

AValiação DE PAPÉIS REFORÇADOS COM MICROFIBRAS DE SEDA

Natalia M. Sanches¹, Robson R. Silva³, Hernane S. Barud⁴, Sidney J. L. Ribeiro²,
Patrícia K. Yasumura⁵, Maria Luiza Otero D'Almeida⁵

¹ Departamento de Química Analítica e Inorgânica, Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP), São Carlos, SP, nataliaasanches@hotmail.com

² Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química- Universidade Estadual Paulista- UNESP, Araraquara, SP

³ Grupo de Polímeros, Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP

⁴ Laboratório de Biopolímeros e Biomateriais, Universidade de Araraquara (Uniar), Araraquara, SP

⁵ Laboratório de Papel e Celulose, Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), São Paulo, SP

RESUMO

Fibras de seda são consideradas as fibras mais fortes encontradas na natureza com resistência à tração de aproximadamente 0,5 GPa. Este fato deve-se principalmente a alta cristalinidade das fibras de fibroína insolúveis, presentes nos casulos do bicho da seda *Bombix Mori* e representam de 70 a 80 % da massa total. A fibroína é uma proteína de origem animal que pode ser extraída do casulo do bicho da seda por um processo de degumação.

Na indústria têxtil, esses casulos são desenrolados, a fim de formar fios de seda. Além da tradicional indústria têxtil, recentemente, fibras de seda vêm sendo consideradas como material de reforço para a fabricação de materiais energeticamente mais eficientes e sustentáveis. Nesse trabalho, microfibras de seda foram preparadas a partir da hidrólise alcalina de resíduos da indústria de seda, com o tamanho das fibras controlado pelo tempo de hidrólise. Estas microfibras foram adicionadas à pasta celulósica de eucalipto branqueada, em cinco tamanhos médios (98 µm, 157 µm, 266 µm, 1335 µm e 7500 µm) e em três concentrações distintas de microfibras (1 %, 2,5 % e 5 %), totalizando 15 formulações e uma amostra controle (sem adição de microfibras). Existe um ponto ótimo de adição de microfibras para que ocorra um aumento na resistência mecânica das folhas. Esse ponto encontra-se entre quantidades de 1,0 % e 2,5 % de microfibrilas nas folhas de papel.

Palavras-chave: fibroína, microfibras, hidrólise alcalina, reforço, papel

1. INTRODUÇÃO

A fibroína (seda) é uma proteína que pode ser extraída do casulo do bicho da seda *Bombix mori*. Os casulos do bicho da seda são “sacos estruturais”, compostos por duas proteínas, sendo 75% fibroína e 25% sericina [1]. Sericina e fibroína são separadas por degumação, um processo em que os casulos são submersos em solução alcalina fervente, assim a sericina é dissolvida, resultando nas fibras de fibroína puras [2].

Esta fibra tem sido explorada por pesquisadores como um recurso para a biotecnologia e material biomédico, pois possui compatibilidade com vários tipos de células, permeabilidade para o oxigênio e vapor d'água, biodegradabilidade e mínima reação inflamatória [3]. Além de exibir alta resistência ao stress, boa elasticidade e resiliência, a fibroína possui degradação térmica a partir de 150°C [4]. Dispositivos derivados da seda apresentam boas propriedades mecânicas e ótima qualidade de superfície e transparência óptica [5].

A hidrólise básica da fibroína da seda é um dos meios utilizados para fabricar fibras na ordem de micrômetros. Através desta metodologia, microfibras de fibroína com tamanho controlado e menores tempos de preparação são facilmente obtidas. Além disso, este método demonstrou um custo-benefício significativo em comparação com métodos de moagem convencional [6]. O aumento da temperatura ou da pressão é um meio de agilizar o processo de hidrólise e garantir que a reação se complete [7]. De fato, algumas pesquisas têm explorado a utilização de microfibras de seda como reforço para materiais biomédicos e não biomédicos [8-9].

O objetivo deste trabalho foi a verificação da influência da presença de fibras curtas e microfibras de seda nas propriedades de folhas formadas em laboratório com pasta industrial de celulose branqueada de eucalipto.

