

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

**EFEITO DO TRATAMENTO COM CICLOS DE MOLHAGEM E
SECAGEM NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS VEGETAIS DE
SISAL E JUTA COM PERSPECTIVA PARA UTILIZAÇÃO COMO
REFORÇO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS**

Marcello Ribeiro Santos

RIO DE JANEIRO

2015



**EFEITO DO TRATAMENTO COM CICLOS DE MOLHAGEM E
SECAGEM NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS VEGETAIS DE
SISAL E JUTA COM PERSPECTIVA PARA UTILIZAÇÃO COMO
REFORÇO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS**

Marcello Ribeiro Santos

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química,
Instituto de Química, Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Orientadores:

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Romildo Dias Toledo Filho

RIO DE JANEIRO

2015

S237

Santos, Marcello Ribeiro .

Efeito do tratamento com ciclos de molhagem e secagem na composição química das fibras vegetais de sisal e juta com perspectiva para utilização como reforço em compósitos cimentícios / Marcello Ribeiro Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2015.

102 f.

Orientadores: Celeste Yara dos Santos Siqueira e Romildo Dias Toledo Filho

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

1. Compósitos cimentícios. 2. Sisal. 3. Juta. 4. Hornificação. 5. Pectina. 6. Lignina. I. Siqueira, Celeste Yara dos Santos. (Orient.). II. Toledo Filho, Romildo Dias. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD: 543

Efeito do tratamento com ciclos de molhagem e secagem na composição química das fibras vegetais de sisal e juta com perspectiva para utilização como reforço em compósitos cimentícios

Marcello Ribeiro Santos

Dissertação de Mestrado submetida ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada por:



Prof. Dr. Celeste Yara dos Santos Siqueira (IQ/UFRJ)

Presidente



Prof. Dr. Romildo Dias Toledo Filho (COPPE/UFRJ)

Orientador externo



Prof. Dr. Viviane Gomes Texeira (IQ/UFRJ)



Prof. Dr. Fernando Gomes de Souza Junior (IMA/UFRJ)

Rio de Janeiro, 18 de Dezembro de 2015

*“[...] era um sonhador, um pensador, um filósofo ou,
como sua mulher o definiria,
um idiota.”*

O Restaurante no Fim do Universo – Douglas Adams

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

Aos meus pais, muito. Por todo o tudo. Por fazerem da minha grama mais verde do que a do vizinho.

A professora Celeste pela liberdade e confiança depositada, que me fizeram crescer e ultrapassar limites que não imaginei ser possível. Além, graças ao Mostafa, de ter me apresentado ao prof. Romildo e me dado a oportunidade de um desafio surreal à época.

Ao prof. Romildo por esta oportunidade de trabalhar com algo tão diferenciado e inovador.

Ao Saulo pelos materiais e dicas que valeram *insights* valiosos.

Ao professor Heber dos Santos Abreu por se mostrar um ser humano incrível e um pesquisador na pureza da palavra. Agradeço por ter aberto seu laboratório, de modo que, graças aos seus orientados: Gisely, Bruno, Dani, Monique, Wagner e outros, aprendi muito. Sem esta oportunidade, não sei que trabalho final teria sido entregue. Em especial ao Zé, por sempre que possível, abrir o laboratório, até mesmo aos sábados; e a Renata, principalmente, por seu carro e meu pen drive.

Aos amigos ruralinos e transeuntes dos alojamentos 316 e 22, em especial, representando a todos: meu irmão, Daniel, Jr., Sapo, Basílio, Raquel, Suelen, Nina, Bruna e Mich. Por proporcionarem os melhores momentos possíveis.

A todos os novos amigos feitos durante o período da PGQu, em especial, representando a todos, o bonde: Pris, Josi, Leyza, Felipe, Rodrigo, Mostafa, Klicia e Mariô.

Aos que não citei, sintam-se lembrados, com toda certeza. Todas as experiências vividas, do fundamental até o dia da defesa, foram de grande importância.

Nota: Deus não foi mencionado anteriormente respeitando o princípio da onisciência.

RESUMO

SANTOS, Marcello Ribeiro. **Efeito do tratamento com ciclos de molhagem e secagem na composição química das fibras vegetais de sisal e juta com perspectiva para utilização como reforço em compósitos cimentícios.** Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

As fibras vegetais aparecem como uma ótima alternativa para reforçar matrizes como argamassa de cimento ou concreto. No entanto, a produção de compósitos cimentícios reforçados com fibras vegetais é limitada pela baixa durabilidade destes materiais. O tratamento com os ciclos de molhagem e secagem surgem como uma alternativa de método simples, ecológico, eficaz e economicamente viável para o tratamento das fibras vegetais. No presente estudo, a proposta de verificar o efeito do tratamento com ciclos de molhagem e secagem na composição química das fibras vegetais de sisal e juta foi feita analisando as fibras sem tratamento e com o número ótimo de ciclos que conferem as fibras vegetais o melhor comportamento desejável para a aplicação em compósitos cimentícios. Para a caracterização das fibras vegetais, além da análise de composição química, foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios-X (DRX). Os resultados revelaram que os ciclos de molhagem e secagem exercem influência significativa no teor de celulose de ambas as fibras, no entanto de maneira diferente. Enquanto foi observado um aumento significativo no teor de celulose para a fibra de juta, uma diminuição ocorreu na fibra de sisal, indicando uma degradação da celulose. Estes comportamentos foram confirmados por meio dos índices de cristalinidade obtidos pelas análises de FTIR e DRX. Para a fibra de sisal foi observada uma redução significativa no teor de hemicelulose, devido a remoção de pectina, enquanto a fibra da juta não apresentou mudança significativa no teor de hemicelulose. Este resultado foi confirmado por meio da análise de FTIR, onde foi observada uma redução significativa da banda em torno de 1730 cm^{-1} . O teor de lignina não apresentou mudança significativa para ambas as fibras. No entanto, os resultados obtidos por FTIR e DRX indicam, claramente, que a lignina sofre influência dos ciclos de molhagem e secagem na sua estrutura.

Palavras-chave: Compósitos Cimentícios, Sisal, Juta, Hornificação, Pectina, Lignina.

ABSTRACT

SANTOS, Marcello Ribeiro. **Efeito do tratamento com ciclos de molhagem e secagem na composição química das fibras vegetais de sisal e juta com perspectiva para utilização como reforço em compósitos cimentícios.** Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Vegetable fibers appear as a great alternative to reinforce matrices as cement mortar or concrete. However, the production of cementitious composites reinforced with vegetable fibers is limited by the low durability of such materials. Treatment with wetting and drying cycles appear as an alternative simple, environmentally friendly, efficient and economically viable for the treatment of vegetable fibers. In this study, the proposal to check the effect of treatment with wetting and drying cycles in the chemical composition of vegetable fiber sisal and jute was performed analyzing the fibers without treatment and the optimal number of cycles that give the vegetable fiber the best desirable behavior for use in cement composites. For the characterization of vegetable fibers and chemical composition analysis, we used the techniques Fourier Transform Infrared (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD). The results revealed that wetting and drying cycles exercise significant influence on the cellulose content of both fibers, however differently. While a significant increase in cellulose content to the jute fiber was observed, there was a decrease in sisal fiber, indicating a degradation of cellulose. These behaviors were confirmed through crystallinity index obtained by analysis of FTIR and XRD. For sisal fiber was a significant decrease in the hemicellulose content, due to removal of pectin, while the jute fiber showed no significant change in hemicellulose content. This result was confirmed by FTIR analysis, where it was observed a significant reduction in the band around 1730 cm^{-1} . The lignin content showed no significant change for both fibers. However, the results obtained by FTIR and XRD clearly indicate that lignin is influenced by wetting and drying cycles in their structure.

Keywords: Cementitious Composites, Sisal, Jute, Hornification, Pectin, Lignin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação das fibras vegetais (adaptado de CÉLINO <i>et al.</i> , 2014; LEWIN, 2007).	16
Figura 2. (a) corte transversal e (b) vista longitudinal (SICKELS, 1890).....	17
Figura 3. Associação entre os principais componentes da parede celular (adaptado de SANTOS <i>et al.</i> , 2012a).	18
Figura 4. Estrutura de uma fibrocélula, destacando o ângulo microfibrilar da camada S2 (adaptado de RAFSANJANI <i>et al.</i> , 2012).....	19
Figura 5. Representação da molécula de celulose, destacando a unidade repetitiva (BELGACEM e GANDINI, 2008).....	21
Figura 6. Representação das ligações de hidrogênio na celulose (SANTOS <i>et al.</i> , 2012a).....	21
Figura 7. Microfibrila de celulose, destacando sua forma semicristalina (BRANCATO, 2008).	22
Figura 8. Representação da hemicelulose (BELGACEM e GANDINI, 2008).....	23
Figura 9. Estrutura da homogalacturonana, principal polissacarídeo da pectina (OCHOA-VILLARREAL <i>et al.</i> , 2012).....	24
Figura 10. Representação da estrutura “egg-box” e associação ente um íon de cálcio e a uma sequência de galacturonanas (SRIAMORNSAK, 2003).....	25
Figura 11. Representação da estrutura da lignina (WATKINS <i>et al.</i> , 2015).....	26
Figura 12. Precursores da lignina (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).....	27
Figura 13. Ligações de hidrogênio estabelecidas entre os grupos hidroxila e as moléculas de água (MWAIKAMBO e ANSELL, 2002).	28
Figura 14. Plantação de sisal (Fonte: ATEFFABA 03/01/2011).	29
Figura 15. Colheita da juta na várzea do rio Solimões, no Amazonas (Fonte: Folha de São Paulo 26/09/2011).	31
Figura 16. Mudanças esperadas na fibrocélula quando submetidas a secagem. Colapso do lúmen e rugosidade na superfície (adaptado de HUBBE <i>et al.</i> , 2007).....	32

Figura 17. Esquema do mecanismo por formação de ligações de hidrogênio, onde estas são apresentadas na figura com sombreado (HUBBE <i>et al.</i> , 2007).....	33
Figura 18. Curva do tratamento com ciclos de molhagem e secagem (FERREIRA <i>et al.</i> , 2012)	34
Figura 19. Seção transversal mostrando as mudanças na estrutura das fibrocélulas: (a-b) sem tratamento e (c-d) tratadas (FERREIRA <i>et al.</i> , 2012).	35
Figura 20. Fibras vegetais sem tratamento: (a) fibras de sisal e (b) fibras de juta.	38
Figura 21. Aparelho de extração do tipo Soxhlet.	39
Figura 22. Fluxograma para a obtenção do material livre de extrativos e determinação dos componentes químicos estruturais das fibras vegetais.	40
Figura 23. Solução para determinação de lignina sob aquecimento e refluxo.	41
Figura 24. Espectros de infravermelho das fibras de sisal, sem tratamento (0C) e com os 10 ciclos de molhagem e secagem (10C), destacando a banda referente às hemiceluloses.	51
Figura 25. Espectros de infravermelho das fibras de juta, sem tratamento (0C) e com os 4 ciclos de molhagem e secagem (4C), destacando a banda referente às hemiceluloses.	52
Figura 26. Espectros de infravermelho da lignina de klason da fibra de sisal, sem tratamento (0C) e com os 10 ciclos de molhagem e secagem (10C).	57
Figura 27. Espectros de infravermelho da lignina de klason da fibra de juta, sem tratamento (0C) e com os 4 ciclos de molhagem e secagem (4C).	58
Figura 28. Difração de raios-X das fibras de sisal, sem tratamento (0C) e com os 10 ciclos de molhagem e secagem (10C).	62
Figura 29. Difração de raios-X das fibras de juta, sem tratamento (0C) e com os 10 ciclos de molhagem e secagem (4C).	62
Figura 30. Difração de raios-X da lignina de klason da fibra de sisal, sem tratamento (0C) e com os 10 ciclos de molhagem e secagem (10C).	65
Figura 31. Difração de raios-X da lignina de klason da fibra de juta, sem tratamento (0C) e com os 4 ciclos de molhagem e secagem (4C).	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química estrutural da fibra de sisal sem tratamento e valores encontrados na literatura.....	45
Tabela 2. Composição química estrutural da fibra de juta sem tratamento e valores encontrados na literatura.....	45
Tabela 3. Composição química estrutural das fibras de sisal, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem.....	47
Tabela 4. Composição química estrutural das fibras de juta, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem.....	47
Tabela 5. Atribuições das bandas de infravermelho identificadas nas fibras vegetais de sisal e juta, analisadas neste trabalho, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem (adaptada de XU <i>et al.</i> , 2013; SILLS e GOSSETT, 2012; TEJADO <i>et al.</i> , 2007; KUBO e KADLA, 2005; SCHWANNINGER <i>et al.</i> , 2004; KONDO e SAWATARI, 1996; LIN e DENCE, 1992).....	53
Tabela 6. Índice de cristalinidade relativa das fibras vegetais, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem, analisadas por FTIR.....	55
Tabela 7. Atribuições das bandas de infravermelho das ligninas Klason, das fibras de sisal e juta, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem, analisadas neste trabalho (adaptada de TEJADO <i>et al.</i> , 2007; KUBO e KADLA, 2005; LIN e DENCE, 1992).....	59
Tabela 8. Absorbância relativa das principais bandas das ligninas.....	61
Tabela 9. Índice de cristalinidade das fibras vegetais analisadas, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem, por DRX.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C – Grau Celsius

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

cm – Centímetro

DRX – Difração de Raios-X

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier

g – Grama

G – Guaiacila

H – *p*-hidroxifenila

L – Litro

mg – Miligrama

mL – Mililitro

mm – Milímetro

p – Para

S – Siringila

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XII
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Fibras Vegetais	16
1.1.1. Organização Estrutural	16
1.1.2. Composição Química	20
1.1.3. Comportamento Higroscópico	27
1.2. Fibras de Sisal	29
1.3. Fibras de Juta	30
1.4. Fibras Modificadas	31
2. OBJETIVOS	37
2.1. Objetivos específicos	37
3. PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1. Materiais e Reagentes	38
3.1.1. Fibras Vegetais	38
3.1.2. Reagentes e solventes	38
3.2. Análises Químicas	39
3.2.1. Preparação do material livre de extrativos	39
3.2.2. Determinação do Teor de Lignina Klason	40
3.2.3. Determinação do Teor de Holocelulose	41
3.2.4. Determinação do Teor de Celulose	42
3.2.5. Determinação do Teor de Hemicelulose	43
3.3. Caracterização Química	43

3.3.1.	Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	43
3.3.2.	Difração de Raios-X	44
3.4.	Análise Estatística	44
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1.	Análise Química	45
4.1.1.	Composição Química	45
4.2.	Caracterização Química	50
4.2.1.	Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	50
4.2.2.	Difração de Raios-X (DRX)	61
5.	CONCLUSÕES	68
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
7.	REFERÊNCIAS	71
	APÊNDICE I: ANÁLISE ESTATÍSTICA	81
	APÊNDICE II: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO	85
	APÊNDICE III: DIFRACTOGRAMAS DE RAIOS-X	94

1. INTRODUÇÃO

Com a preocupação em relação aos impactos ambientais e o recorrente uso de recursos de fontes não renováveis, cresce a conscientização acerca do desenvolvimento sustentável e o interesse na concepção de novos materiais à base de fontes renováveis. Dentro desta filosofia está a criação de materiais compósitos reforçados com fibras vegetais (SATYANARAYANA *et al.*, 2009).

Segundo BELGACEM e GANDINI (2008), compósitos são materiais da engenharia feitos a partir de dois ou mais componentes com propriedades mecânicas significativamente diferentes, que permanecem separados e distintos dentro da estrutura acabada. Conforme os autores, existem duas categorias de componentes: matriz e reforço, sendo necessária pelo menos uma porção de cada tipo. A matriz envolve e segura os reforços, mantendo as suas posições relativas, enquanto os reforços conferem propriedades físicas especiais para melhorar as propriedades da matriz. O sinergismo entre os componentes produz propriedades que não poderiam ser obtidas por estes individualmente. Por conseguinte, devido a grande variedade de matrizes e reforços disponíveis, o potencial para criação de materiais compósitos é enorme.

As fibras vegetais aparecem como uma ótima alternativa para reforçar matrizes frágeis como argamassa de cimento ou concreto. Devido às suas propriedades mecânicas as fibras vegetais melhoram a ductilidade, flexibilidade e a resistência a fissura dos compósitos, além de apresentar outros benefícios, como a possibilidade de produção em massa. O uso de fibras vegetais como reforço em compósitos à base de cimento aparece como uma interessante opção para a indústria de construção, principalmente em países menos desenvolvidos, permitindo construções de baixo custo (CLARAMUNT *et al.*, 2011).

No entanto, a produção de compósitos cimentícios reforçados com fibras vegetais é limitada pela falta de durabilidade destes materiais, que está relacionada com a capacidade destes compósitos de resistir a danos causados tanto por fatores externos (variação de temperatura e umidade) como por fatores internos (compatibilidade entre as fibras e matriz, variação volumétrica, etc.) (JUÁREZ *et al.*, 2007; PACHECO-TORGAL e JALALI, 2011).

1.1. Fibras Vegetais

Na natureza existe uma grande variedade de fibras naturais, que podem ser distinguidas por sua origem e subdivididas em três categorias: fibras vegetais, fibras animais e fibras minerais (CÉLINO *et al.*, 2014; BELGACEN e GANDINI, 2008).

As fibras vegetais, também conhecidas como fibras lignocelulósicas, podem ser classificadas de acordo com o seu local de extração nas plantas: fibras de folhas, de caule, de frutos, de semente, entre outras classificações, dependendo do autor (CÉLINO *et al.*, 2014; BELGACEN e GANDINI, 2008; LEWIN, 2007; BENTUR e MINDESS, 2005). Na Figura 1 são demonstrados alguns exemplos para cada tipo de fibra vegetal.

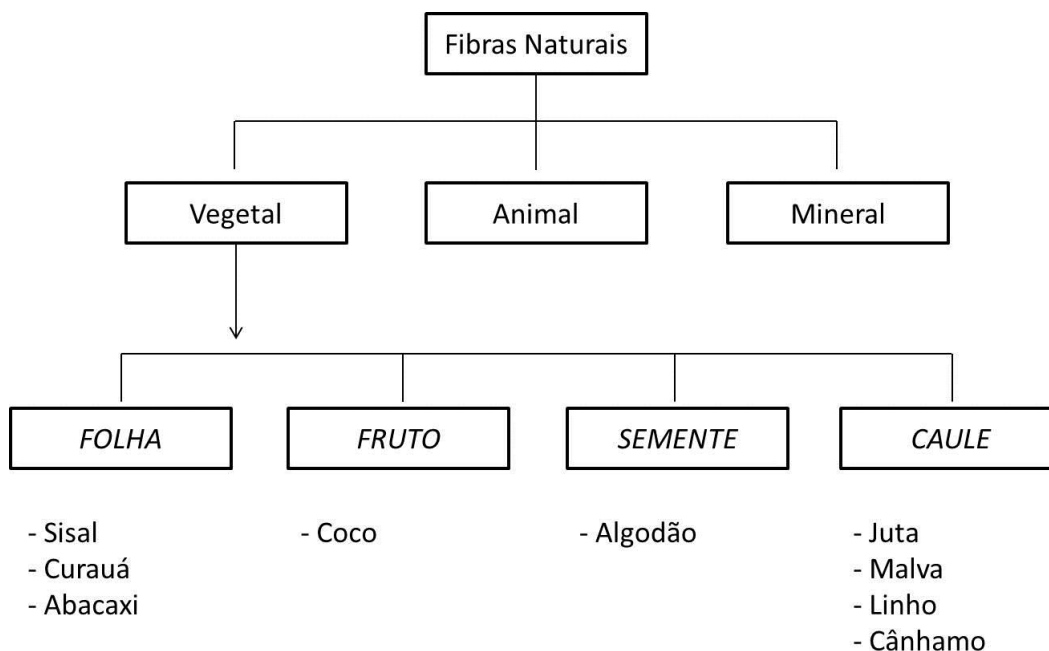


Figura 1. Classificação das fibras vegetais (adaptado de CÉLINO *et al.*, 2014; LEWIN, 2007).

1.1.1. Organização Estrutural

As fibras vegetais, como são corriqueiramente chamadas, são na verdade feixes de várias células individuais mortas, nomeadas neste trabalho como fibrocélulas. Elas se encontram firmemente empacotadas, geralmente, em uma forma poligonal (Figura 2a) e, longitudinalmente, aparecem em feixes orientados com as extremidades sobrepostas (Figura 2b). As fibrocélulas se encontram fortemente unidas umas às outras, por meio de uma camada denominada lamela média, que devido ao forte empacotamento forma uma

fina camada que rodeia completamente cada fibrocélula (BELGACEN e GANDINI, 2008; LEWIN, 2007; BENTUR e MINDESS, 2005).

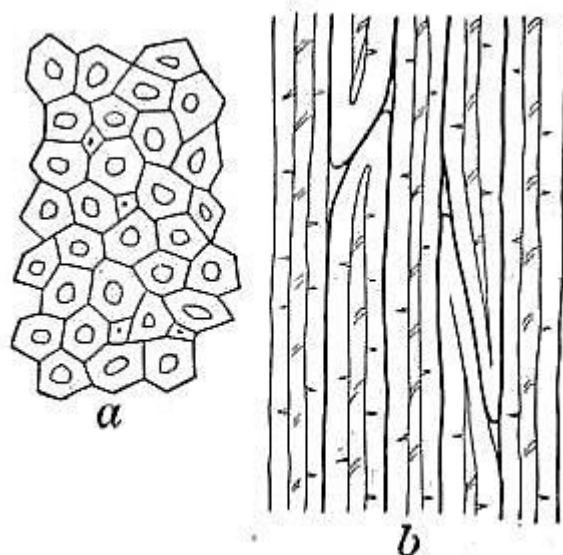


Figura 2. (a) corte transversal e (b) vista longitudinal (SICKELS, 1890).

As fibras vegetais como feixes de fibrocélulas, na forma de fios, ou as próprias fibrocélulas individuais, na forma de polpa, ambas podem ser utilizadas como reforço em compósitos. Esta é uma diferença significativa do ponto de vista químico e mecânico, uma vez que a resistência e outras propriedades das fibrocélulas individuais podem ser maiores do que as das fibras vegetais na forma de fios (BENTUR e MINDESS, 2005; BELGACEN e GANDINI, 2008). Quando realizados testes nas fibras vegetais, como feixe de fibrocélulas, existe o efeito de deslizamento das fibrocélulas na lamela média, o que leva as propriedades serem mais baixas (CÉLINO *et al.*, 2014).

As plantas resistem às forças laterais e da gravidade através da força cumulativa das paredes celulares destas fibrocélulas. Estas paredes estruturais conferem além de resistência e rigidez, flexibilidade e elasticidade para suportar grande tração e forças de compressão. Essas paredes celulares consistem principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (OCHOA-VILLARREAL *et al.*, 2012; BURTON *et al.*, 2010).

As paredes celulares são formadas por microfibrilas, que são agrupamentos de celulose altamente ordenados, que também podem conter pequenas quantidades de hemicelulose e lignina (ROWELL, 2005). As microfibrilas se encontram embebidas em uma fase matriz tipo gel, que é composta predominantemente de polissacarídeos não celulósicos, hemicelulose. Esta matriz confere flexibilidade e algum suporte mecânico para

as fibrocélulas (BURTON *et al.*, 2010). A lignina é um material fenólico, hidrofóbico, que circunda e incrusta o complexo de polissacarídeos agindo como um adesivo, mantendo os componentes juntos e proporcionando rigidez (WATKINS *et al.*, 2015; GIBSON, 2012; ROWELL, 2005).

Em uma primeira aproximação, a parede celular pode ser considerada como um material compósito: com uma matriz amorfa de hemicelulose-lignina reforçada por microfibrilas de celulose (CÉLINO *et al.*, 2014; RAFSANJANI *et al.*, 2014; WAN *et al.*, 2010; LEWIN, 2007; ROWELL, 2005). Um esquema da associação destes três principais componentes é mostrado na Figura 3.

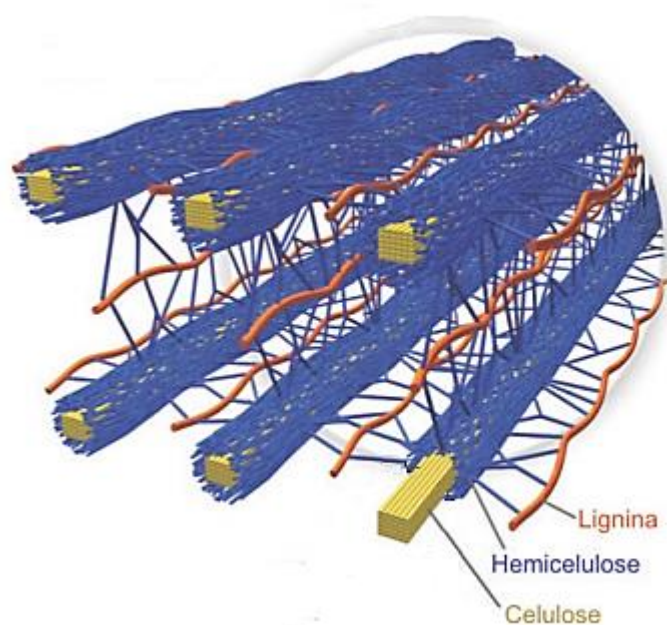


Figura 3. Associação entre os principais componentes da parede celular (adaptado de SANTOS *et al.*, 2012a).

A parede celular é dividida em camadas: a parede primária (P) e a parede secundária que, por sua vez, é dividida em três subcamadas, as paredes secundárias S1, S2 e S3 (Figura 4), além de circundar uma região central, um espaço vazio, denominado lúmen (CÉLINO *et al.*, 2014; RAFSANJANI *et al.*, 2014; BELGACEM e GANDINI, 2008).

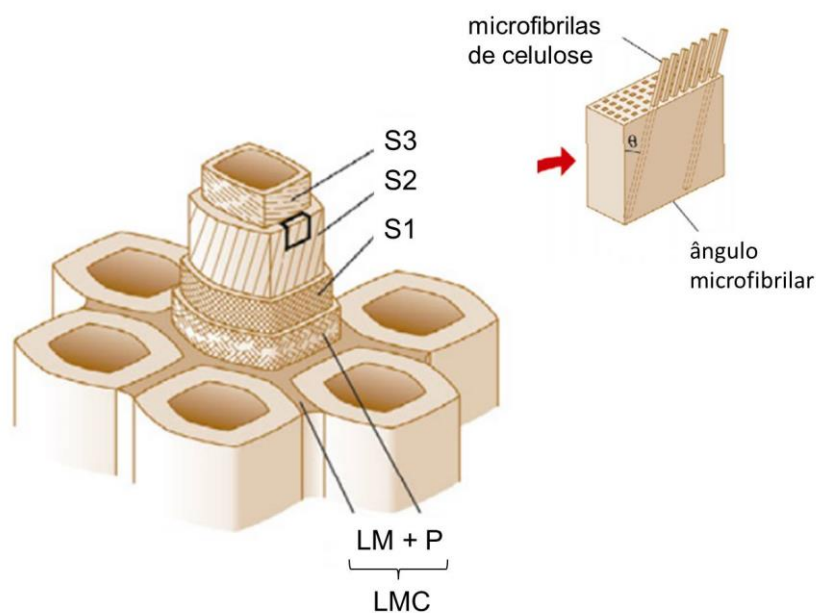


Figura 4. Estrutura de uma fibrocélula, destacando o ângulo microfibrilar da camada S2 (adaptado de RAFSANJANI *et al.*, 2012).

Como mencionado anteriormente, as fibrocélulas são unidas, umas às outras, por meio de uma fina camada denominada lamela média (LM), que é composta principalmente por pectina e lignina. Com a idade, devido ao seu firme empacotamento e sua possível penetração dentro da parede celular das fibrocélulas, a lamela média e a parede celular primária podem vir a ser menos distintas, sendo coletivamente conhecidas como lamela média composta (LMC) (CÉLINO *et al.*, 2014; RAFSANJANI *et al.*, 2014; GIBSON, 2012; BURTON *et al.*, 2010; LEWIN, 2007).

A parede primária é a mais externa e se caracteriza por uma orientação essencialmente aleatória das microfibrilas de celulose, onde qualquer ângulo da microfibrila ao longo do eixo pode estar presente, além de possuir uma estrutura relativamente pequena em comparação à estrutura total da fibrocélula. Esta camada é composta por pectina, celulose de baixa cristalinidade, hemicelulose, lignina e ceras em quantidade inferior (CÉLINO *et al.*, 2014; GIBSON, 2012; BELGACEM e GANDINI, 2008; LEWIN, 2007; ROWELL, 2005)

A parede secundária representa cerca de 80-90% da estrutura total da fibrocélula. As três camadas diferem entre si na sua espessura e organização estrutural, ângulo das microfibrilas e composição química (CÉLINO *et al.*, 2014; BELGACEM e GANDINI, 2008).

