



**LISIANE NUNES HUGEN**

**NANOCOMPÓSITOS A BASE DE QUITOSANA  
REFORÇADOS COM NANOFIBRAS DE *Pinus sp.*  
E *Eucalyptus sp.***

**LAVRAS – MG**

**2016**

**LISIANE NUNES HUGEN**

**NANOCOMPÓSITOS A BASE DE QUITOSANA REFORÇADOS COM  
NANOFIBRAS DE *Pinus sp.* E *Eucalyptus sp.***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Madeira como Matéria Prima, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Maria Lúcia Bianchi

Coorientador

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

**LAVRAS - MG**

**2015**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Hugen, Lisiane Nunes.

Nanocompósitos a base de quitosana reforçados com nanofibras  
de *Pinus sp.* e *Eucalyptus sp.* / Lisiane Nunes Hugen. – Lavras :  
UFLA, 2016.

70 p. : il.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de  
Lavras, 2015.

Orientadora: Maria Lúcia Bianchi.

Bibliografia.

1. Compósitos. 2. Fibrilação mecânica. 3. Celulose  
microfibrilada. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

**LISIANE NUNES HUGEN**

**NANOCOMPÓSITOS A BASE DE QUITOSANA REFORÇADOS COM  
NANOFIBRAS DE *Pinus sp.* E *Eucalyptus sp.***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Madeira como Matéria Prima, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 03 de agosto de 2015.

Dra. Marali Vilela Dias            UFLA

Dra. Vássia Carvalho Soares    IFMG

Dra. Maria Lúcia Bianchi  
Orientadora

**LAVRAS – MG**

**2015**

*À minha família...*

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade de realização deste trabalho. À Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo. À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelos recursos que permitiram aquisição de equipamentos.

Aos professores que muito me ajudaram durante toda a minha caminhada. À Professora Dra. Maria Lúcia Bianchi (orientadora) e Professor Dr. Gustavo Tonoli (coorientador), pelas orientações dadas em todas as fases de execução do trabalho, por terem acreditado em mim. Agradeço o carinho e a confiança em mim depositada.

À Embrapa Instrumentação de São Carlos por ter cedido gentilmente equipamentos utilizados para realização de algumas análises. À pesquisadora Maria Alice Martins, aos técnicos do laboratório Viviane, Paulo pelo auxílio durante a execução dos testes.

À professora Dra. Marali e ao professor Dr. Mario Guimarães pelo auxílio em algumas fases da pesquisa.

Aos meus pais, irmãs e familiares, pela força, confiança e ao Pedro pelo apoio e carinho.

Aos meus amigos Lidiane, Abner, Ana Carolina, Gisele, Tatiane, Pigozzo, Anna e Tatiane por serem a minha segunda família e aos demais amigos que conquistei aqui em Lavras, aos colegas de pesquisa da “CTM”, pois, quando não era possível resolver um problema sozinha, vocês me apoiaram.

Aos meus eternos amigos de Santa Catarina, Vinícius, Patrícia, Morgana, Ângela e Poliana, mesmo distante vocês sempre estavam comigo, atualizando-me das novidades.

A Deus, por sempre estar presente em minha vida, concedendo-me sabedoria para superar os obstáculos em meu caminho.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

*Muito Obrigado!*

## RESUMO

Buscando alternativas para o uso dos recursos florestais nas indústrias de embalagens, este trabalho foi realizado com o objetivo de entender e avaliar a capacidade que a celulose microfibrilada de *Pinus sp.* e *Eucalyptus sp.* tem de atuar como reforço em matriz de quitosana. Para a obtenção da celulose microfibrilada, utilizou-se o processo mecânico de fibrilação. A microscopia de força atômica (MFA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para caracterizar a celulose microfibrilada. A avaliação microestrutural dos compósitos foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Também foram avaliadas as propriedades físicas e mecânicas. Os resultados mostraram que, após o processamento mecânico das celuloses de *Pinus sp.* e *Eucalyptus sp.*, ocorreu uma redução de aproximadamente, 99% no diâmetro médio da celulose microfibrilada obtida. A adição de 10% de reforço melhorou 105% e 75% a resistência à tração, para compósitos com celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*, respectivamente. Houve um aumento de 75% e 69% no módulo de elasticidade, para celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*, respectivamente. A adição da celulose microfibrilada diminuiu a transparência dos compósitos. A solubilidade em água e a permeabilidade ao vapor de água dos compósitos, contendo altos teores de celulose microfibrilada, mostrou significativa diminuição em seus valores.

Palavras-chave: Compósitos. Fibrilação mecânica. Celulose microfibrilada. Nanofibrilas. Cristalinidade.

## ABSTRACT

Seeking alternatives for the use of forest resources in packaging industries, this study aimed to evaluate the effect of the inclusion of microfibrillated cellulose of *Pinus sp.* and *Eucalyptus sp.*, at different concentrations, on the physical, mechanical, morphological, optical properties, as well as those of the composites prepared from chitosan (matrix). To obtain microfibrillated cellulose we used the mechanical fibrillation process. Atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the microfibrillated cellulose. The microstructural evaluation of composites was performed using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Physical and mechanical properties were also evaluated. The results showed that, after the mechanical processing of *Pinus sp.* e *Eucalyptus sp.* pulps, a reduction of approximately 99% occurred in the average diameter of the obtained microfibrillated cellulose. The addition of 10% of reinforcement improved 105% and 75% tensile strength, for composites with microfibrillated cellulose of *Eucalyptus sp.* and of *Pinus sp.*, respectively. An increase of 75% and 69% occurred in the modulus of elasticity for microfibrillated cellulose of *Eucalyptus sp.* and of *Pinus sp.*, respectively. The addition of microfibrillated cellulose decreased transparency of the composites. The values of water solubility and permeability to water vapor of the composites with high microfibrillated cellulose content showed a significant decrease.

Keywords: Composites. Mechanical fibrillation. Microfibrillated cellulose. Nanofibrils. Crystallinity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fases da produção da CMF: a) Polpa celulósica branqueada de <i>Pinus sp.</i> ; b) Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-3 fibrilador; c) gel formado após 30 passagens da solução de polpa celulósica de <i>Pinus sp.</i> ; d) micrografia (MEV) da celulose microfibrilada de <i>Pinus sp.</i> .....	26
Figura 2	Micrografias de MEV: (a) polpa celulósica de <i>Eucalyptus sp.</i> - aumento de 500X; (b) CMF de <i>Eucalyptus sp.</i> - aumento de 10000X; (c) polpa celulósica de <i>Pinus sp.</i> - aumento de 500X; (d) CMF de <i>Pinus sp.</i> - aumento de 10000X .....	38
Figura 3	Micrografias de MFA: (a) CMF de <i>Eucalyptus sp.</i> e (b) CMF de <i>Pinus sp.</i> .....	39
Figura 4	Estatística descritiva: valor máximo, mínimo, média e desvio padrão do diâmetro da polpa celulósica de <i>Eucalyptus sp.</i> e <i>Pinus sp.</i> .....	40
Figura 5	Estatística descritiva: valor máximo, mínimo, média e desvio padrão do diâmetro da celulose microfibrilada de <i>Eucalyptus sp.</i> e <i>Pinus sp.</i> .....	41
Figura 6	Difratogramas da celulose microfibrilada (a) <i>Pinus sp.</i> ; (b) <i>Eucalyptus sp.</i> ; e polpa celulósica (c) <i>Pinus sp.</i> ; (d) <i>Eucalyptus sp.</i> .....	43
Figura 7	Comparação entre a estabilidade térmica da polpa celulósica e celulose microfibrilada de <i>Eucalyptus sp.</i> (a) TG e (b) DTG .....	44
Figura 8	Comparação entre a estabilidade térmica da polpa celulósica e celulose microfibrilada de <i>Pinus sp.</i> (a) TG e (b) DTG.....	45

Figura 9	Micrografia por MEV da matriz polimérica de quitosana: a) superfície com ampliações de 50x; b) superfície com ampliação de 5000x; c) fratura transversal com ampliação de 5000x.....	47
Figura 10	Micrografia da superfície da matriz de quitosana reforçada com celulose microfibrilada: a) QT-2CMF-E; b) QT-5CMF-E; c) QT-10CMF-E; d) QT-2CMF-P; e) QT-5CMF-P; f) QT-10CMF-P; (ampliação 50x) .....	48
Figura 11	Micrografia da superfície da matriz de quitosana reforçada com celulose microfibrilada: a) QT-2CMF-E; b) QT-5CMF-E; c) QT-10CMF-E; d) QT-2CMF-P; e) QT-5CMF-P; f) QT-10CMF-P; (ampliação 10000x).....	49
Figura 12	Micrografia da fratura da matriz polimérica reforçada com celulose microfibrilada: a) QT-2CMF-E; b) QT-5CMF-E; c) QT-10CMF-E; d) QT-2CMF-P; e) QT-5CMF-P; f) QT-10CMF-P; (ampliação 10000x).....	50
Figura 13	Difratogramas de raios X da matriz polimérica e dos compósitos com <i>Eucalyptus sp.</i> : a) QT; b) QT-2CMF-E; c) QT-5CMF-E; d) QT-10CMF-E.....	51
Figura 14	Difratogramas de raios X da matriz polimérica e dos compósitos com <i>Pinus sp.</i> a) QT; b) QT-2CMF-P; c) QT-5CMF-P; d) QT-10CMF-P .....	51
Figura 15	Espectros na região do infravermelho da matriz de quitosana e dos compósitos: a) QT; b) QT-2CMF-E; c) QT-5CMF-E; d) QT-10CMF-E; e) QT-2CMF-P; f) QT-5CMF-P; g) QT-10CMF-P .....	53

Figura 16	Comparação entre a estabilidade térmica da matriz polimérica e dos compósitos com diferentes concentrações de celulose microfibrilada de <i>Eucalyptus sp.</i> (a) TG e (b) DTG.....	54
Figura 17	Comparação entre a estabilidade térmica da matriz polimérica e dos compósitos com diferentes concentrações de celulose microfibrilada de <i>Pinus sp.</i> (a) TG e (b) DTG .....	55
Figura 18	Médias e valores de desvio padrão de transmissão da luz em comprimento de onda de 600 nm, por meio da matriz e dos compósitos: 1) QT; 2) QT-2CMF-E; 3) QT-5CMF-E; 4) QT-10CMF-E; 5) QT-2CMF-P; 6) QT-5CMF-P; 7) QT-10CMF-P ....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Delineamento do projeto .....	27
Tabela 2	Ensaio Mecânico da matriz polimérica quitosana e nos compósitos .....	57
Tabela 3	Valores de espessura, umidade e solubilidade da matriz polimérica quitosana e dos compósitos .....	59
Tabela 4	Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) da matriz de quitosana e dos compósitos .....	60

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	17
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	18
<b>3.1</b>	<b>Celulose e suas características</b> .....	18
<b>3.2</b>	<b>Fibrilas de celulose</b> .....	19
<b>3.3</b>	<b>Celulose microfibrilada (CMF)</b> .....	20
<b>3.4</b>	<b>Quitosana</b> .....	21
<b>3.5</b>	<b>Compósitos</b> .....	22
<b>3.6</b>	<b>Celulose microfibrilada como reforço em compósitos biopoliméricos</b> .....	23
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	25
<b>4.1</b>	<b>Matéria prima para obtenção dos compósitos</b> .....	25
<b>4.2</b>	<b>Produção da celulose microfibrilada (CMF)</b> .....	25
<b>4.3</b>	<b>Delineamento experimental</b> .....	27
<b>4.4</b>	<b>Preparação dos compósitos</b> .....	27
<b>4.5</b>	<b>Caracterização da polpa celulósica e da celulose microfibrilada</b> .....	28
<b>4.5.1</b>	<b>Microscopia de força atômica (MFA)</b> .....	29
<b>4.5.2</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	29
<b>4.5.3</b>	<b>Difração de raios-X</b> .....	29
<b>4.5.4</b>	<b>Análise térmica</b> .....	30
<b>4.6</b>	<b>Caracterização da matriz polimérica e dos compósitos</b> .....	30
<b>4.6.1</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	30
<b>4.6.2</b>	<b>Difração de raios-X</b> .....	31
<b>4.6.3</b>	<b>Análise térmica</b> .....	31
<b>4.6.4</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</b> .....	32
<b>4.6.5</b>	<b>Propriedades mecânicas</b> .....	32
<b>4.6.6</b>	<b>Espessura e Umidade</b> .....	32
<b>4.6.7</b>	<b>Solubilidade dos compósitos</b> .....	33
<b>4.6.8</b>	<b>Permeabilidade ao vapor de água</b> .....	34
<b>4.6.9</b>	<b>Propriedade óptica</b> .....	35
<b>4.7</b>	<b>Análise dos resultados</b> .....	35
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	37
<b>5.1</b>	<b>Caracterização da polpa celulósica e da celulose microfibrilada (CMF) de <i>Eucalyptus sp.</i> e <i>Pinus sp.</i></b> .....	37
<b>5.1.1</b>	<b>Morfologia dos materiais</b> .....	37
<b>5.1.2</b>	<b>Difração de Raios X (DRX)</b> .....	42
<b>5.1.3</b>	<b>Termogravimetria</b> .....	44
<b>5.2</b>	<b>Caracterização dos compósitos</b> .....	46
<b>5.2.1</b>	<b>Morfologia dos compósitos</b> .....	46

5.2.2	Difração de Raios X (DRX).....	50
5.2.3	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)-(ATR).....	52
5.2.4	Termogravimetria .....	54
5.2.5	Propriedade mecânica.....	56
5.2.6	Espessura, umidade e solubilidade .....	58
5.2.7	Permeabilidade ao vapor de água.....	60
5.2.8	Propriedade óptica .....	61
6	CONCLUSÃO.....	63
	REFERÊNCIAS .....	64

## 1 INTRODUÇÃO

Em séculos anteriores as pesquisas eram realizadas com o intuito de obter bons resultados, independentemente do processo utilizado, para atingir os objetivos, ou seja, não se levava em consideração se o produto obtido era ou não prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana, se havia a geração de resíduos, se solventes tóxicos eram utilizados, dentre outros.