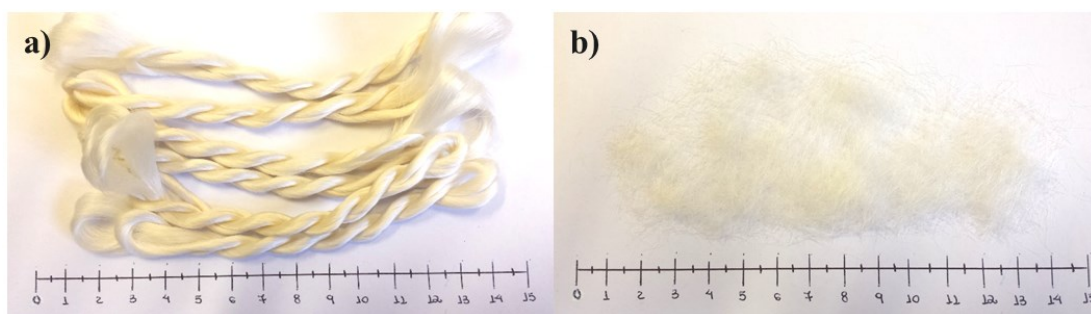
Para isto, foi levantada a curva de tamanho da microfibras de seda em diferentes tempos de hidrólise básica, realizada a análise comparativa das fibras e das suspensões de microfibras de seda por caracterizações físico-químicas e realizada a formação de folhas em laboratório com diferentes concentrações de fibras curtas e microfibras de seda e a comparação das propriedades obtidas.

2. MÉTODOS

2.1 Síntese das Microfibras de Seda

As fibras de seda pura foram doadas pela empresa BRATAC. A empresa doou meados de seda com alguns defeitos, que por conta disso não podiam ser fornecidas comercialmente. O fato dos fios possuírem esses defeitos não foi um problema para o projeto, pois estes eram defeitos de tamanho médio em relação ao tamanho da fibra.

Em um béquer de polipropileno foram adicionados 5,0 g de fibras de seda, previamente cortadas (figura 1b), com comprimento médio de 7,5 mm. Em seguida, foram adicionados 250 mL de água deionizada e a suspensão foi colocada sob agitação suspensa (agitador IKA RW 20 digital) com velocidade de ≈ 350 rpm, em banho de aquecimento termostaticado (TECNAL TE-184) à temperatura de 50 °C. Após a dispersão total das fibras foram adicionados 250 mL de NaOH 10 mol·L⁻¹, a fim de atingir uma concentração de NaOH final de 5 mol·L⁻¹ em um volume de 500 mL.



Fonte: Próprio autor (2017).

Figura 1. a) Meada de fios de seda b) Fios de seda cortados.

Durante um período de 90 min a suspensão permaneceu sob agitação mecânica. Para levantamento da curva de cinética, foram colhidas 6 alíquotas de 8,0 mL nos tempos de 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min e 90 min após a adição de NaOH. As alíquotas foram adicionadas em tubos de centrifuga de 50 mL, juntamente com 40 mL de água deionizada para diminuir a velocidade da reação de hidrólise. Estas foram filtradas em filtro de nylon de 120 fios (abertura de 125 μ m), em funil de Büchner a vácuo.

Para a retirada total do NaOH, as fibras foram dispersas em 50 mL de água deionizada e filtradas novamente. Esse processo foi repetido por mais 5 vezes, até a suspensão atingir pH 7. As suspensões de microfibras foram secas em estufa por 24 h a 60 °C.

2.2 Caracterização das fibras de seda

2.2.1 Microscopia Óptica de Transmissão (MOT)

As imagens de MOT das fibras de seda e suspensões de microfibras de fibroína foram obtidas em Microscópio Óptico Leica DFC 310 FX. Em seguida, as imagens foram tratadas em um programa de análise de imagens, denominado IMAGEJ. Através dele, as fibras sintetizadas foram medidas, de forma a obter-se um comprimento médio dessas em solução. Um gráfico de comprimento da fibra (μ m) vs tempo de hidrólise (min) foi construído no programa ORIGIN 8.5.

2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram obtidas em Microscópio Eletrônico Zeiss LEO 440, operando em 20 KV. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por sputtering.