A primeira camada da parede secundária é a camada S1, adjacente a lamela média composta (ou tecnicamente a parede primária), na qual é fina e caracterizada por um ângulo microfibrilar grande, onde as microfibrilas de celulose estão estabelecidas de forma helicoidal, aproximadamente perpendicular ao eixo da fibrocélula (RAFSANJANI *et al.*, 2014; GIBSON, 2012; ROWELL, 2005).

A camada seguinte da parede secundária, a camada S2, é a mais importante e formada no interior da camada S1. É a mais espessa, representando cerca de 70-80% da parede secundária, sendo composta principalmente por microfibrilas de celulose incorporadas em uma matriz amorfa composta por hemicelulose e lignina. É caracterizada por um percentual mais baixo de lignina e um baixo ângulo microfibrilar. Desta forma, por suas características, a parede secundária S2 é a maior responsável pelas propriedades mecânicas das fibrocélulas e, por conseguinte, das fibras vegetais (CÉLINO *et al.*, 2014; RAFSANJANI *et al.*, 2014; GIBSON, 2012; LEWIN, 2007; ROWELL, 2005).

No interior da camada S2 se encontra a camada S3 da parede secundária, relativamente fina e com um ângulo microfibrilar alto, semelhante ao da camada S1 (RAFSANJANI *et al.*, 2014; ROWELL, 2005). Esta camada possui o menor teor de lignina dentre todas as camadas da parede celular (GIBSON, 2012; LEWIN, 2007; ROWELL, 2005), em resumo, pelo fato da lignina se tratar de uma molécula hidrofóbica e as células, quando jovens, possuem paredes porosas a fim de permitir que água e nutrientes possam difundir livremente entre células e tecidos. Deste modo, o teor de lignina deve ser baixo na camada S3 para permitir a aderência da água com a parede celular, facilitando sua difusão (BURTON *et al.*, 2010; ROWELL, 2005).

1.1.2. Composição Química

CELULOSE

A celulose é o principal componente das fibras vegetais e o único bem definido, como um polímero linear constituído exclusivamente por unidades de *D*-glicose, unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4)-glicosídicas, sendo a unidade repetitiva a celobiose (Figura 5) (CÉLINO *et al.*, 2014; OCHOA-VILLARREAL *et al.*, 2012; ROWELL, 2005).

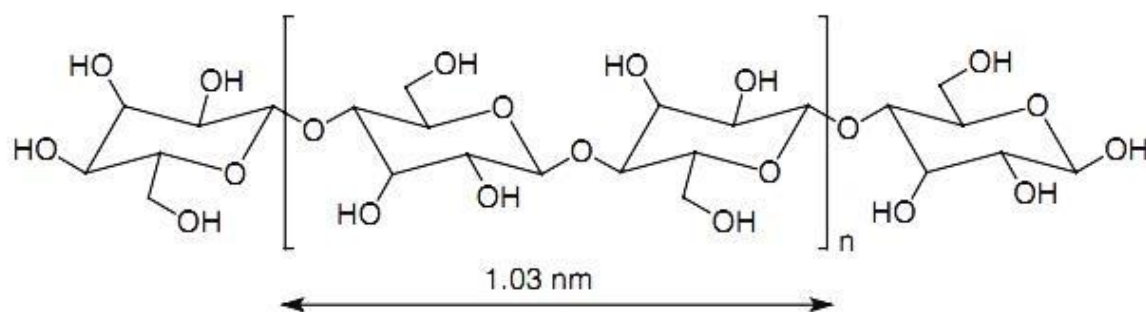


Figura 5. Representação da molécula de celulose, destacando a unidade repetitiva (BELGACEM e GANDINI, 2008).

A celulose é um polissacarídeo constituído por 7000–15000 unidades de *D*-glicose, que se apresentam alternadamente rotacionadas em 180°, o que permite serem organizadas paralelamente, se alinhando e formando as microfibrilas (GIBSON, 2012; OCHOA-VILLARREAL *et al.*, 2012). Devido aos grupos hidroxila livres, presentes na cadeia de celulose, é possível a formação de ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares (Figura 6), o que possibilita a formação de estruturas cristalinas e fornece boas propriedades mecânicas as fibras vegetais (CÉLINO *et al.*, 2014; GIBSON, 2012; ROWELL, 2005).

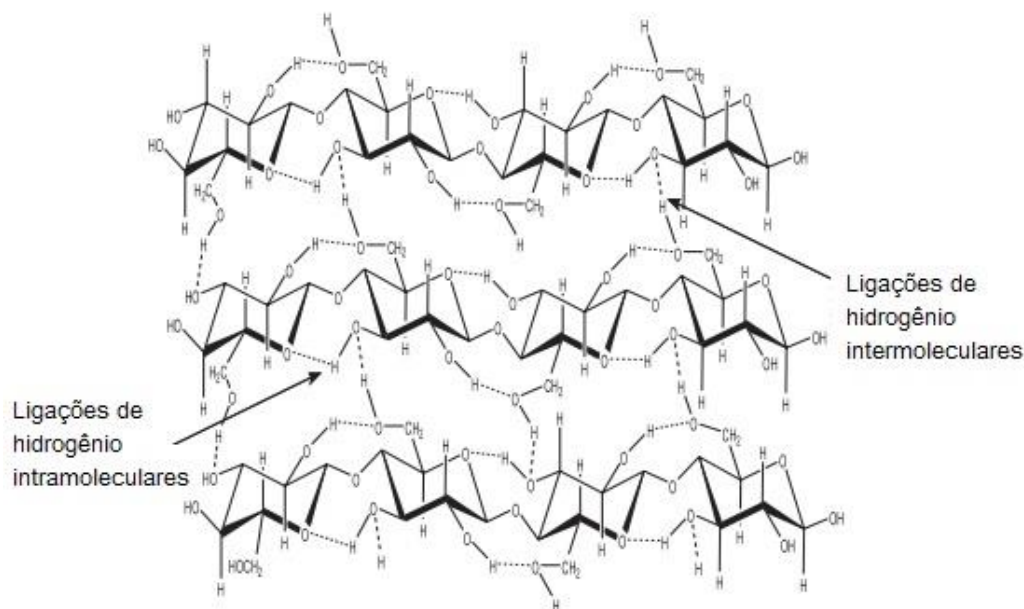


Figura 6. Representação das ligações de hidrogênio na celulose (SANTOS *et al.*, 2012a).

Como resultado, as microfibrilas de celulose possuem uma forma semicristalina: existindo regiões altamente cristalinas, quimicamente estáveis, e regiões amorfas, que são preenchidas por polissacarídeos não celulósicos (CÉLINO *et al.*, 2014; OCHOA-VILLARREAL *et al.*, 2012; GIBSON, 2012; ROWELL, 2005).

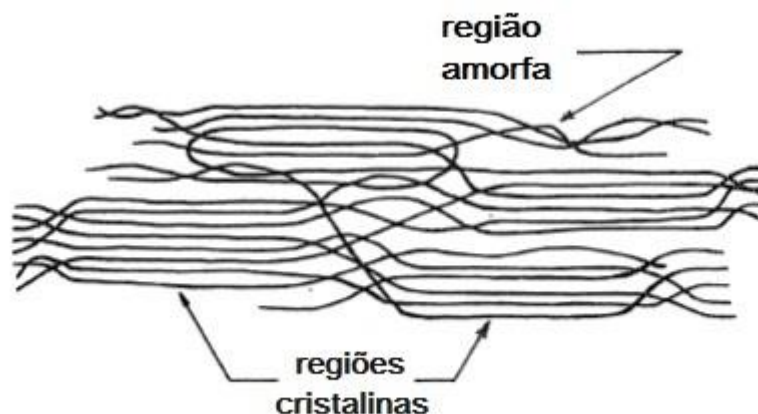


Figura 7. Microfibrila de celulose, destacando sua forma semicristalina (BRANCATO, 2008).

HEMICELULOSE

A definição de hemicelulose é bastante genérica, onde o termo, tradicionalmente, se refere a uma mistura de polissacarídeos não celulósicos, localizados na parede celular, que são solúveis em solução alcalina (GATENHOLM e TENKANEN, 2004; BELGACEM e GANDINI, 2008; SCHELLER e ULVSKOV, 2010).

A estrutura das hemiceluloses e sua composição variam entre os diferentes tipos de espécie, onde se encontram, principalmente, os monossacarídeos *D*-xilose, *D*-glicose, *D*-galactose, *L*-arabinose, *D*-manose, ácido *D*-glicourônico, ácido *D*-galactourônico e quantidades menores de outros açúcares. Sua estrutura (Figura 8) apresenta uma cadeia ramificada e um grau de polimerização menor do que o da celulose (ROWELL, 2005; GATENHOLM e TENKANEN, 2004).

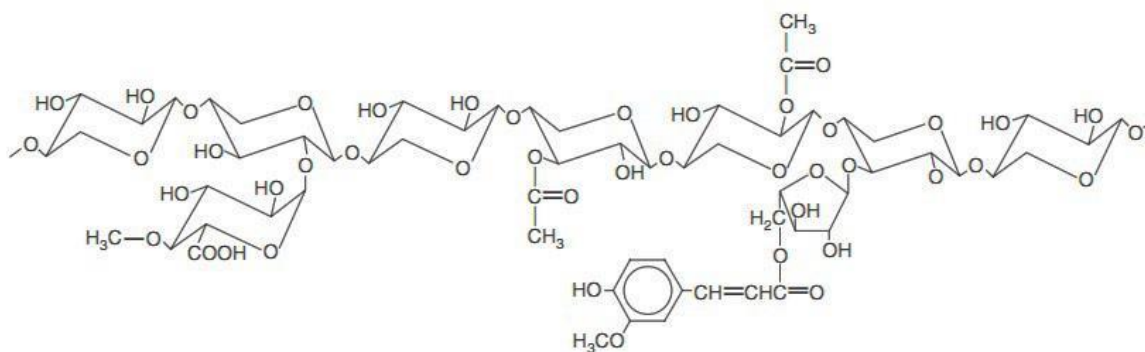


Figura 8. Representação da hemicelulose (BELGACEM e GANDINI, 2008).

As hemiceluloses apresentam ligações de hidrogênio tanto no interior de sua cadeia, bem como entre outras hemiceluloses e com as regiões amorfas da celulose. As hemiceluloses são encontradas intercaladas dentro ou sobre os limites das regiões amorfas das cadeias de celulose e em estreita associação com a lignina (MENG e RAGAUSKAS, 2014; OCHOA-VILLARREAL *et al.*, 2012; ROWELL, 2005; GATENHOLM e TENKANEN, 2004).

Dentre os polissacarídeos não celulósicos da parede celular, a pectina representa um grupo de polissacarídeos com grande versatilidade, mas ainda com estrutura e funções não muito bem conhecidas, sendo considerado o grupo de polissacarídeos de maior complexidade na natureza. As pectinas ganham destaque por apresentarem importantes propriedades funcionais, como: adesão entre as células adjacentes, porosidade da parede celular, ligação com íons e a capacidade de conferir propriedades geleificantes (SANTOS *et al.*, 2013; OCHOA-VILLARREAL *et al.*, 2012; CANTERI *et al.*, 2012; PAIVA *et al.*, 2009).

A pectina é constituída, principalmente, por unidades de ácido *D*-galactourônico, unidos por ligações α -(1 \rightarrow 4), onde os grupos carboxilas são parcialmente metil-esterificados e, em alguns casos, acetilados nas posições O-2 e/ou O-3, como mostrado na Figura 9 (SANTOS *et al.*, 2013; OCHOA-VILLARREAL *et al.*, 2012; CANTERI *et al.*, 2012; PAIVA *et al.*, 2009).

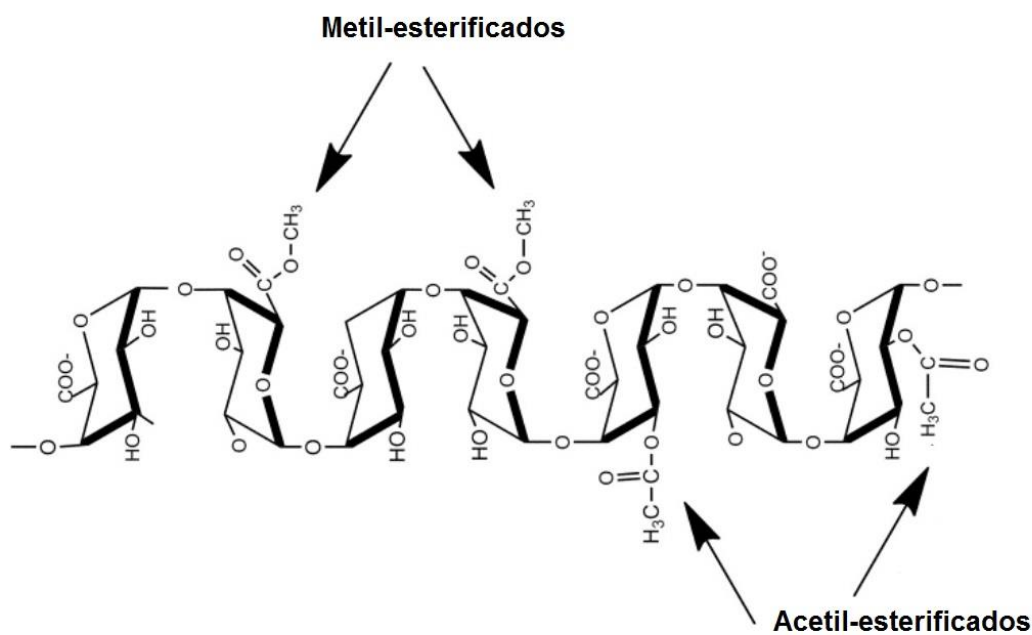


Figura 9. Estrutura da homogalacturonana, principal polissacarídeo da pectina (OCHOA-VILLARREAL *et al.*, 2012).

As pectinas com baixa metoxilação, na presença de cálcio, podem formar um gel estável, com uma estrutura tridimensional descrita como “*egg-box*” (ver Figura 10). Estas microesferas são formadas por meio de geleificação ionotrópica, termo normalmente visto na literatura de farmácia (SAHA e RAY, 2013; QUEIROZ, 2011; SRIAMORNSAK, 2003). O mecanismo envolve zonas de junção criadas pela associação de galacturonanas ordenadas lado-a-lado, em que sequências de ácidos galacturônicos, não metilados e carregados negativamente, estão ligados intermolecularmente com os íons de cálcio por meio de ligações iônicas (OCHOA-VILLAREAL *et al.*, 2012; SRIAMORNSAK, 2003; PAIVA *et al.*, 2009).

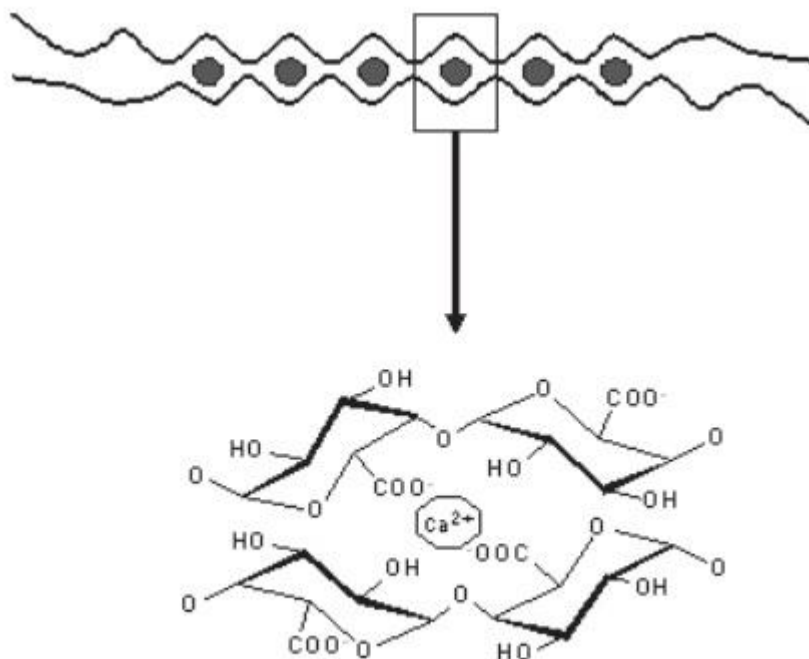


Figura 10. Representação da estrutura “egg-box” e associação ente um íon de cálcio e a uma sequência de galacturonanas (SRIAMORNSAK, 2003).

LIGNINA

A lignina é o polímero menos compreendido e quimicamente o mais complexo dentre os principais componentes dos materiais lignocelulósicos. Se tratando de uma macromolécula tridimensional em rede (ver Figura 11), amorfa e hidrofóbica (WATKINS *et al.*, 2015; LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014; LEWIN, 2007).

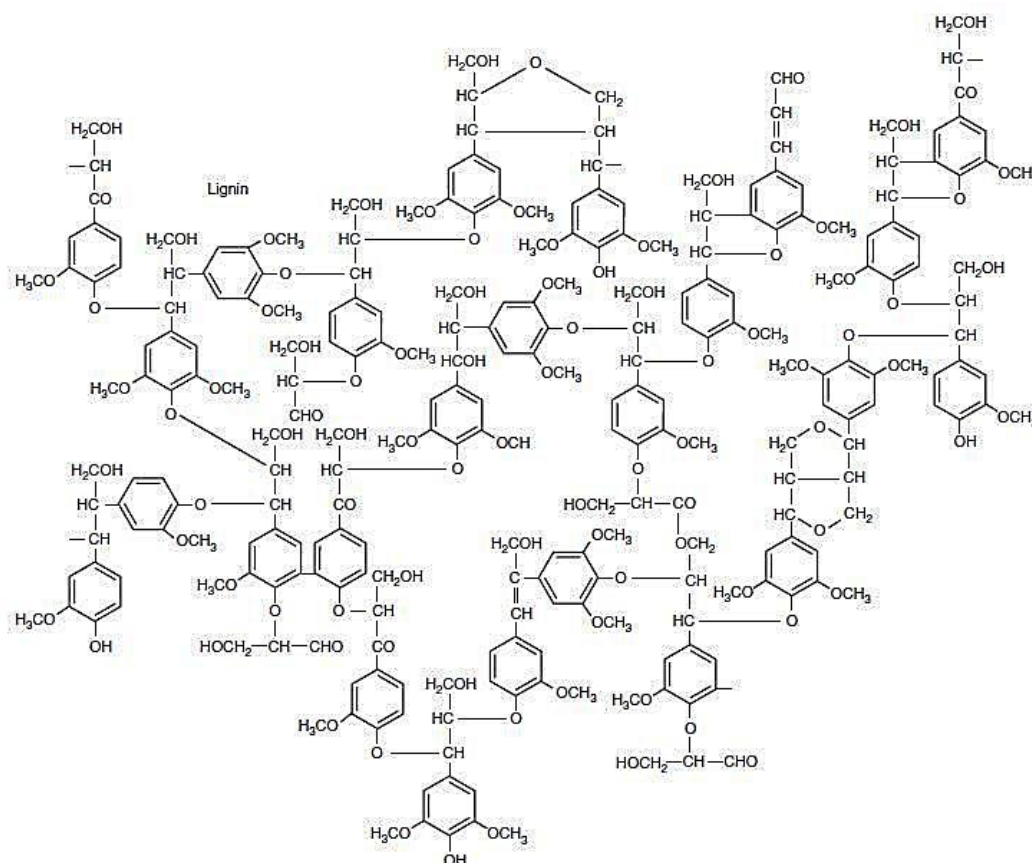


Figura 11. Representação da estrutura da lignina (WATKINS *et al.*, 2015).

A lignina é resultante da polimerização de unidades de fenilpropano, originadas a partir de três álcoois aromáticos (Figura 12): álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico, álcool sinapílico. Estas unidades são conectadas por ligações do tipo éter e carbono-carbono (WATKINS *et al.*, 2015; LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014; KUBO e KADLA, 2005; BOERIU *et al.*, 2004).

As unidades de fenilpropano são chamadas de *p*-hidroxifenila (**H**, do álcool *p*-cumarílico), guaiacila (**G**, do álcool coniferílico) e siringila (**S**, do álcool sinapílico). A lignina pode ser classificada e dividida em três tipos, de acordo com a proporção de suas unidades, como: Guaiacila (G), Guaiacila-Siringila (GS), e Hidroxifenila-Guaiacila-Siringila (HGS) (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014; BOERIU *et al.*, 2004; KUBO e KADLA, 2005; LEWIN, 2007; LIN e DENCE, 1992).

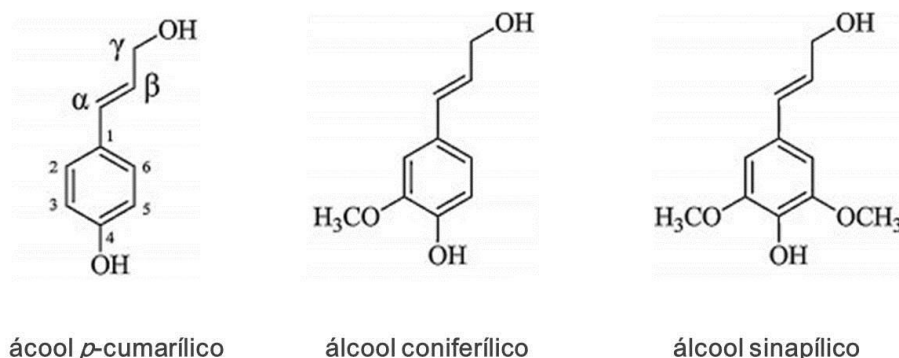


Figura 12. Precursores da lignina (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

Assim como a hemicelulose, sua composição varia de um tipo de material vegetal para outro, bem como o tipo e a quantidade de ligações (LEWIN, 2007; KUBO e KADLA, 2005). Durante o desenvolvimento das células, a lignina é o último componente principal a ser incorporado na parede, fortalecendo e enrijecendo as paredes celulares (GIBSON, 2012; FENGEL, 1984 *apud* MARABEZI, 2009).

EXTRATIVOS

Extrativos são componentes de baixo peso molecular que não contribuem com a estrutura da parede celular, sendo responsáveis por fornecer propriedades como, cor, odor e sabor. São compostos químicos que podem ser extraídos usando solventes neutros e constituídos, principalmente, de uma variedade de compostos orgânicos, que incluem: ácidos graxos, terpenos, ceras, fenóis, entre outros (ROWELL, 2005; MARABEZI, 2009).

1.1.3. Comportamento Higroscópico

A absorção de umidade pelas fibras vegetais é um fenômeno físico-químico, que se assemelha, até certo ponto, ao comportamento da madeira (LEWIN, 2007). Quando submetidas a condições de umidade, as fibras absorvem água levando à variação dimensional (CÉLINO *et al.*, 2014; RAFSANJANI *et al.*, 2014; CLARAMUNT *et al.*, 2011; BELGACEM e GANDINI, 2008).

A estrutura porosa das fibrocélulas é um fator determinante para a absorção de água, assim como o lúmen. Quando submetidas a um ambiente úmido, a água pode ser armazenada dentro dos espaços vazios da estrutura (CÉLINO *et al.*, 2014; BELGACEM e

GANDINI, 2008). A difusão da água é influenciada pela estrutura em diferentes escalas. No que diz respeito às fibrocélulas, a difusão ocorre na região amorfa, enquanto que nas fibras vegetais a difusão é privilegiada na interface entre as fibrocélulas, na lamela média, que é composta principalmente por pectina, onde os grupos carboxila facilitam a absorção de água através das ligações de hidrogênio (CÉLINO *et al.*, 2014).

As ligações de hidrogênio são um dos fatores mais importantes que controlam a difusão de água nas fibras vegetais. Por meio destas ligações as moléculas de água se ligam aos grupos hidroxila presentes nos componentes das fibras, como ilustrado na Figura 13 (CÉLINO *et al.*, 2014; LEWIN, 2007; MWAIKAMBO e ANSELL, 2002).

No entanto, essa difusão das moléculas de água não ocorre nas regiões cristalinas da celulose nativa devido ao forte empacotamento das moléculas. Sendo assim, a absorção de água pelas fibras é proporcional à extensão de suas regiões não cristalinas, menos orientadas (CÉLINO *et al.*, 2014; LEWIN, 2007).

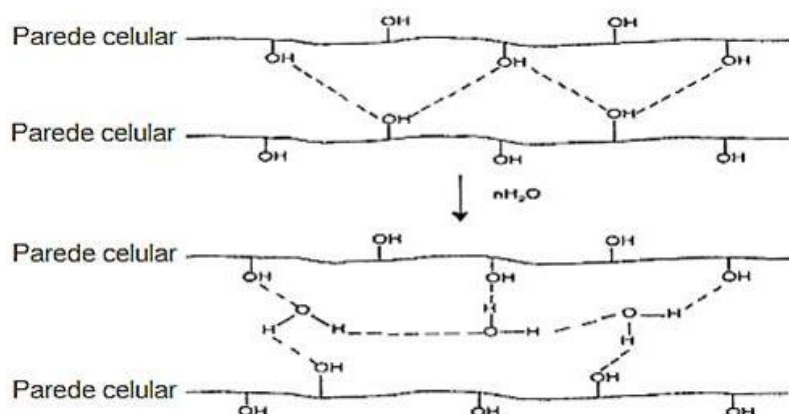


Figura 13. Ligações de hidrogênio estabelecidas entre os grupos hidroxila e as moléculas de água (MWAIKAMBO e ANSELL, 2002).

As hemiceluloses por não serem cristalinas, sendo um dos principais constituintes da fase amorfa, contribuem para o armazenamento de umidade. Por outro lado, a presença da lignina, por se tratar de um polímero hidrofóbico, diminui a absorção de umidade (CÉLINO *et al.*, 2014; LEWIN, 2007).

O teor de lignina na fibra é maior na lamela média, o que diminui a absorção de umidade. Sua presença, principalmente, na lamela média interna, ligada a parede primária, impede a penetração de água na parede celular, além de atuar como uma camada protetora

aos polissacarídeos (LEWIN, 2007; ROWELL, 2005). É relatado que a absorção de umidade na parede celular é maior nas regiões mais distantes da lamela média composta (RAFSANJANI *et al.*, 2014; MURATA e MASUDA, 2001).

1.2. Fibras de Sisal

O sisal (família Agavaceae, gênero *Agave*, espécie *Agave sisalana*) pertence à classe das monocotiledôneas e sua planta é utilizada para a extração das fibras de sisal (LEWIN, 2007; DEL RIO *et al.*, 2007). É costumeiramente cultivada em regiões semiáridas, sendo o Brasil o maior produtor de sisal do mundo, seguido por Tanzânia e Quênia. No Brasil, os estados da Paraíba e da Bahia são os principais responsáveis pela produção nacional da fibra (FAO, 2015; COSIBRA, 2015).

A planta cresce até 2 m de altura, com um tronco curto e encorpado (Figura 14). Inicialmente todas as folhas crescem verticalmente na planta; gradualmente, com a idade, elas se espalham, sendo as folhas maduras aquelas mais próximas do chão e as que apresentam as fibras de melhor qualidade, mais longas e grossas (LEWIN, 2007).



Figura 14. Plantação de sisal (Fonte: ATEFFABA 03/01/2011).

A planta de sisal leva 36 meses para estar pronta para o primeiro corte (COSIBRA, 2015). Quando prontas para a colheita, as primeiras fileiras de folhas são cortadas, sendo retiradas de 15 a 20 folhas. As fibras podem ser extraídas por maceração

biológica, raspagem à mão, ou através de raspagem mecânica, sendo esta última normalmente utilizada (LEWIN, 2007).

As plantas geram durante a vida útil cerca de 100 a 150 folhas, com 1 a 2 metros de comprimento. As fibras se encontram longitudinalmente na folha e quando extraídas podem apresentar até 2 metros de comprimento. Uma folha madura contendo 1000 fibras pesa cerca de 1 kg, do qual 3-4% é referente ao peso seco de fibra (LEWIN, 2007).

1.3. Fibras de Juta

Juta é o nome comum dado à fibra que é extraída a partir do caule das plantas que pertencem a família Tiliaceae, gênero *Corchorus*, que pertencente à classe das dicotiledôneas. Apenas duas espécies de *Corchorus*, ou seja, *Corchorus capsularis* e *Corchorus olitorius*, são cultivadas comercialmente, embora cerca de 40 espécies selvagens sejam conhecidas (LEWIN, 2007; DEL RIO *et al.*, 2007). Entre os dois tipos que são cultivados comercialmente, a mais presente é a juta *C. capsularis*, sendo cultivada em áreas de inundação, nas margens de grandes rios de regiões tropicais e subtropicais, como o Ganges, na Índia, ou o Amazonas, no Brasil (LEWIN, 2007).

As plantas são cortadas rente ao solo por meio de foices (Figura 15a), colhidas, as folhas removidas (Figura 15b) e as hastes aglomeradas e submersas na água para o processo de maceração (Figuras 15c e 15d). Este é o processo pelo qual as fibras são extraídas da entrecasca, sendo separadas do núcleo lenhoso e do material não fibroso, pela remoção de pectinas e outras substâncias. Essa ação envolve água, microrganismos e enzimas, e leva entre 5 a 30 dias para a conclusão, dependendo da temperatura da água (LEWIN, 2007).