Hoje é diferente, existe uma grande preocupação com os produtos utilizados já que esses devem seguir algumas normas para evitar impactos ambientais negativos. Assim, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas, sem a geração de resíduos tóxicos, utilizando pouca água, de preferência, produzindo ou gerando produtos biodegradáveis ou de fácil tratamento.

Considerando essas questões ambientais, aumentou-se muito a busca por produtos que possam substituir os polímeros sintéticos não biodegradáveis. Nesse contexto, surge o interesse por plásticos degradáveis, cuja matéria prima seja de fonte renovável, os chamados biopolímero.

Entretanto, estes biopolímeros apresentam desempenho reduzido quando comparados aos polímeros sintéticos (PEREIRA et al., 2014). Desta forma, uma das alternativas que vem sendo bastante estudadas, para solucionar este problema, é a aplicação da nanotecnologia, utilizando materiais em escala nanométrica como reforço.

Neste campo, a celulose vem ganhando destaque, em virtude das suas características, entretanto, para a geração de novos produtos reforçados com celulose, é necessária a transformação da matéria - prima tradicional, pois a demanda hoje em dia é por um material com alto desempenho (MOON et al., 2011). E, em busca deste resultado, é então realizada a desconstrução da celulose, obtendo assim, nanoestruturas que apresentam características superiores comparadas com o material de origem.

A celulose, quando em escala nanométrica, é chamada de celulose microfibrilada ou *whiskers* de celulose, entre outros. Estas nanoestruturas apresentam propriedades ópticas, térmicas e mecânicas diferentes quando comparadas com a celulose em maiores dimensões (PEREIRA et al., 2014).

A adição deste material, em um polímero, fornece ao produto obtido, propriedades únicas e diferentes dos convencionais (YAN; CHOUW; JAYARAMAN, 2014). Por causa destes fatores, torna-se atrativo o uso de celulose microfibrilada para produção de compósitos.

## 2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi entender e avaliar a capacidade que a celulose microfibrilada de *Pinus sp.* e *Eucalyptus sp.* tem de atuar como reforço em matriz de quitosana.

Como objetivos específicos citam-se:

- a) Avaliar as modificações sofridas após o processo de fibrilação da celulose;
- b) Avaliar a distribuição das diferentes concentrações celulose microfibrilada na matriz de quitosana;
- c) Avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de celulose microfibrilada nas propriedades mecânicas, físicas e ópticas dos compósitos.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Celulose e suas características

A celulose se destaca como matéria prima por ser um recurso renovável e abundante na natureza e apresenta propriedades desejáveis para diversos usos (EICHHORN et al., 2010). É um polímero linear, cuja unidade de repetição é denominada celobiose, sendo composta por duas unidades de anidro-glucopiranoose unidas por ligações glicosídicas (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1984; MÓRAN et al., 2008). Suas moléculas tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares devido à disponibilidade dos grupos hidroxilas, estas ligações são extremamente importantes para suas características físicas e químicas (PÄÄKO et al., 2007; SJÖSTROM, 1981).

Na parede celular das plantas em geral, a celulose ocorre na forma de fibrilas finas constituídas de regiões monocristalinas ligadas por regiões amorfas, que ocorrem em menor quantidade (IOELOVICH, 2008; MÓRAN et al., 2008; OKSMAN et al., 2006).

A presença de regiões cristalinas na estrutura polimérica da celulose confere à mesma alta resistência à tração, ao alongamento, à solvatação e insolubilidade à maioria dos solventes (BROWNING, 1963; PHILIPP; D'ALMEIDA, 1988; SJÖSTROM, 1981).

Com o avanço da ciência e da tecnologia, ampliou-se muito a demanda pelo uso da celulose, bem como por seus subprodutos. Tudo isso devido às suas propriedades mecânicas, físicas, estruturais e químicas, além de características como atoxicidade, grande disponibilidade, biodegradabilidade e origem renovável (FARUK et al., 2012; MALKAPURAM; KUMAR; NEGI, 2009;

NABI-SAHEB; JOG, 1999; SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009).

Por estes motivos, pesquisas envolvendo o uso de celulose na preparação de vários materiais têm alavancado resultados promissores, na área de ciência dos polímeros, mostrando o grande potencial para aplicações nas mais diversas áreas.

### 3.2 Fibrilas de celulose

As fibrilas/microfibrilas de celulose apresentam em sua maioria diâmetro entre 2 e 10 nm e comprimento de dezenas de microns (KRÄSSIG, 1993), estas dimensões variam de acordo com as diferentes fontes vegetais (EICHHORN et al., 2010). A definição mais usada atualmente estipula que uma partícula se encontra em escala nano quando, pelo menos, uma de suas dimensões encontra-se entre 1 e 100 nanômetros (OKSMAN et al., 2006).

As fibrilas de celulose podem ser obtidas por meio de dois procedimentos. No procedimento químico ocorre a hidrólise parcial das cadeias de celulose, onde primeiramente são degradadas as regiões amorfas, isso devido a sua maior acessibilidade química (BUFALINO, 2014). Este procedimento resulta em estruturas puramente cristalinas chamadas na literatura de *whiskers* ou *cristsais* (CORRÊA et al., 2010; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009; TONOLI et al., 2012).

No procedimento mecânico o resultado é a obtenção de estruturas heterogêneas, às vezes aglomeradas, que contêm regiões cristalinas e amorfas (BUFALINO, 2014). Os principais métodos de obtenção são a maceração a baixas temperaturas (CHAKRABORTY; SAIN; KORTSCHOT, 2005), a homogeneização a alta pressão (PÄÄKO et al., 2007), o refino ou cisalhamento

(BUFALINO, 2014; GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015; SYVERUD et al., 2011) e a sonificação (CHEN et al., 2011).

As fibrilas de celulose, obtidas pelo método mecânico, também, conhecidas como celulose microfibrilada (CMF) consistem em aglomerados de fibrilas que até podem possuir espessura entre 3 e 10 nm (SVAGAN; SAMIR; BERGLUND, 2007), porém, geralmente estão na faixa entre 20 a 40 nm (SYVERRUD et al., 2011).

Essas nanoestruturas apresentam algumas de suas características, distintas do material de origem, possuindo elevada área superficial devido às dimensões na escala nano (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015).

### **3.3 Celulose microfibrilada (CMF)**

Neste trabalho, optou-se por adotar o termo celulose microfibrilada, que se refere aos agregados de microfibrilas. Apresentando-se como um material bastante heterogêneo, composto por fibras, fragmentos de fibras, fibrilas finas e microfibrilas (CHINGA-CARRASCO, 2011). São obtidas pela desintegração da celulose submetida a um processo mecânico de homogeneização (GARDNER et al., 2008; KOLAKOVIC et al., 2011; SYVERUD et al., 2011)

Esta nanoestrutura pode ser obtida por meio de um moinho fibrilador denominado *grinder*, cujo mecanismo exerce a força de cisalhamento sobre a celulose, ocasionando a quebra de ligações de hidrogênio, individualizando os feixes de microfibrilas da estrutura da parede celular (SIRÓ; PLACKETT, 2010). A celulose microfibrilada é gerada então por fibrilação onde suas suspensões aquosas resultantes, consistem de redes entrelaçadas e desordenadas de CMF (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

As principais propriedades inerentes à celulose microfibrilada são a alta resistência, proveniente do aumento da área de contato, melhorando as ligações

entre as microfibrilas e assim conferindo o aumento das propriedades de resistência (VIANA, 2013), flexibilidade e razão de aspecto, texturas de gel com propriedades pseudoplásticas (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009; SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Por isso, muitos grupos de pesquisa têm direcionado sua atenção para o uso desse material como fase de reforço em compósitos. Algumas características desta celulose microfibrilada como diâmetro, distribuição na matriz e quantidade de reforço utilizado, afetam as propriedades dos compósitos, principalmente as propriedades mecânicas (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015).

### **3.4 Quitosana**

Quitosana é um polissacarídeo catiônico, derivado da quitina, que se encontra presente, principalmente na carapaça de crustáceos. O nome quitosana é usado para quitinas desacetiladas que possuam grau médio de acetilação igual ou menor a 50% (ROBERTS, 1992) e que sejam solúveis em soluções aquosas diluídas de ácidos (LI; DUNN, 1992). Já a quitina é um material mais acetilado e insolúvel na maioria dos solventes testados (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008).

Estruturalmente é constituída de um copolímero composto por unidades de 2-acetamida-2-deoxi- $\beta$ -D-glicopiranoose e de 2-amino-2-deoxi- $\beta$ -D-glicopiranoose (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

A propriedade mais importante da quitosana é a biocompatibilidade e a biodegradabilidade (ROBERTS, 1992), sem esquecer a versatilidade com relação às propriedades físicas e químicas, possibilitando a preparação de materiais poliméricos com diferentes formas como filmes, géis, membranas, microesferas ou mesmo nanopartículas (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

Devido à versatilidade deste biopolímero, sua utilização ocorre nas mais diversas áreas como biomédicas (HEIN et al., 2008; VENKATESAN; KIM, 2010) e também na produção de embalagens (DUFRESNE; DUPEYRE; VIGNON, 2000; SVAGAN; AZIZI SAMIR; BERGLUND, 2007).

Todavia a sensibilidade deste produto à água e à baixa propriedade mecânica diminui muito seu potencial de uso se comparado com polímeros derivados do petróleo (PEREIRA et al., 2014). Desta forma, vários autores têm adotado estratégias, utilizando blendas de polímeros, adição de plastificantes, para aumentar a flexibilidade do produto final, adição de diferentes tipos de reforço para melhorar o desempenho dos polímeros, dentre outros (KHAN et al., 2012; LI; ZHOU; ZHANG, 2009; MESQUITA; DONNICI; PEREIRA, 2010; PEREDA et al., 2011; WANG et al., 2005).

### **3.5 Compósitos**

Os compósitos são materiais heterogêneos, formados pela combinação de dois ou mais materiais com características distintas (MANO, 1991). Constituem-se de umas misturas onde seus componentes preservam algumas de suas características, e o novo produto resultante adquire propriedades diferentes às dos componentes separados, apresentando assim características superiores aos dos componentes principais (MANO, 1991; YAN; CHOUW; JAYARAMAN, 2014).

Neste contexto, os compósitos são constituídos por duas fases, uma fase é descontínua que confere resistência ao esforço, e a outra fase é contínua, que constitui o meio de transferência desse esforço (MANO, 1991). Portanto, com a utilização do reforço, busca-se a melhoria na qualidade desejada, baixa absorção de umidade, baixo custo, disponibilidade e compatibilidade com a matriz.

Com os avanços científicos e tecnológicos ocorreu um fortalecimento do estudo de compósitos, utilizando reforço em nanoescala “nanotecnologia”, em que as matrizes poliméricas apresentam cargas dispersas nas quais pelo menos uma dimensão é inferior a 100 nm (OKSMAN et al., 2006).

Em razão do tamanho nanométrico das estruturas utilizadas para o reforço, é necessário baixo teor de nanopartículas, que se encontram bem dispersas na matriz, não sendo necessária a incorporação de uma grande quantidade de carga para que se obtenham boas propriedades mecânicas, como ocorrem nos compósitos convencionais (KOJIMA et al., 1993; YAO et al., 2002).

### **3.6 Celulose microfibrilada como reforço em compósitos biopoliméricos**

Atualmente estuda-se muito o uso de celulose como reforço em compósitos. Com isso, várias tecnologias foram criadas, o que gerou uma melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos, como elevada resistência e rigidez (AKIL et al., 2011; CORRÊA et al., 2010; DUFRESNE; DUPEYRE; VIGNON, 2000; FARUK et al., 2012; GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015).

Em estudos desenvolvidos por Guimarães Junior et al. (2015), avaliou-se o efeito da inclusão de diferentes concentrações de celulose microfibrilada (CMF) de bambu em compósitos de amido de mandioca e álcool polivinílico (PVA). Constataram que, com a adição de 6,5% de celulose microfibrilada, ocorrem melhoras nas propriedades mecânicas e, quanto à solubilidade e propriedade de barreira, ocorre uma redução com o aumento da concentração do reforço em relação à amostra controle.

O reforço com celulose microfibrilada, em filmes de quitosana, apresenta-se como uma boa alternativa para o desenvolvimento de compósitos, em razão das características semelhantes entre os dois componentes, fazendo

com que a matriz polimérica e a carga interajam positivamente (DUFRESNE; DUPEYRE; VIGNON, 2000; SVAGAN; SAMIR; BERGLUND, 2007).

Em estudos desenvolvidos por Li, Zhou e Zhang (2009), avaliando diferentes concentrações de cristais de celulose (obtidas por hidrólise ácida de línter de algodão) em matriz de quitosana, observaram que os compósitos exibiram uma boa miscibilidade e interações fortes entre os cristais de celulose e a matriz, apresentando excelente estabilidade térmica e resistência à água, com a incorporação de whiskers de celulose.

Em estudos realizados por Mesquita, Donnici e Pereira (2010), avaliando as características de compósitos formados por matriz de quitosana e reforçados com celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.*, foram obtidos materiais com boas propriedades mecânicas e físicas. Khan et al. (2012) avaliaram o reforço de celulose microfibrilada em quitosana e verificaram que, em filmes preparados com 5% de reforço, houve aumento da resistência à tração e melhora na propriedade de permeabilidade ao vapor de água. As análises das propriedades térmicas não mostraram efeito significativo com relação ao reforço.