2.2.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier - (FTIR)

O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier marca BRUKER, modelo VERTEX 70, com detector DLaTGS, através do método de ATR, em que a amostra é analisada in natura com reflexão total atenuada (cristal de diamante), na faixa de leitura de 400-4000 cm^{-1} . Os dados obtidos foram tratados e gráficos de transmitância (T) vs número de onda ($\bar{\nu}$) construídos no programa ORIGIN 8.5.

2.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC foi realizada em um aparelho Mettler DSC 1 (Mettler Toledo, Gieben, Suíça) pelo Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. O instrumento foi calibrado com índio e zinco. A análise foi realizada sob uma atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Um cadinho de alumínio ($40 \mu\text{L}$) foi usado para portar amostra e como referência. Para análises foram utilizados ($3,5 \pm 0,5$) mg de amostra. As curvas DSC foram registradas à taxa de aquecimento de $10 \text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$. A faixa de análise foi de $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ [10].

2.2.5 Termogravimetria (TG)

As curvas TG foram registradas no TA Instruments SDT 2960 (TG-DTA simultâneo) do Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, utilizando atmosfera de ar sintético com vazão de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, com taxa de aquecimento de $10 \text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$. A massa de amostra pesada foi de ($3,0 \pm 0,5$) mg. O equipamento foi calibrado nas mesmas condições de análise e utilizando o índio como padrão. As curvas foram registradas a partir da temperatura ambiente até $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3 Ensaios físicos nas folhas formadas

Para a formação de folhas foi seguido o procedimento descrito na norma ABNT NBR ISO 5269-1:2006 Pastas celulósicas – Preparação de folhas em laboratório para ensaios físicos. Parte 1: Método do formador de folhas convencional.

Por este mesmo método foram preparadas 16 folhas de diferentes composições. Nessas folhas de celulose foram adicionadas as microfibras de seda. Foram escolhidos cinco comprimentos médios de microfibras para serem adicionadas as folhas: 98, 157, 266, 1335 e $7500 \mu\text{m}$. Com cada comprimento de microfibras de seda foram produzidas folhas com uma concentração de microfibras de seda diferentes: 1 %, 2,5 % e 5 %. O mesmo foi feito para os outros comprimentos, totalizando 15 formulações. Além dessas 15 formulações, foram produzidas folhas de controle, sem adição de microfibras.

De acordo com a concentração de celulose determinada, preparou-se uma suspensão de microfibras de seda (fibras dispersas em água) com uma quantidade de fibras que, ao ser adicionada a celulose, resultaria na porcentagem desejada. Por fim, essas foram misturadas no misturador junto com a celulose e a suspensão final e levadas ao formador de folhas.

As caracterizações realizadas na folha controle e nas folhas de celulose com adição de microfibras de seda seguiram os padrões estabelecidos pela ABNT e estão descritas na tabela 1. Os procedimentos de caracterização foram realizados Laboratório de Papel e Celulose do Centro de Recursos Florestais do IPT climatizado com temperatura (23 ± 1) $^\circ\text{C}$ e umidade relativa (50 ± 2) %.

Tabela 1. Caracterizações físico-químicas realizadas nas folhas de celulose com microfibras de seda padronizadas de acordo com a ABNT/CB-029

Parâmetro	Método
Gramatura	ABNT NBR 14527:2009 Pasta celulósica - Determinação das propriedades físicas em folhas formadas em laboratório.
Espessura	ABNT NBR 14527:2009 Pasta celulósica - Determinação das propriedades físicas em folhas formadas em laboratório
Permeância ao ar, Gurley	ABNT NBR 14527:2009 Pasta celulósica - Determinação das propriedades físicas em folhas formadas em laboratório
Índice de tração	ABNT NBR 14527:2009 Pasta celulósica - Determinação das propriedades físicas em folhas formadas em laboratório
Klemm	ABNT NBR NM ISO 8787:2001 Papel e cartão - Determinação da ascensão capilar - Método de Klemm

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Levantamento da cinética de hidrólise e caracterização das fibras

3.1.1 Cinética de hidrólise

Inicialmente, realizou-se as caracterizações do comprimento das fibras de cada suspensão retiradas nos tempos de 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min e 90 min após a adição de NaOH para levantamento da curva de reação de hidrólise em relação ao tempo. As suspensões foram caracterizadas primeiramente por MOT. As imagens estão representadas no esquema da figura 2.