Figura 15. Colheita da juta na várzea do rio Solimões, no Amazonas (Fonte: Folha de São Paulo 26/09/2011).

A planta possui um ciclo de crescimento de 4 a 5 meses, sendo capaz de alcançar até 4 metros de altura na maturidade, com um diâmetro basal de aproximadamente 25 mm. As fibras de juta podem apresentar de 1 a 4 metros de comprimento e um rendimento médio de aproximadamente 2 toneladas de fibra seca por hectare. Índia e Bangladesh são os principais produtores, sendo responsáveis por cerca de 95% da produção mundial (FAO, 2015; CASTANHAL, 2015; LEWIN, 2007).

1.4. Fibras Modificadas

Existem basicamente duas formas de melhorar o desempenho dos compósitos cimentícios reforçados com fibras vegetais: modificando a composição química da matriz cimentícia, reduzindo ou removendo os compostos alcalinos; ou modificando a superfície das fibras, com tratamentos a fim de aumentar sua estabilidade na matriz, reduzindo sua absorção de água, variação dimensional e melhorando a adesão fibra-matriz (PACHECO-TORGAL e JALALI, 2011; CLARAMUNT *et al.*, 2011; JUÁREZ *et al.*, 2007).

No que se refere ao tratamento das fibras, alguns implicam no uso de reagentes químicos, tornando a produção de compósitos mais cara e inviabilizando o seu aproveitamento. Os ciclos de molhagem e secagem surgem como uma alternativa de método simples, ecológico, eficaz e economicamente viável para o tratamento das fibras vegetais (CLARAMUNT *et al.*, 2011; PACHECO-TORGAL e JALALI, 2011; TONOLI *et al.*, 2009).

Os ciclos de molhagem e secagem ocasionam um fenômeno chamado de hornificação, termo que não é bem definido, mas tem sido utilizado para descrever as alterações irreversíveis que as fibrocélulas, na polpa celulósica, sofrem ao serem secas. As fibrocélulas perdem a capacidade de absorção de água e se tornam mais rígidas e menos conformáveis (MINOR, 1994; DINIZ *et al.*, 2004; HUBBE *et al.*, 2007; BRANCATO, 2008; KÖHNKE *et al.*, 2010).

Quando as fibrocélulas são secas, o volume interno das paredes celulares encolhe. O processo de secagem causa fechamento parcial dos poros da parede, assim como do lúmen, aumentando a resistência à absorção de água. Os efeitos da secagem são ilustrados na Figura 16. Quando são novamente suspensas em água, o seu estado original não é recuperado (MINOR, 1994; DINIZ *et al.*, 2004; HUBBE *et al.*, 2007). A cada ciclo de molhagem e secagem a fibra continua a entrar em colapso, embora o efeito seja mais significativo nos primeiros ciclos (BRANCATO, 2008).

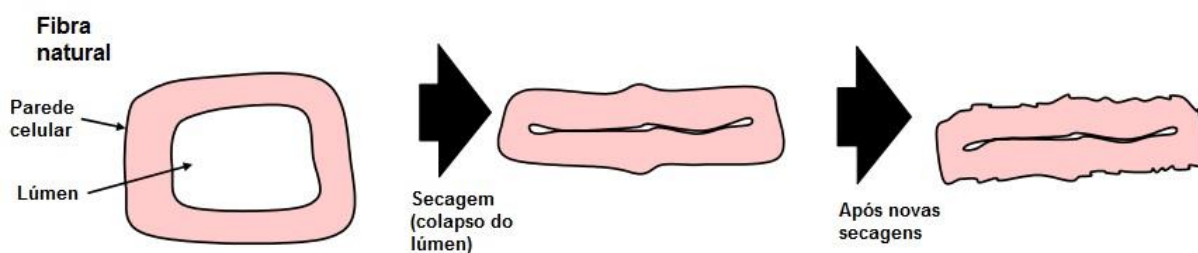


Figura 16. Mudanças esperadas na fibrocélula quando submetidas a secagem. Colapso do lúmen e rugosidade na superfície (adaptado de HUBBE *et al.*, 2007).

Existem várias hipóteses sobre como ocorre o fenômeno da hornificação, porém ele é frequentemente associado à formação irreversível ou parcialmente irreversível das ligações de hidrogênio após a secagem ou remoção de água. Neste mecanismo proposto (Figura 17) os espaços são fechados mediante a formação de ligações de hidrogênio altamente ordenadas, resultando em domínios cristalinos que resistem a

separação (MINOR, 1994; DINIZ *et al.*, 2004; HUBBE *et al.*, 2007; BRANCATO, 2008; KÖHNKE *et al.*, 2010; LUO e ZHU, 2011).

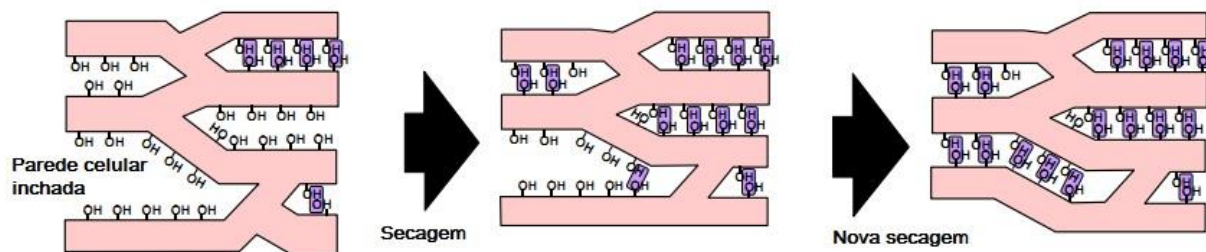


Figura 17. Esquema do mecanismo por formação de ligações de hidrogênio, onde estas são apresentadas na figura com sombreado (HUBBE *et al.*, 2007).

Outra hipótese levantada é a formação de pontes de lactona através do processo de esterificação, pela interação de grupos carboxílicos com grupos hidroxílicos vizinhos, o que bloquearia as cadeias lignocelulósicas aumentando a resistência e a perda de higroscopicidade (DINIZ *et al.*, 2004). No entanto não há evidências diretas para este mecanismo proposto (BRANCATO, 2008; HUBBE *et al.*, 2007).

Os efeitos da hornificação, devido a secagem ou remoção de água, é normalmente visto na literatura sobre papel e celulose (BRANCATO, 2008; WAN *et al.*, 2010; KÖHNKE *et al.*, 2010; LUO e ZHU, 2011; FU *et al.*, 2015).

Entretanto, CLARAMUNT *et al.* (2010) decidiram analisar o potencial das fibrocélulas hornificadas, de polpa kraft de conífera (*Pinus insignis*), como reforço em matrizes cimentícias. Quando submetidas aos ciclos de molhagem e secagem, as fibrocélulas apresentaram redução na absorção de água, melhor estabilidade dimensional, além de um aumento na temperatura de degradação térmica. Os autores analisaram o efeito da hornificação em polpas com diferentes porcentagens de lignina e verificaram que os efeitos foram maior conforme o teor de lignina diminuía. CLARAMUNT *et al.* (2011) avaliaram o efeito da hornificação nos compósitos de argamassa de cimento e os resultados mostraram uma melhora na durabilidade e no desempenho mecânico dos compósitos.

BALLESTEROS *et al.* (2015) submeteram as fibrocélulas de polpa kraft de folhosas (Eucaliptos) aos ciclos de molhagem e secagem para avaliação do seu potencial como reforço em matrizes cimentícias. Os autores avaliaram o efeito do tratamento em polpas branqueadas e não branqueadas. Depois de submetidas aos ciclos de molhagem e

secagem observaram mudanças na estrutura superficial das fibrocélulas, de ambas as polpas. No entanto, o efeito foi mais intenso na polpa não branqueada, que possui um maior teor de lignina. Os autores justificam este efeito, oposto ao obtido por CLARAMUNT *et al.* (2010), pelo fato das fibrocélulas de eucalipto branqueadas terem sido obtidas na forma de papel, onde a polpa já teria sido submetida a um processo de secagem antes do tratamento. Resultados de difração de raios-x, segundo os autores, indicaram que o tratamento não provocou deterioração da celulose cristalina.

No entanto, estes estudos são referentes ao efeito dos ciclos de molhagem e secagem (hornificação) nas fibrocélulas em polpa, e não em feixes, na forma de fio.

FERREIRA *et al.* (2012) baseado no procedimento desenvolvido por CLARAMUNT *et al.* (2010), utilizou os ciclos de molhagem e secagem para modificar fibras de sisal com a intenção de verificar a influência do tratamento em compósitos cimentícios reforçados com estas fibras. O procedimento consistiu na imersão das fibras em água e sua retirada para secagem após saturação (Figura 18).

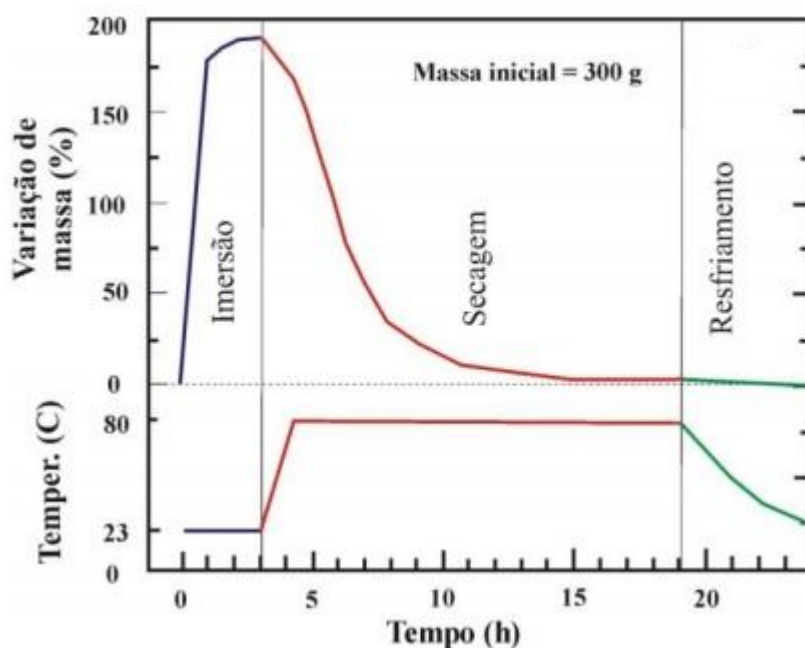


Figura 18. Curva do tratamento com ciclos de molhagem e secagem (FERREIRA *et al.*, 2012)

Seus resultados mostraram que as fibras de sisal após serem submetidas a 10 ciclos de molhagem e secagem apresentaram uma redução na morfologia e microestrutura

(Figura 19), resultando na diminuição da capacidade de absorção de água, assim como na redução das variações dimensionais, além de um aumento na capacidade de deformação e na tensão de ruptura.

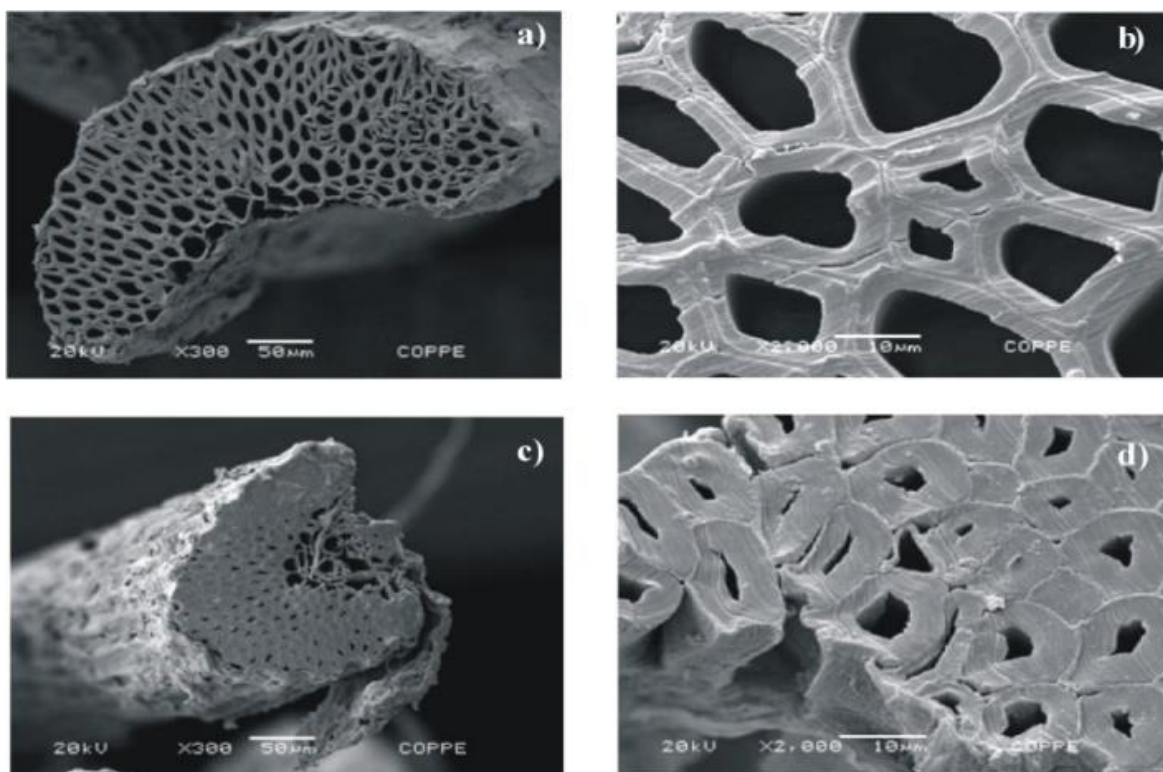


Figura 19. Seção transversal mostrando as mudanças na estrutura das fibrocélulas: (a-b) sem tratamento e (c-d) tratadas (FERREIRA *et al.*, 2012).

SANTOS (2013) submeteu as fibras de sisal, na forma de fios, à diferentes ciclos de molhagem e secagem, utilizando a metodologia de FERREIRA *et al.* (2012). As fibras tratadas com 6 ciclos mostraram um fechamento parcial dos lúmens, enquanto as que passaram por 10 e 20 ciclos continuaram a ter seus lúmens fechados, embora tenham começado a apresentar desfibrilamento. Com 30 ciclos foi observado o fechamento completo dos lúmens e um aumento na espessura das paredes. Nas fibras submetidas a 34 ciclos foram observados os lúmens abertos e rasgos na parede celular.

Este trabalho foi realizado em parceria com Núcleo de Materiais e Tecnologias Sustentáveis (NUMATS) – COPPE/UFRJ, onde no presente estudo, a proposta de verificar o efeito do tratamento com ciclos de molhagem e secagem na composição química das fibras vegetais foi realizado analisando as fibras de sisal e juta sem tratamento e com o número ótimo de ciclos que conferem as fibras vegetais a melhor adesão fibra-matriz, nos

compósitos cimentícios. Resultados obtidos pelo NUMATS, em pesquisas em andamento, verificaram que a fibra de sisal necessita de 10 ciclos de molhagem e secagem para alcançar a melhor adesão fibra-matriz, enquanto a fibra de juta precisa de 4 ciclos de molhagem e secagem.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi observar as mudanças que ocorrem na composição química das fibras de sisal e juta, na forma de fios, após estas serem submetidas ao tratamento com ciclos de molhagem e secagem.

2.1. Objetivos específicos

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Determinar os teores de celulose, hemicelulose e lignina nas fibras de sisal e juta sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem;
- Caracterizar as fibras, sem tratamento e tratadas, por meio das técnicas de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios-X (DRX).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Reagentes

3.1.1. Fibras Vegetais

As fibras sem tratamento e tratadas com ciclos de molhagem e secagem, utilizadas neste trabalho, foram fornecidas pelo NUMATS – COPPE/UFRJ. As fibras naturais, antes de utilizadas, no NUMATS, passam por um pré-tratamento onde as fibras vegetais são submersas à 100°C por 1h para retirada de componentes grosseiros presentes na superfície das fibras. Desta forma, as fibras, analisadas neste trabalho, sem tratamento, possuem uma lavagem e as fibras tratadas uma lavagem mais o número programado de ciclos.

As fibras tratadas foram submetidas, no NUMATS, ao procedimento estabelecido por FERREIRA *et al.* (2012). As fibras de sisal passaram por 10 (dez) ciclos de molhagem e secagem, e as fibras de juta por 4 (quatro) ciclos. Estes são os números de ciclos de tratamento no qual as fibras apresentam o melhor comportamento desejável para aplicação em compósitos cimentícios.

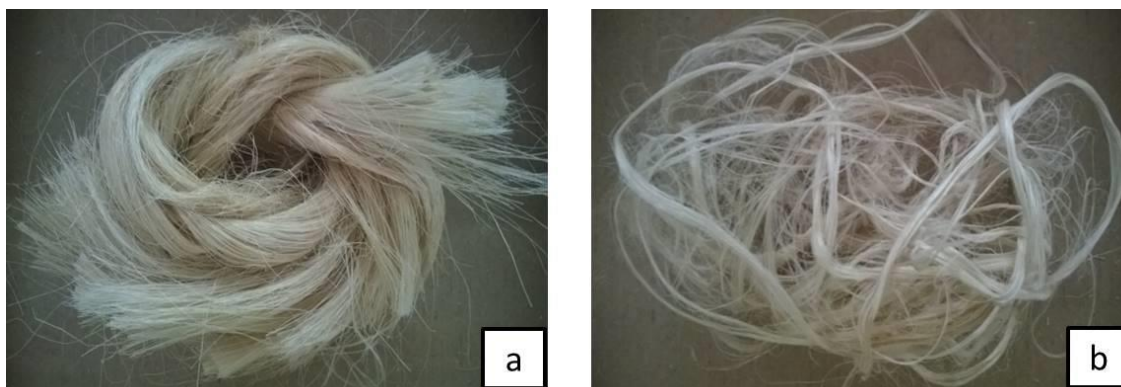


Figura 20. Fibras vegetais sem tratamento: (a) fibras de sisal e (b) fibras de juta.

3.1.2. Reagentes e solventes

Para a obtenção do material livre de extrativos foram empregados os solventes cicloexano (TEDIA), acetato de etila (VETEC) e metanol (TEDIA). Para as análises químicas foram utilizados: clorito de sódio 80% (SIGMA-ALDRICH), ácido acético

glacial PA (VETEC), solução de ácido sulfúrico 72% (v/v) (VETEC) e solução de hidróxido de sódio 17,5% e 8,3% (m/v) (ISO FAR).

3.2. Análises Químicas

3.2.1. Preparação do material livre de extrativos

As fibras vegetais de sisal e juta, antes de proceder com as análises químicas, foram cortadas, com tesoura de escritório, em frações de 5 cm de comprimento, aproximadamente, para facilitar o processo de moagem. As fibras foram moídas em moinhos de facas tipo *Willey* (Modelo SL31) e homogeneizadas mecanicamente por um conjunto de peneiras. As fibras, depois de moídas e homogeneizadas, foram armazenadas em sacos plásticos. Foi utilizada para as análises químicas a fração que passou pela peneira 18 ASTM (diâmetro da malha 1,00 mm) e ficou retida na peneira 50 ASTM (diâmetro da malha 0,297 mm). Para a obtenção do material livre de extrativos, foi realizada uma extração com extrator Soxhlet seguindo a sequência cicloexano, acetato de etila e metanol, por 24 horas para cada solvente.



Figura 21. Aparelho de extração do tipo Soxhlet.

A Figura 22 descreve a ordem de todas as etapas realizadas para a obtenção do material livre de extrativos para em seguida proceder com as análises químicas.

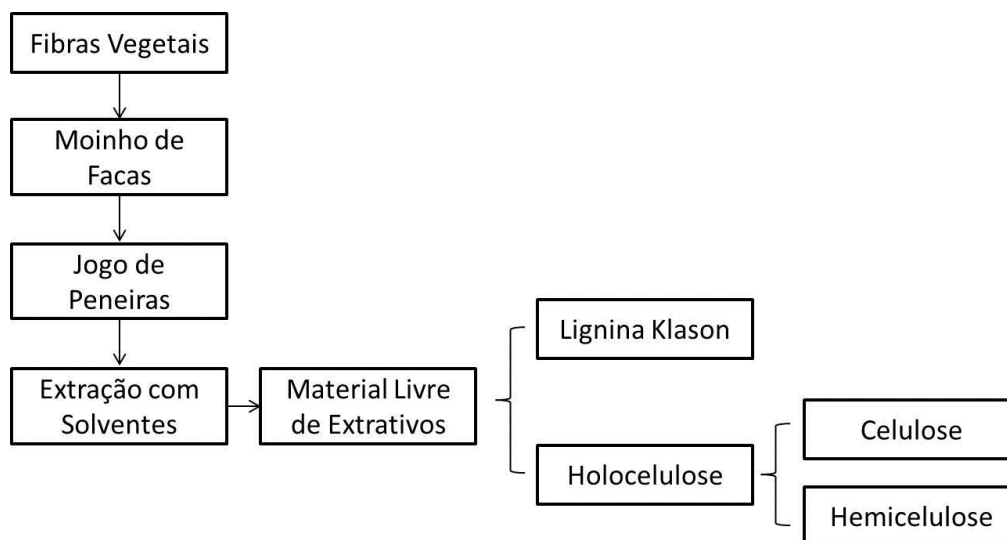


Figura 22. Fluxograma para a obtenção do material livre de extrativos e determinação dos componentes químicos estruturais das fibras vegetais.

3.2.2. Determinação do Teor de Lignina Klason

O teor de lignina klason, também conhecida como lignina insolúvel em ácido, foi determinado de acordo com procedimento descrito por LIN e DENCE (1992), que consiste na hidrólise e solubilização dos polissacarídeos por ácido sulfúrico, obtendo a lignina como resíduo, sendo determinada gravimetricamente.

Em um béquer foi adicionado 1,0 g de material livre de extrativos e 15 mL de ácido sulfúrico 72%, onde a amostra foi macerada cuidadosamente com o auxílio de um bastão de vidro e posteriormente deixada sob repouso por um período de 2 horas em temperatura ambiente. A solução foi transferida para um balão de 1 L adicionando-se 560mL de água destilada, sendo posteriormente, fervida sob refluxo por 4 horas (Figura 23). Após a sedimentação do resíduo, filtrou-se a lignina obtida em funil de vidro sinterizado. O material foi então lavado várias vezes com água destilada quente. A lignina foi então seca em estufa a $\pm 103,5^{\circ}\text{C}$ por um período de 24 horas e esfriada em dessecador para proceder a pesagem. O teor de lignina klason foi determinado de acordo com a equação abaixo após triplicata:

$$\% \text{ Liginina Klason} = \frac{m_1}{m_2} \times 100$$

Onde:

m_1 = peso seco do resíduo.

m_2 = peso da amostra.



Figura 23. Solução para determinação de lignina sob aquecimento e refluxo.

3.2.3. Determinação do Teor de Holocelulose

A determinação do teor de holocelulose foi realizada como etapa preliminar à determinação de celulose e hemicelulose. O termo holocelulose compreende a fração de polissacarídeos (celulose + hemicelulose). O teor de holocelulose foi determinado de acordo com o procedimento descrito por ROWELL (2005), que consiste na oxidação da lignina em meio ácido, onde a fração de polissacarídeos permanece como resíduo e é determinada gravimetricamente.

Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 2,5 g de material livre de extrativos, 80 mL de água destilada quente, 0,5 mL de ácido acético e 1 g de clorito de sódio. Com o erlenmeyer tampado por um vidro relógio, a mistura foi aquecida em banho-maria a 70°C. Depois de 1 hora foram adicionados, novamente e sob agitação, 0,5 mL de ácido acético e 1 g de clorito de sódio. Esta etapa foi repetida mais uma vez e em seguida a

amostra reacional foi mantida em repouso por 24 h. O material foi filtrado à vácuo, sendo lavado com água destilada até a coloração amarela e o odor de cloro desaparecerem completamente. O material foi novamente lavado com água destilada, para em seguida ser seco em estufa a $\pm 70^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas e posteriormente resfriado em um dessecador para proceder à pesagem. O teor de holocelulose foi determinado de acordo com a equação abaixo após triplicata:

$$\% \text{ Holocelulose} = \frac{m_1}{m_2} \times 100$$

Onde:

m_1 = peso do resíduo.

m_2 = peso da amostra.

3.2.4. Determinação do Teor de Celulose

O teor de celulose foi determinado de acordo com procedimento descrito por ROWELL (2005), que consiste no tratamento da holocelulose com hidróxido de sódio, onde o resíduo é definido como α -celulose (celulose não degradada) e a fração solúvel representa o teor de hemicelulose.

Foi pesado aproximadamente 2,0 g de holocelulose seca, obtida anteriormente conforme descrito no item 3.2.3., e transferida para um erlenmeyer de 250 mL, onde se acrescentou 10 mL de solução de NaOH 17,5% e o recipiente coberto por um vidro relógio. A holocelulose foi levemente manipulada com um bastão de vidro até a amostra estar totalmente embebida com a solução de NaOH. Após 5 minutos foram adicionados mais 5 mL de NaOH 17,5% e a mistura manipulada até todo o hidróxido de sódio ser consumido. A mistura reacional foi mantida em repouso por 30 minutos. Após este período foram adicionados 33 mL de água destilada, misturando bem o conteúdo, que foi deixado em repouso por 1 hora. Todo o procedimento foi realizado sob temperatura ambiente. Transcorrido este período o material foi filtrado à vácuo em funil de vidro sinterizado, o resíduo imediatamente lavado com 100 mL de NaOH 8,3% e em seguida com 200 mL de água destilada. No próprio filtro, sem o vácuo, foram colocados 15 mL de ácido acético 10% e aguardados 3 minutos para depois, com o auxílio do vácuo, retirar todo o ácido

acético. A celulose foi finalmente lavada com 250mL de água destilada e então levada para estufa a $\pm 70^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. O funil foi esfriado em dessecador para em seguida ser pesado. O teor de α -celulose foi determinado de acordo com a equação abaixo após triplicata:

$$\% \alpha - Celulose = \frac{m_1}{m_2} \times 100$$

Onde:

m_1 = peso do resíduo.

m_2 = peso da amostra.

3.2.5. Determinação do Teor de Hemicelulose

O teor de hemicelulose foi determinado pela diferença entre os valores de holocelulose e celulose, obtidos anteriormente (ROWELL, 2005).

3.3. Caracterização Química

Para a caracterização química, por meio das técnicas de infravermelho e difração de raios-X, as amostras livres de extrativos obtidas anteriormente, conforme descrito no item 3.2.1., foram preparadas para as análises em um moinho de bolas, de aço inoxidável, para redução da granulometria até se obter um aspecto de pó.

3.3.1. Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos através do espectrômetro NICOLET 6700-FTIR, utilizando 1 mg de amostra e 100 mg de KBr para confecção das pastilhas para análise. Os espectros foram registrados no modo transmissão, com 4 cm^{-1} de resolução, 16 varreduras, com amplitude espectral entre $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Instrumentos e Pesquisas (DQI-IQ/UFRJ).

Os cálculos, para a determinação dos índices de cristalinidade relativa das fibras vegetais e as absorvâncias relativas da lignina, foram realizados através da intensidade, determinada como a altura das bandas. Para os cálculos foram utilizados os espectros em absorvância e com linha base corrigida automaticamente pelo *software*

OMNIC. Os índices de cristalinidade relativa foram determinados por meio da razão de bandas características, sendo: 1429/898, 1376/2900 e 1376/667 cm^{-1} . As absorvâncias relativas foram calculadas em relação a banda de absorção em torno de 1500 cm^{-1} :

$$\text{Absorvância Relativa} = \frac{Ab_b}{Ab_{1500}}$$

Onde:

Ab_b = intensidade da banda de absorção b .

Ab_{1500} = intensidade da banda de absorção em torno de 1500 cm^{-1} .

3.3.2. Difração de Raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas no equipamento BRUKER, modelo D8 FOCUS, operando com radiação de cobre (Cu-K α), 40kv e 40 mA, com varredura de 2θ entre 5° e 65°. Os ensaios foram realizados no LABEST – COPPE/UFRJ.

O índice de cristalinidade (I_c) foi calculado utilizando o método empírico proposto por Segal *et al.*, em 1959 (POLETTTO *et al.*, 2014; LE TROEDEC *et al.*, 2008):

$$I_c = \left(\frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right) \times 100$$

Onde:

I_{002} = intensidade máxima de difração da região cristalina, em 2θ entre 22° e 23°

I_{am} = intensidade máxima de difração da região amorfa, em 2θ entre 15° e 16°.

3.4. Análise Estatística

Os resultados obtidos na análise química foram submetidos à análise de variância (ANOVA), utilizando o *software* Excel, da Microsoft. O nível de significância adotado foi de 5%. Os dados obtidos pela análise de variância estão apresentados no apêndice I.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Química

4.1.1. Composição Química

Nas tabelas 1 e 2 estão presentes os valores médios da composição química estrutural das fibras vegetais de sisal e juta, respectivamente, sem tratamento, analisadas neste trabalho, além de valores encontrados na literatura (SATYANARAYANA *et al.*, 2007; LEWIN, 2007; MWAIKAMBO e ANSELL, 2002).