Pereda et al. (2014), estudando embalagens potencialmente comestíveis de quitosana/glicerol/óleo de oliva, contendo celulose microfibrilada dispersa, mostraram que o uso de celulose microfibrilada e óleo de oliva promoveram, a redução da permeabilidade ao vapor de água, do ângulo de contato e da solubilidade, além do aumento da resistência à tração.

A aplicação da nanotecnologia, ou seja, a adição de reforço em nano escala abre novas possibilidades para melhorar as propriedades físico-mecânicas dos biopolímero, fornecendo ao produto obtido propriedades únicas e diferentes dos convencionais (YAN; CHOUW; JAYARAMAN, 2014). Desta forma, estes fatores tornam atrativo o uso de celulose microfibrilada para produção de compósitos.

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 Matéria prima para obtenção dos compósitos**

A celulose microfibrilada (CMF) foi obtida a partir de polpa celulósica branqueada de *Eucalyptus sp.* fornecida pela Cenibra - Celulose Nipo-Brasileira S/A, Belo Oriente, Minas gerais, Brasil e de *Pinus sp.* pela Buckeye Technologies Inc., Perry, Florida, Estados unidos.

A quitosana (QT) utilizada neste trabalho foi adquirida da Polymar Ciência e Nutrição S/A, Barroso, Fortaleza, Brasil e possui peso molecular de 71,3 kDa e grau de desacetilação de 85,9 %.

Os outros reagentes e solventes utilizados são da Sigma Aldrich.

### **4.2 Produção da celulose microfibrilada (CMF)**

A CMF de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* Foi obtida por fibrilação mecânica, utilizando moinho microfibrilador modelo Supermasscolloider Masuko Sangyo (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co. Ltd.) em 1500 rpm. A distância entre as pedras de carboneto de silício do microfibrilador foi ajustada para 100 µm seguindo metodologia de Nakagaito e Yano (2005).

Inicialmente, a polpa foi imersa em água destilada, na concentração 1%, base massa seca, durante 48 horas, para garantir a hidratação e inchaço das polpas. Após este processo, a suspensão passou 30 vezes no microfibrilador formando um gel.

As etapas de produção da celulose microfibrilada, a partir da polpa celulósica branqueada até a obtenção do gel, estão apresentadas na Figura 1.

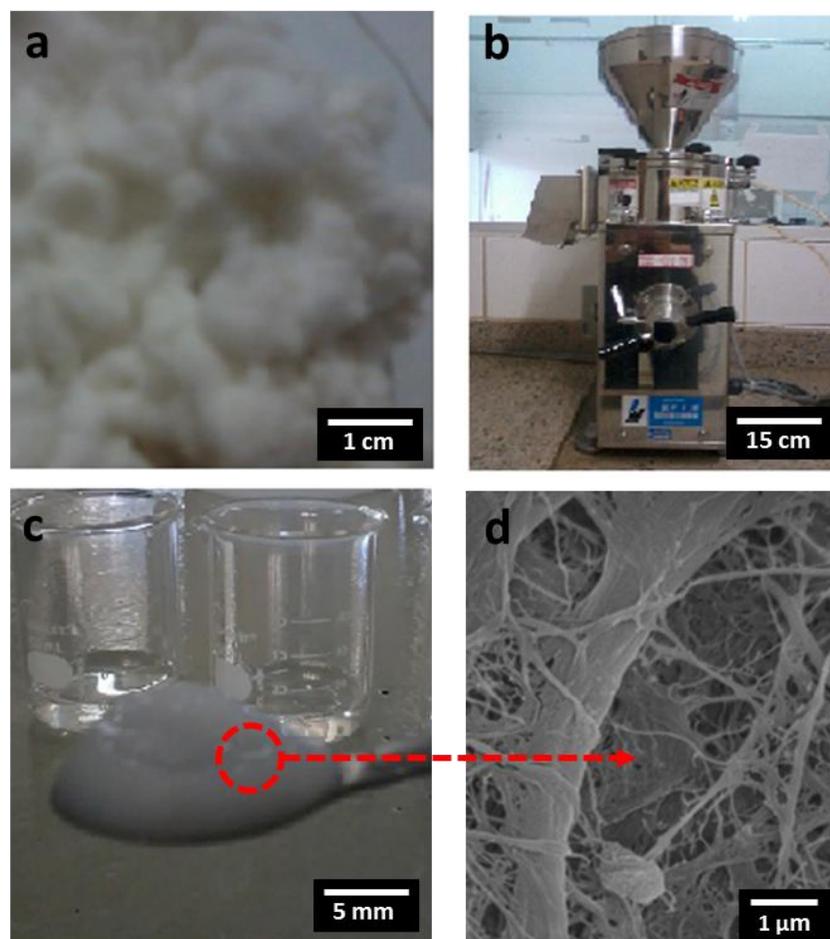


Figura 1 Fases da produção da CMF: a) Polpa celulósica branqueada de *Pinus sp.*; b) Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-3 fibrilador; c) gel formado após 30 passagens da solução de polpa celulósica de *Pinus sp.*; d) micrografia (MEV) da celulose microfibrilada de *Pinus sp.*

As suspensões foram chamadas de CMF-E e CMF-P para a celulose microfibrilada obtida do *Eucalyptus sp.* e do *Pinus sp.*, respectivamente.

### 4.3 Delineamento experimental

O delineamento experimental foi constituído por sete tratamentos, conforme descrito na Tabela 1. Para cada tratamento foram produzidos cinco compósitos (repetições), totalizando 35 compósitos.

Tabela 1 Delineamento do projeto

Código	CMF* (%)	Espécie
QT (somente quitosana)	0 (controle)	---
QT-2CMF-E	2%	<i>Eucalyptus sp.</i>
QT-5CMF-E	5%	<i>Eucalyptus sp.</i>
QT-10CMF-E	10%	<i>Eucalyptus sp.</i>
QT-2CMF-P	2%	<i>Pinus sp.</i>
QT-5CMF-P	5%	<i>Pinus sp.</i>
QT-10CMF-P	10%	<i>Pinus sp.</i>

\* Celulose microfibrilada

### 4.4 Preparação dos compósitos

As matrizes de quitosana reforçadas com celulose microfibrilada (CMF) foram preparadas utilizando o método de evaporação do solvente (*casting*). A solução filmogênica, à base de quitosana, foi preparada de acordo com Dias et al. (2014), com algumas modificações.

Primeiramente foi preparada uma solução dissolvendo-se 2,0 g de quitosana em 90 mL de solução de ácido acético 0,5% (v/v). A mistura de ácido acético e quitosana foi deixada em repouso durante duas horas para hidratação do polissacarídeo. Para completar a dissolução, esta solução foi deixada, durante

6 h sob agitação (1000 rpm), utilizando um agitador magnético, à temperatura ambiente.

A solução foi filtrada com ajuda de papel de filtro e uma bomba de vácuo para remoção da quitosana não solubilizada. Também foram adicionados 10% de glicerol, em relação à quantidade de quitosana, que foram pesados e diluídos em água destilada até que o volume final atingisse 10 mL. O glicerol foi incorporado à solução de quitosana, totalizando 100 mL de solução ao final do processo. Esta solução filmogênica foi utilizada para o desenvolvimento de todos os compósitos.

Posteriormente foram adicionadas as suspensões aquosas de celulose microfibrilada à matriz produzida anteriormente, em concentrações de 2%, 5% e 10% em relação à massa seca da quitosana. As misturas foram agitadas, durante 30 minutos, utilizando um agitador magnético, à temperatura ambiente. Posteriormente foi submetida ao agitador ultrassônico, durante 25 minutos, com potência de 80 W.

Para obtenção dos compósitos, 155 mL de cada solução foram colocados sobre placas de vidro retangular de 450 cm<sup>2</sup> que foram mantidas em uma atmosfera de 60% de umidade relativa e em uma temperatura constante de 20°C, até a evaporação do solvente e formação dos compósitos. Estes valores foram determinados com base em estudos desenvolvidos por Dias et al. (2014).

#### **4.5 Caracterização da polpa celulósica e da celulose microfibrilada**

As análises foram realizadas com amostras antes e após o processo mecânico de fibrilação. Foram analisadas a polpa celulósica branqueada (material moído), a celulose microfibrilada liofilizada (material moído) de *Eucalyptus sp.* e de *Pinus sp.*.

#### 4.5.1 Microscopia de força atômica (MFA)

As imagens foram obtidas pelo modo “tapping” a 1 Hz, usando agulhas de silício com raio de curvatura de 15 nm e ângulo de inclinação de 12°. As amostras de celulose microfibrilada, em suspensão diluída e sonificada por 5 minutos, foram espalhadas em um substrato de vidro óptico e seco a 50°C por 20 min (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015).

A microscopia de força atômica (MFA) foi realizada na celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*, e os diâmetros das estruturas foram medidos com o auxílio do Software Gwyddion.

#### 4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram espalhadas sobre fitas adesivas de carbono dupla face, previamente coladas sobre porta amostras de alumínio (*stubs*) e recobertas com ouro. As micrografias foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura modelo JMS 6510 (JEOL®) com voltagem de 10 kV. Os diâmetros da polpa celulósica de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* foram medidos com o auxílio do Software ImageJ.

#### 4.5.3 Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro, modelo XRD 600 (Rigaku®), operando com 30 kV, 30 mA e radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1540 \text{ \AA}$ ). O escaneamento foi realizado a uma taxa de  $2\theta/\text{min}$  de 5 a  $30,0^\circ$  (TONOLI et al., 2012).

O índice de cristalinidade foi calculado com base na intensidade máxima obtida no pico de cristalinidade principal do difratograma ( $2\theta=22,6^\circ$ ) e da

intensidade mínima localizada entre os dois picos cristalinos ( $2\theta$  entre 14,8 e 16,7°), utilizando a Equação 1, sugerida por Segal et al. (1959).

$$IC = (1 - (I_{am}/I_c)) \times 100 \quad (1)$$

Em que: IC é o índice de cristalinidade (%);  $I_c$  é a intensidade máxima do pico cristalino ( $2\theta = 22,6^\circ$ ); e  $I_{am}$  é intensidade mínima obtida entre os picos ( $2\theta$  entre 14,8 e 16,7°).

#### **4.5.4 Análise térmica**

A estabilidade térmica e perfil de degradação térmica de todas as amostras foram determinados por análise termogravimétrica (TGA) com um DTA-TG Shimadzu 60H. A termogravimetria foi realizada, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando fluxo de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , de  $25^\circ \text{ C}$  a  $600^\circ \text{ C}$  com uma razão de aquecimento de  $10^\circ \text{ C min}^{-1}$  metodologia adaptada de Tonoli et al. (2012).

#### **4.6 Caracterização da matriz polimérica e dos compósitos**

As análises foram realizadas com pedaço da matriz polimérica e dos compósitos com *Eucalyptus sp.* e de *Pinus sp.*.

##### **4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As amostras foram colocadas sobre fitas adesivas de carbono dupla face, previamente coladas sobre porta amostras de alumínio (*stubs*) e recobertas com ouro. As micrografias foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura

modelo JMS 6510 (JEOL®) com voltagem de 10 kV. As imagens foram analisadas com o auxílio do Software ImageJ.

#### 4.6.2 Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro modelo XRD 600 (Rigaku®) operando com 30 kV, 30 mA e radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1540 \text{ \AA}$ ). O escaneamento foi realizado a uma taxa de  $2\theta/\text{min}$  de 5 a  $40,0^\circ$ . O índice de cristalinidade foi calculado com base na intensidade máxima obtida no pico de cristalinidade principal do difratograma ( $2\theta=17,6$  e  $23,2^\circ$ ) e da intensidade mínima localizada entre os dois picos cristalinos ( $2\theta$  entre  $10,7$  e  $11,8^\circ$ ), metodologia adaptada de Khan et al. (2012), utilizando a Equação 2 sugerida por Segal et al. (1959).

$$IC = (1 - (I_{am}/I_c)) \times 100 \quad (2)$$

Em que: IC é o índice de cristalinidade (%);  $I_c$  é a intensidade máxima do pico cristalino ( $2\theta=17,6$  e  $23,2^\circ$ ); e  $I_{am}$  é intensidade mínima obtida entre os picos ( $2\theta$  entre  $10,7$  e  $11,8^\circ$ ).

#### 4.6.3 Análise térmica

A estabilidade térmica e perfil de degradação térmica de todas as amostras foram determinados por análise termogravimétrica (TGA) com um DTA-TG Shimadzu 60H. A termogravimetria foi realizada, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando fluxo de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , de  $25^\circ \text{ C}$  a  $600^\circ \text{ C}$  com uma razão de aquecimento de  $10^\circ \text{ C min}^{-1}$  metodologia adaptada de Tonoli et al. (2012).

#### **4.6.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

As análises de espectroscopia, na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foram obtidas pela técnica de reflexão total atenuada (ATR), realizadas no espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet 6700. Os espectros foram obtidos, utilizando 64 scans por amostra entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  operando no modo de transmissão com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  (KHAN et al., 2012).

#### **4.6.5 Propriedades mecânicas**

A resistência à tração ( $\sigma$ ), deformação ( $\epsilon$ ) e o módulo de elasticidade (MOE) foram medidos, conforme norma ASTM D-882-00 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2000b), em um analisador de textura (Stable Microsystems, modelo TATX-plus). Foram testados quinze corpos de prova para cada compósito de (100 × 10 mm) e a separação inicial entre as garras foi de 50 mm com velocidade de 0,02  $\text{mm s}^{-1}$ .

