0,78868	0,03003
68	7,8	0,02847	0,12303	10	12,30333	7,10	0,94641	0,03603
69	7,8	0,02847	0,12303	10	12,30333	7,10	0,94641	0,03603
70	7,8	0,02847	0,12303	10	12,30333	7,10	0,94641	0,03603

Fonte: Autor.