Tabela 1. Composição química estrutural da fibra de sisal sem tratamento e valores encontrados na literatura

Componentes	Neste trabalho	Satyanarayana et al. (2007)	Lewin (2007)	Mwaikambo e Ansell (2002)
<i>Celulose (%)</i>	66,2 ± 1,0	74-75,2	65,8	73
<i>Hemicelulose (%)</i>	18,6 ± 0,4	10-13,9	12,0	13
<i>Lignina (%)</i>	7,9* ± 0,4	7,6-7,98	9,9	11
<i>Subtotal (%)</i>	92,7	91,6-97,08	87,7	97

* Lignina Klason, fração insolúvel.

Tabela 2. Composição química estrutural da fibra de juta sem tratamento e valores encontrados na literatura

Componentes	Neste trabalho	Satyanarayana et al. (2007)	Lewin (2007)	Mwaikambo e Ansell (2002)
<i>Celulose (%)</i>	63,2 ± 0,6	60	64,4	72
<i>Hemicelulose (%)</i>	18,0 ± 2,8	22,1	12	13
<i>Lignina (%)</i>	9,1* ± 0,2	15,9	11,8	13
<i>Subtotal (%)</i>	90,3	98	88,2	98

* Lignina Klason, fração insolúvel.

Assim como os resultados da literatura reportados acima, os obtidos neste trabalho mostram que as fibras de sisal normalmente apresentam maiores teores de celulose e teores menores de lignina do que as fibras de juta. Os teores de hemicelulose de ambas as fibras se equiparam, assim como os apresentados por LEWIN (2007) e MWAIKAMBO e ANSELL (2002). Os teores de holocelulose foram de 84,8% para as fibras de sisal e de 81,2% para as fibras de juta.

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem as fibras de sisal como melhor opção de reforço, uma vez que a celulose é considerada o principal componente responsável pela resistência das fibras vegetais. No entanto, não é prudente a análise individual dos componentes, uma vez que, em nível de composição química, devido à estreita associação, os três componentes contribuem de maneira complementar com as propriedades mecânicas (ROWELL, 2005). Resultados apresentados na literatura (BAILLIE, 2004; BENTUR e MINDESS, 2005) mostram valores de resistência à tração para as fibras de sisal maiores do que os das fibras de juta, enquanto que o contrário é observado para o módulo de elasticidade, onde a juta apresenta maiores valores do que as fibras de sisal.

Os balanços de massa nas análises realizadas não chegaram a 100% por estar considerando apenas os componentes estruturais da parede celular, não sendo contabilizados extrativos e cinzas. Somado a isto, os componentes possuem porções ligadas quimicamente, o que dificulta a separação (LEWIN, 2007; GATENHOLM e TENKANEN, 2004). Diferentes resultados de análises químicas para uma mesma espécie são encontrados na literatura, principalmente, devido a essa associação entre os componentes, assim como a procedência da fibra, nível de maturação (ROWELL, 2005; LEWIN, 2007), variação do teor dos componentes ao longo do comprimento da fibra (MARTIN *et al.*, 2009), além do método utilizado para determinação dos componentes (MOREIRA-VILAR *et al.*, 2014).

Neste trabalho, para determinação de lignina, foi utilizado o método de klason. O filtrado pode conter material cujas propriedades e comportamento se aproximam ao da lignina, sendo designado como lignina solúvel em ácido (MOREIRA-VILAR *et al.*, 2014; MORAIS *et al.*, 2010; LIN e DENCE, 1992). No entanto, segundo LIN e DENCE (1992) e a norma TAPPI T222 om-11, não é aconselhável para a determinação da concentração de lignina solúvel a utilização de condensador de refluxo. Desta forma, os resultados deste trabalho são referentes, somente, a lignina klason, fração insolúvel.

Apesar de apresentarem composição química semelhante, as fibras respondem de maneira diferente aos ciclos de molhagem e secagem. Como mencionado anteriormente, resultados obtidos pelo NUMATS mostram que as fibras de sisal necessitam de 10 ciclos para alcançar o melhor comportamento desejável para a aplicação em compósitos cimentícios, enquanto as fibras de juta apenas 4 ciclos.

Nas Tabelas 3 e 4 estão os valores médios e o desvio padrão da composição química estrutural das fibras sem tratamento e tratadas, de sisal e juta, respectivamente. É apresentado, também, o valor-*P*, que indica se há diferença significativa entre as médias comparadas. Valor menor que 0,05 indica diferença estatisticamente significativa.

Tabela 3. Composição química estrutural das fibras de sisal, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem.

Componentes	Sisal 0 ciclos	Sisal 10 ciclos	valor-<i>P</i>
<i>Celulose (%)</i>	66,2 ± 1,0	64,18 ± 0,2	0,03
<i>Hemicelulose (%)</i>	18,6 ± 0,4	15,83 ± 1,3	0,02
<i>Lignina insolúvel (%)</i>	7,9 ± 0,4	7,67 ± 0,9	0,74

Tabela 4. Composição química estrutural das fibras de juta, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem.

Componentes	Juta 0 ciclos	Juta 4 ciclos	valor-<i>P</i>
<i>Celulose (%)</i>	63,2 ± 0,6	64,33 ± 0,3	0,03
<i>Hemicelulose (%)</i>	18,0 ± 2,8	20,60 ± 0,2	0,18
<i>Lignina insolúvel (%)</i>	9,1 ± 0,2	9,53 ± 0,6	0,27

Quando analisadas as fibras submetidas aos ciclos de molhagem e secagem, comparadas às fibras sem tratamento, é observado que o tratamento exerceu pouca influência na composição química. Contudo, a diferença se mostrou estatisticamente significativa nos teores de celulose de ambas as fibras e no teor de hemicelulose das fibras de sisal.

A diferença significativa para os teores de celulose apresentados neste trabalho, para ambas as fibras, expõe uma situação inesperada. A celulose é conhecida por ser um polímero insolúvel em água, devido, essencialmente, à forte coesão entre as macromoléculas de celulose através da rede de ligações de hidrogênio (KLEMM *et al.*, 1998). Uma vez que o mecanismo proposto para o efeito da hornificação é a formação de ligações de hidrogênio, irreversíveis ou parcialmente irreversíveis, poderia se esperar o fortalecimento das microfibrilas de celulose e, por conseguinte, um aumento no teor de celulose, como observado na fibra de juta. Diferente do que ocorreu com as fibras de sisal, em que houve uma diminuição no teor de celulose.

A celulose pode ser subdividida, dependendo do seu grau de polimerização. A alfa-celulose é a celulose não degradada, beta-celulose é a celulose degradada e a gama-celulose, devido ao baixo grau de polimerização, é considerada hemicelulose. O teor de alfa-celulose está atrelado ao da gama-celulose, onde, com o aumento do teor de gama-celulose, a porcentagem de alfa-celulose diminui automaticamente (MORAIS *et al.*, 2010; ZIAEI-SHIRKOLAEI *et al.*, 2007). Porém este também não foi o caso observado na fibra de sisal, o teor de hemicelulose diminuiu e de forma significativa. É possível que tenha ocorrido a hidrólise parcial da celulose por meio de uma maceração biológica, aumentando o teor de beta-celulose e levando a uma diminuição do teor de alfa-celulose. Esta degradação pode ter sido originada, principalmente, da parede primária e, possivelmente, da camada S1, da parede secundária; camadas na qual a estrutura não é especializada, com um ângulo microfibrilar alto e celulose de baixa cristalinidade (BOURMAUD *et al.*, 2010; LEWIN, 2007; BLEDZKI *et al.*, 2002).

O que pode ser proposto é que a diminuição do teor de hemicelulose, durante os ciclos, foi amplo o suficiente a ponto de mascarar o aumento no teor da celulose degradada, que seria observada no próprio teor de hemicelulose.

TSCHIRNER *et al.* (2007) verificaram uma diferença muito pequena do efeito da hornificação nos teores de polissacarídeos na polpa de palha de trigo branqueada, principalmente, nos níveis de glicano, polissacarídeos constituídos por unidades de glicose. Foi observado um aumento nos níveis de glicano, de 68,1% para 69,1% no primeiro ciclo, chegando a alcançar 70,7% durante o quarto ciclo. Embora pequena, as diferenças foram estatisticamente significativas, segundo o autor.

É de conhecimento que as hemiceluloses desempenham um papel importante no comportamento higroscópico das fibras, podendo, também, atuar como um inibidor no

efeito da hornificação. As hemiceluloses atuam como um “espaçador” entre as microfibrilas, impedindo a compactação e formação de ligações de hidrogênio (WAN *et al.*, 2010; KÖHNKE *et al.*, 2010).

FERREIRA *et al.* (2012) observaram nas fibras de sisal, na forma de fios, uma redução na capacidade de absorção de água após os ciclos de molhagem e secagem, provavelmente devido a remoção de hemicelulose durante os ciclos. Hemiceluloses acetiladas são solúveis em água e as que possuem um alto grau de ramificação são menos ligadas a celulose e mais solúveis em água (GATENHOLM e TENKANEN, 2004). Neste sentido, se justifica a redução do teor de hemicelulose observada neste trabalho.

O fato do mesmo não ser observado nas fibras de juta, a redução no teor de hemicelulose, assim como, uma necessidade de menos ciclos de molhagem e secagem, podem ser explicados pela forma como as fibras são extraídas da planta. As fibras de sisal foram obtidas por meio de raspagem mecânica, enquanto as fibras de juta foram extraídas por maceração, processo pelo qual se separa as fibras da entrecasca da planta por remoção de pectinas e outras substâncias.

Segundo MARTIN *et al.* (2013) a diferença na absorção de água entre as fibras maceradas e não maceradas pode estar relacionada com a remoção do material péctico, vindo principalmente da lamela média, durante o processo de maceração. Desta forma, uma porção do material hemicelulósico da fibra de juta já teria sido extraído antes dos ciclos de molhagem e secagem, o que levou a necessidade de menos ciclos.

A pectina facilita a absorção de água e contribui para o controle de porosidade da parede celular (OCHOA-VILLARREAL *et al.*, 2012; CANTERI *et al.*, 2012; PAIVA *et al.*, 2009), podendo ser a grande responsável pela diferença no número de ciclos necessários entre as fibras. Resultados apresentados por SANTOS *et al.* (2013) mostraram que quando os resíduos de folhas de sisal são submetidos a extração aquosa, em condições semelhantes às realizadas nos ciclos de molhagem e secagem, ocorre a extração de pectina. O maior rendimento de pectina, obtido pelos autores, foi a 85°C por 60 minutos (19,21%). MARAN e PRIYA (2015), por meio de extração assistida por ultrassom, também obtiveram pectina a partir de resíduos de sisal, sendo o rendimento máximo de 29,43%. Sendo assim, o maior número de ciclos de molhagem e secagem para as fibras de sisal e o efeito da hornificação ocasionado pelos ciclos de molhagem e secagem, em ambas as fibras, pode ser atribuído, principalmente, a remoção da pectina.

A remoção da pectina é interessante quando se trata de matriz cimentícia, visto que já foi relatado que a pectina, devido sua capacidade de se ligar à íons, pode reagir com os íons de cálcio presente na matriz cimentícia influenciando na interface fibra/matriz (KAVAS *et al.*, 2007; SEDAN *et al.*, 2007; SEDAN *et al.*, 2008; LE TROEDEC *et al.*, 2008; LE TROEDEC *et al.*, 2009).

Segundo SEDAN *et al.* (2008) a pectina atua como um inibidor de crescimento de hidratos de CSH, que é o principal produto de hidratação de cimento Portland. Os autores complementam que a pectina, por conseguinte, as fibras, através da adsorção de cálcio, previnem a precipitação de CSH, podendo ser a responsável pelo retardamento do tempo de cura. Isto posto, a pectina tem um forte impacto nas propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios (SEDAN *et al.*, 2007)

No que diz respeito à lignina, os resultados obtidos não exibiram mudanças significativas, em ambas as fibras. Diferente da hemiceluloses (pectinas), a lignina é conhecida como um componente hidrofóbico.

4.2. Caracterização Química

As técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de raios-X (DRX) foram utilizadas para uma melhor avaliação das mudanças ocasionadas pelo tratamento na superfície e estrutura das fibras.

4.2.1. Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de infravermelho foi empregada na análise composicional, de modo a identificar os grupos funcionais dos componentes estruturais da parede celular e desta forma, por meio da diferença nos espectros analisados, verificar o efeito do tratamento nas fibras vegetais. As Figuras 24 e 25 apresentam, respectivamente, os espectros de infravermelho das fibras de sisal e juta, sem tratamento e tratadas. A análise dos espectros foi baseada nas publicações utilizadas como referência para elaboração da tabela 5 (XU *et al.*, 2013; SILLS e GOSSETT, 2012; TEJADO *et al.*, 2007; KUBO E KADLA, 2005; SCHWANNINGER *et al.*, 2004; KONDO e SAWATARI, 1996; LIN e DENCE, 1992). A Tabela 5 apresenta, resumidamente, as bandas de absorção correspondentes aos grupos funcionais presentes nas fibras vegetais.

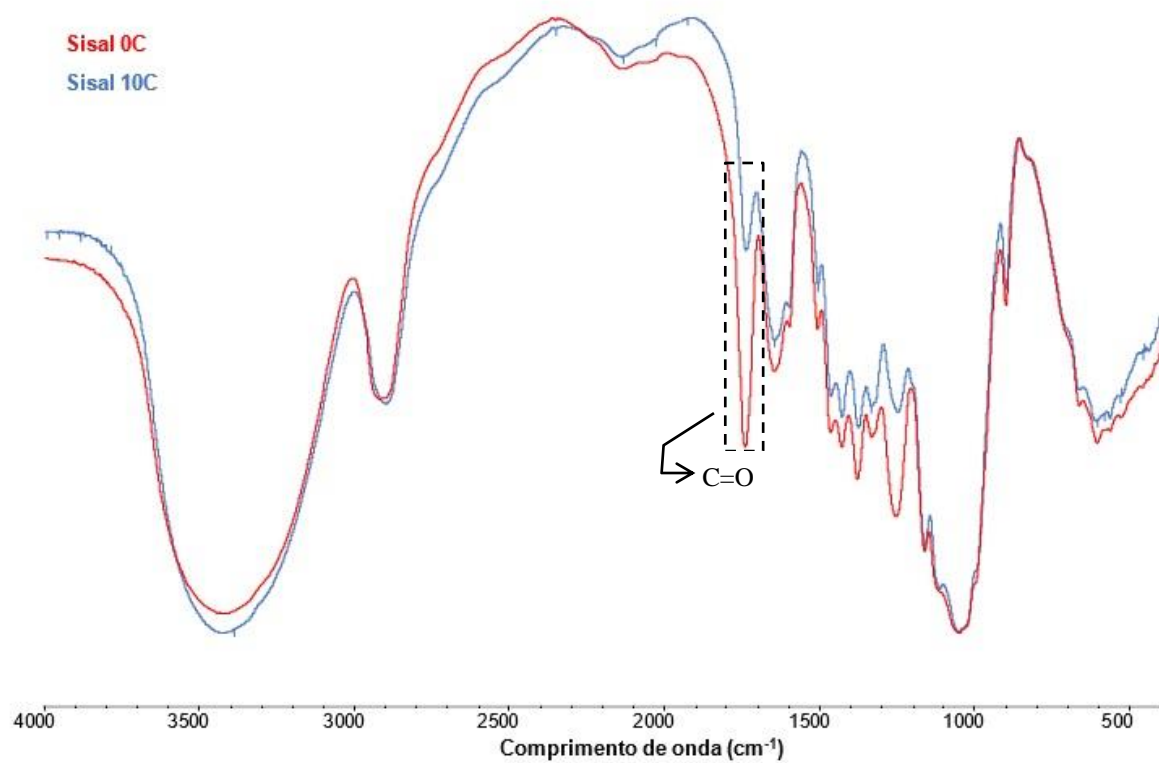


Figura 24. Espectros de infravermelho das fibras de sisal, sem tratamento (0C) e com os 10 ciclos de molhagem e secagem (10C), destacando a banda referente às hemiceluloses.

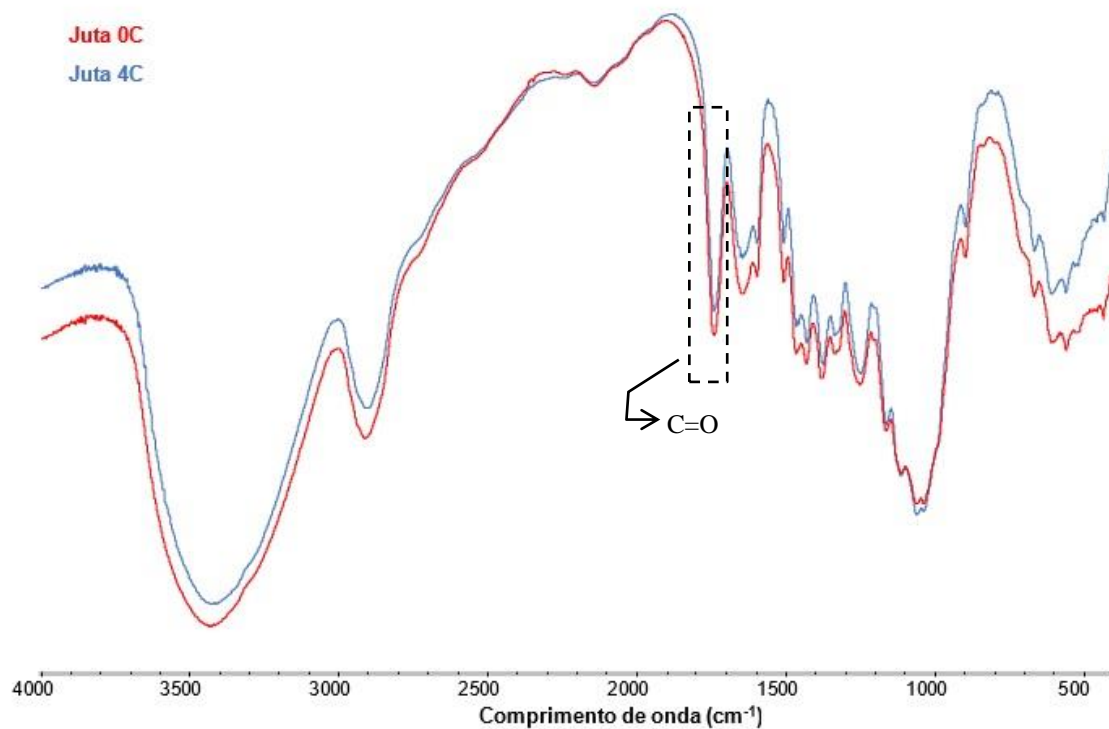


Figura 25. Espectros de infravermelho das fibras de juta, sem tratamento (0C) e com os 4 ciclos de molhagem e secagem (4C), destacando a banda referente às hemiceluloses.

Tabela 5. Atribuições das bandas de infravermelho identificadas nas fibras vegetais de sisal e juta, analisadas neste trabalho, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem (adaptada de XU *et al.*, 2013; SILLS e GOSSETT, 2012; TEJADO *et al.*, 2007; KUBO e KADLA, 2005; SCHWANNINGER *et al.*, 2004; KONDO e SAWATARI, 1996; LIN e DENCE, 1992)

Banda (cm ⁻¹)	Atribuições	Polímero
~ 3400	est. O-H	Celulose, Hemicelulose, Lignina
~ 2900	est. C-H	Celulose, Hemicelulose, Lignina
~ 1740	est. C=O (cetonas, aldeídos, ésteres, ácidos)	Hemicelulose
~ 1649	est. C=O (em aril cetonas conjugadas <i>p</i> -substituído)	Lignina
~ 1597	est. C-C esqueleto aromático + est. C=O	Lignina
~ 1504	est. C-C esqueleto aromático	Lignina
~ 1460	$\delta_{assimétrica}$ C-H (em -CH ₃ e -CH ₂ -)	Lignina
~ 1430	est. C-C esqueleto aromático + δ_{np} CH ₂	Lignina, Celulose
~ 1376	Deformação C-H // est. C-H alifático em CH ₃ (não O-CH ₃)	Celulose, Hemicelulose, Lignina
~ 1332	est. de anel siringílico	Lignina
~ 1251	est. de anel guaiacílico	Lignina
~ 1160	est. assimétrico C-O-C	Celulose, Hemicelulose
~ 1114	δ_{np} C-H aromático de anel siringílico // est. C-C e C-O	Celulose, Hemicelulose, Lignina
~ 1051	δ_{np} C-H aromático de anel guaiacílico (G>S) // est. C-O, C=O, C-C-O	Celulose, Hemicelulose, Lignina
~ 898	Vibração do anel	Celulose, Hemicelulose, Lignina
~ 667	δ_{fp} C-OH	Celulose

est.: estiramento; δ_{np} : deformação no plano; δ_{fp} : deformação fora do plano

A banda larga, de absorção em $\sim 3400\text{cm}^{-1}$, é atribuída ao estiramento de grupos hidroxilas (O–H). A largura dessa banda é normalmente relacionada as ligações de hidrogênio formadas entre os grupos hidroxilas (KUBO e KADLA, 2005; KONDO e SAWATARI, 1996). A banda de absorção em $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ é conferida a vibração de estiramento C–H, normalmente atribuída aos grupos metila (CH_3) e/ou metileno (CH_2).

A banda em $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ é atribuída a vibrações de estiramento de carbonilas (C=O), sendo relacionada às hemiceluloses. Esta é a principal banda para compreensão do efeito dos ciclos de molhagem e secagem nas fibras vegetais. É possível observar que houve uma diminuição significativa nesta banda, na fibra de sisal, após o tratamento. Enquanto que na fibra de juta a mudança foi quase que imperceptível. Esta diminuição para as fibras de sisal é devido a remoção de pectina, grupo diferenciado de polissacarídeos não celulósicos que também absorvem nesta região (SANTOS *et al.*, 2013; PAIVA *et al.*, 2009; SEDAN *et al.*, 2007). Isto corrobora com o que foi avaliado e discutido na composição química. Os ciclos de molhagem e secagem provocam a remoção de hemiceluloses, neste caso, principalmente, as pectinas.

Desta forma, pode-se dizer que os ciclos de molhagem e secagem primeiro promovem a remoção dos componentes hidrofílicos, principalmente a pectina, também responsável pela porosidade da parede; por conseguinte, ocorre o fenômeno da hornificação, com a formação de ligações de hidrogênio.

As bandas observadas em ~ 1610 e $\sim 1505\text{ cm}^{-1}$ são bandas características de lignina e correspondem as vibrações do anel aromático dos esqueletos de fenilpropano. A faixa de absorção entre $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ é a região com maior dificuldade de análise (BOERIU *et al.*, 2004; GARSIDE e WYETH, 2003). Nesta região as bandas são complexas por se tratar da contribuição de vários tipos de vibrações, além de apresentar sobreposição de bandas características, principalmente, da celulose e lignina, como pode ser observado na tabela 5.

A intensidade de algumas bandas do espectro de infravermelho são sensíveis a variações na cristalinidade da celulose e tem sido utilizadas para mensurar a cristalinidade relativa da celulose, por meio da razão de bandas específicas no infravermelho (POLETTTO *et al.*, 2014; LE TROEDEC *et al.*, 2008).

A banda em torno de 1429 cm^{-1} é associada a porção da estrutura cristalina da celulose, enquanto a banda em torno de 898 cm^{-1} é atribuída a região amorfa da celulose. A razão entre as duas bandas é definida como índice de cristalinidade empírico

(POLETTO *et al.*, 2014). A razão entre as bandas em ~ 1376 e ~ 2900 cm^{-1} , além das bandas em ~ 1376 e ~ 667 cm^{-1} , também são utilizadas para avaliar a relação de cristalinidade das fibras vegetais por meio da técnica de infravermelho (POLETTO *et al.*, 2014. LE TROEDEC *et al.*, 2008).

No entanto, a influência dos outros componentes das fibras vegetais, como extrativos, hemicelulose e lignina, podem mascarar os resultados (POLETTO *et al.*, 2014). Devido ao fato das análises de infravermelho terem sido realizadas com material livre de extrativos, a influência dos extrativos foi minimizada. A Tabela 6 apresenta os índice de cristalinidade das fibras vegetais obtidos através do infravermelho.

Tabela 6. Índice de cristalinidade relativa das fibras vegetais, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem, analisadas por FTIR

Razão entre as bandas (cm^{-1})	Índice de Cristalinidade Relativa			
	Sisal 0C	Sisal 10C	Juta 0C	Juta 4C
1429/898	0,55	0,58	1,13	0,91
1376/2900	0,59	0,36	0,39	0,49
1376/667	3,52	2,35	2,33	2,43

Os resultados apresentados na tabela 6 mostram uma diferença na variação dos índices de cristalinidade, entre as fibras sem tratamento e tratadas, nas razões discutidas. Analisando através da razão $1429/898$ cm^{-1} , observa-se que a fibra de sisal, sem tratamento, possui um índice de cristalinidade menor do que a fibra de juta. Além do mais, há um aumento na cristalinidade do sisal, enquanto foi observada uma diminuição para as fibras de juta após o tratamento. Este resultado vai contra o que foi proposto na discussão da composição química.

Quando analisados os índices de cristalinidade pelas razões $1376/2900$ e $1376/667$ cm^{-1} a fibra de sisal apresenta uma cristalinidade maior do que a da juta, além de ser observado que houve uma diminuição na cristalinidade da fibra de sisal e um aumento no índice de cristalinidade da fibra de juta. Os resultados destes índices, pelas razões $1376/2900$ e $1376/667$ cm^{-1} , corroboram com a discussão proposta na seção da composição química, onde foi verificado uma diminuição significativa para o teor de celulose da fibra de sisal, à medida que um aumento foi observado no teor de celulose

da fibra de juta. Os resultados através dos índices de cristalinidade por FTIR, embora empíricos, indicam que os ciclos de molhagem e secagem exercem modificações na estrutura cristalina da celulose.

Esta diferença entre os índices de cristalinidade em relação a razão utilizada também é observada no trabalho de LE TROEDEC *et al.* (2008).

A região entre $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ também contém vibrações específicas para os diferentes tipos de unidades da lignina, o que permite caracterizar sua estrutura (KUBO e KADLA, 2005; BOERIU *et al.*, 2004). Para uma melhor compreensão da estrutura da lignina e a fim de verificar se os ciclos de molhagem e secagem promovem alguma mudança na sua composição química, foram analisados os espectros de infravermelho da lignina klason, das fibras de sisal e juta, sem tratamento e tratadas.

As Figuras 26 e 27 apresentam, respectivamente, os espectros da lignina de sisal e juta, das fibras sem tratamento e submetidas aos seus respectivos números de ciclos de molhagem e secagem. A Tabela 7 resume as principais bandas de absorção da lignina e suas respectivas atribuições. Analisando os espectros de ambas as fibras, nota-se que não houve mudança na sua forma, mantendo-se todas as bandas de absorção, como o esperado, devido a seu caráter hidrofóbico e pelos resultados obtidos na composição química, onde não foi observado diferença significativa no seu teor. No entanto, foi observado uma diferença maior em relação as intensidades das bandas para a lignina de sisal.

A banda em torno de 3400 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de grupos hidroxilas (O–H) em estruturas alifáticas e fenólicas. A banda em $\sim 2935\text{ cm}^{-1}$ é conferida ao estiramento C–H de metil e metileno, e a banda em $\sim 2840\text{ cm}^{-1}$ ao estiramento C–H de metoxila (OCH₃). A banda de absorção em $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento de grupos carbonilas (C=O) não conjugados. O ombro, em torno de 1650 cm^{-1} , é normalmente relacionada aos grupos carbonilas conjugados. A largura da banda em $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ pode ser relacionada à presença desta banda (TEJADO *et al.*, 2007). Segundo BOERIU *et al.* (2004) a fraca absorção por volta de 1650 cm^{-1} pode, também, ser originada por impureza de proteína e água associada à lignina.

A banda em torno de 1610 cm^{-1} é atribuída a vibração do anel aromático, sendo, no entanto, uma banda sobreposta, que sofre influência do estiramento de carbonila. Por outro lado, a banda em $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$, também atribuída a vibração do anel aromático, é considerada uma banda pura e é usada como padrão interno em espectros

de lignina por não apresentar perturbações na sua intensidade (ZHANG *et al.*, 2014; LIN e DENCE, 1992). A banda em $\sim 1425\text{ cm}^{-1}$ é atribuída a vibração do anel aromático, combinado com deformação C-H no plano. A banda em $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ é conferida a deformação assimétrica C-H em grupos metila e metileno (KUBO e KADLA, 2005; LIN e DENCE, 1992).