A resistência à tração ( $\sigma$  - MPa) foi calculada dividindo a carga máxima pela área da seção transversal do compósito. A deformação ( $\epsilon$  - %) foi calculada pela relação percentual entre o alongamento do corpo de prova e seu comprimento inicial padrão (50 mm). O módulo de elasticidade (MOE - Mpa) foi calculado pela razão entre a tensão de tração e a deformação correspondente, abaixo do limite de proporcionalidade do material.

#### **4.6.6 Espessura e Umidade**

A espessura dos compósitos foi obtida por meio de medições com o auxílio de um micrômetro. A determinação da umidade dos compósitos foi

realizada pelo método gravimétrico de acordo com a norma T412-om02. Primeiramente os corpos de prova foram pesados em balança analítica em ambiente controlado e, posteriormente, foram secos em estufa a  $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e pesados novamente. A porcentagem de umidade foi calculada com base nos valores da massa do material úmido e da massa do material seco.

#### 4.6.7 Solubilidade dos compósitos

A matriz e os compósitos foram deixados em sala climatizada sob temperatura de  $20^{\circ}\text{C} \pm 2$  e umidade de, aproximadamente, 65%. Depois de climatizados, foram pesados e imersos em 50 mL de água destilada por 24 h. Após este período, a água foi drenada e os compósitos foram secos em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$ , durante 24 horas, e posteriormente, pesados. A porção dos compósitos solubilizada em água foi calculada, segundo a Equação 3, (GONTARD et al., 1994).

$$\text{MS\%} = \frac{(m_i - m_f) \cdot 100}{m_i} \quad (3)$$

Em que: MS% é a porcentagem de material solubilizado;  $m_i$  é massa inicial (g) da amostra e  $m_f$  é massa final (g) da amostra.

#### 4.6.8 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água da matriz e dos compósitos foi determinada por gravimetria pelo método padrão utilizando norma ASTM E 96-00 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2000a). As amostras foram cortadas com um raio de 5,25 mm e colocadas entre a tampa e os frascos de vidro âmbar da célula de permeabilidade. O conjunto frasco de vidro com tampa + amostras + sílica-gel foram secos em estufa à temperatura de 50°C, por 24 horas e depois pesados. Após a pesagem, o conjunto foi acondicionado em dessecador com 100% de umidade relativa.

O vapor de água permeável à matriz e ao compósito e absorvido pela sílica foi determinado pelo ganho de massa do sistema. As medições (pesagens) foram realizadas a cada hora, durante 8 horas consecutivas. A taxa de permeabilidade (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foram calculadas pelas Equações 4 e 5.

$$TPVA = (w/t) \cdot (1/A) \quad (4)$$

Em que: TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ),  $w$  é o ganho de massa (g) da célula de medida;  $t$  é o tempo (h);  $A$  é a área exposta da matriz e do compósito ( $\text{m}^2$ ). A relação  $w/t$  foi calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de massa (g) do filme em função do tempo (horas).

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{p \cdot (UR_f - UR_i)} \quad (5)$$

Em que: PVA é a permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g mm m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{kPa}^{-1}$ ), TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ );  $e$  é a espessura

da matriz e do compósito (mm) na célula de medida;  $p$  é a pressão de vapor da água (3,16746 kPa ~ 24,076 x 105 mmHg) e  $UR_f - UR_d$  é a diferença entre a umidade fora e dentro da célula de permeabilidade a 25 °C.

#### 4.6.9 Propriedade óptica

A transparência dos compósitos foi determinada, medindo-se a porcentagem de transmitância (%T) a 600 nm, utilizando-se um espectrofotômetro GBC UV/VIS 918, Shimadzu, de acordo com Sothornvit et al. (2010) e Guimarães Junior et al. (2015).

As amostras foram cortadas em retângulos de 10 x 50 mm e aderidos à parede interna da cubeta de quartzo do espectrofotômetro. A cubeta vazia foi utilizada como controle (totalmente transparente). O dispositivo foi programado para exibir o valor de transmitância de luz (%). A transparência ( $T_{600}$ ) da matriz polimérica e dos compósitos foi calculada utilizando-se a Equação 6:

$$T_{600} = \frac{\log \%T}{e} \quad (6)$$

Em que:  $\log \%T$  é o logaritmo da transmitância obtida no espectrofotômetro a 600 nm, e  $e$  é a espessura do compósito (mm).

#### 4.7 Análise dos resultados

A análise estatística das propriedades dos compósitos foi realizada por meio da análise de variância com Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC). Foi utilizado o teste de médias Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade, para as propriedades mecânica e físicas da matriz polimérica quitosana e para os compósitos com *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*.

Os demais dados (MEV, AFM, DRX, FTIR e TG) foram submetidos à análise descritiva.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Caracterização da polpa celulósica e da celulose microfibrilada (CMF) de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.***

Pode ser observado que a polpa celulósica de *Eucalyptus sp.* e de *Pinus sp.* Consiste, essencialmente, de feixes de microfibrilas, subestruturas da parede celular (KRÄSSIG, 1993), que, depois de várias passagens pelo moinho (*grinder*), encontram-se fibrilados, ou seja, as microfibrilas estão se soltando dos feixes e o material tem aspecto de “desgrenhado” (BUFALINO, 2014).

#### **5.1.1 Morfologia dos materiais**

As Figuras 2b e 2d retratam a modificação sofrida pela polpa celulósica de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*, respectivamente, após a fibrilação no *grinder*.

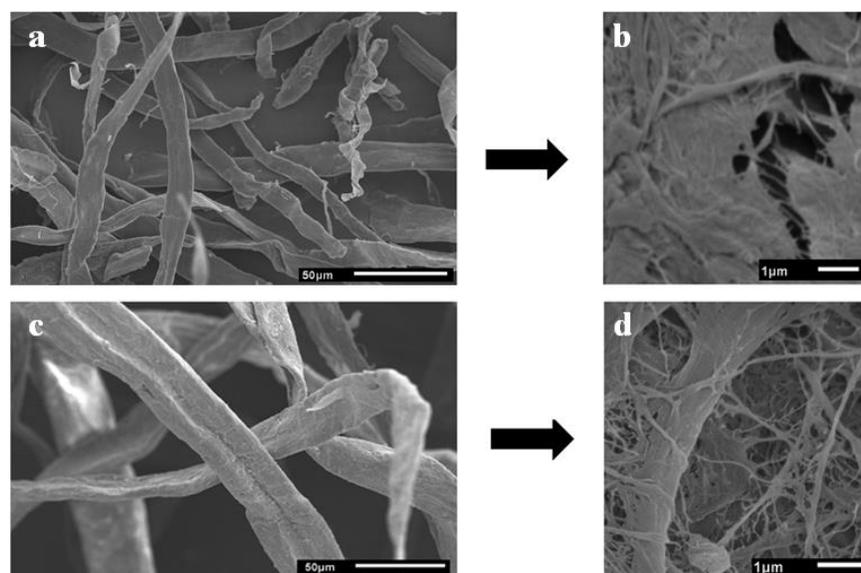


Figura 2 Micrografias de MEV: (a) polpa celulósica de *Eucalyptus sp.* - aumento de 500X; (b) CMF de *Eucalyptus sp.* - aumento de 10000X; (c) polpa celulósica de *Pinus sp.* - aumento de 500X; (d) CMF de *Pinus sp.* - aumento de 10000X

Observa-se, também, a formação de redes e agregados de microfibrilas, em virtude de uma grande interação entre elas. Esta interação pode ser causada pela alta quantidade de grupos hidroxilas livres na superfície das microfibrilas, fazendo com que interaja fortemente uma com a outra (ZIMMERMANN; POHLER; GEIGER, 2004).

A celulose microfibrilada requer processamento mecânico intenso para alcançar dimensões nanométricas. Este processo de fibrilação ocorre, primeiramente, nas camadas mais externas das fibras (NAKAGAITO; YANO, 2005; SIRÓ; PLACKET, 2010; SYVERUD et al., 2011), o que pode ser observado facilmente na Figura 3.

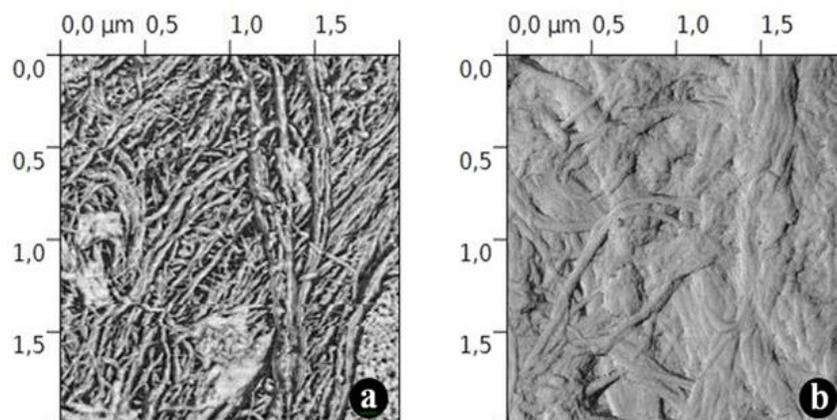


Figura 3 Micrografias de MFA: (a) CMF de *Eucalyptus sp.* e (b) CMF de *Pinus sp.*

O comprimento é um parâmetro difícil de ser avaliado, para a celulose microfibrilada, devido ao seu entrelaçamento, entretanto observa-se que o comprimento é de dezenas de micrometros (BUFALINO, 2014). Dessa forma, a celulose microfibrilada geralmente apresenta alta razão de aspecto (SIRÓ; PLACKET, 2010).

Com o uso da análise de microscopia, verificou-se a variação do diâmetro entre a polpa celulósica de *Eucalyptus sp.* e de *Pinus sp.*, como pode ser observado na Figura 4.

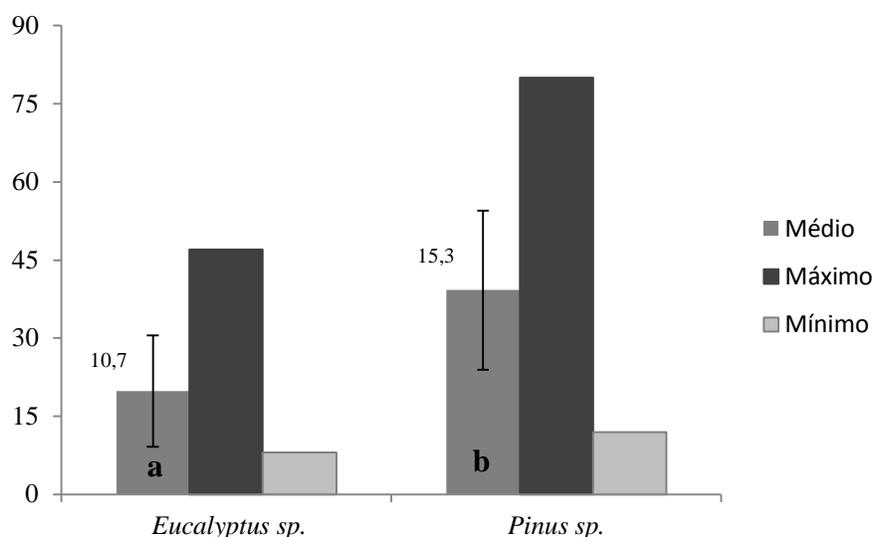


Figura 4 Estatística descritiva: valor máximo, mínimo, média e desvio padrão do diâmetro da polpa celulósica de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*

Legenda: Letras minúsculas na barra da média representam comparações estatísticas, utilizando o teste de Scott-Knott, letras diferentes indicam significância a 95% de probabilidade.

Como pode ser observado na Figura 4, as médias apresentaram-se estatisticamente significativas. A polpa de *Eucalyptus sp.* apresentou diâmetro médio de 19  $\mu\text{m}$  e pinus 39  $\mu\text{m}$ . Valores bem próximos a estes foram encontrados no trabalho de Chinga-Carrasco, Yu e Diserud (2011) em que, avaliando polpa kraft de *Eucalyptus sp.* e *Pinus radiata*, para obtenção de celulose microfibrilada, obtiveram valores de 18  $\mu\text{m}$  e 35  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio para as polpas celulósicas de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*, respectivamente.

Na Figura 5 pode ser observada a variação de diâmetro entre celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*.

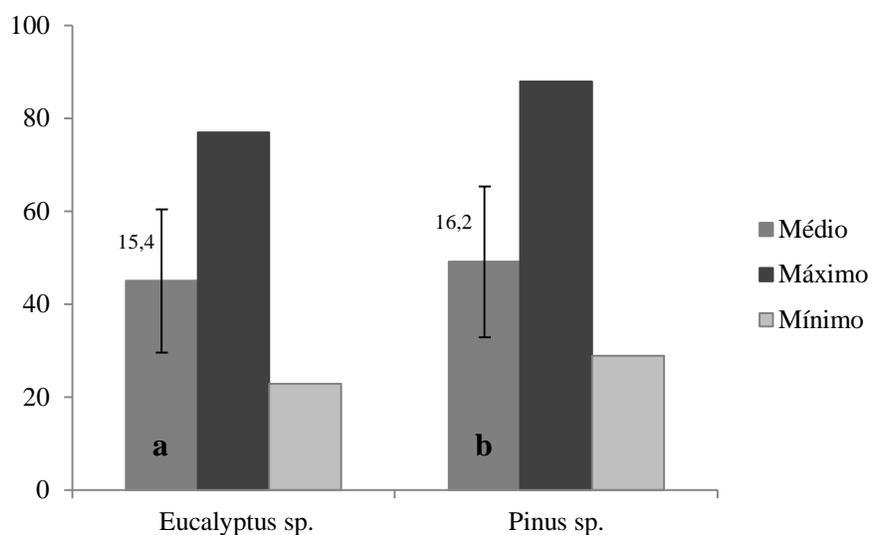


Figura 5 Estatística descritiva: valor máximo, mínimo, média e desvio padrão do diâmetro da celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*

Legenda: Letras minúsculas na barra da média representam comparações estatísticas utilizando o teste de Scott-Knott, letras diferentes indicam significância a 95% de probabilidade.