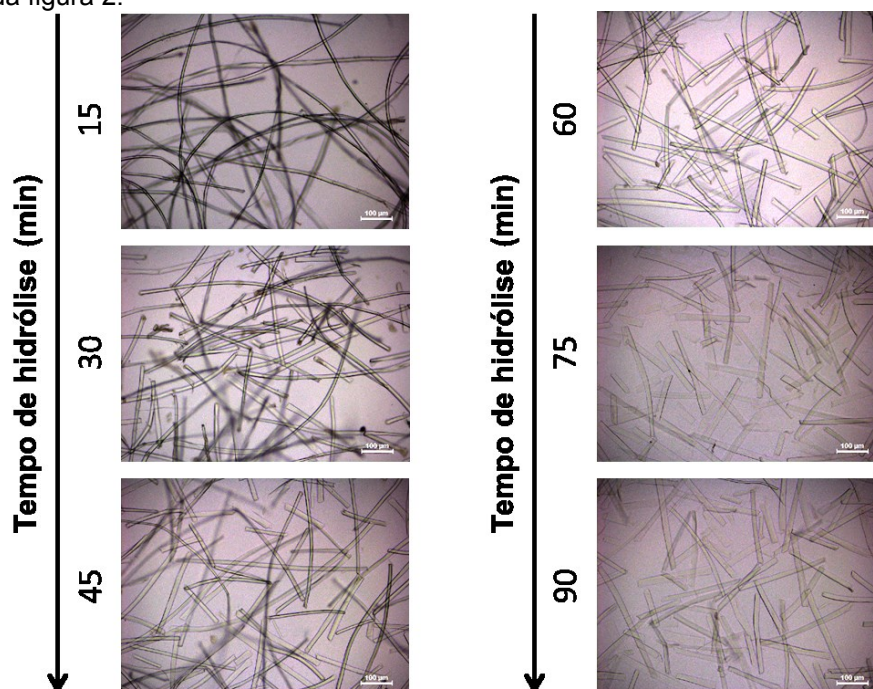


Figura 2. Imagens de MOT das suspensões de fibroína obtidas em solução de NaOH 5 mol·L⁻¹. Valor da escala = 100 µm.

A tabela 2 demonstra os resultados obtidos para os comprimentos médios das fibras (L_F), o desvio padrão (S), após o tratamento das imagens.

Tabela 2. Média do comprimento das fibras obtidas em soluções de NaOH 5 mol·L⁻¹ em diferentes tempos de hidrólise.

t_H (min)	Solução de NaOH 5 M	
	L_F (μm)	S (desvio padrão)
0	7500	-
15	1725	1018
30	707	180
45	348	83
60	255	66
75	199	32
90	133	35

Nessa etapa, verificou-se que é possível produzir microfibras para reforço de diferentes materiais, por meio de um método que é capaz de controlar o comprimento da fibra, pelo tempo de hidrólise.

Com os dados da tabela 2, construiu-se um gráfico que representa a cinética dessa reação (figura 3).

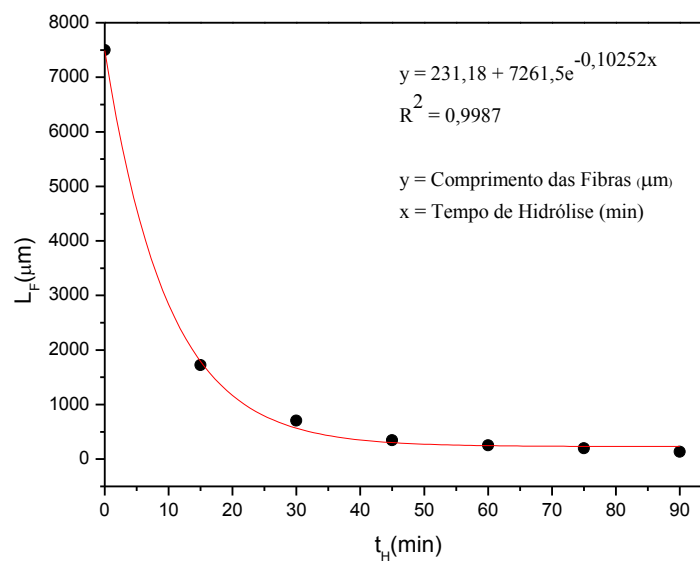


Figura 3. Gráfico de cinética da reação de hidrólise.