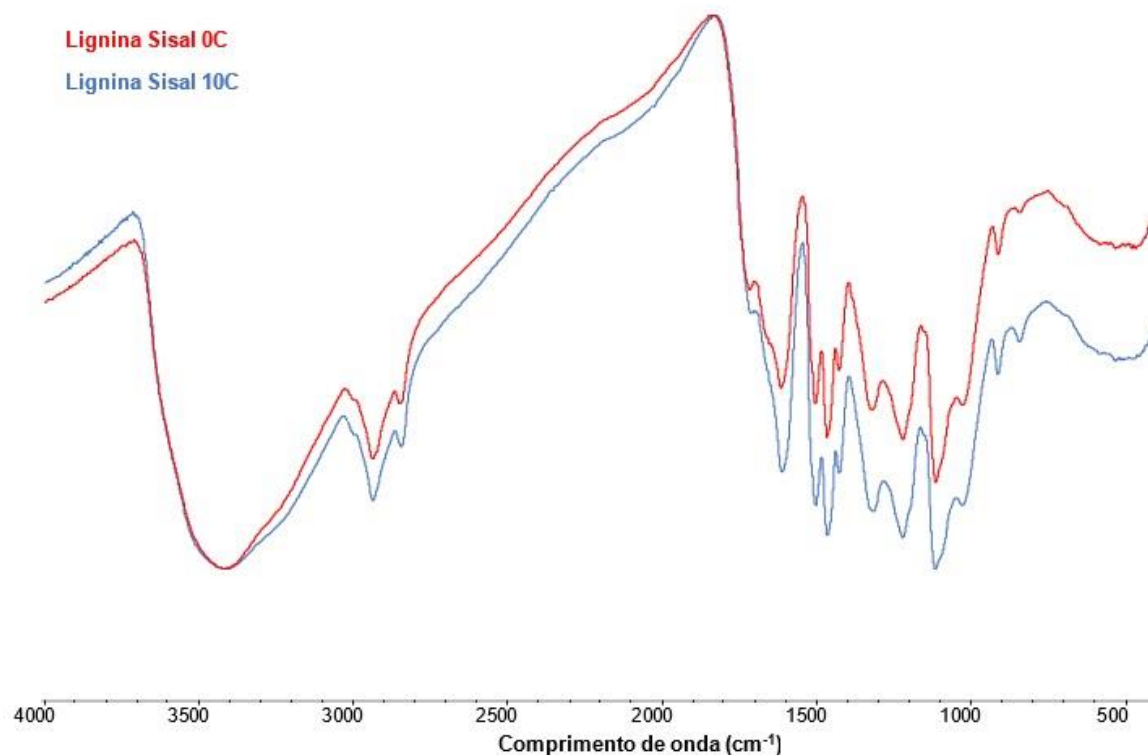


Figura 26. Espectros de infravermelho da lignina de klason da fibra de sisal, sem tratamento (0C) e com os 10 ciclos de molhagem e secagem (10C).

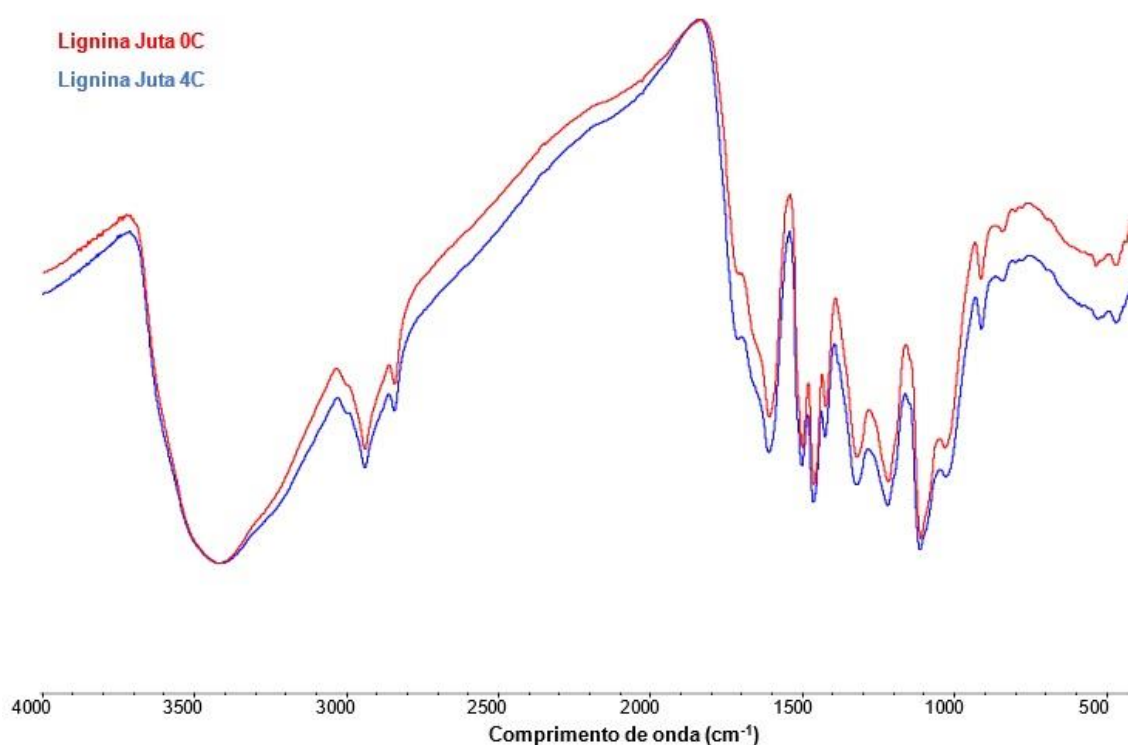


Figura 27. Espectros de infravermelho da lignina de klason da fibra de juta, sem tratamento (0C) e com os 4 ciclos de molhagem e secagem (4C).

Na região abaixo de 1500 cm^{-1} , com vibrações específicas para as diferentes unidades estruturais da lignina, é possível observar, em ambas as fibras, bandas características de **unidades S**, onde a banda em $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento C–O de anel siringílico, em $\sim 1112\text{ cm}^{-1}$ à deformação C–H do anel aromático no plano e em 842 cm^{-1} vibração C–H fora do plano nas posições 2 e 6 do anel siringílico (TEJADO *et al.*, 2007; JAHAN *et al.*, 2007; KUBO e KADLA, 2005; BOERIU *et al.*, 2004). São também observadas bandas características de **unidades G**, como a banda em $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ associada ao estiramento C–C, C–O e C=O, e em $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ atribuída a deformação C–H aromático no plano (JAHAN *et al.*, 2007; KUBO e KADLA, 2005; LIN e DENCE, 1992).

Uma banda característica de unidade G, em $\sim 1270\text{ cm}^{-1}$, não é observada nos espectros de ambas as ligninas. Esta banda é associada ao estiramento C–O de anel guaiacílico e dificilmente é observada com clareza (ZHANG *et al.*, 2014; JAHAM *et al.*, 2007; DEL RIO *et al.*, 2007; BOUERIU *et al.*, 2004). Sua ausência pode estar relacionada a fraca intensidade da banda, somada a sobreposição pela forte banda em $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$.

Tabela 7. Atribuições das bandas de infravermelho das ligninas Klason, das fibras de sisal e juta, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem, analisadas neste trabalho (adaptada de TEJADO *et al.*, 2007; KUBO e KADLA, 2005; LIN e DENCE, 1992)

Banda (cm ⁻¹)	Atribuições
~3400	est. O–H
~2935	est. C–H (CH ₂ + CH ₃)
~2840	est. C–H (OCH ₃)
~1710	est. C=O não conjugado
~1650	est. C=O conjugado
~1610	Vibração do esqueleto aromático + est. C=O (S > G)
~1500	Vibração do esqueleto aromático (G > S)
~1460	$\delta_{assimétrico}$ C–H (em –CH ₃ e –CH ₂ –)
~1425	est. C–C esqueleto aromático + δ_{np} CH ₂
~1320	est. C–O de anel siringílico
~1220	est. C–C, C–O, C=O
~1112	δ_{np} C–H aromático (S)
~1030	δ_{np} C–H aromático (G > S)
~912	δ_{fp} C–H aromático
~842	δ_{fp} C–H aromático (S)

est.: estiramento; δ_{np} : deformação no plano; δ_{fp} : deformação fora do plano

É possível, por meio de uma comparação semiquantitativa das intensidades das bandas, classificar as ligninas (LIN e DENCE, 1992). A partir das bandas caracterizadas e suas respectivas atribuições, foi possível verificar a presença de unidades guaiacila e siringila, além da ausência da banda característica da unidade *p*-hidroxifenila (~1166 cm⁻¹). Sendo assim, é plausível classificar ambas as ligninas, de sisal e juta, como sendo do **tipo GS**. De acordo com os resultados reportados por DEL RIO *et al.* (2007).

As ligninas do tipo GS podem ser distinguidas de acordo com o teor de suas unidades. O teor de unidades S na lignina do tipo GS pode variar em até 70% e é um fator que influencia no comportamento da lignina (CHEN *et al.*, 2015; DEL RIO *et al.*, 2007; LIN e DENCE, 1992).

Analisando as bandas características, a presença da banda em ~1320 cm⁻¹ e a ausência da banda em ~1270 cm⁻¹ indica maiores quantidades de unidades siringila do que guaiacila. Esta relação também pode ser observada quando comparada às intensidades das bandas em ~1112 cm⁻¹ (unidade S) e em ~1030 cm⁻¹ (unidade G). O

mesmo padrão foi observado por DEL RIO *et al.* (2007), que ainda verificaram que o sisal apresenta uma relação S/G maior do que a juta. Sendo a relação S/G de 3,4 para as fibras de sisal e 1,4 para as fibras de juta. Resultado semelhante para relação S/G foi observado em trabalho anterior (DEL RIO *et al.*, 2002).

Segundo o trabalho de RAMOS *et al.*, em 1992, citado por SANTOS *et al.* (2012b) e YU *et al.* (2011), ligninas guaiacíflicas restringem o inchamento das fibrocélulas e a acessibilidade enzimática mais do que as ligninas siringíflicas.

Resultados de STUDER *et al.* (2011), em pesquisa avaliando a acessibilidade enzimática aos polissacarídeos em diferentes teores de lignina e relação S/G, mostraram que quando a relação S/G é baixa ($<2,0$) o teor de lignina influencia na liberação de açúcares, na acessibilidade. Para lignina com elevada relação S/G ($\geq 2,0$) a liberação de açúcar é maior e a influência do teor da lignina é menos acentuada.

Esta restrição à acessibilidade aos polissacarídeos é resultante de sua estrutura. As ligninas ricas em unidades G possuem a posição C-5 do anel aromático livre, o que permite a formação de ligações covalentes carbono-carbono, proporcionando uma estrutura mais condensada e resistente. Por outro lado, as ligninas ricas em unidades S apresentam uma cadeia predominantemente linear, com uma estrutura menos ramificada, o que facilita a acessibilidade aos polissacarídeos (SANTOS *et al.*, 2012b; STUDER *et al.*, 2011; YU *et al.*, 2011; ZAKZESKI *et al.*, 2010; DEL RIO *et al.*, 2007).

Na literatura, em se tratando da técnica de infravermelho, costuma-se utilizar as bandas em torno de 1320 e 1270 cm^{-1} para se obter a relação S/G (CHEN *et al.*, 2015; SAMMONS *et al.*, 2013; DEL RIO *et al.*, 2007). Entretanto, uma vez que não foi possível observar a banda em $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$, foi utilizado a banda em $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ para verificar mudanças nos principais funcionais (ZHANG *et al.*, 2014; BYKOV, 2008). As absorvâncias relativas das principais bandas estão resumidas na tabela 8.

Tabela 8. Absorbância relativa das principais bandas das ligninas

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição	Absorbância Relativa			
		Sisal 0C	Sisal 10C	Juta 0C	Juta 4C
~ 3400	est. OH	3,14	2,55	2,57	2,70
~ 1710	est. C=O	0,33	0,18	0,14	0,25
~ 1500	est. Ar	1,00	1,00	1,00	1,00
~ 1420	est. Ar + δ_{np} C-H	0,41	0,40	0,45	0,45
~ 1320	est. C-O aromático (S)	0,66	0,66	0,77	0,76
~ 1220	est. C-C + C-O (G)	0,94	0,92	0,95	0,93
~ 1112	δ_{np} C-H (S)	1,44	1,33	1,45	1,44
~ 1030	δ_{np} C-H (G)	0,30	0,29	0,31	0,32

est.: estiramento; δ_{np} : deformação no plano

Na Tabela 8 as intensidades das bandas analisadas foram divididas pela intensidade da banda em ~1500 cm⁻¹, utilizada como padrão interno. A partir da Tabela 8 podemos notar que a intensidade das bandas em ~3400 e ~1710 cm⁻¹ foram as que sofreram maior variação depois do tratamento. Para a banda atribuída ao estiramento de OH, foi observada uma diminuição de 18,8% para a lignina de sisal e um aumento de 5,1% para a lignina da juta. A maior variação foi observada para a banda referente ao estiramento de C=O da lignina da juta, com um aumento de 78,6%. Para a lignina de sisal, a mesma banda apresentou uma diminuição de 45,5%.

Para as bandas características das unidades da lignina as diferenças nas intensidades das bandas foram pequenas, sendo a maior para a banda em ~1112 cm⁻¹, da lignina de sisal, com uma diminuição de 7,6%. Com exceção da banda em ~1030 cm⁻¹, da fibra de juta, as variações de intensidade destas bandas características foram caracterizadas por uma diminuição.

Mais estudos são necessários para compreender melhor o comportamento da lignina frente aos ciclos de molhagem e secagem, mas é possível concluir que os grupos funcionais hidroxila (OH) e carbonila (C=O), presentes na lignina, sofrem influência do tratamento com ciclos de molhagem e secagem.

4.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi feita com o objetivo de avaliar a influência do tratamento com ciclos de molhagem e secagem na cristalinidade das fibras vegetais. As Figuras 28 e 29 apresentam os difractogramas obtidos das fibras de sisal e juta, respectivamente, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem.

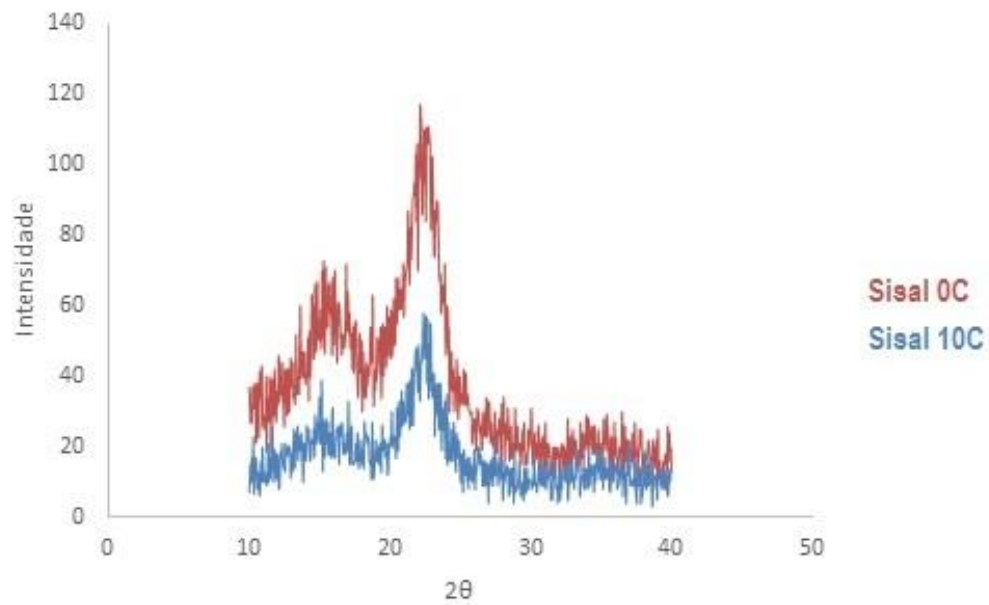


Figura 28. Difração de raios-X das fibras de sisal, sem tratamento (0C) e com os 10 ciclos de molhagem e secagem (10C).

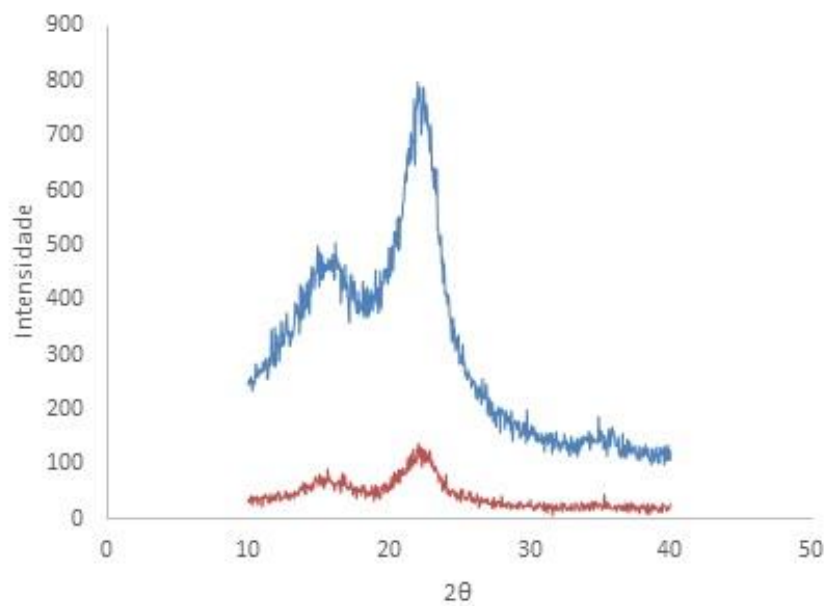


Figura 29. Difração de raios-X das fibras de juta, sem tratamento (0C) e com os 10 ciclos de molhagem e secagem (4C).

É possível observar dois picos distintos nos padrões de DRX das fibras vegetais analisadas, de acordo com os padrões encontrados na literatura (POLETTTO *et al.*, 2014; CAO *et al.*, 2014; LE TROEDEC *et al.*, 2008; SEDAN *et al.*, 2007). O pico mais intenso observado em $2\theta = 22^\circ$ é referente a região cristalina da celulose (POLETTTO *et al.*, 2014; LE TROEDEC *et al.*, 2008), enquanto que o pico de baixa intensidade observado em torno de $2\theta = 15^\circ$ é relacionado a região amorfa, proveniente da hemicelulose, lignina e celulose amorfa (CAO *et al.*, 2014; SEDAN *et al.*, 2007).

Na tabela 9 são apresentados os índices de cristalinidade das fibras sem tratamento e tratadas. O índice foi calculado por meio do método empírico proposto por Seagal *et al.* em 1959, que, apesar de não representar toda porção cristalina da celulose, permite uma medida comparativa entre amostras (POLETTTO *et al.*, 2014; PARK *et al.*, 2010; LE TROEDEC *et al.*, 2008).

Tabela 9. Índice de cristalinidade das fibras vegetais analisadas, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem, por DRX.

Fibras	I_{002}	I_{am}	I_c (%)
Sisal 0C	117	73	37,6
Sisal 10C	58	39	32,8
Juta 0C	139	92	33,8
Juta 4C	798	505	36,7

Analisando as fibras sem tratamento, o índice de cristalinidade calculado para a fibra de sisal foi de 37,6%, maior do que foi encontrado para a fibra de juta, que apresentou um índice de cristalinidade de 33,8%. Resultados de POLETTTO *et al.* (2014), também utilizando o método de Seagal, mostram a fibra de sisal com um índice de cristalinidade maior do que a fibra de juta. Os valores de cristalinidade, obtidos pelos autores, foram de 57,3% para a fibra de sisal e 34,3% para a fibra de juta.

Verificando o comportamento das fibras vegetais, frente aos ciclos de molhagem e secagem, a fibra de sisal tratada apresentou um índice de cristalinidade de 32,8%, o que equivale a uma diminuição de 12,8%. A diminuição no índice de cristalinidade apoia a discussão proposta na seção de composição química, de uma degradação da celulose por meio de uma maceração biológica. Vale ressaltar que o

índice de cristalinidade proposto por Seagal é empírico e é útil, apenas, para comparação relativa entre amostras (PARK *et al.*, 2010).

No caso da juta, o índice cristalinidade calculado para a fibra tratada foi de 36,7%. Apesar da discrepante diferença entre as intensidades observadas no DRX da juta, o aumento no índice de cristalinidade foi de aproximadamente 8,6%. O aumento do índice de cristalinidade, por ser empírico, normalmente está relacionado com a diminuição da porção amorfa, que por consequência, apresenta um aumento da porção cristalina (POLETTO *et al.*, 2014). Devido ao fato da fibra de juta não ter apresentado mudanças significativas para os teores de hemicelulose e lignina, seu aumento se mostra justificável apenas pelo efeito da hornificação.

Os índices de cristalinidade calculados por DRX são consistentes com os obtidos por FTIR (pelas razões 1376/2900 e 1376/667 cm^{-1}), em que observamos uma cristalinidade maior para a fibra de sisal, sem tratamento, em relação a fibra de juta, e após os ciclos de molhagem e secagem, uma diminuição. A fibra de juta, por sua vez, apresenta um aumento no índice de cristalinidade após os ciclos de molhagem e secagem. Mais investigações são necessárias para uma melhor compreensão dos diferentes comportamentos entre as fibras.

Para complementar a pesquisa, a fim de se obter o máximo de informações possíveis, capazes de ajudar na compreensão do tratamento, foi realizada a difração de raios-X das ligninas de klason. As figuras 30 e 31 mostram os difractogramas das ligninas das fibras de sisal e juta, respectivamente, sem tratamento e submetidas aos ciclos de molhagem e secagem.

Ao contrário do que foi observado para o DRX das fibras, os picos observados para a lignina não são distintos e segundo HATAKEYAMA e HATAKEYAMA (2004), é um indicativo de um polímero com uma ampla distribuição de distância intermolecular e desprovido de qualquer tipo de regularidade. Os padrões de DRX, obtidos neste trabalho, são comparáveis com os da literatura (GOUDARZI *et al.*, 2014; CAO *et al.*, 2014; LIANG *et al.*, 2013; HATAKEYAMA e HATAKEYAMA, 1982), sendo o largo pico de difração ($2\theta = 10^\circ\text{-}30^\circ$) normalmente atribuído a natureza amorfa da lignina.

Como foi observado nas análises realizadas anteriormente, em que as fibras de sisal e juta mostraram um comportamento diferente frente aos ciclos de molhagem e secagem, o mesmo pode ser observado nos padrões de DRX das ligninas das fibras.

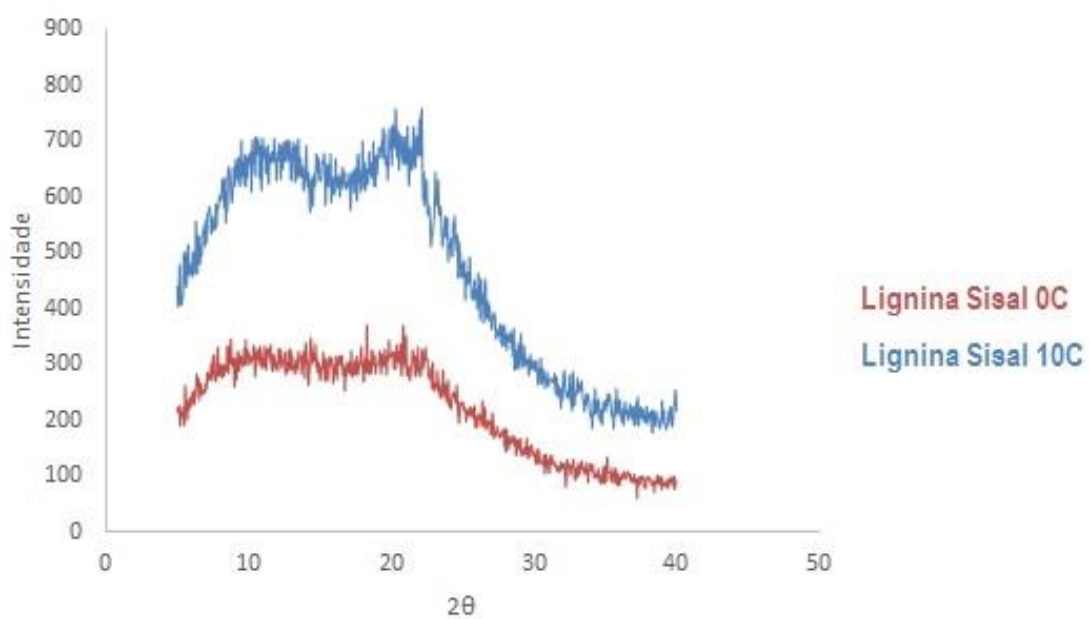


Figura 30. Difração de raios-X da lignina de klason da fibra de sisal, sem tratamento (0C) e com os 10 ciclos de molhagem e secagem (10C).

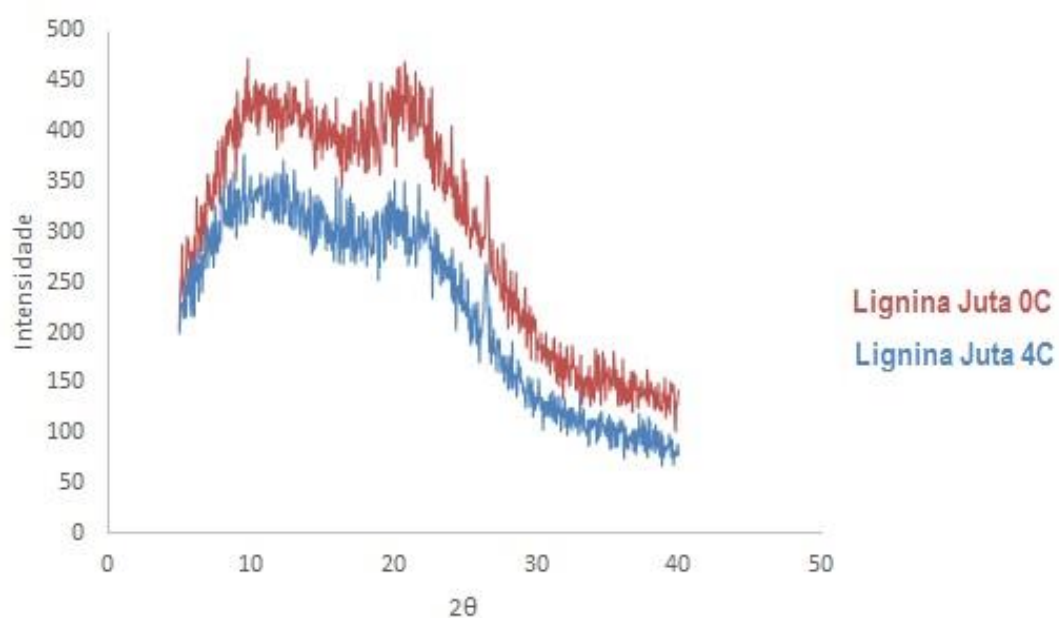


Figura 31. Difração de raios-X da lignina de klason da fibra de juta, sem tratamento (0C) e com os 4 ciclos de molhagem e secagem (4C).

A lignina da fibra de sisal apresentou um aumento na intensidade, após o tratamento, enquanto uma diminuição foi observada para a fibra de juta. Isto pode ser atribuído a estrutura da lignina. LEWIN (2007) menciona que, embora a lignina seja geralmente assumida como amorfa, evidências indicam a possibilidade de sua existência na forma cristalina (domínios ordenados). Resultados de PASQUINI *et al.* (2002), no estudo de filmes de Langmuir-Blodgett feitos a partir de ligninas, verificaram partículas de ligninas planas. Segundo VAINIO (2007), esta possibilidade é devido a natureza polidispersiva das ligninas.

Segundo GOUDARZI *et al.* (2014), diferenças nos grupos funcionais podem afetar o empilhamento das moléculas e o tamanho dos domínios ordenados. A introdução de cadeias laterais ou grupos volumosos interrompem as ligações de hidrogênio intermoleculares da lignina e aumentam a distância intermolecular, levando a uma maior mobilidade molecular (HATAKEYAMA e HATAKEYAMA, 2004; HATAKEYAMA e HATAKEYAMA, 1982). Já foi mencionado neste trabalho que ligninas ricas em unidades S apresentam uma estrutura predominantemente linear, com menos reticulação (STUDER *et al.*, 2011), que é o caso da lignina de sisal em relação a lignina da juta (DEL RIO *et al.*, 2007).

Os resultados do DRX indicam que a lignina de sisal após os ciclos de molhagem e secagem tem um aumento dos domínios ordenados, o que acarreta no aumento na intensidade observada. No caso da lignina da juta o oposto é observado, uma diminuição da intensidade no DRX da lignina após os ciclos de molhagem e secagem. Isto provavelmente ocorre devido à sua estrutura mais reticulada, comparada a lignina do sisal, onde há uma maior distância intermolecular, o que permite uma maior mobilidade. Os resultados indicam uma diminuição dos domínios ordenados da lignina da juta após os ciclos.