Nota-se que as médias do diâmetro da celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* apresentaram-se, estatisticamente, significativas de acordo com o teste de Scott-Knott a 95% de probabilidade.

A celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*, obtidas neste trabalho, apresentaram diâmetro médio de 45 nm e 49 nm, respectivamente. Os valores médios de diâmetro, obtidos no trabalho são, portanto, coerentes com resultados obtidos em outros trabalhos (ABE; YANO, 2010; BUFALINO, 2014; GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015; SOUZA et al., 2010; TONOLI et al., 2012).

No entanto, alguns fragmentos com dimensões bem superiores foram detectados, o que é elucidado pelo desvio padrão. Portanto, o produto final

obtido pelo moinho desfibrador é heterogêneo e pode conter fragmentos não fibrilados e compridos (SIRÓ; PLACKET, 2010).

### 5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Para verificar possíveis danos ocasionados à cristalinidade da polpa celulósica, antes e após o processo de fibrilação, foi utilizada análise da difração de raios-x. Os difratogramas da polpa celulósica e da celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* são representados na Figura 6.

Podem ser observados dois principais picos de difração, iguais para ambos os materiais. O primeiro ocorre entre  $2\theta$  de  $14,8^\circ$  e  $16,7^\circ$ , que é atribuído ao plano cristalográfico (110) e (101), respectivamente e o segundo ocorre em  $2\theta$  igual a  $22,6^\circ$ , correspondendo ao plano cristalográfico (002), ambos do polimorfo tipo I da celulose (BESBES; VILAR; BOUFI, 2011; KLEMM et al., 2005; TEIXEIRA et al., 2010). Estes padrões são típicos dos materiais semicristalinos com um pico largo amorfo e outro pico mais agudo e intenso.

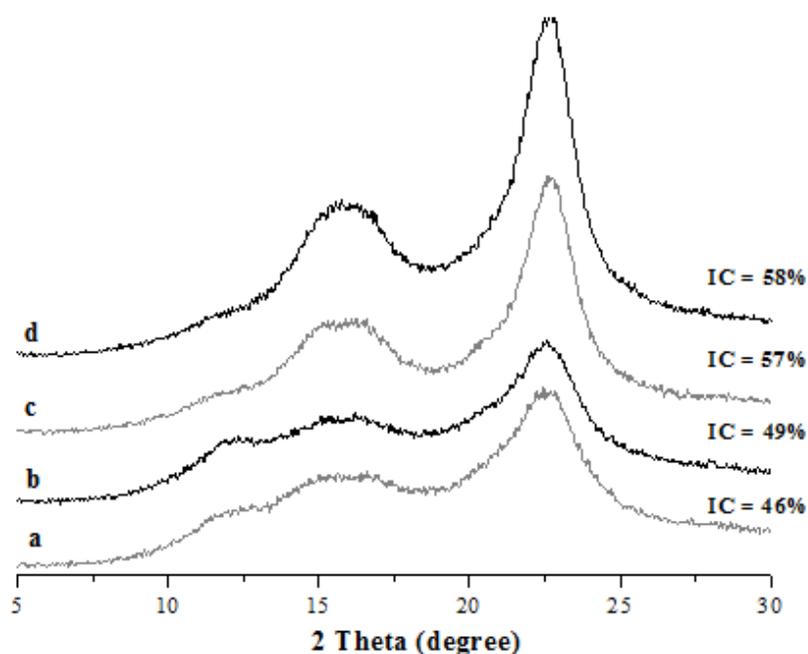


Figura 6 Difratogramas da celulose microfibrilada (a) *Pinus sp.*; (b) *Eucalyptus sp.*; e polpa celulósica (c) *Pinus sp.*; (d) *Eucalyptus sp.*

Em comparação com a polpa celulósica, a celulose microfibrilada não apresentou qualquer mudança na sua polimorfia. Considerando estes dados, o índice de cristalinidade (IC na Figura 6) foi determinado pela Equação 1.

A diminuição no índice de cristalinidade (IC) variou de 58% para polpa celulósica e 49% para celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.*. Qing et al. (2013), trabalhando com microfibrilas de polpa celulósica de *Eucalyptus sp.*, obtiveram IC de 55% para a polpa e 47% para a celulose microfibrilada.

A variação encontrada para a espécie de *Pinus sp.* foi de IC = 57% para polpa celulósica e IC = 46 % para celulose microfibrilada. Iwamoto, Nakagaito e Yano (2007) avaliaram o índice de cristalinidade de materiais obtidos com base em diferentes números de ciclos no desfibrador. Obtiveram valores de IC de

60% para polpa celulósica de *Pinus radiata* e IC de 40% após 30 ciclos. Concluiu-se que o processo de fibrilação promoveu a degradação das fibras.

Como pode ser observado, os valores de cristalinidade, para a celulose microfibrilada, são menores do que os encontrados para a polpa celulósica. Resultado da ligeira degradação na estrutura cristalina, causada pelo processamento mecânico (IWAMOTO; ABE; YANO, 2008).

### 5.1.3 Termogravimetria

A estabilidade térmica, antes e após o processamento mecânico da polpa celulósica, foi investigada por meio da termogravimetria (TG) e análise da derivada da termogravimetria (DTG) como é representado, na Figura 7, para a espécie de *Eucalyptus sp.* e na Figura 8, para a espécie de *Pinus sp.*.

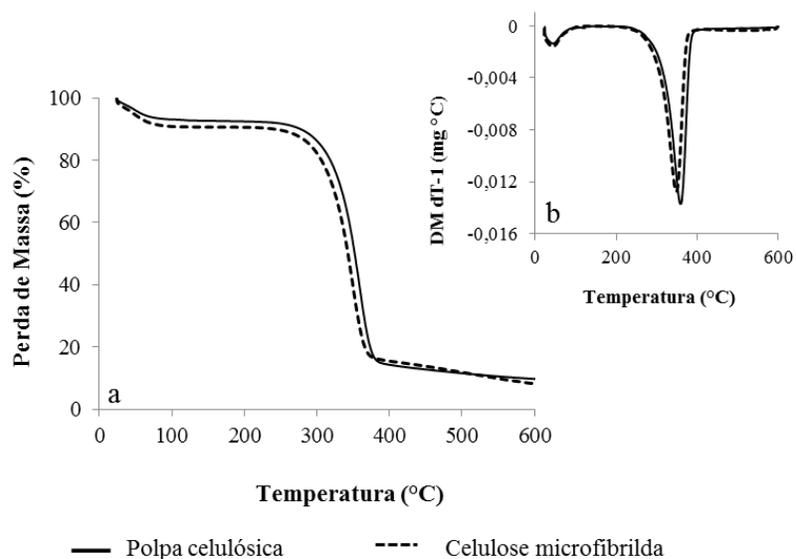


Figura 7 Comparação entre a estabilidade térmica da polpa celulósica e celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* (a) TG e (b) DTG

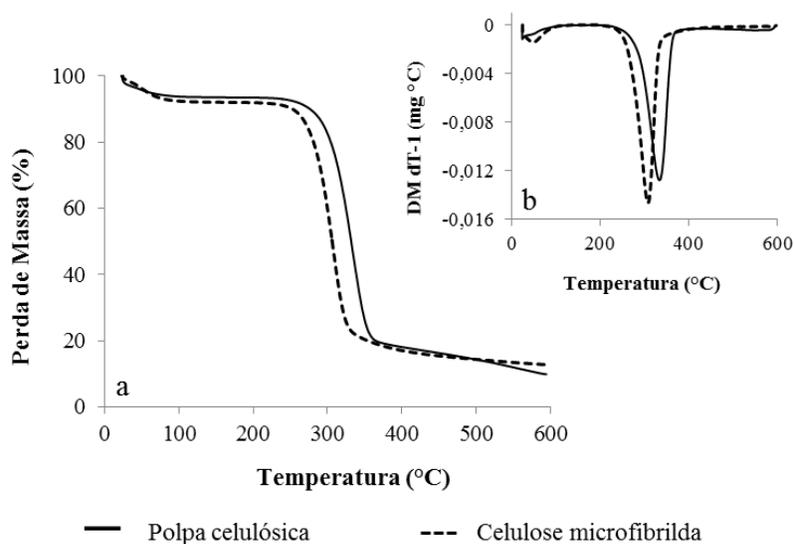


Figura 8 Comparação entre a estabilidade térmica da polpa celulósica e celulose microfibrilada de *Pinus sp.* (a) TG e (b) DTG

Como apresentado na Figura 7 para a espécie de *Eucalyptus sp.* a celulose microfibrilada apresenta estabilidade térmica muito próxima à encontrada para a polpa celulósica, mostrando temperatura de início da degradação de 267°C, enquanto que, para a polpa celulósica a degradação inicia-se em 275°C. Além disso, a temperatura em que a velocidade de degradação é máxima foi de 351°C e 362°C para a celulose microfibrilada e para a polpa, respectivamente.

Observa-se, na Figura 8, que a celulose microfibrilada de *Pinus sp.* apresenta temperatura do início da degradação de 253°C, enquanto que, para a polpa celulósica, a degradação inicia-se em 266°C. A temperatura em que a velocidade de degradação é máxima foi de 309°C e 314°C para a celulose microfibrilada e para a polpa, respectivamente.

As curvas termogravimétricas para *Eucalyptus sp.* (Figura 7) e *Pinus sp.* (Figura 8) apresentaram o mesmo perfil, ou seja, um primeiro estágio de perda de massa entre 40°C e 150°C, atribuído a perda de água, uma vez que as amostras não foram previamente secas, e abaixo de 150°C um segundo estágio ocorreu, atribuído à decomposição térmica da amostra.

Observa-se, portanto, que a celulose microfibrilada possui estabilidade térmica um pouco menor que a polpa celulósica. Esse comportamento pode ser atribuído à diferença entre os índices de cristalinidade (Figura 6), que, segundo Iwamoto, Nakagaito e Yano (2007), está diretamente relacionado à estabilidade térmica.

## **5.2 Caracterização dos compósitos**

A celulose e a quitosana apresentarem estruturas semelhantes, sendo então esperada a obtenção de compósitos com excelente compatibilidade, considerando soluções mistas de quitosana/celulose microfibrilada.

### **5.2.1 Morfologia dos compósitos**

A Figura 9 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície e da fratura transversal da matriz polimérica de quitosana.

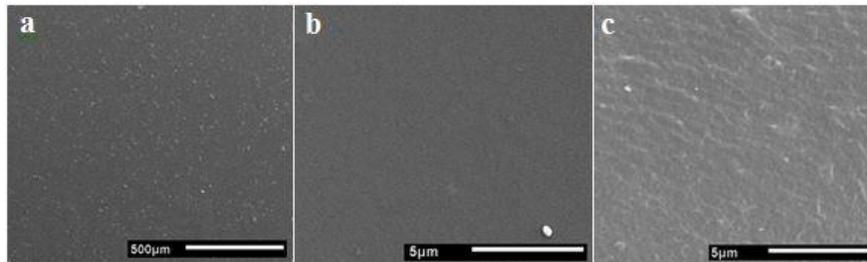


Figura 9 Micrografia por MEV da matriz polimérica de quitosana: a) superfície com ampliações de 50x; b) superfície com ampliação de 5000x; c) fratura transversal com ampliação de 5000x

Observa-se, nas Figuras 9a e 9b, que a matriz polimérica de quitosana (controle) apresenta forma homogênea, com superfície em sua maioria lisa e uniforme, sendo observadas algumas imperfeições, que podem ser causadas por quitosana não solubilizada, ou por partícula de poeira. O mesmo pode ser observado na fratura da matriz como é representado na Figura 9c.

A Figura 10 mostra as imagens de microscopia da superfície da matriz reforçada com celulose microfibrilada.

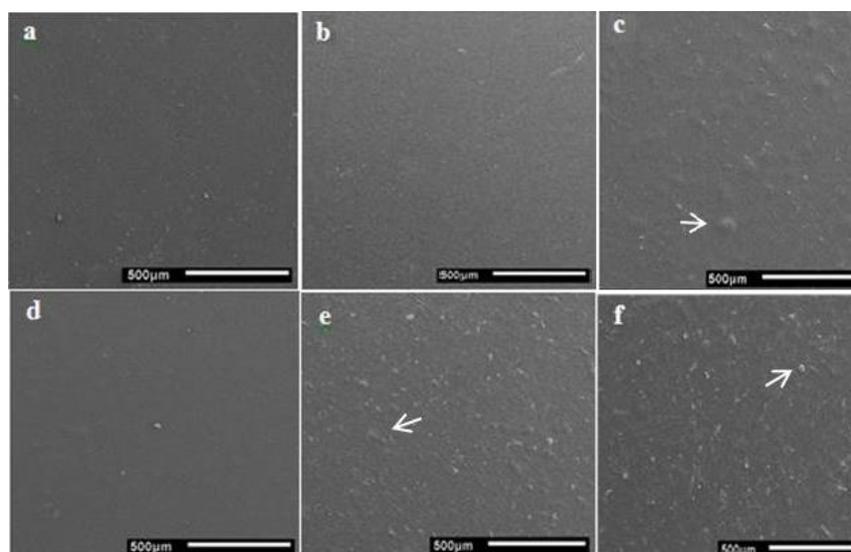


Figura 10 Micrografia da superfície da matriz de quitosana reforçada com celulose microfibrilada: a) QT-2CMF-E; b) QT-5CMF-E; c) QT-10CMF-E; d) QT-2CMF-P; e) QT-5CMF-P; f) QT-10CMF-P; (ampliação 50x)

Observa-se que os compósitos produzidos com 2% (Figura 10a) e 5% (Figura 10b) de reforço de celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e 2% (Figura 10d) de reforço de celulose microfibrilada de *Pinus sp.* apresentam superfície homogêneas, ou seja, mais lisa.