A equação proveniente dessa curva relaciona o tempo de hidrólise (x) com o comprimento das fibras (y), sendo possível controlar a reação para obter-se fibras do tamanho desejado.

3.1.2 Caracterização das fibras de fibroína

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a caracterização por MEV foram selecionadas a amostra de seda pura, antes da hidrólise e as alíquotas colhidas nos tempos 30 min, 60 min e 90 min após a adição de NaOH. As imagens foram obtidas com as fibras secas. Na figura 4 estão esquematizadas as imagens das fibras.

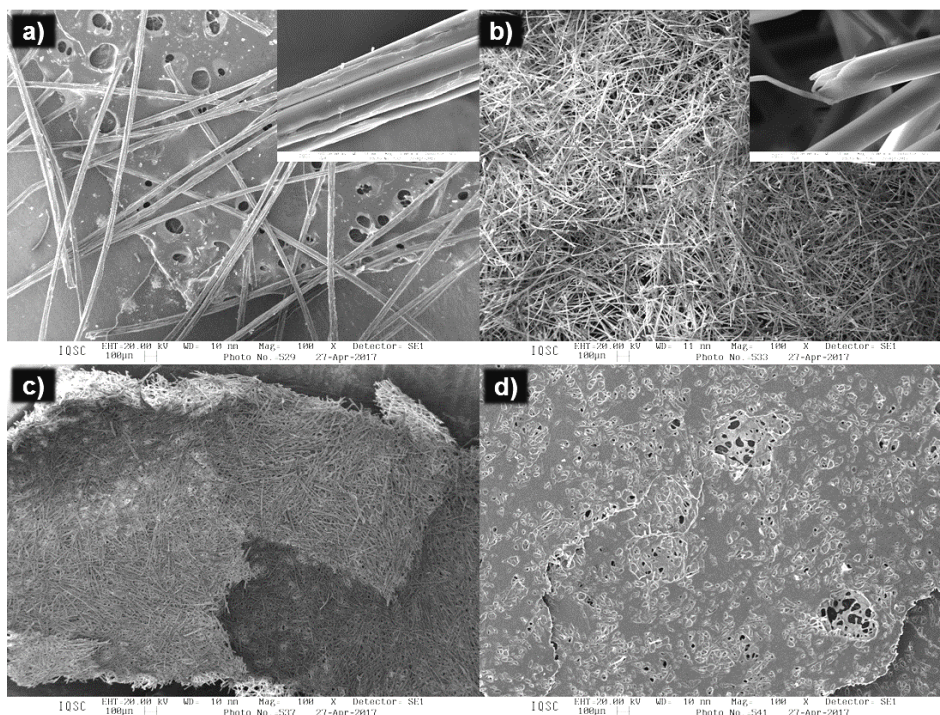


Figura 4. MEV das microfibras de fibroína produzidas a) Seda pura em 0 min, b) Microfibras após 30 min, c) 60 min e d) 90 min de hidrólise.

Por meio das imagens de MEV confirma-se a quebra das fibras já vistas por MOT. Por este método de caracterização é possível captar imagens com maior clareza de detalhes do material. Na figura 4a observam-se as fibras de seda, antes do processo de hidrólise. Observa-se também que os fios da meada são formados por um conjunto de outras fibras. Comparando essa imagem a figura 4b, as fibras estão separadas. A fibra original possui uma aparência mais rugosa, possivelmente devido a camadas de sericina recobrendo a superfície. Após 30 min, as microfibras obtidas apresentam uma superfície com aspecto menos rugoso. Isso confirma a solubilização da sericina no processo reacional, permanecendo apenas as fibras de fibroína que são hidrolisadas ao longo do processo.