Os resultados obtidos por FTIR, por meio da análise das absorvâncias relativas, mostraram maiores variações nas bandas referentes aos grupos hidroxilas e carbonilas, principais responsáveis pela formação de ligações de hidrogênio, e por conseguinte, dos domínios ordenados. Foi observada uma diminuição para as absorvâncias relativas da lignina de sisal, após o tratamento, podendo ser interpretado como uma diminuição no número de ligações de hidrogênio, e o inverso foi visto para a lignina de juta, com um aumento das absorvâncias relativas.

Apesar dos resultados de DRX e FTIR não estarem em concordância, ambos indicam que a estrutura da lignina sofre mudanças após o tratamento. Deste modo, mais investigações são necessárias para uma melhor compreensão do comportamento da lignina das fibras vegetais de sisal e juta frente aos ciclos de molhagem e secagem.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo, as seguintes observações podem ser feitas:

- Os ciclos de molhagem e secagem exercem influência significativa no teor de celulose de ambas as fibras. Enquanto houve um aumento no teor de celulose para a fibra de juta, possivelmente devido ao efeito da hornificação, uma degradação da celulose da fibra de sisal foi observada. Estes comportamentos foram confirmados por meio dos índices de cristalinidade obtidos por FTIR e DRX;
- Para a fibra de sisal também foi observada uma redução no teor de hemicelulose, devido a remoção de pectina, enquanto a fibra da juta não apresentou mudança significativa no teor de hemicelulose. Este resultado foi confirmado por meio da análise de FTIR, onde foi observada uma redução significativa da banda em torno de 1730 cm^{-1} , referente às hemiceluloses, para as fibras submetidas aos ciclos de molhagem e secagem. A diferença se deve, principalmente, pela forma como as fibras são extraídas da planta. Pelo fato da fibra da juta ser extraída por maceração, ocorre a remoção de material péctico, grande responsável absorção de umidade e, desta forma, um dos motivos pela necessidade de menos ciclos de molhagem e secagem para a fibra de juta.
- O teor de lignina não apresentou mudança significativa para ambas as fibras. No entanto, os resultados obtidos por FTIR e DRX, apesar de divergentes, indicam claramente que a lignina sofre influência dos ciclos de molhagem e secagem. Uma das hipóteses levantadas no presente estudo é que sua estrutura e composição química influenciam na efetividade dos ciclos de molhagem e secagem, além de, após o tratamento, no caso da fibra de sisal, uma possível reorganização estrutural aumentando o tamanho dos domínios ordenados.

Consideração final

Para a fibra da juta o tratamento com ciclos de molhagem e secagem, mesmo com um número menor de ciclos, apresentou resultados interessantes na

composição química da fibra da juta, indicando um aumento da sua cristalinidade que, por conseguinte, deve proporcionar uma melhora no desempenho mecânico. O tratamento se apresenta como promissor para as fibras de juta devido a necessidade de menos ciclos e, desta forma, um menor custo e um menor tempo de operação para se obter as fibras tratadas.

O tratamento por meio dos ciclos de molhagem e secagem se mostra promissor, principalmente, se tratando das fibras sisal. A pectina é um produto de interesse tanto para indústria de alimentos, como para a de cosmético e farmácia. Desta forma, a obtenção de pectina como subproduto, permite diminuir o custo do processo de tratamento. Somado a isto, uma vez que estudos mostram que tanta a fibra, como o resíduo da folha de sisal podem ser utilizados como reforço em matrizes cimentícias e que ambos, quando tratados com água, permitem a extração de pectina, há a possibilidade do uso de toda a folha de sisal. Ademais o plantio de sisal é possível em diferentes regiões do Brasil, ao contrário da juta, cultivada em áreas de inundação.

Por fim, devido ao fato dos ciclos de molhagem e secagem causarem pouca modificação nos teores das fibras vegetais, quando comparado a outros tratamentos, o tratamento se mostra ideal, visto que é sabido que os três componentes estruturais da parede celular contribuem em conjunto para as propriedades mecânicas das fibras vegetais.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Trabalhar com fibras vegetais classificadas quanto a idade e localização geográfica;
- Otimizar o tratamento com ciclos de molhagem e secagem visando as variáveis temperatura, tempo e relação fibra/água;
- Proceder análises quantitativas e qualitativas em cada ciclo aplicado, a fim de uma melhor compreensão do mecanismo do tratamento;
- Utilizar diferentes técnicas e métodos de extração dos componentes estruturais, para comparação e uma melhor compreensão;
- Estudar a estrutura da parede celular das fibrocélulas das fibras vegetais;
- Estudar a estrutura e composição química da lignina de ambas as fibras;
- Estudar as pectinas presentes na fibra de sisal, no que diz respeito a sua estrutura e composição química;
- Verificar se o valor comercial da pectina extraída do sisal compensa o tratamento das fibras de sisal em relação ao tratamento, com menos ciclos necessários, para a fibra de juta;

7. REFERÊNCIAS

BAILLIE, C. (Ed.). **Green composites: polymer composites and the environment**. CRC Press, 2005.

BALLESTEROS, J. E. M., FIORELLI, J., SAVASTANO JR, H., VIDIL, L. Evaluation of the Effect of Drying and Rewetting Cycles in Eucalyptus Pulps. **International Journal of Engineering and Technology**, v. 7, n. 5, p. 397-400, 2015.

BELGACEM, M. N., GANDINI, A. (Ed.). **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Elsevier, 2008.

BENTUR, A., MINDESS, S. **Fibre reinforced cementitious composites**. CRC Press, 2005.

BLEDZKI, A. K.; SPERBER, V. E.; FARUK, O. **Natural and wood fibre reinforcement in polymers**. iSmithers Rapra Publishing, 2002.

BOERIU, C. G., BRAVO, D., GOSSELINK, R. J. A., van DAM, J. E. G. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial crops and products**, v. 20, n. 2, p. 205-218, 2004.

BOURMAUD, A., MORVAN, C., BALEY, C. Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 662-667, 2010.

BRANCATO, A. A. **Effect of Progressive Recycling on Cellulose Fiber Surface Properties**. 2008. Tese de Doutorado. Georgia Institute of Technology.

BURTON, R. A.; GIDLEY, M. J.; FINCHER, G. B. Heterogeneity in the chemistry, structure and function of plant cell walls. **Nature chemical biology**, v. 6, n. 10, p. 724-732, 2010.

BYKOV, I. **Characterization of natural and technical lignins using FTIR spectroscopy**. 2008. Tese de Mestrado. Lulea University of Technology.

CANTERI, M. H. G., MORENO, L., WOSIACKI, G., SCHEER, A. P. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 149-157, 2012.

CAO, X., ZHONG, L., PENG, X., SUN, S., LI, S., LIU, S., SUN, R. Comparative study of the pyrolysis of lignocellulose and its major components: Characterization and overall distribution of their biochars and volatiles. **Bioresource technology**, v. 155, p. 21-27, 2014.

CASTANHAL. A **Juta**. Disponível em: <<http://www.castanhhal.com.br/a-juta.html>>. Acesso em: 16 jun. 2015.

CÉLINO, A., FRÉOUR, S., JACQUEMIN, F., CASARI, P. The hygroscopic behavior of plant fibers: a review. **Frontiers in chemistry**, v. 1, p. 1-12, 2014.

CHEN, L., WANG, X., YANG, H., LU, Q., LI, D., YANG, Q. Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2015.

CLARAMUNT, J., ARDANUY, M., GARCÍA-HORTAL, J. A. Effect of drying and rewetting cycles on the structure and physicochemical characteristics of softwood fibres for reinforcement of cementitious composites. **Carbohydrate polymers**, v. 79, p. 200-205, 2010.

CLARAMUNT, J., ARDANUY, M., GARCÍA-HORTAL, J. A., TOLÊDO FILHO, R. D. The hornification of vegetable fibers to improve the durability of cement mortar composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, p. 586-595, 2011.

COSIBRA. **Matéria Prima**. Disponível em: <http://www.cosibra.com.br/materia_prima.php>. Acesso em: 16 jun. 2015.

DEL RIO, J. C., GUTIÉRREZ, A., RODRIGUEZ, I. M., IBARRA, D., MARTINEZ, A. T. Composition of non-woody plant lignins and cinnamic acids by Py-GC/MS, Py/TMAH and FT-IR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1, p. 39-46, 2007.

DEL RIO, J. C., IBARRA, D., RODRÍGUEZ, I. M., GUTIÉRREZ, A., MARTÍNEZ, Á. T. PY-GC/MS and FTIR analyses of lignins isolated from alkaline pulping of non-woody plants used for manufacturing specialty papers. **7th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp**, Turku/Abo, Finland, pp. 213-216, 2002. Disponível em: <<http://digital.csic.es/handle/10261/86435>>.

DINIZ, J. M. B. F., GIL, M. H., CASTRO, J. A. A. M. Hornification—its origin and interpretation in wood pulps. **Wood Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 489-494, 2004.

FAO. **Future Fibres**. Disponível em: <<http://www.fao.org/economic/futurefibres/en/>>. Acesso em: 26 jul. 2015.

FERREIRA, S. R., Lima, P. R. L., Silva, F. A., Toledo Filho, R. D. Influência de ciclos molhagem-secagem em fibras de sisal sobre a aderência com matrizes de cimento Portland. **Matéria (Rio J.)**, v. 17, n. 2, p. 1024-1034, 2012.

FU, Y., WANG, R., LI, D., WANG, Z., ZHANG, F., MENG, Q., QIN, M. Changes in the microstructure and properties of aspen chemithermomechanical pulp fibres during recycling. **Carbohydrate polymers**, v. 117, p. 862-868, 2015.

GARSIDE, P., WYETH, P. Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy-Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectance. **Studies in Conservation**, v. 48, n. 4, p. 269-275, 2003.

GATENHOLM, P., TENKANEN, M. (Ed.). **Hemicelluloses: Science and technology**. Amer. Chemical Society, 2004.

GIBSON, L. J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. **Journal of the Royal Society Interface**, p. rsif20120341, 2012.

GOUDARZI, A., LIN, L., KO, F. K. X-Ray Diffraction Analysis of Kraft Lignins and Lignin-Derived Carbon Nanofibers. **Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine**, v. 5, n. 2, p. 021006, 2014.

HATAKEYAMA, T., HATAKEYAMA, H. Temperature dependence of X-ray diffractograms of amorphous lignins and polystyrenes. **Polymer**, v. 23, p. 475-477, 1982.

HATAKEYAMA, T., HATAKEYAMA, H. **Thermal properties of green polymers and biocomposites**. Kluwer Academic Publishers, 2004.

HUBBE, M. A., VENDITTI, R. A., ROJAS, O. J. What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review. **BioResources**, v. 2, n. 4, p. 739-788, 2007.

JAHAN, M. S., CHOWDHURY, D. A. N., ISLAM, M. K., MOEIZ, S. M. I. Characterization of lignin isolated from some nonwood available in Bangladesh. **Bioresource technology**, v. 98, n. 2, p. 465-469, 2007.

JUAREZ, C., DURAN, A., VALDEZ, P., FAJARDO, G. Performance of “Agave lecheguilla” natural fiber in portland cement composites exposed to severe environment conditions. **Building and environment**, v. 42, p. 1151-1157, 2007.

KAVAS, T., OLGUN, A., ERDOGAN, Y., ONCE, G. The effect of pectin on the physicochemical and mechanical properties of cement containing boron. **Building and environment**, v. 42, n. 4, p. 1803-1809, 2007.

KLEMM, D., PHILIPP, B., HEINZE, T., HEINZE, U., WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods, Volume 1**. Wiley-VCH, 1998.

KÖHNKE, T., LUND, K., BRELID, H., WESTMAN, G. Kraft pulp hornification: A closer look at the preventive effect gained by glucuronoxylan adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 226-233, 2010.

KONDO, T., SAWATARI, C. A Fourier transform infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose. **Polymer**, v. 37, n. 3, p. 393-399, 1996.

KUBO, S., KADLA, J. F. Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 5, p. 2815-2821, 2005.

LAURICHESSE, S., VÉROUS, L. Chemical modification of lignins: towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266-1290, 2014.

LE TROEDÉC, M., PEYRATOUT, C. S., SMITH, A., CHOTARD, T. Influence of various chemical treatments on the interactions between hemp fibres and a lime matrix. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 10, p. 1861-1868, 2009.

LE TROEDÉC, M., SEDAN, D., PEYRATOUT, C., BONNET, J. P., SMITH, A., GUINEBRETIERE, R., GLOAGUEN, V., KRAUSZ, P. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 3, p. 514-522, 2008.

LIANG, F., SONG, Y., HUANG, C., ZHANG, J., CHEN, B. Preparation and performance evaluation of a lignin-based solid acid from acid hydrolysis lignin. **Catalysis Communications**, v. 40, p. 93-97, 2013.

LIN, S. Y., DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992.

LUO, X., ZHU, J. Y. Effects of drying-induced fiber hornification on enzymatic saccharification of lignocelluloses. **Enzyme and microbial technology**, v. 48, n. 1, p. 92-99, 2011.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MARAN, J. P., PRIYA, B. Ultrasound-assisted extraction of pectin from sisal waste. **Carbohydrate polymers**, v. 115, p. 732-738, 2015.

MARTIN, A. R., MARTINS, M. A., MATTOSO, L. H. C., SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 40-46, 2009.

MARTIN, N., MOURET, N., DAVIES, P., BAILEY, C. Influence of the degree of retting of flax fibers on the tensile properties of single fibers and short fiber/polypropylene composites. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 755-767, 2013.

MENG, X., RAGAUSKAS, A. J. Recent advances in understanding the role of cellulose accessibility in enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substrates. **Current opinion in biotechnology**, v. 27, p. 150-158, 2014.

MINOR, J. L. Hornification-its origin and meaning. **Series: Journal Articles**, 1994.

MORAIS, J. P. S., ROSA, M. F., MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. Embrapa Algodão, 2010.

MOREIRA-VILAR, F. C., SIQUEIRA-SOARES, R. C., FINGER-TEIXEIRA, A., OLIVEIRA, D. M., FERRO, A. P., ROCHA, G. J., FERRARESE, M. L. L., SANTOS, W. D., FERRARESE-FILHO, O. The Acetyl Bromide Method Is Faster, Simpler and Presents Best Recovery of Lignin in Different Herbaceous Tissues than Klason and Thioglycolic Acid Methods. **PLoS ONE**, v. 9, e110000, 2014.

MURATA, K., MASUDA, M. Observation of microscopic swelling behavior of the cell wall. **Journal of wood science**, v. 47, n. 6, p. 507-509, 2001.

MWAIKAMBO, L. Y., ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, p. 2222-2234, 2002.

OCHOA-VILLARREAL, M., AISPURO-HERNÁNDEZ, E., VARGAS-ARISPURO, I., MARTÍNEZ-TÉLLEZ, M. Á. **Plant cell wall polymers: function, structure and biological activity of their derivatives**. INTECH Open Access Publisher, 2012.

PACHECO-TORGAL, F., JALALI, S. Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: a review. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 575-581, 2011.

PAIVA, E. P., LIMA, M. S., PAIXÃO, J. A. Pectina: propriedades químicas e importância sobre a estrutura da parede celular de frutos durante o processo de maturação. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 10, n. 4, p. 196-211, 2009.

PARK, S., BAKER, J. O., HIMMEL, M. E., PARILLA, P. A., JOHNSON, D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnol Biofuels**, v. 3, n. 10, 2010.

PASQUINI, D., BALOGH, D. T., ANTUNES, P. A., CONSTANTINO, C. J. L., CURVELO, A. A. S., AROCA, R. F., OLIVEIRA, O. N. Surface morphology and molecular organization of lignins in Langmuir-Blodgett films. **Langmuir**, v. 18, n. 17, p. 6593-6596, 2002.

POLETO, M., ORNAGHI, H. L., ZATTERA, A. J. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. **Materials**, v. 7, n. 9, p. 6105-6119, 2014.

QUEIROZ, L. R. T. **Avaliação de sistemas sólidos particulados, gastrorretensivos flutuantes, obtidos por geleificação ionotrópica**. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade de Sorocaba.

RAFSANJANI, A., DEROME, D., WITTEL, F. K., CARMELIET, J. Computational up-scaling of anisotropic swelling and mechanical behavior of hierarchical cellular materials. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 6, p. 744-751, 2012.

RAFSANJANI, A., STIEFEL, M., JEFIMOV, K., MOKSO, R., DEROME, D., CARMELIET, J. Hygroscopic swelling and shrinkage of latewood cell wall micropillars reveal ultrastructural anisotropy. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 11, n. 95, p. 20140126, 2014.

ROWELL, R. M. (Ed.) **Handbook of wood chemistry and wood composites**. CRC press, 2005.

SAHA, A. K., RAY, S. D. Effect of cross-linked biodegradable polymers on sustained release of sodium diclofenac-loaded microspheres. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 49, n. 4, p. 873-888, 2013.

SAMMONS, R. J., HARPER, D. P., LABBÉ, N., BOZELL, J. J., ELDER, T., RIALS, T. G. Characterization of organosolv lignins using thermal and FT-IR spectroscopic analysis. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2752-2767, 2013.

SANTOS, F. A., QUEIRÓZ, J. H., COLODETTE, J. L., FERNANDES, S. A., GUIMARÃES, V. M., REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012a.

SANTOS, J. D. G., Espeleta, A. F., Branco, A., Assis, S. A. Aqueous extraction of pectin from sisal waste. **Carbohydrate polymers**, v. 92, n. 2, p. 1997-2001, 2013.

SANTOS, R. B., LEE, J. M., JAMEEL, H., CHANG, H. M., LUCIA, L. A. Effects of hardwood structural and chemical characteristics on enzymatic hydrolysis for biofuel production. **Bioresource technology**, v. 110, p. 232-238, 2012b.

SANTOS, R. J. **Aderência fibra-matriz e comportamento mecânico de compósitos reforçados com resíduos de sisal**. 2013. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Feira de Santana.

SATYANARAYANA, K. G., ARIZAGA, G. G. C., WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - an overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 982-1021, 2009.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, 2007.

SHELLER, H. V., ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Plant Biology**, v. 61, p. 263, 2010.

SCHWANNINGER, M., RODRIGUES, J. C., PEREIRA, H., & HINTERSTOISSER, B. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. **Vibrational Spectroscopy**, v. 36, n. 1, p. 23-40, 2004.

SEDAN, D., PAGNOUX, C., CHOTARD, T., SMITH, A., LEJOLLY, D., GLOAGUEN, V., KRAUSZ, P. Effect of calcium rich and alkaline solutions on the

chemical behaviour of hemp fibres. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 22, p. 9336-9342, 2007.

SEDAN, D., PAGNOUX, C., SMITH, A., CHOTARD, T. Mechanical properties of hemp fibre reinforced cement: influence of the fibre/matrix interaction. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 1, p. 183-192, 2008.

SICKELS, Ivin. **Exercises in Woodworking**. New York, Appleton, 1890. Disponível em: <<https://archive.org/details/exercisesinwoodw00sick>>. Acesso em: 16 jun. 2015.

SILLS, D. L., GOSSETT, J. M. Using FTIR to predict saccharification from enzymatic hydrolysis of alkali-pretreated biomasses. **Biotechnology and bioengineering**, v. 109, n. 2, p. 353-362, 2012.

SRIAMORNSAK, P. Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses: A review. **Silpakorn University International Journal**, v. 3, n. 1-2, p. 206-228, 2003.

STUDER, M. H., DEMARTINI, J. D., DAVIS, M. F., SYKES, R. W., DAVISON, B., KELLER, M., TUSKAN, G. A., WYMAN, C. E. Lignin content in natural Populus variants affects sugar release. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. 15, p. 6300-6305, 2011.

TAPPI (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY). **TAPPI standard T 222 om11: Acid Insoluble Lignin in Wood and Pulp**. Atlanta, 2011.

TEJADO, A., PENA, C., LABIDI, J., ECHEVERRIA, J. M., MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655-1663, 2007.

TONOLI, G. H. D., RODRIGUES FILHO, U. P., SAVASTANO, H., BRAS, J., BELGACEM, M. N., LAHR, F. R. Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 2046-2053, 2009.

TSCHIRNER, U., BARSNESS, J., KEELER, T. Recycling of chemical pulp from wheat straw and corn stover. **BioResources**, v. 2, n. 4, p. 536-543, 2007.

VAINIO, U. **Characterisation of cellulose- and lignin-based materials using x-ray scattering methods**. 2007. Dissertação de Mestrado. University of Helsinki.

WAN, J., WANG, Y., XIAO, Q. Effects of hemicellulose removal on cellulose fiber structure and recycling characteristics of eucalyptus pulp. **Bioresource technology**, v. 101, n. 12, p. 4577-4583, 2010.

WATKINS, D., NURUDDIN, M., HOSUR, M., TCHERBI-NARTEH, A., JEELANI, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26-32, 2015.

XU, F., Yu, J., TESSO, T., DOWELL, F., WANG, D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: a mini-review. **Applied Energy**, v. 104, p. 801-809, 2013.

YU, Z., JAMEEL, H., CHANG, H. M., PARK, S. The effect of delignification of forest biomass on enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9083-9089, 2011.

ZAKZESKI, J., BRUIJNINCX, P. C., JONGERIUS, A. L., WECKHUYSSEN, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552-3599, 2010.

ZHANG, Y., WANG, Q., FAN, X., YUAN, J. Structural changes of lignin in the jute fiber treated by laccase and mediator system. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 101, p. 133-136, 2014.

ZIAIE-SHIRKOLAEI, Y., MOHAMMADI-ROVSHANDEH, J., CHARANI, R. P., KHAJEHEIAN, M. B. Study on Cellulose Degradation during Organosolv-Delignification of Wheat Straw and Evaluation of Pulp Properties. **Iranian Polymer Journal**, v. 16, n. 2, p. 83, 2007.

APÊNDICE I: ANÁLISE ESTATÍSTICA

Análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar se há ou não a hipótese de igualdade entre os resultados. Uma maneira de avaliar a significância estatística é comparando o **valor de p** e o nível de significância escolhido. Se o valor de $p < \alpha$, rejeita-se a hipótese de nula, onde evidências indicam diferença significativa, ao nível de significância escolhida. Caso contrário, não se rejeita a hipótese de nulidade e não há diferença significativa.

Os resultados da análise de variância foram obtidos utilizando o *software* EXCEL, na função “Anova: fator único”. Nas tabelas 6, 7, 8 são apresentados os dados, gerado pela ANOVA, para as fibras de sisal. As tabelas 9, 10, 11 apresentam os dados para as fibras de juta.

O valor p indica se houve diferença significativa entre os teores. Foi adotado o nível de significância de 5%, valor de p menor ou igual a 0,05, para estabelecer que a diferença entre os teores é devido ao tratamento.

Tabela A 1. Dados gerados pela “ANOVA: fator único” para os teores de celulose das fibras de sisal

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Sisal	3	198.5	66.16666667	1.083333333
Sisal 10C	3	192.55	64.18333333	0.023333333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5.900416667	1	5.900416667	10.66340361	0.030920393	7.708647422
Dentro dos grupos	2.213333333	4	0.553333333			
Total	8.11375	5				

Tabela A 2. Dados gerados pela “ANOVA: fator único” para os teores de hemicelulose das fibras de sisal.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Sisal	3	55.9	18.63333	0.163333
Sisal 10C	3	47.49	15.83	1.8148

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	11.78801667	1	11.78802	11.91832	0.025999974	7.708647
Dentro dos grupos	3.956266667	4	0.989067			
Total	15.74428333	5				

Tabela A 3. Dados gerados pela “ANOVA: fator único” para os teores de lignina das fibras de sisal.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Sisal	3	23.6	7.866666667	0.163333333
Sisal 10C	3	23	7.666666667	0.813333333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0.06	1	0.06	0.122866894	0.743626408	7.708647422
Dentro dos grupos	1.953333333	4	0.488333333			
Total	2.013333333	5				

Tabela A 4. Dados gerados pela “ANOVA: fator único” para os teores de celulose das fibras de juta.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Juta	3	189.5	63.166666667	0.333333333
Juta 4C	3	193	64.333333333	0.083333333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2.041666667	1	2.041666667	9.8	0.035168453	7.708647422
Dentro dos grupos	0.833333333	4	0.208333333			
Total	2.875	5				

Tabela A 5. Dados gerados pela “ANOVA: fator único” para os teores de hemicelulose das fibras de juta.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Juta	3	54.1	18.03333333	7.853333333
Juta 4C	3	61.8	20.6	0.03

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	9.881666667	1	9.881666667	2.506976744	0.188513094	7.708647422
Dentro dos grupos	15.76666667	4	3.941666667			
Total	25.64833333	5				

Tabela A 6. Dados gerados pela “ANOVA: fator único” para os teores de lignina das fibras de juta.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Juta	3	27.3	9.1	0.04
Juta 4C	3	28.6	9.533333333	0.303333333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0.281666667	1	0.281666667	1.640776699	0.269443371	7.708647422
Dentro dos grupos	0.686666667	4	0.171666667			
Total	0.968333333	5				

APÊNDICE II: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

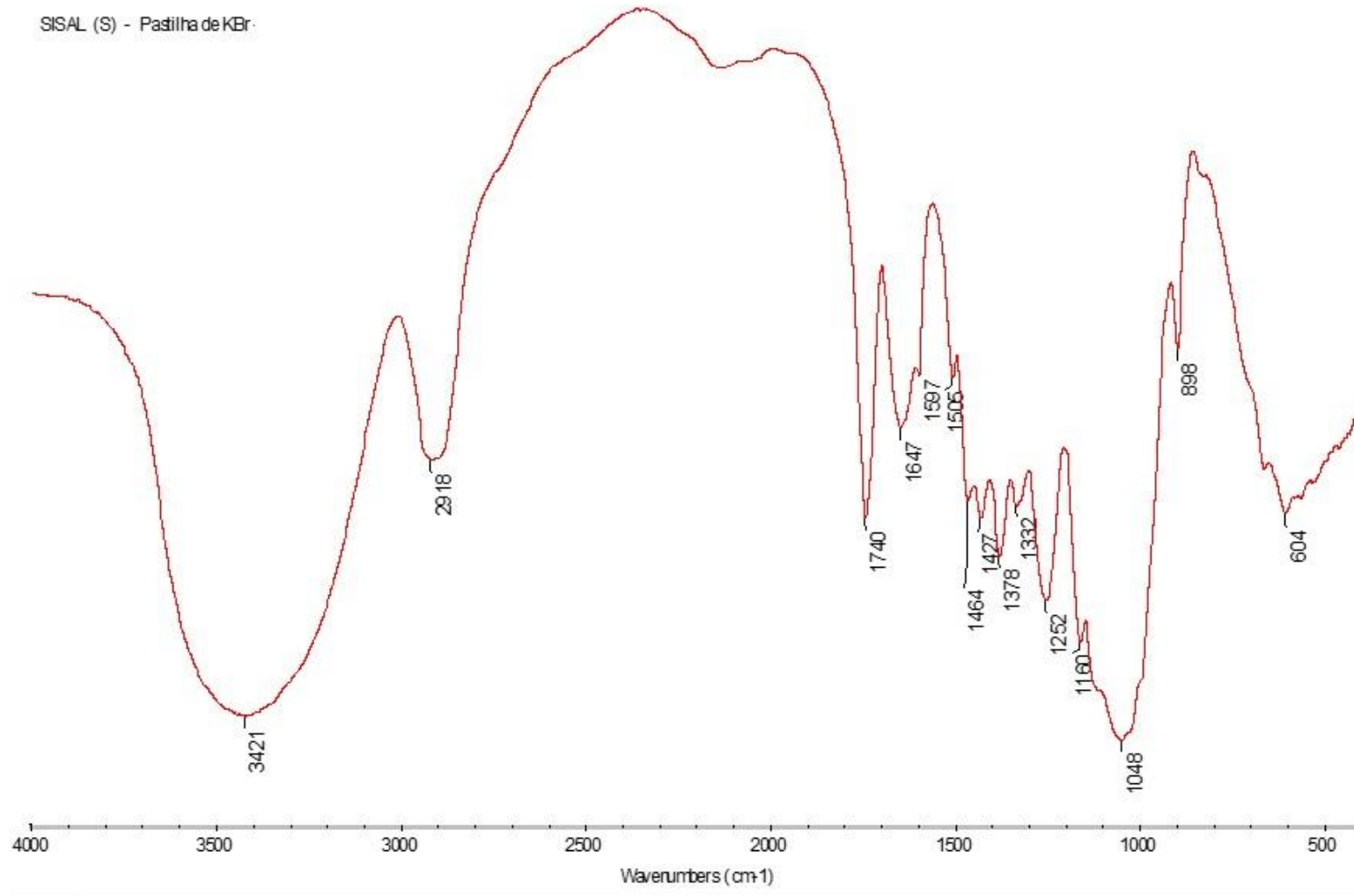


Figura 1. Espectro de infravermelho da fibra de sisal sem tratamento.