Entretanto os tratamentos com 10% (Figura 10c) de reforço de celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e 5% (Figura 10e) e 10% (Figura 10f) de reforço de celulose microfibrilada de *Pinus sp.* mostraram superfície com algumas imperfeições, como quitosana não solubilizada, bolhas de ar ou por partícula de poeira bolhas.

Ao avaliar as imagens com maior ampliação verificam-se estruturas semelhantes à celulose microfibrilada como mostra a Figura 11.

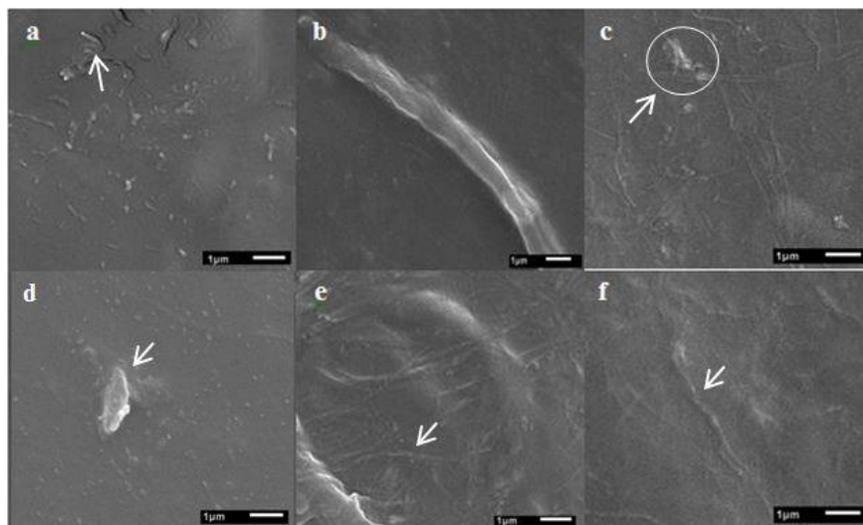


Figura 11 Micrografia da superfície da matriz de quitosana reforçada com celulose microfibrilada: a) QT-2CMF-E; b) QT-5CMF-E; c) QT-10CMF-E; d) QT-2CMF-P; e) QT-5CMF-P; f) QT-10CMF-P; (ampliação 10000x)

Observa-se na Figura 11a, que ocorre a presença de celulose microfibrilada saindo da superfície; nas Figuras 11b e 11d, é observada a existência de estruturas com diâmetros maiores que os da celulose microfibrilada, em razão da heterogeneidade do material obtido no *grinder*. Observa-se, na maioria das vezes, um aglomerado de microfibrilas.

Nas Figuras 11c, 11e, 11f, são observados compósitos bem homogêneos, mostrando a boa dispersão da celulose microfibrilada na matriz, podendo ser observadas também, estruturas em tamanhos maiores.

As micrografias apresentadas na Figura 12, mostram as fraturas da matriz polimérica reforçada com diferentes concentrações de celulose microfibrilada. Podem ser observados aglomerados e agregados de microfibrilas e “furos” ou espaços de onde estes agregados foram arrancados no momento da fratura (Figuras 12b e 12d).

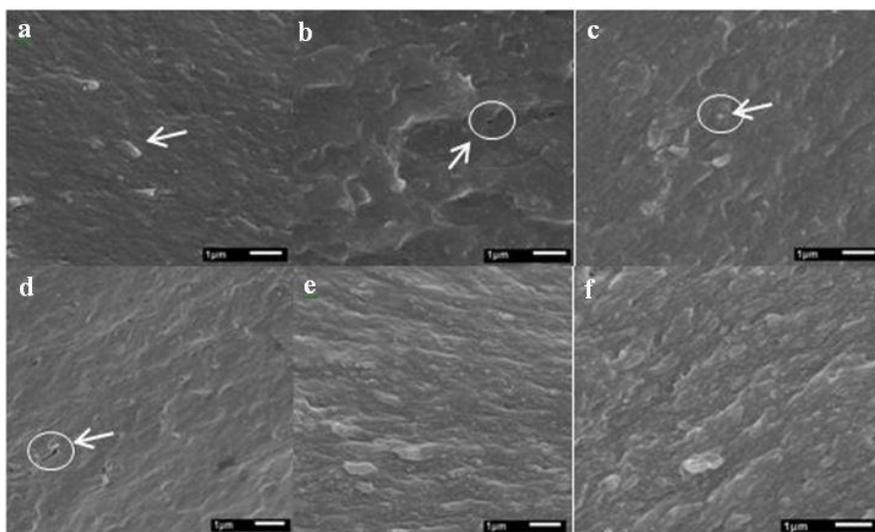


Figura 12 Micrografia da fratura da matriz polimérica reforçada com celulose microfibrilada: a) QT-2CMF-E; b) QT-5CMF-E; c) QT-10CMF-E; d) QT-2CMF-P; e) QT-5CMF-P; f) QT-10CMF-P; (ampliação 10000x)

A celulose microfibrilada, por ser uma estrutura com diâmetros muito pequenos, é de difícil identificação na fratura por meio da microscopia eletrônica de varredura. Entretanto, podem-se observar na Figura 12c, pontos brancos que podem indicar a presença de celulose microfibrilada. É observada também, a homogeneidade dos compósitos e a boa dispersão do reforço na matriz.

### 5.2.2 Difração de Raios X (DRX)

O efeito da incorporação da celulose microfibrilada na cristalinidade dos compósitos foi analisado por difração de raios X. Os difratogramas mostram dois picos de baixa intensidade de difração, semelhantes para todos os materiais. O primeiro pico ocorre entre  $10,7^\circ$  e  $11,8^\circ$  de  $2\theta$ , e o segundo ocorre entre  $17,6^\circ$  e  $23,2^\circ$  de  $2\theta$  (Figura 13 e 14).

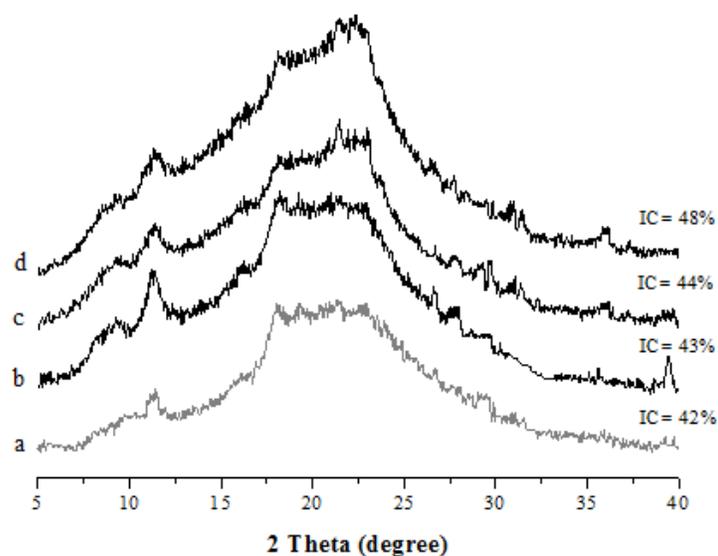


Figura 13 Difratoformas de raios X da matriz polimérica e dos compósitos com *Eucalyptus sp.*: a) QT; b) QT-2CMF-E; c) QT-5CMF-E; d) QT-10CMF-E

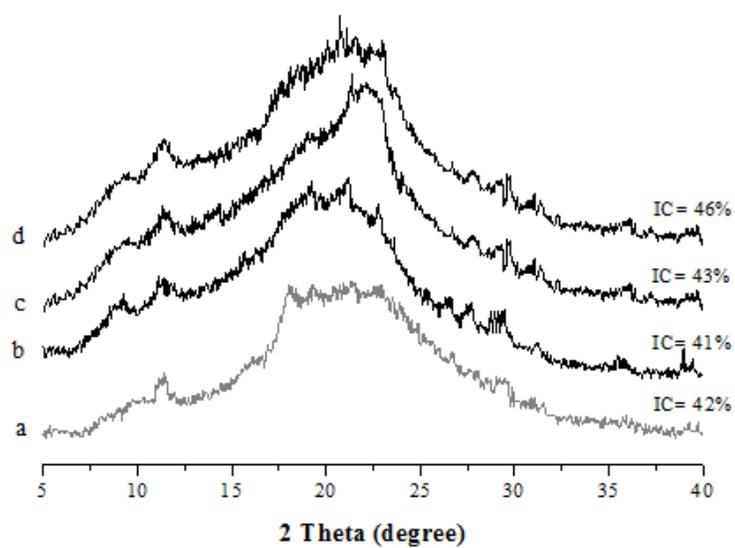


Figura 14 Difratoformas de raios X da matriz polimérica e dos compósitos com *Pinus sp.* a) QT; b) QT-2CMF-P; c) QT-5CMF-P; d) QT-10CMF-P

O índice de cristalinidade (IC nas Figuras 13 e 14) foi determinado como apresentado na Equação 2, em que se observa um IC de 42% para a matriz de quitosana (Figuras 13 e 14).

As interações entre cadeias de celulose microfibrilada e quitosana podem levar a diferentes arranjos, que podem resultar em uma cristalinidade diferente, quando comparados isoladamente. De acordo com Cai e Kim (2008), a presença da quitosana em compósitos pode ser capaz de limitar a cristalinidade da celulose, em decorrência da reação intermolecular entre celulose e quitosana.

Para os compósitos com diferentes concentrações de celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.*, foram obtidos índices de cristalinidade que variaram de 43% a 48% (Figura 13), valores mais baixos do que o encontrado para celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* que foi de 49%, como pode ser observado na Figura 6.

Observando a Figura 14, nota-se que a matriz polimérica reforçada com celulose microfibrilada de *Pinus sp.* apresentou uma variação no índice de cristalinidade de 41% a 46%, sendo observado um IC de 46% para celulose microfibrilada de *Pinus sp.* (Figura 6).

De acordo com os valores encontrados, verifica-se que os compósitos possuem cristalinidade superior ao encontrado para a matriz polimérica de quitosana, exceto para o compósito QT-5CMF-P em que o IC foi de 41% (Figura 14). Portanto observa-se uma tendência de aumento da cristalinidade com o aumento da porcentagem de celulose microfibrilada na matriz.

### **5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)-(ATR)**

A Figura 15 apresenta os espectros da matriz polimérica e dos compósitos com suas diferente concentrações.

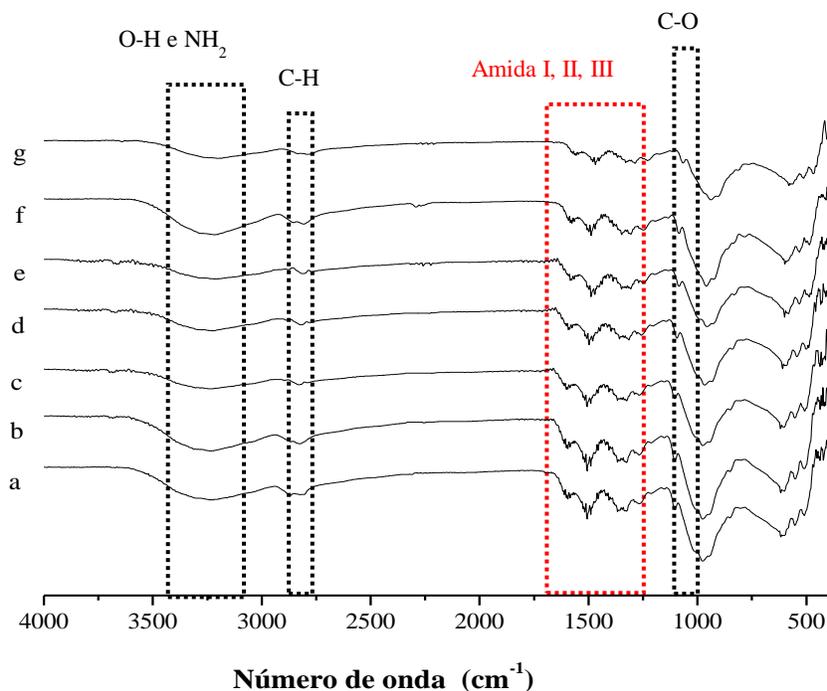


Figura 15 Espectros na região do infravermelho da matriz de quitosana e dos compósitos: a) QT; b) QT-2CMF-E; c) QT-5CMF-E; d) QT-10CMF-E; e) QT-2CMF-P; f) QT-5CMF-P; g) QT-10CMF-P

Baseado nos espectros, pode-se verificar que as bandas características da celulose e da quitosana estão presentes em todos os compósitos, e as intensidades das bandas não variaram significativamente.

Observa-se uma banda larga em, aproximadamente  $3450\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à vibração do grupo OH (da celulose microfibrilada) e NH (da quitosana), geralmente a banda de NH é mais fina e, a de OH mais larga (KHAN et al., 2012). Porém, como existe também uma grande quantidade de ligações de hidrogênio, a banda de NH e de OH se sobrepõe e fica bastante larga (CAI; KIM, 2008; SCHWANNINGER et al., 2004). A banda a  $2924\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à

vibração do estiramento C–H. Na região de  $1062\text{ cm}^{-1}$  ocorre a vibração da deformação axial da ligação C–O (LI; ZHOU; ZHANG, 2009).