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por FTIR foi realizada para as fibras de seda e para microfibras de fibroína colhidas em todos os tempos estabelecidos (após 15, 30, 45, 60, 75 e 90 min de hidrólise). Os dados obtidos pelo aparelho resultam em um gráfico de transmitância (u.a) vs número de onda (cm^{-1}) representado na figura 5.

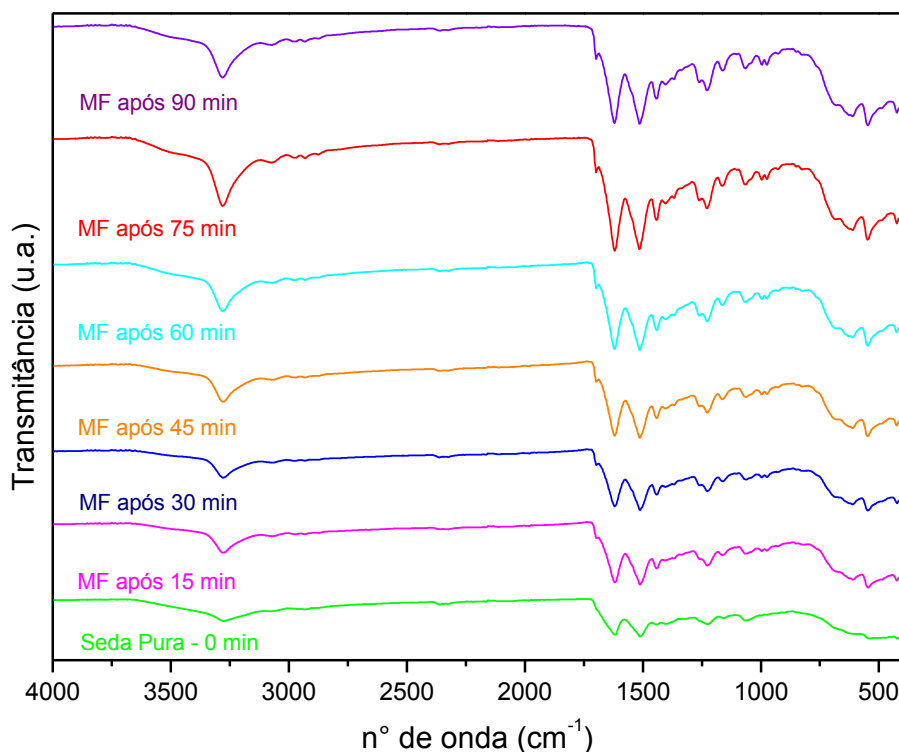


Figura 5. Espectro de FTIR das fibras após os diferentes tempos de hidrólise.

A primeira banda observada, em 3278 cm^{-1} é característica de grupos hidroxila (OH). Essa banda sofre um leve estreitamento com o tempo de hidrólise, isso demonstra a diminuição da concentração de sericina, de acordo com as observações feitas por [11]. Isso mostra que as condições de hidrólise propostas foram capazes de retirar a sericina, permanecendo apenas as fibras de fibroína em suspensão. Isso pode ser explicado pelo fato de que as fibras da seda consistem de fios de fibroína recobertos por sericina. Assim, partiu-se da suposição de que em uma solução de base forte (NaOH), em uma alta concentração ($5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), com uma temperatura razoavelmente elevada ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$), seria possível dissolver a sericina presente nas fibras de seda. Ao dissolver a sericina, simultaneamente, se iniciaria a hidrólise das fibras.

Sabe-se que a uma possível rota de degumação dos fios de seda do casulo do bicho-da-seda é realizada em solução alcalina fervente de CaCl_2 $0,02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O CaCl_2 é um sal básico, que é adicionado no processo de degumação em baixa concentração. Portanto, ao se dissociar, não forma íons OH^- tão eficientemente quando o NaOH, por esse motivo é necessário que essa solução seja levada a ebulição para que toda a sericina se dissolva. Já o NaOH é uma base forte, que se dissocia completamente em água, e além disso, encontra-se em alta concentração no processo de hidrólise. Um aquecimento brando e alta concentração de uma base forte favorece a dissolução da sericina e, concomitantemente, permite que as fibras de fibroína sejam hidrolisadas.