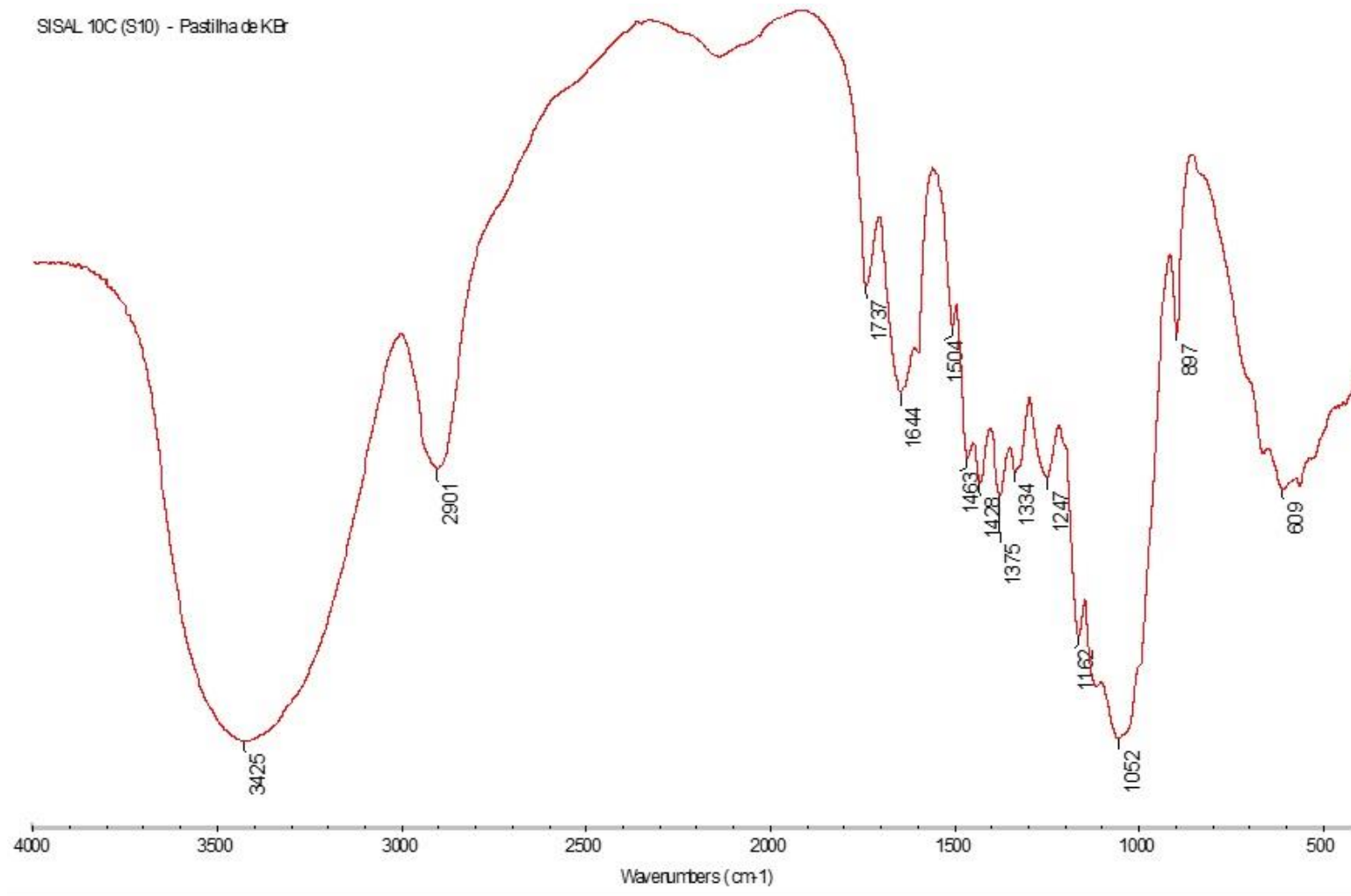


Figura 2. Espectro de infravermelho da fibra de sisal com 10 ciclos de molhagem e secagem.

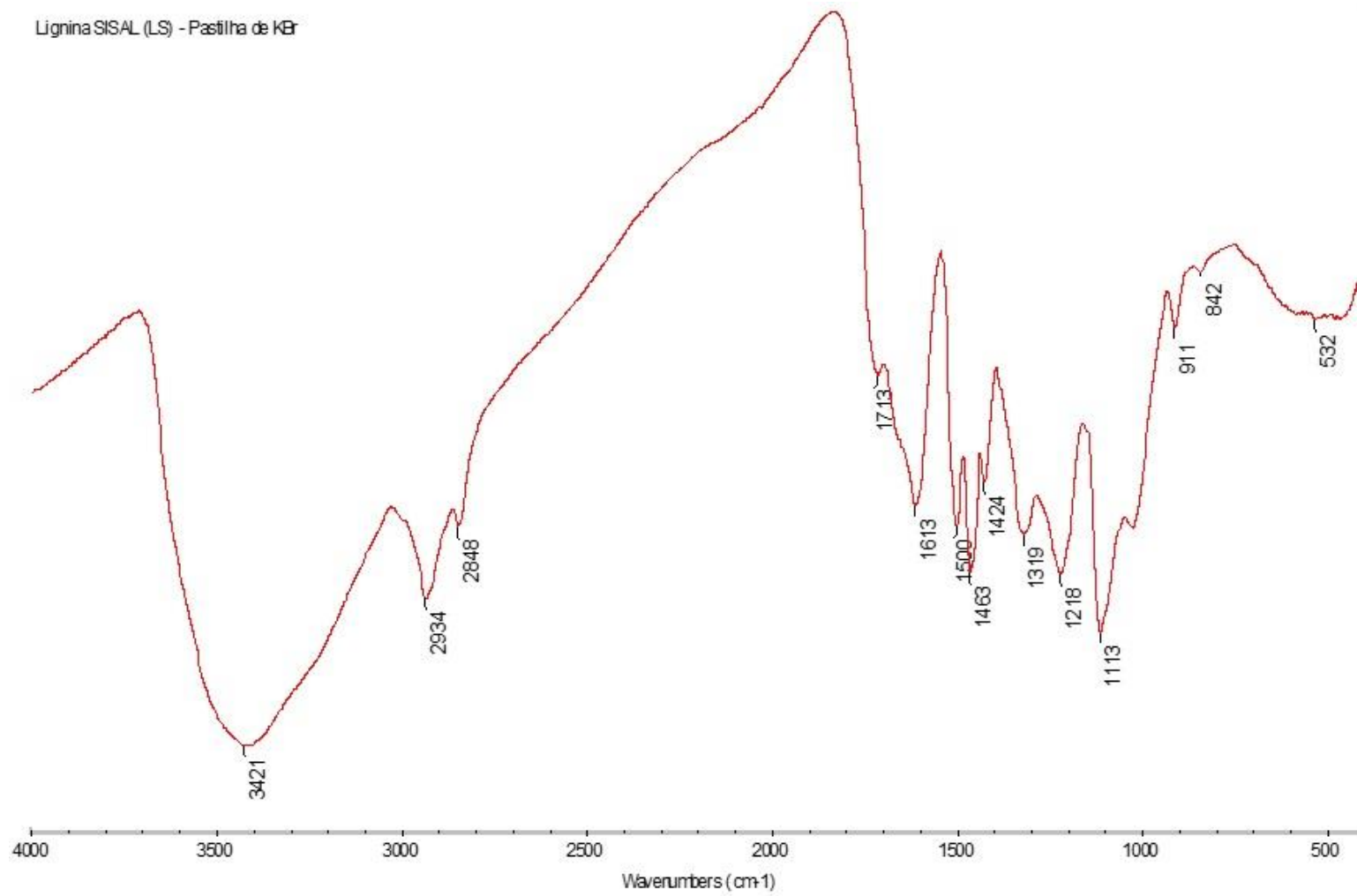


Figura 3. Espectro de infravermelho da lignina klason insolúvel da fibra de sisal sem tratamento.

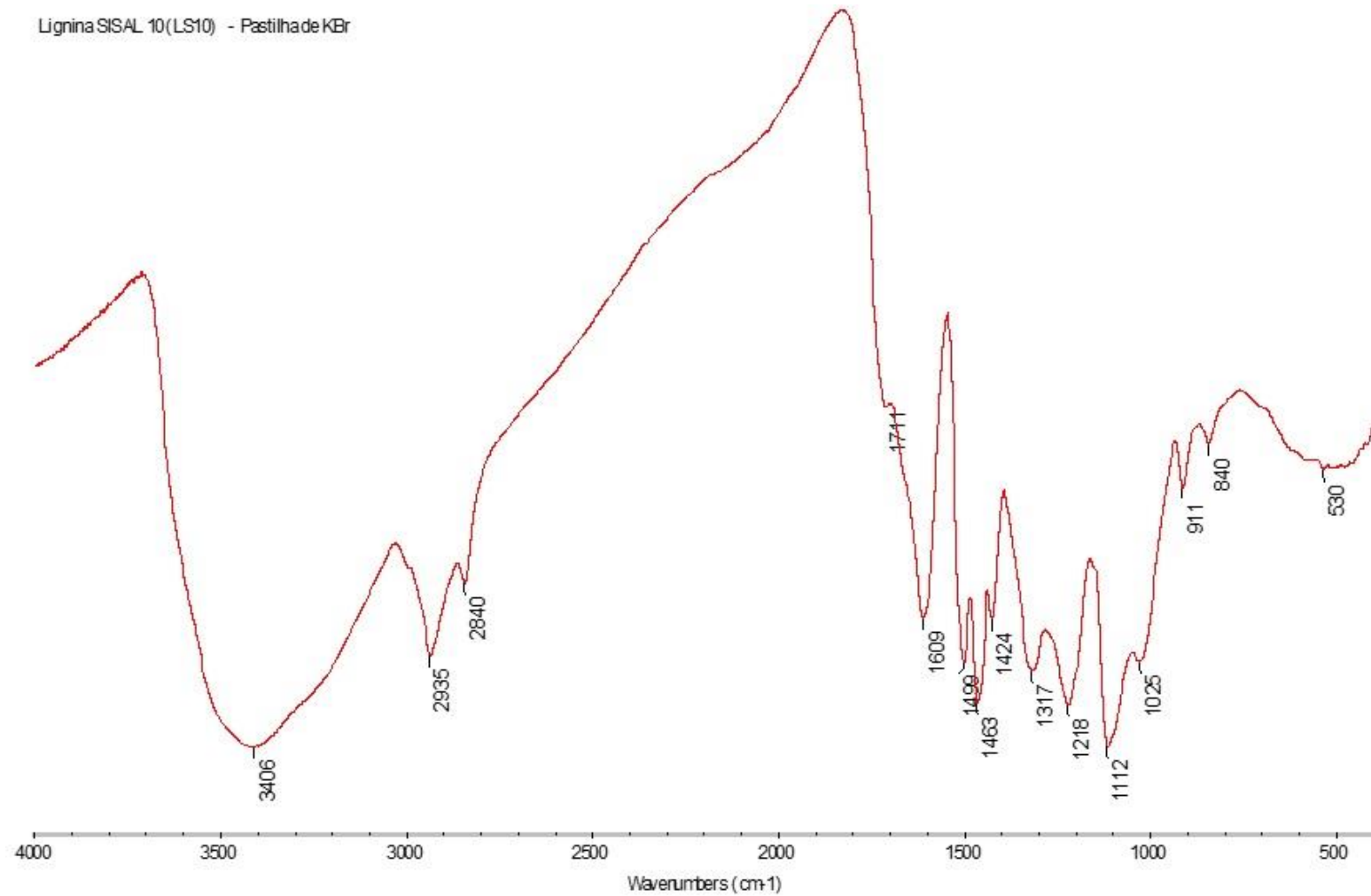


Figura 4. Espectro de infravermelho da lignina klason insolúvel da fibra de sisal com 10 ciclos de molhagem e secagem.

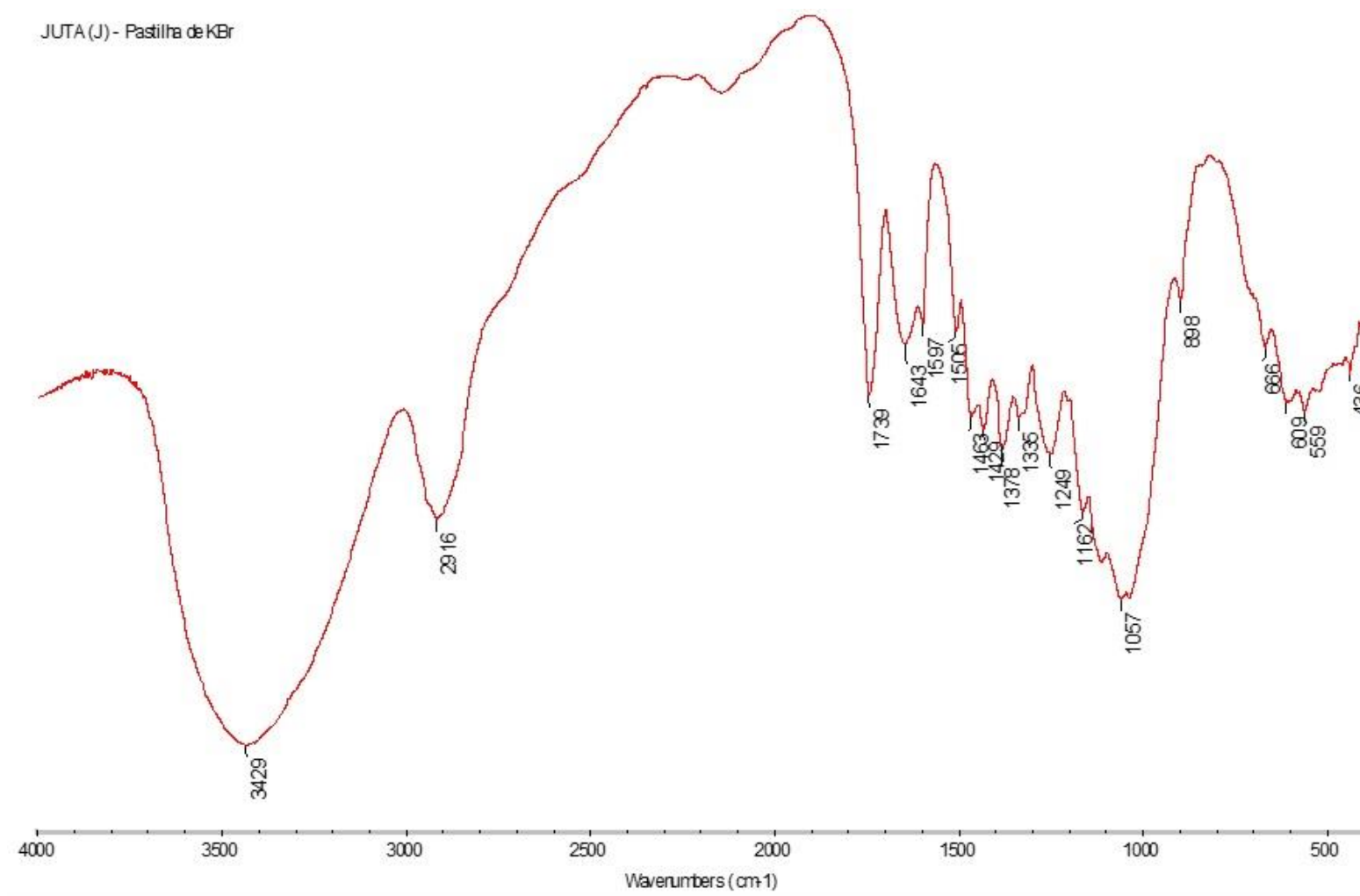


Figura 5. Espectro de infravermelho da fibra de juta sem tratamento.

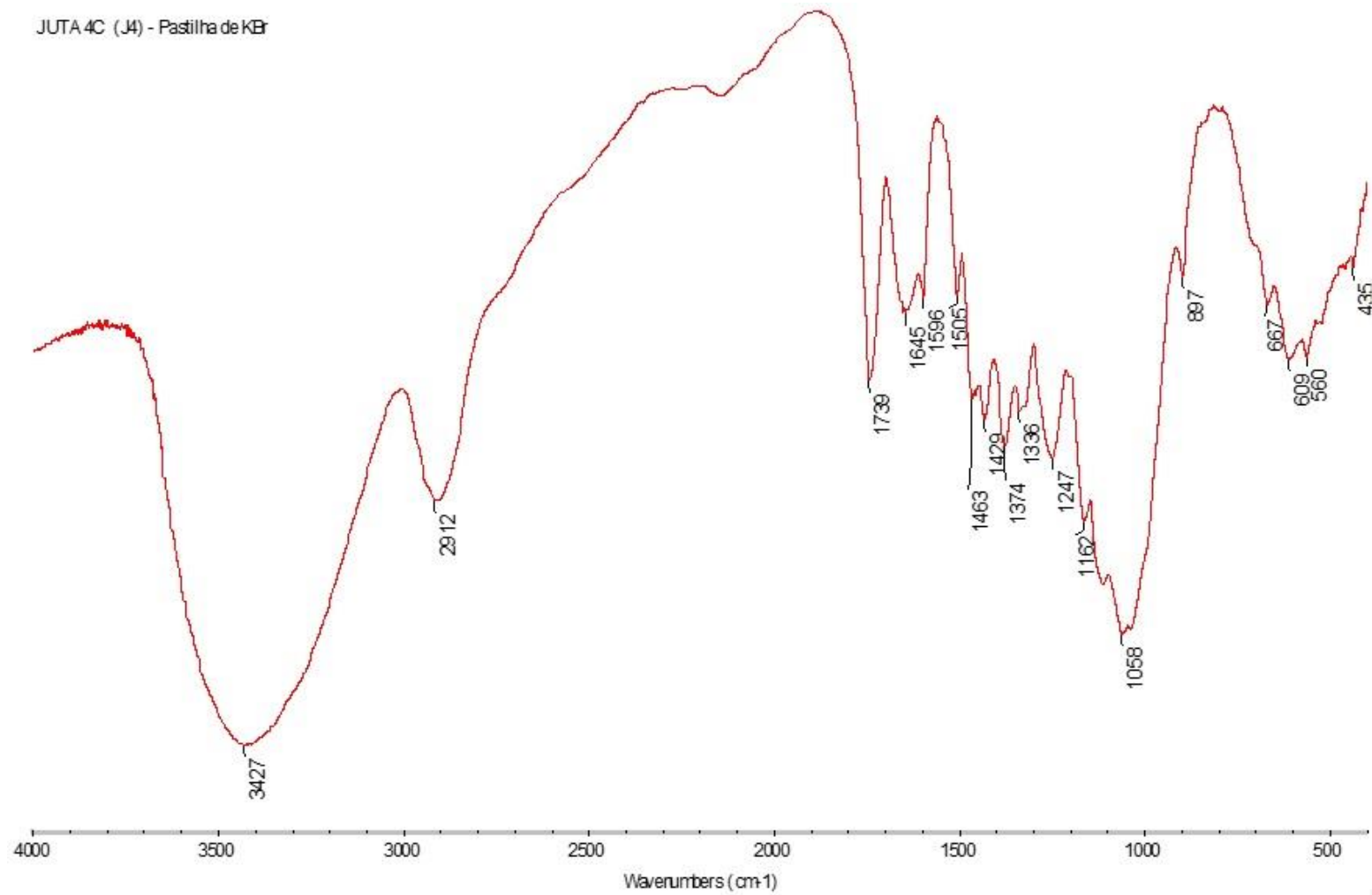


Figura 6. Espectro de infravermelho da fibra de juta com 4 ciclos de molhagem e secagem.

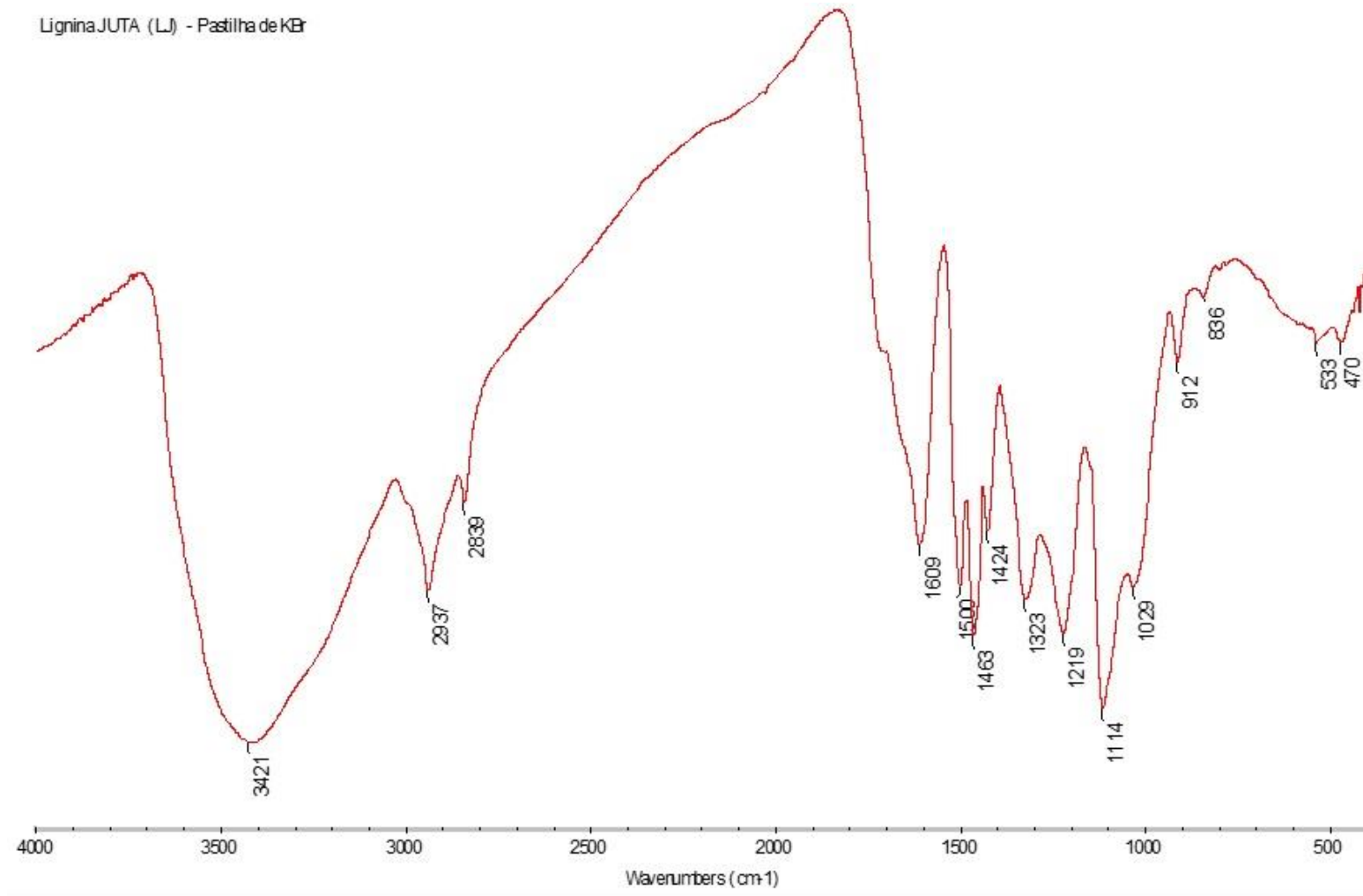


Figura 7. Espectro de infravermelho da lignina klason insolúvel da fibra de juta sem tratamento.

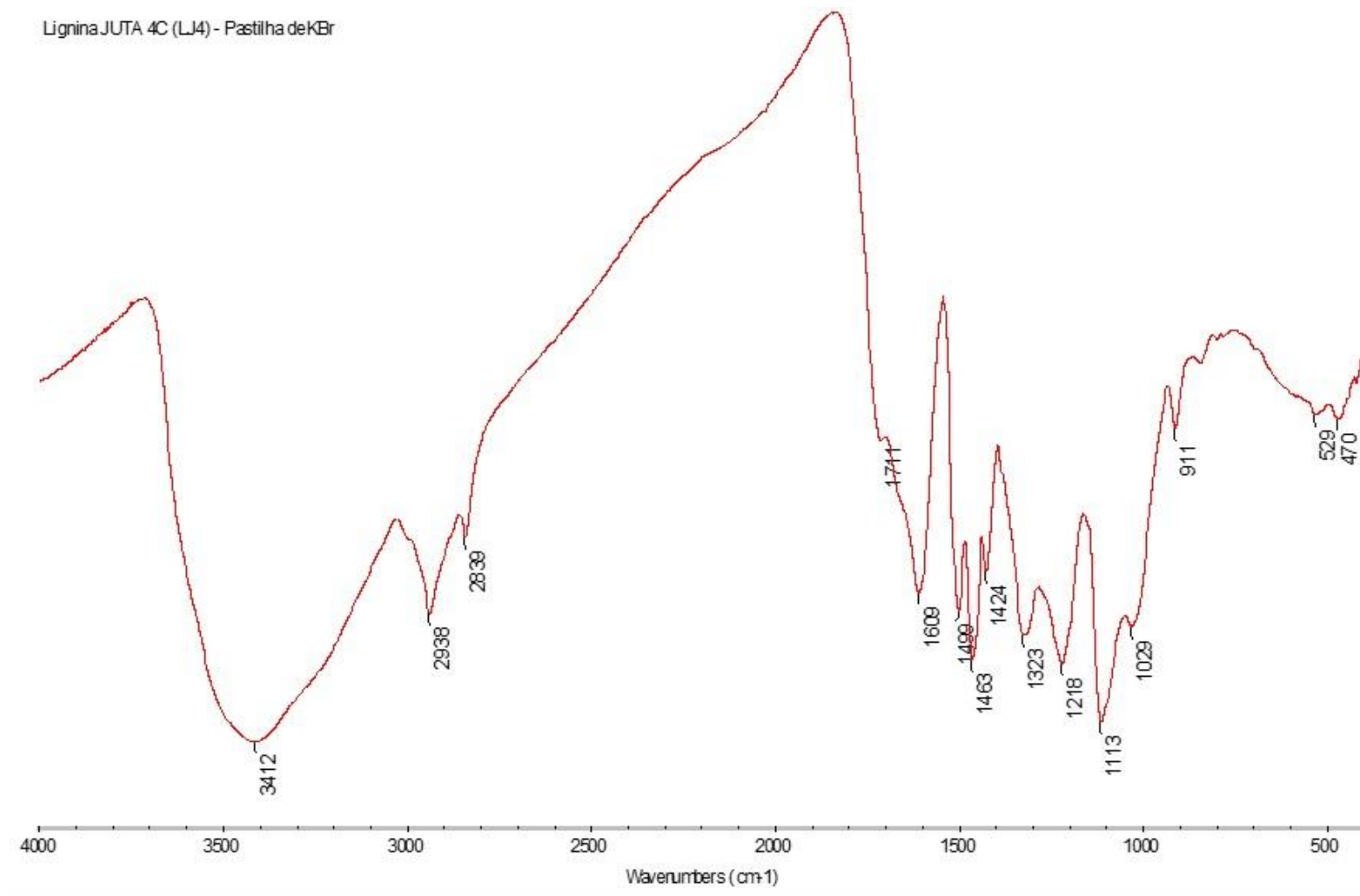


Figura 8. Espectro de infravermelho da lignina klason insolúvel da fibra de juta com 4 ciclos de molhagem e secagem.