Três novas bandas são observadas em  $1647$ ,  $1575$  e  $1375\text{ cm}^{-1}$ , sendo atribuída a amida-I, amida-II e amida-III, respectivamente, essas bandas existem nas moléculas de quitosana (KHAN et al., 2012; WANG et al., 2005).

#### 5.2.4 Termogravimetria

A estabilidade térmica, para a matriz de quitosana e para os compósitos, foi investigada por meio da termogravimetria (TG) e análise da derivada da termogravimetria (DTG) como é apresentado na Figura 16 para a espécie de *Eucalyptus sp.*, e na Figura 17 para a espécie de *Pinus sp.*.

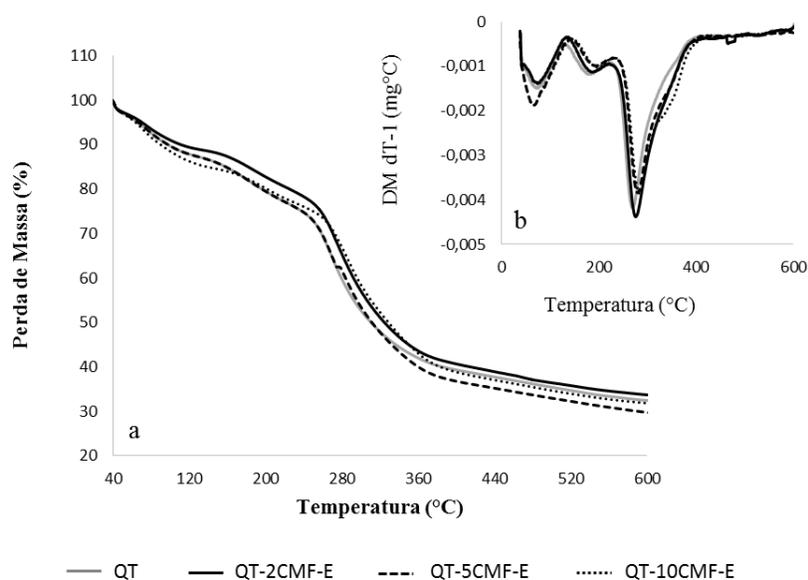


Figura 16 Comparação entre a estabilidade térmica da matriz polimérica e dos compósitos com diferentes concentrações de celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* (a) TG e (b) DTG

Como apresentado na Figura 16 para a espécie de *Eucalyptus sp.*, os compósitos apresentam estabilidade térmica muito próxima à encontrada para a matriz de quitosana, que mostrou temperatura de início da degradação aproximado de 151°C, enquanto para os compósitos, a temperatura de início de degradação foi de 162°C para QT-2CMF-E, 152°C para QT-5CMF-E e 173°C para QT-10CMF-E (Figura 16a). Além disso, a temperatura em que a velocidade de degradação é máxima foi de 279°C para a matriz polimérica, 283°C para QT-2CMF-E, 287°C para QT-5CMF-E e 288°C para QT-10CMF-E (Figura 16b).

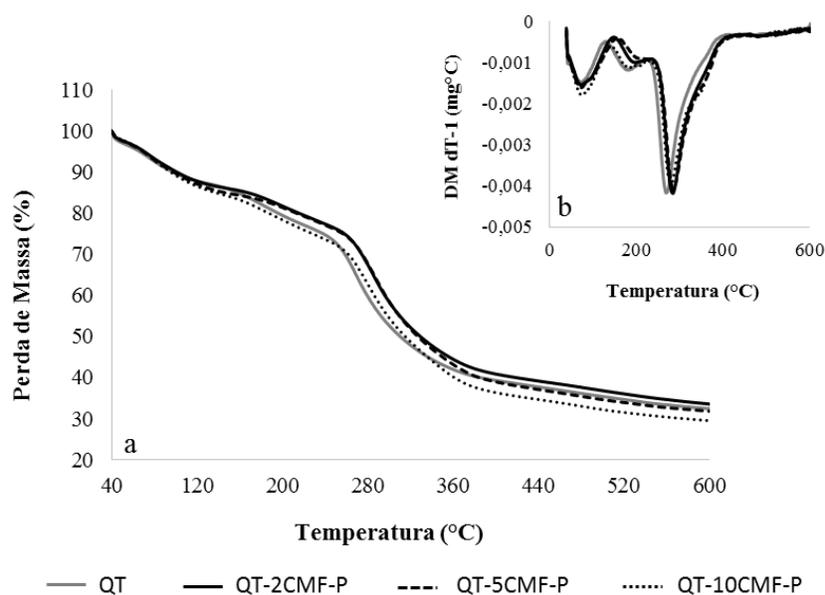


Figura 17 Comparação entre a estabilidade térmica da matriz polimérica e dos compósitos com diferentes concentrações de celulose microfibrilada de *Pinus sp.* (a) TG e (b) DTG

Observa-se, na Figura 17a, que, para a espécie de *Pinus sp.*, os compósitos, também, apresentaram estabilidade térmica muito próxima à encontrada para a matriz de quitosana. A temperatura de início de degradação

para os compósitos foi de 160°C para QT-2CMF-P, 168°C para QT-5CMF-P e 153°C para QT-10CMF-P (Figura 17a). A temperatura em que a velocidade de degradação é máxima foi de 283°C para QT-2CMF-P, 287°C para QT-5CMF-P e 288°C para QT-10CMF-P (Figura 17b).

Como observado na DTG, ocorrem três estágios de degradação tanto para a matriz polimérica quanto para os compósitos. O primeiro estágio ocorre entre 40°C - 135°C e está associado à perda de água presente nos materiais, uma vez que as amostras não foram previamente secas. O segundo estágio, próximo a 180°C, está associado à perda da água mais fortemente adsorvida e ligada por ligações de hidrogênio (KHAN et al., 2012). O terceiro estágio ocorre entre 240°C - 380°C e equivale à etapa de degradação das macromoléculas de quitosana (CAI; KIM, 2008) e da celulose. Nenhum evento térmico foi observado a temperaturas superiores a 450 °C (Figura 16 e 17).

O mesmo resultado foi encontrado por Khan et al. (2012), em estudos de cristais de celulose como reforço em matriz de quitosana, apresentando uma temperatura de degradação na faixa de 280°C. Portanto o efeito da adição de microfibrilas à matriz de quitosana não alterou significativamente a propriedade térmica dos compósitos.

### 5.2.5 Propriedade mecânica

A resistência à tração da matriz de quitosana aumentou com a adição da celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*, mostrando-se estatisticamente significativa ( $p > 0,05$ ), para a propriedade analisada. O aumento corresponde a um ganho de resistência à tração de 105% para matriz reforçada com celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e 75% para matriz reforçada com celulose microfibrilada de *Pinus sp.*, em comparação com a matriz de quitosana (controle).

Guimarães Junior et al. (2015), em estudos em que se avaliava a inclusão de diferentes concentrações de celulose microfibrilada de bambu em matriz de amido e álcool polivinílico, observaram 6,4% de reforço um aumento na resistência à tração de 24%.

Os valores médios de resistência à tração, deformação e módulo de elasticidade, para a matriz polimérica quitosana e, para os compósitos, foram significativos ( $p > 0,05$ ), como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 Ensaio Mecânico da matriz polimérica quitosana e nos compósitos

Tratamento	Resistência à tração $\sigma$	Deformação	MOE
	MPa	%	MPa
QT	28,33 $\pm$ 0,91 a	6,92 $\pm$ 0,03 f	689,60 $\pm$ 0,20 a
QT-2NBE	36,95 $\pm$ 0,61 b	4,33 $\pm$ 0,31 e	1073,56 $\pm$ 0,36 c
QT-5NBE	45,57 $\pm$ 0,41 d	3,29 $\pm$ 0,29 c	1522,31 $\pm$ 0,55 e
QT-10NBE	58,34 $\pm$ 0,55 f	1,71 $\pm$ 0,23 a	1916,26 $\pm$ 0,34 g
QT-2NBP	36,58 $\pm$ 0,76 b	4,61 $\pm$ 0,35 e	922,89 $\pm$ 0,14 b
QT-5NBP	41,29 $\pm$ 0,78 c	3,53 $\pm$ 0,12 d	1434,43 $\pm$ 0,26 d
QT-10NBP	49,69 $\pm$ 0,73 e	2,08 $\pm$ 0,35 b	1740,95 $\pm$ 0,38 f

Médias seguidas de uma mesma letra na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo teste de Scott-knott a 95% de probabilidade. Os valores após  $\pm$  são os desvios padrões.

O aumento na resistência à tração pode ser atribuído à forte interação que ocorre entre a celulose microfibrilada e a matriz de quitosana, e também, devido à transferência de esforço eficaz na interface da celulose microfibrilada e a matriz polimérica (KHAN et al., 2012).

O efeito da incorporação da celulose microfibrilada, na matriz polimérica, mostra uma redução de 75% e 69% na deformação para 10% de reforço de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*, respectivamente, comparando com a matriz polimérica de quitosana. Segundo Dufresne (2010), a celulose

microfibrilada normalmente aumenta a rigidez das matrizes poliméricas, causando uma diminuição da capacidade de deformação. Fato comprovado por Li, Zhou e Zhang (2009) ao verificarem um decréscimo bastante significativo na deformação de compósitos de quitosana preparados com cristais de celulose de algodão.

De acordo com a Tabela 2, pode ser observado um acréscimo nos valores do módulo de elasticidade, proporcional ao aumento da concentração de celulose microfibrilada nos compósitos em estudo. A incorporação de 10% celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* causa um aumento de 177%, e 10% de celulose microfibrilada de *Pinus sp.* aumenta 152% o módulo de elasticidade.

Em estudos desenvolvidos por Khan et al. (2012), em que se avaliou matriz de quitosana reforçada com cristais de celulose, eles observaram 87% de aumento no módulo de elasticidade, quando incorporados 5% de cristal de celulose na matriz quitosana. Depois de 5%, os valores de MOE não diferenciaram muito.

Observando a Tabela 2, nota-se que o compósito constituído de celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* apresentou os maiores valores para as propriedades mecânicas. Este fato pode estar relacionado com o diâmetro das microfibrilas (Figura 4), que, para o *Eucalyptus sp.*, foi menor do que o *Pinus sp.*.

### **5.2.6 Espessura, umidade e solubilidade**

Os valores médios encontrados para espessura, umidade e solubilidade da matriz polimérica de quitosana e dos compósitos são apresentados na Tabela 3.

Observa-se um aumento da espessura dos compósitos com o aumento da concentração do reforço de celulose microfibrilada na matriz polimérica. Os

valores apresentados na Tabela 3 para umidade mostram-se significativos para o tratamento QT-10CMF-E, entretanto a diminuição na umidade com o aumento na concentração de reforço não foi observada no tratamento QT-10CMF-P que mostrou um valor mais próximo do encontrado para a matriz polimérica quitosana.

Tabela 3 Valores de espessura, umidade e solubilidade da matriz polimérica quitosana e dos compósitos

Tratamento	Espessura	Umidade	Solubilidade
	$\mu\text{m}$	%	%
QT	63,17 $\pm$ 0,06	23,86 $\pm$ 0,02 e	37,61 $\pm$ 0,03 f
QT-2CNF-E	66,04 $\pm$ 0,07	21,68 $\pm$ 0,08 c	35,46 $\pm$ 0,08 d
QT-5CNF-E	75,52 $\pm$ 0,04	20,44 $\pm$ 0,04 b	32,09 $\pm$ 0,08 b
QT-10CNF-E	80,24 $\pm$ 0,05	18,94 $\pm$ 0,04 a	30,96 $\pm$ 0,05 a
QT-2CNF-P	67,72 $\pm$ 0,03	21,59 $\pm$ 0,06 c	35,63 $\pm$ 0,04 e
QT-5CNF-P	77,03 $\pm$ 0,06	20,53 $\pm$ 0,06 b	35,41 $\pm$ 0,08 d
QT-10CNF-P	82,50 $\pm$ 0,01	22,60 $\pm$ 0,06 d	32,49 $\pm$ 0,02 c

Médias seguidas de uma mesma letra na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo teste de Scott-knott a 95% de probabilidade. Os valores após  $\pm$  são os desvios padrões.

A solubilidade em água foi significativamente menor ( $p > 0,05$ ) para compósitos com 10% de celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.*. Esta redução na solubilidade pode ser em decorrência da formação de ligações de hidrogênio entre a matriz e a celulose microfibrilada. Esse resultado é consequência dos diâmetros da celulose microfibrilada, que se encontra em nanoescala, e formam redes.

Resultados similares foram encontrados por Guimarães Junior et al. (2015), em estudos nos quais se avaliava a inclusão de diferentes concentrações de celulose microfibrilada de bambu em matriz de amido e álcool polivinílico e a espessura dos compósitos mostrou-se superior com o aumento da concentração

da celulose microfibrilada. Quanto à solubilidade dos compósitos, houve uma diminuição com o aumento da concentração de celulose microfibrilada.

### 5.2.7 Permeabilidade ao vapor de água

Os valores médios de taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e permeabilidade ao vapor de água (PVA), para compósitos reforçados com celulose microfibrilada, são apresentados na Tabela 4.

O valor de PVA encontrado para o compósito com 5% de celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* mostrou-se significativo a ( $p < 0,05$ ) comparado ao valor encontrado para a matriz de quitosana. Já os compósitos com 2% e 5% de celulose microfibrilada de *Pinus sp.* não apresentaram diferença estatística quando comparados com a matriz polimérica quitosana.