APÊNDICE III: DIFRACTOGRAMAS DE RAIOS-X

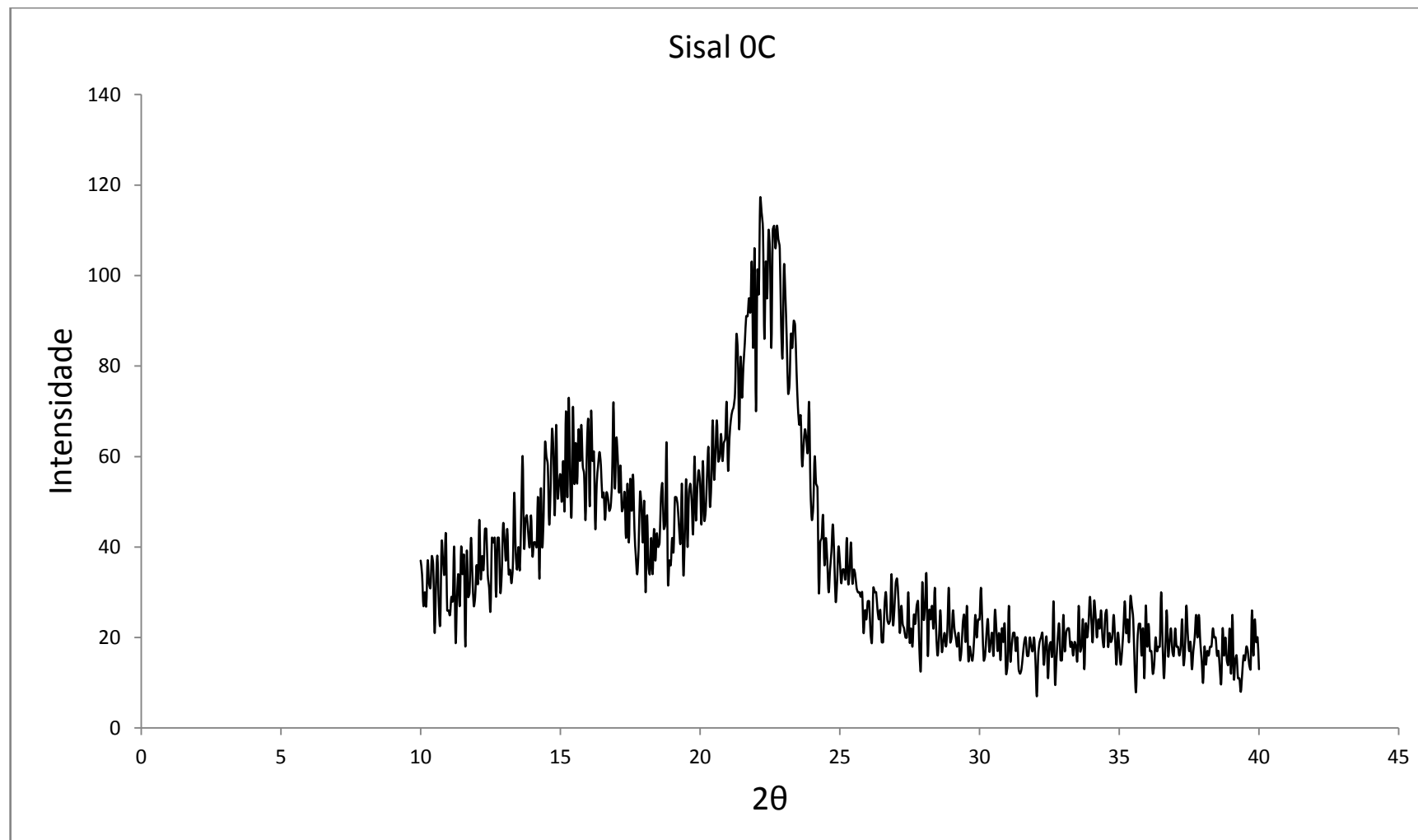


Figura 9. Difractograma de raios-X da fibra de sisal sem tratamento.

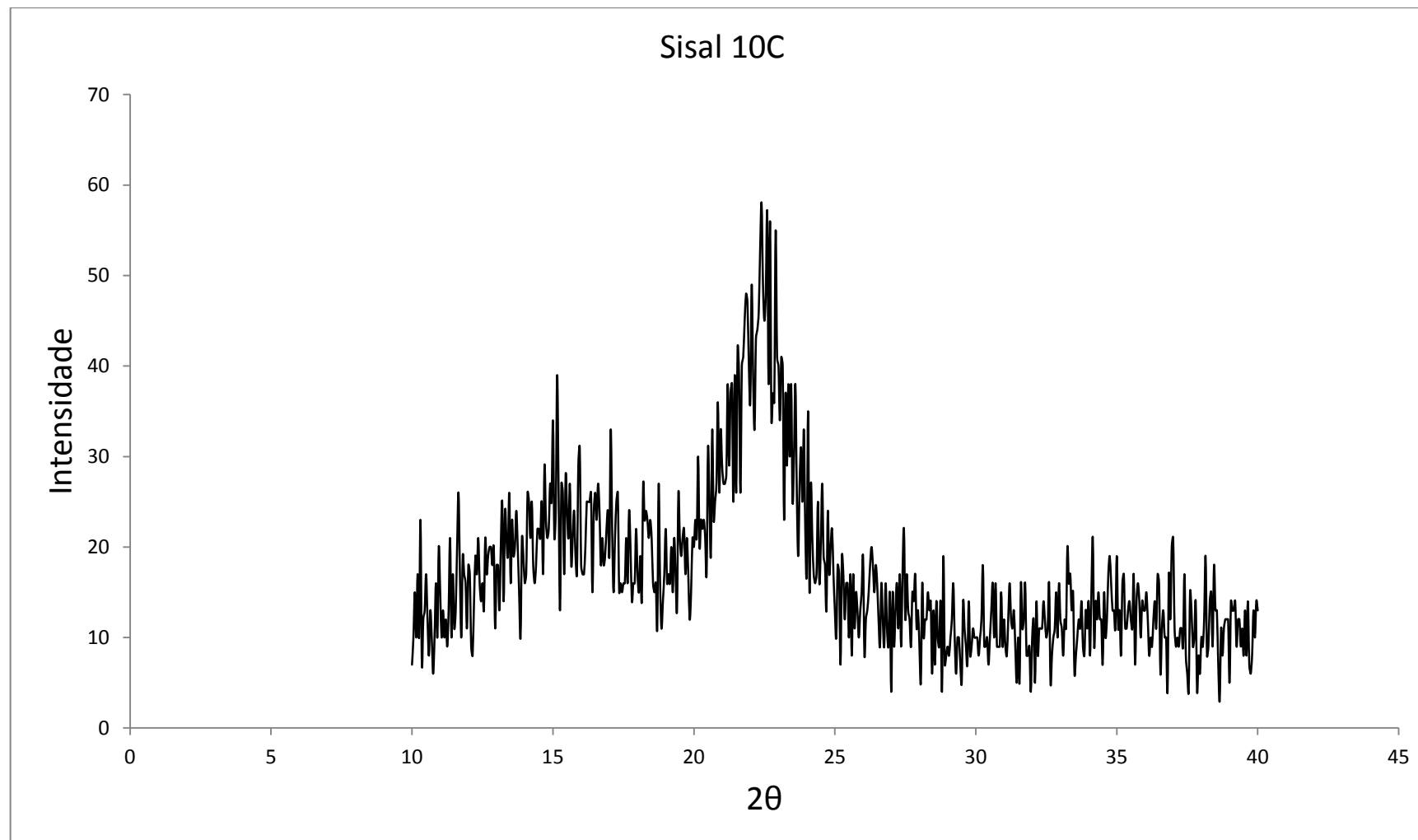


Figura 10. Difractograma de raios-X da fibra de sisal com 10 ciclos de molhagem e secagem.

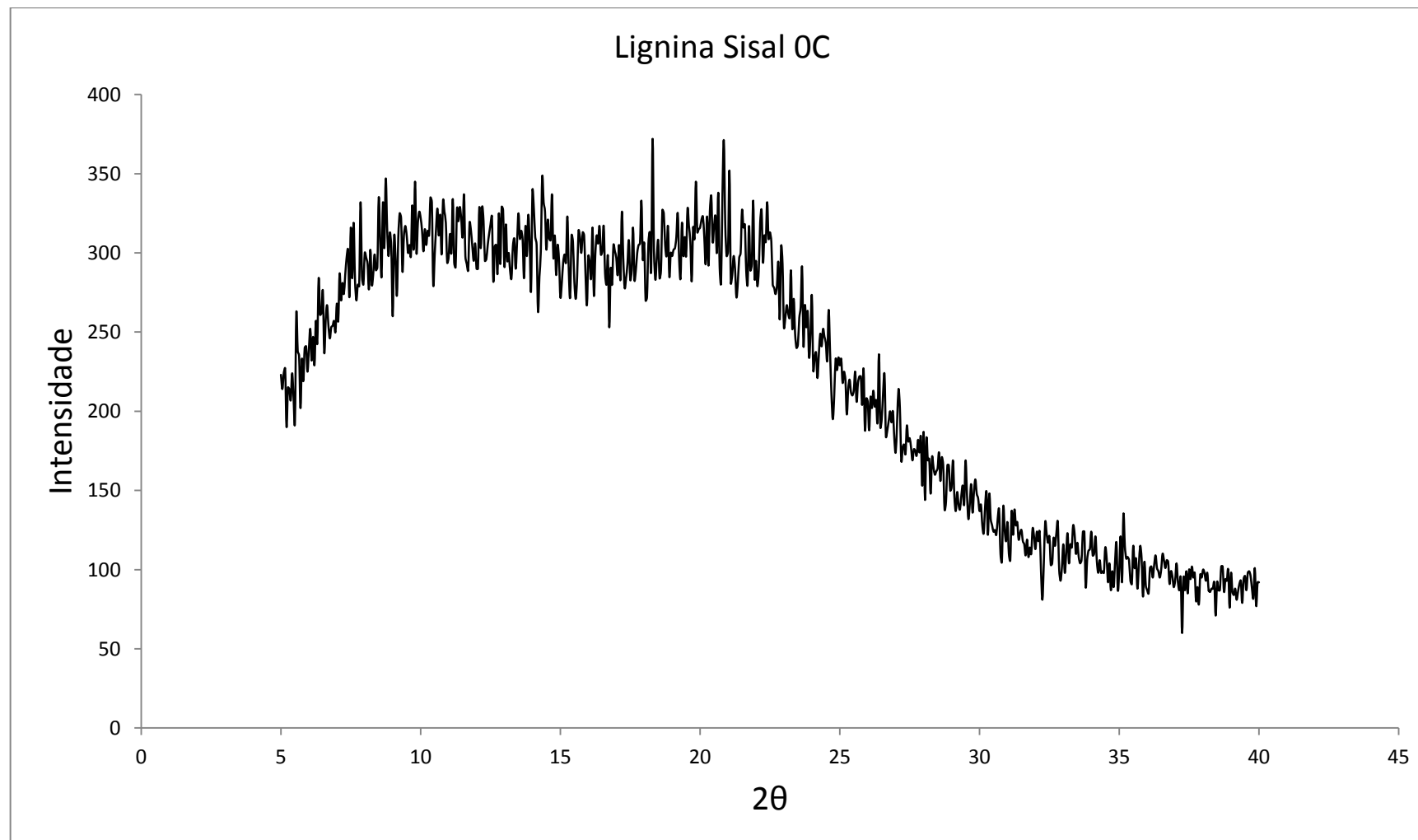


Figura 11. Diffractograma de raios-X da lignina klason insolúvel da fibra de sisal sem tratamento.

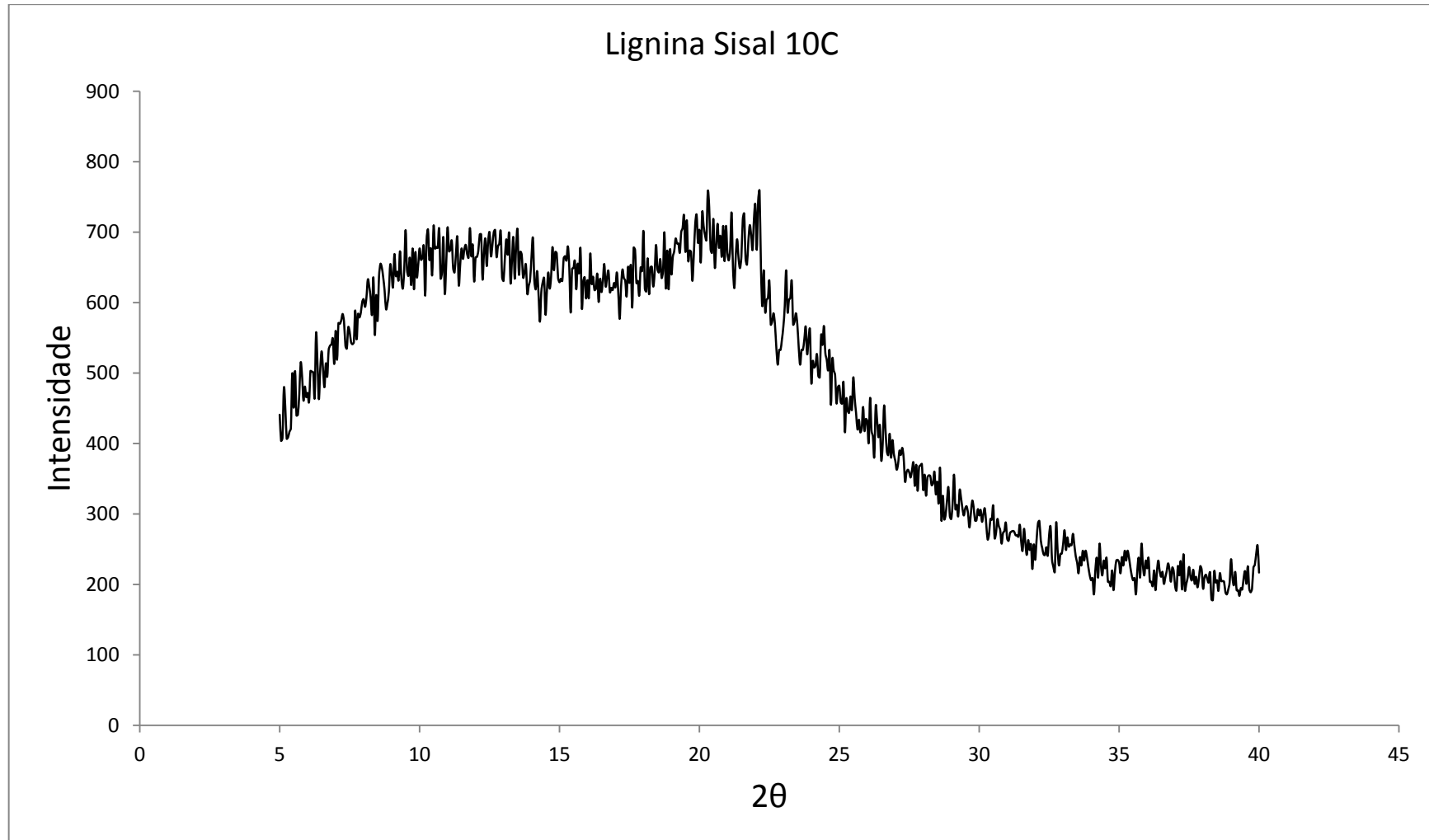


Figura 12. Difratograma de raios-X da lignina klaston insolúvel da fibra de sisal com 10 ciclos de molhagem e secagem.

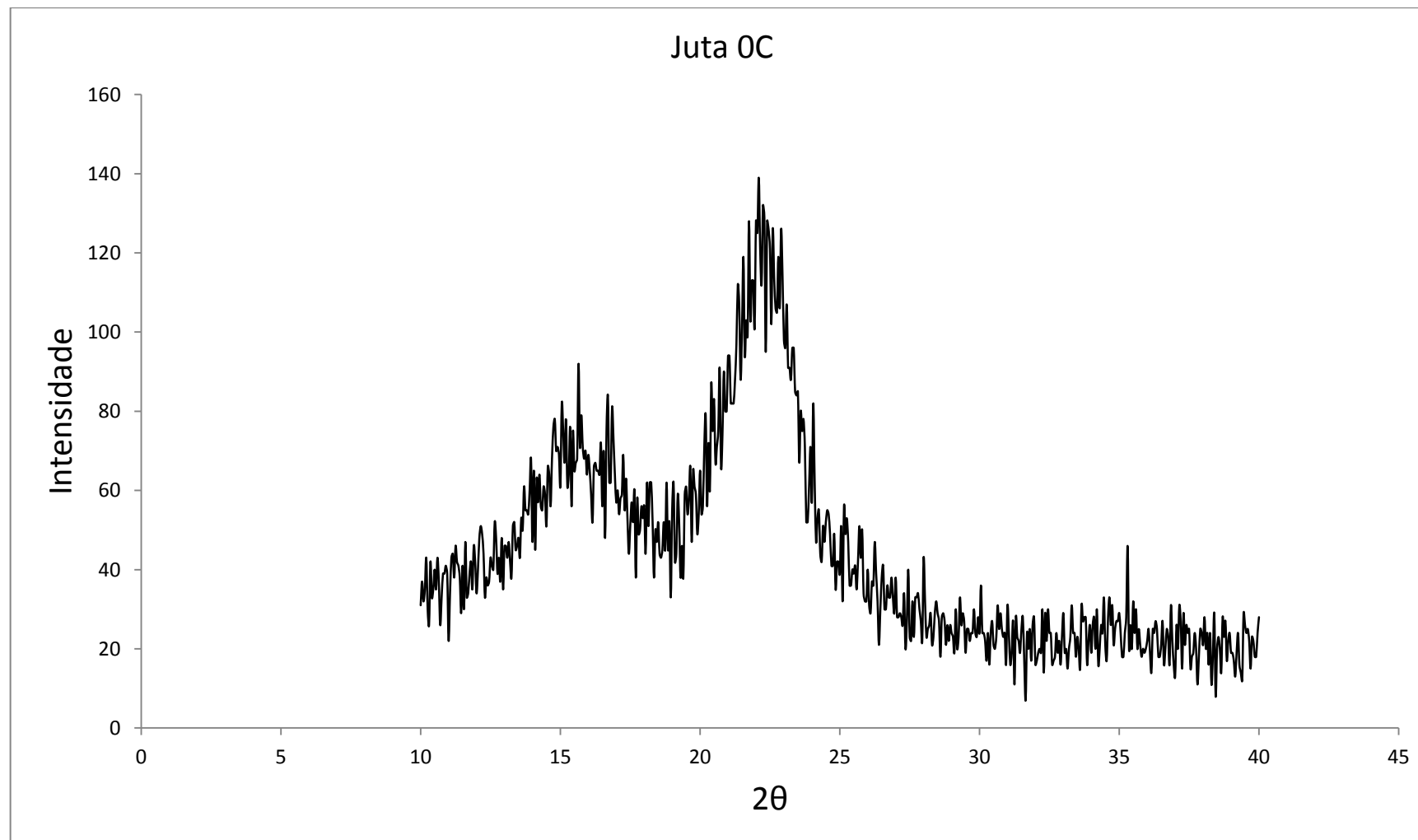


Figura 13. Difractograma de raios-X da fibra de juta sem tratamento.

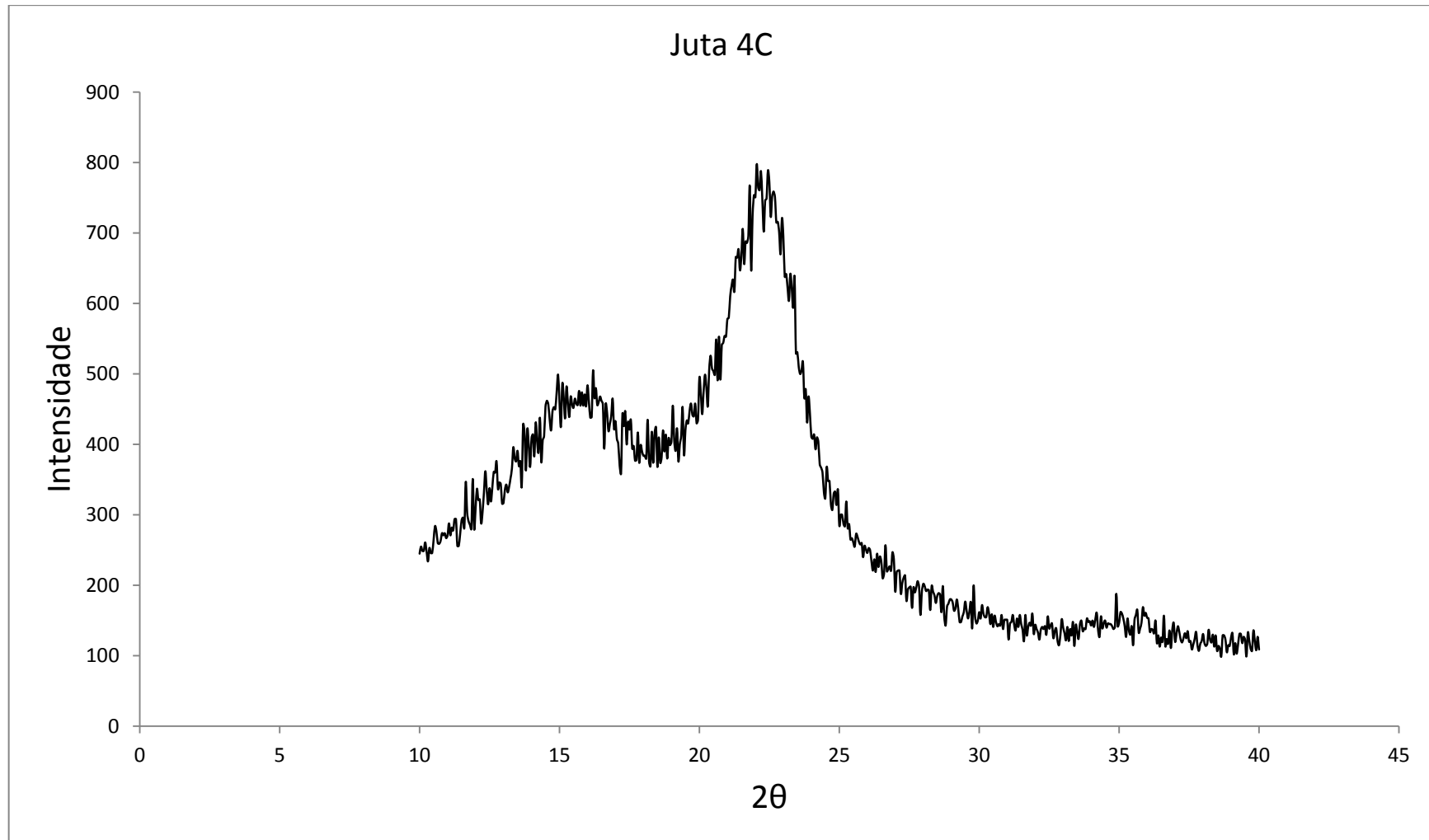


Figura 14. Difractograma de raios-X da fibra de juta com 4 ciclos de molhagem e secagem.

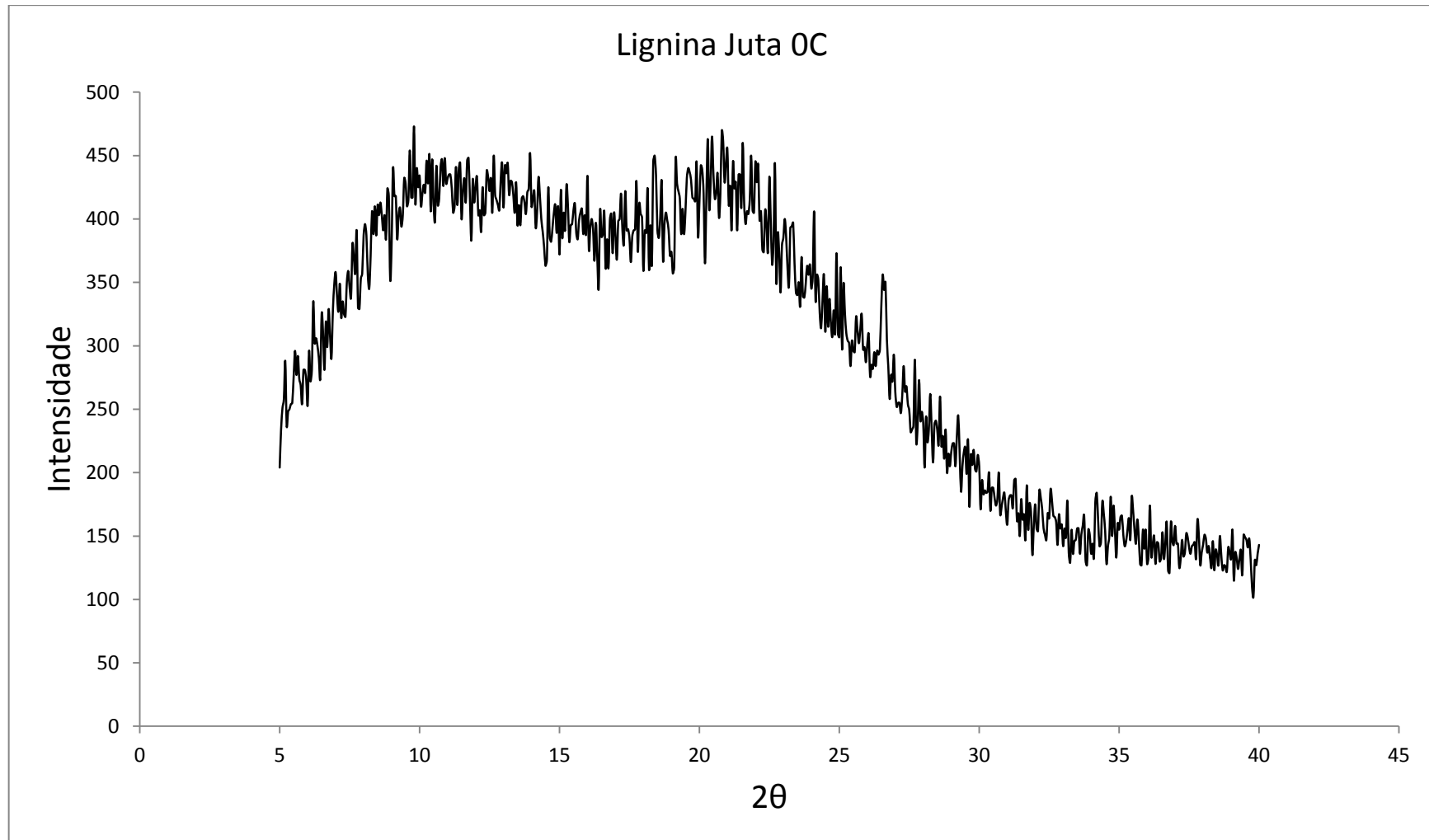


Figura 15. Difractograma de raios-X da lignina klason insolúvel da fibra de juta sem tratamento.

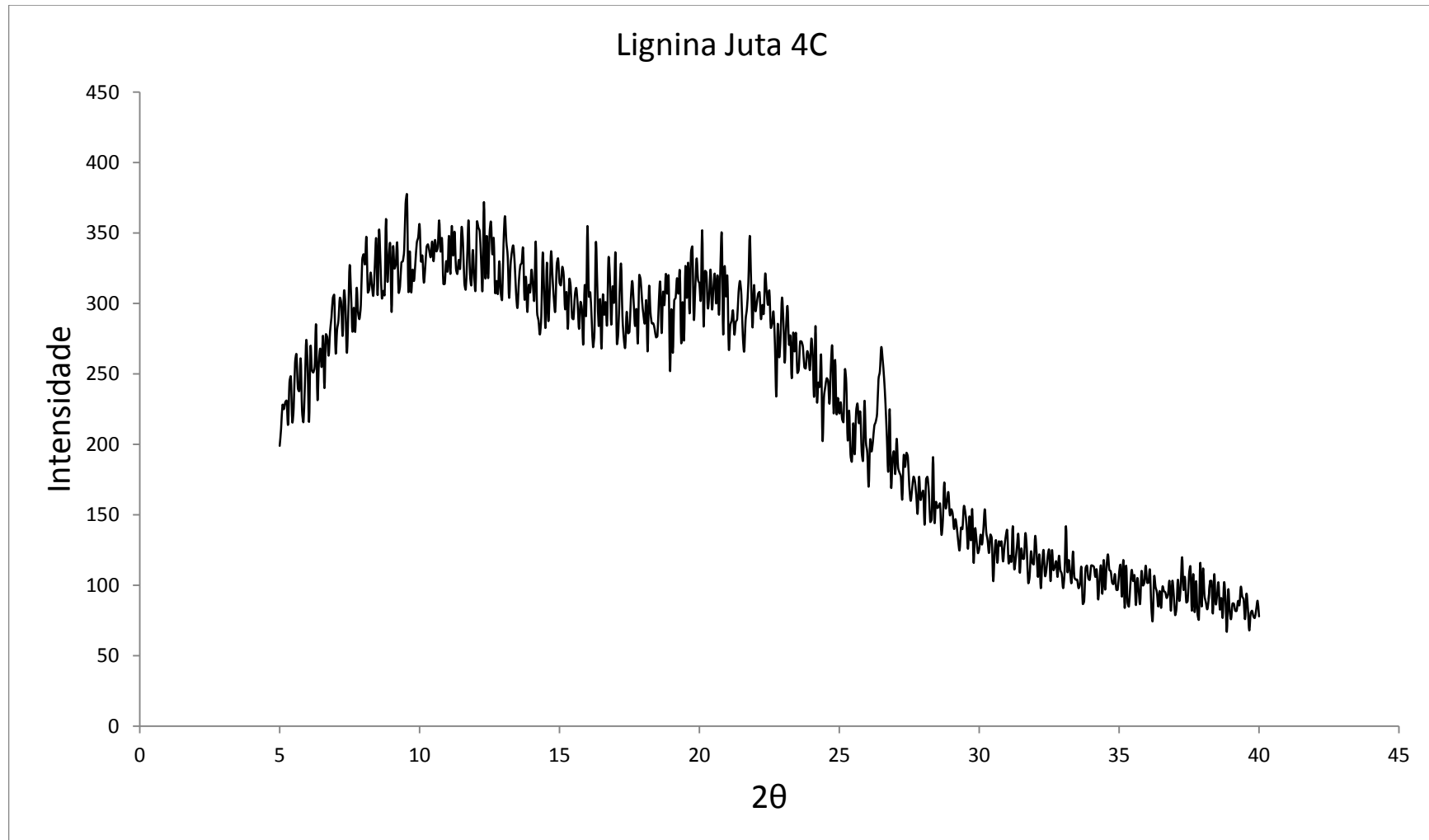


Figura 16. Difractograma de raios-X da lignina klason insolúvel da fibra de juta com 4 ciclos de molhagem e secagem.