Tabela 4 Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) da matriz de quitosana e dos compósitos

Tratamento	Espessura	TVPA	PVA
	mm	$\text{g H}_2\text{O h}^{-1} \text{m}^{-2}$	$\text{g mm m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{kPa}$
QT	$0,06 \pm 0,02$	0,000303	$7,01 \times 10^{-8} \text{ d}$
QT-2CNF-E	$0,07 \pm 0,06$	0,000314	$6,17 \times 10^{-8} \text{ c}$
QT-5CNF-E	$0,08 \pm 0,01$	0,000299	$5,75 \times 10^{-8} \text{ a}$
QT-10CNF-E	$0,08 \pm 0,01$	0,000272	$4,98 \times 10^{-8} \text{ b}$
QT-2CNF-P	$0,07 \pm 0,01$	0,000289	$7,01 \times 10^{-8} \text{ d}$
QT-5CNF-P	$0,07 \pm 0,02$	0,000287	$6,77 \times 10^{-8} \text{ d}$
QT-10CNF-P	$0,08 \pm 0,01$	0,000266	$6,18 \times 10^{-8} \text{ c}$

Médias seguidas de uma mesma letra na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo teste de Scott-knott a 95% de probabilidade. Os valores após  $\pm$  são os desvios padrões.

Os resultados do teste de permeabilidade mostram que, mesmo em condições de elevada umidade relativa, UR = 100%, no caso deste estudo, a incorporação da celulose microfibrilada de *Eucalyptus* sp. foi efetiva para aumentar as propriedades de barreira ao vapor de água da matriz de quitosana.

Segundo Kaushik, Singh e Verma (2010), a redução da permeabilidade pode ser explicada, principalmente, pela rede formada pela celulose microfibrilada, levando a uma rede contínua de ligações de hidrogênio que reduz a difusão de vapor de água. Semelhante comportamento foi encontrado por outros autores (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015; KLAN et al., 2012).

#### **5.2.8 Propriedade óptica**

A transparência dos compósitos é essencial para definir a capacidade deste material em atuar como revestimentos, uma vez que não prejudique a visualização do produto revestido, que é um fator importante de qualidade para embalagens (DIAS et al., 2014). A Figura 18 apresenta os valores de transmissão de luz em comprimentos de onda (600 nm), para a matriz polimérica e para os compósitos.

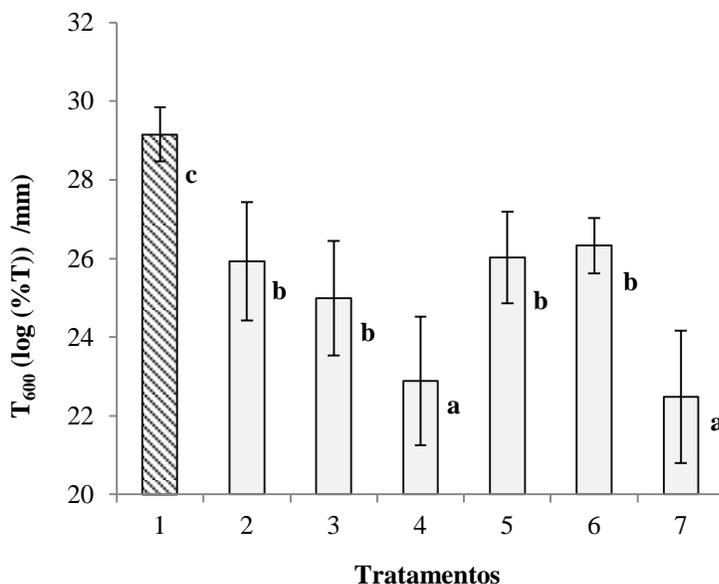


Figura 18 Médias e valores de desvio padrão de transmissão da luz em comprimento de onda de 600 nm, por meio da matriz e dos compósitos: 1) QT; 2) QT-2CMF-E; 3) QT-5CMF-E; 4) QT-10CMF-E; 5) QT-2CMF-P; 6) QT-5CMF-P; 7) QT-10CMF-P

Observa-se que a matriz de quitosana, sem a adição da celulose microfibrilada, é mais transparente que os compósitos. Pode ser observado que os compósitos com 10% de celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e de *Pinus sp.* mostraram-se significativos a ( $p < 0,05$ ), indicando que, com o aumento da concentração de celulose microfibrilada na matriz, ocorre uma redução na transparência do material, ou seja, o material torna-se mais opaco. Isso ocorre devido à formação de uma teia ou trama das microfibrilas de celulose que bloqueiam a transmitância da luz, aumentando a opacidade do material (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015).

## 6 CONCLUSÃO

As análises realizadas na polpa celulósica e na celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* mostraram que houve uma diminuição significativa no diâmetro médio da celulose microfibrilada e nos valores do índice de cristalinidade após o processamento mecânico de fibrilação. Para a análise térmica não houve diferença significativa entre a polpa e a celulose microfibrilada.

A morfologia da superfície e da fratura dos compósitos apresentou-se homogênea e uniforme, indicando que a celulose microfibrilada encontra-se bem distribuída pela matriz. A homogeneidade na dispersão, aliada às fortes interações entre os materiais (ligações de hidrogênio), resultou em uma melhora significativa das propriedades mecânicas e físicas dos compósitos.

Quanto maior a concentração de celulose microfibrilada adicionada à matriz de quitosana maior o ganho na resistência à tração e ao módulo de elasticidade. Entretanto, o mesmo não foi observado para a deformação, além de promover uma significativa redução na absorção de água, solubilidade e permeabilidade dos compósitos. A transparência do material diminuiu com o aumento da quantidade de celulose microfibrilada no compósito.

Esse estudo mostrou o grande potencial da celulose microfibrilada de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* como agente de reforço para compósitos de quitosana.

## REFERÊNCIAS

- ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*). **Cellulose**, Dordrecht, v. 17, n. 2, p. 271–277, Apr. 2010.
- AKIL, H. M. et al. Kenaf fiber reinforced composites: a review. **Materials and Design**, Oxford, v. 32, n. 8-9, p. 4107–4121, Sept. 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 96-00**: standard test methods for water vapor transmission of materials. Philadelphia: ASTM, 2000a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 882-00**: standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. Philadelphia: ASTM, 2000b. 10 p.
- BATTISTI, M. V.; CAMPANA-FILHO, S. P. Obtenção e caracterização de  $\alpha$ -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 2014-2019, nov. 2008.
- BESBES, I.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 84, n. 3, p. 975–983, Mar. 2011.
- BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. 689 p.
- BUFALINO, L. **Filmes de nanocelulose a partir de resíduos madeireiros da Amazonia**. 2014. 106 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- CAI, Z.; KIM, J. Characterization and electromechanical performance of cellulose–chitosan blend electro-active paper. **Smart Materials and Structures**, Bristol, v. 17, n. 3, p. 1-8, June 2008.
- CAMPANA-FILHO, S. P. et al. Extração, estrutura e propriedades de  $\alpha$  e  $\beta$ -quitina. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 644-650, maio/jun. 2007.

CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. Cellulose microfibrils: a novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing.

**Holzforschung**, Berlin, v. 59, n. 1, p. 102-107, Jan. 2005.

CHEN, W. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. **Cellulose**, Dordrecht, v. 18, n. 2, p. 433–442, Apr. 2011.

CHINGA-CARRASCO, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: the morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letters**, New York, v. 6, p. 417, June 2011.

CHINGA-CARRASCO, G.; YU, Y.; DISERUD, O. Quantitative electron microscopy of cellulose nanofibril structures from *Eucalyptus* and *Pinus radiata* kraft pulp fibres. **Microscopy and Microanalysis**, New York, v. 17, n. 4, p. 563-571, Aug. 2011.

CORRÊA, A. C. et al. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, Dordrecht, v. 17, n. 6, p. 1183-1192, Dec. 2010.

D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais ligno-celulósicos. In: INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Celulose e papel**: volume 1. São Paulo: SENAI, 1988. p. 6-38.

DIAS, M. V. et al. Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with encapsulated  $\alpha$ -tocopherol. **Food Chemistry**, Oxford, v. 165, p. 323–329, Dec. 2014.

DUFRESNE, A. Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. **Molecules**, Basel, v. 15, n. 6, p. 4111-4128, June 2010.

DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch–cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 76, n. 14, p. 2080-2092, June 2000.

EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, New York, v. 45, n. 1, p. 1-33, Jan. 2010.

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

FENGEL, D. E.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613 p.

GARDNER, D. J. et al. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Abingdon, v. 22, n. 5-6, p. 545–567, 2008.

GONTARD, N. et al. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science e Technology**, Oxford, v. 29, n. 1, p. 39–50, Feb. 1994.

GUIMARÃES JUNIOR, M. et al. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 70, p. 72-83, Aug. 2015.

HEIN, S. et al. Chitosan composites for biomedical applications: status, challenges and perspectives. **Materials Science and Technology**, West Yorkshire, v. 24, n. 9, p. 1053-1061, Sept. 2008.

IOELOVICH, M. Cellulose as nanostructured polymer: short review. **BioResources**, Raleigh, v. 3, n. 4, p. 1403-1418, Nov. 2008.

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, Washington, v. 9, n. 3, p. 1022-1026, Mar. 2008.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, New York, v. 89, n. 2, p. 461–466, Nov. 2007.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 82, n. 2, p. 337–345, Sept. 2010.

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

KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International**, Weinheim, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, May 2005.

KOJIMA, Y. et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, Pittsburgh, v. 8, n. 5, p. 1185-1189, May 1993.

KOLAKOVIC, R. et al. Spray-dried cellulose nanofibers as novel tablet excipient. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, New York, v. 12, n. 4, p. 1366-1373, Dec. 2011.

KRÄSSIG, H. A. **Cellulose: structure, accessibility and reactivity**. 2. ed. Amsterdam: Gordon and Breach Science, 1993. 49 p.

LI, Q. et al. Applications and properties of chitosan. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, Lancaster, v. 7, n. 4, p. 370-397, Oct. 1992.

LI, Q.; ZHOU, J. P.; ZHANG, L. N. Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, Hoboken, v. 47, n. 11, p. 1069-1077, June 2009.

MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; NEGI, Y. S. Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, London, v. 28, n. 10, p. 1169-1189, May 2009.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1991. 193 p.

MESQUITA, J. P.; DONNICI, C. L.; PEREIRA, F. V. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan. **Biomacromolecules**, Washington, v. 11, n. 2, p. 473-480, Feb. 2010.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 40, n. 7, p. 3941–3994, May 2011.

MORÁN, J. I. et al. A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, Dordrecht, v. 15, n. 1, p. 149-159, Feb. 2008.

NABI-SAHEB, D.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: a review. **Advances in Polymer Technology**, New York, v. 18, n. 4, p. 351–363, Oct. 1999.

NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, New York, v. 80, n. 1, p. 155-159, Jan. 2005.

OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 66, n. 15, p. 2776-2784, Dec. 2006.

PÄÄKO, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, June 2007.  
PEREDA, M. et al. Chitosan–gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 25, n. 5, p. 1372–1381, July 2011.

PEREDA, M. et al. Polyelectrolyte films based on chitosan/olive oil and reinforced with cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 101, p. 1018–1026, Jan. 2014.

PEREIRA, F. V. et al. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiacção. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 7, p. 1209-1219, abr. 2014.

PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia da fabricação de pasta celulósica: volume 1**. 2. ed. São Paulo: Senai, 1988. 559 p.

QING, Y. et al. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 97, n. 1, p. 226–234, Aug. 2013.

ROBERTS, G. A. F. **Chitin chemistry**. Macmillan: London, 1992. 350 p.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers: an overview. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 34, n. 9, p. 982–1021, Sept. 2009.

SCHWANNINGER, M. et al. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 36, p. 23–40, Oct. 2004.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, London, v. 29, n. 10, p. 786-794, Oct. 1959.

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

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, Oxford, v. 17, n. 3, p. 459–494, June 2010.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981. 223 p.

SOTHORNVIT, R. et al. Effect of clay content on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/organo-clay composite films. **Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 43, n. 2, p. 279-284, Mar. 2010.

SOUZA, S. F. et al. Nanocellulose from curaua fibers and their nanocomposites. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, Abingdon, v. 522, p. 342–352, 2010.

SVAGAN, A. J.; SAMIR, M. A. S. A.; BERGLUND, L. A. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 8, p. 2556-2563, Aug. 2007.

SYVERUD, K. et al. Comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 84, n. 3, p. 1033-1038, Mar. 2011.

TAPPI Method T412 om-02. 2002. "Moisture in pulp, paper and paperboard." Test methods of the technical association of the pulp and paper industry 2002-2003. [S.l: s.n.], 2003.

TEIXEIRA, E. M. et al. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, Oxford, v. 17, n. 3, p. 595-606, June 2010.

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 89, n. 1, p. 8-88, June 2012.

VENKATESAN, J.; KIM, S. K. Chitosan composites for bone tissue engineering: an overview. **Marine Drugs**, Basel, v. 8, n. 8, p. 2252-2266, Aug. 2010.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa Kraft de *Pinus* sp.** 2013. 125 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2013.

WANG, S. F. et al. Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites. **Biomacromolecules**, Washington v. 6, n. 6, p. 3067-3072, Sep. 2005.

YAN, L.; CHOUW, N.; JAYARAMAN, K. Flax fibre and its composites: a review. **Composites Parte B-Engineering**, Oxford, v. 56, p. 296-317, Jan. 2014.

YAO, K. J. Polymer/layered clay nanocomposites: 2 polyurethane nanocomposites. **Polymer**, Oxford, v. 43, n. 3, p. 1017-1020, Feb. 2002.

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