Além disso, todas as amostras caracterizadas possuem bandas similares. As fibras de fibroína, de seda ($t = 0\text{ min}$) e microfibras ($t = 15\text{ min}$, 30 min , 45 min , 60 min , 75 min e 90 min) apresentam bandas em 1620 cm^{-1} e 1512 cm^{-1} , característicos dos modos vibracionais amida I e amida II, respectivamente, da conformação de folhas- β . Referente à amida III, foi observada a banda centrada em 1228 cm^{-1} , característico da conformação α -hélice da proteína. Em 1161 cm^{-1} , há uma banda característica de modos vibracionais C-O-C e em 1066 cm^{-1} uma banda devido às vibrações envolvendo ligações CO [12]. Os picos em 1700 cm^{-1} caracterizam grupos C=O de ácidos carboxílicos [12]. A banda em 1700 cm^{-1} também sofre um leve estreitamento com o tempo de hidrólise, isso pode estar relacionado com a quebra das ligações amidas durante a hidrólise da proteína que obtém como produto grupos de ácidos carboxílicos. Ao fim dessa análise foi possível perceber que a estrutura original das fibras de fibroína se mantém com a retirada da sericina, sendo uma mistura de suas conformações principais, folha- β e α -hélice, com predominância da primeira.

Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG)

As análises por TG, DTG e DTA foram realizadas para as fibras de seda e para microfibras de fibroína colhidas nos tempos de 30 min, 60 min e 75 min de hidrólise alcalina. Os dados obtidos resultam em três gráficos para cada amostra de massa (%), derivada da massa ($\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) e variação da temperatura ($^\circ\text{C} \cdot \text{mg}^{-1}$) vs temperatura ($^\circ\text{C}$). As figuras 6 e 7 representam essas análises.

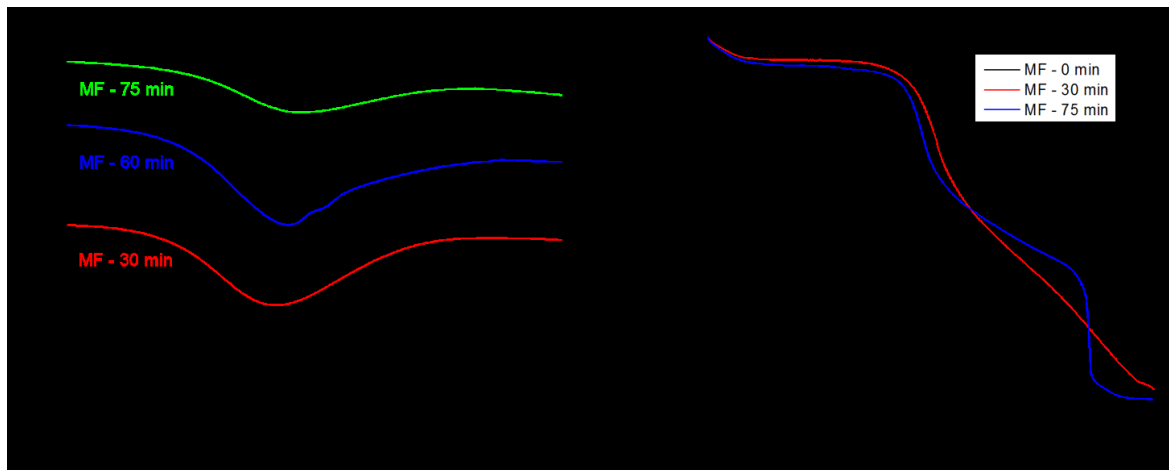


Figura 6. a) DSC e b) TG das fibras após os diferentes tempos de hidrólise.

O pico endotérmico ($\approx 25\text{-}75^\circ\text{C}$) observado na figura 6a, em todas as amostras, corresponde à primeira perda de massa presente na TG da figura 6b. Sabendo que essas análises se complementam, esse fato fica claro, pois sem a TG essa variação no fluxo de calor da DSC poderia ser interpretada como uma mudança da fase cristalina das fibras [13].

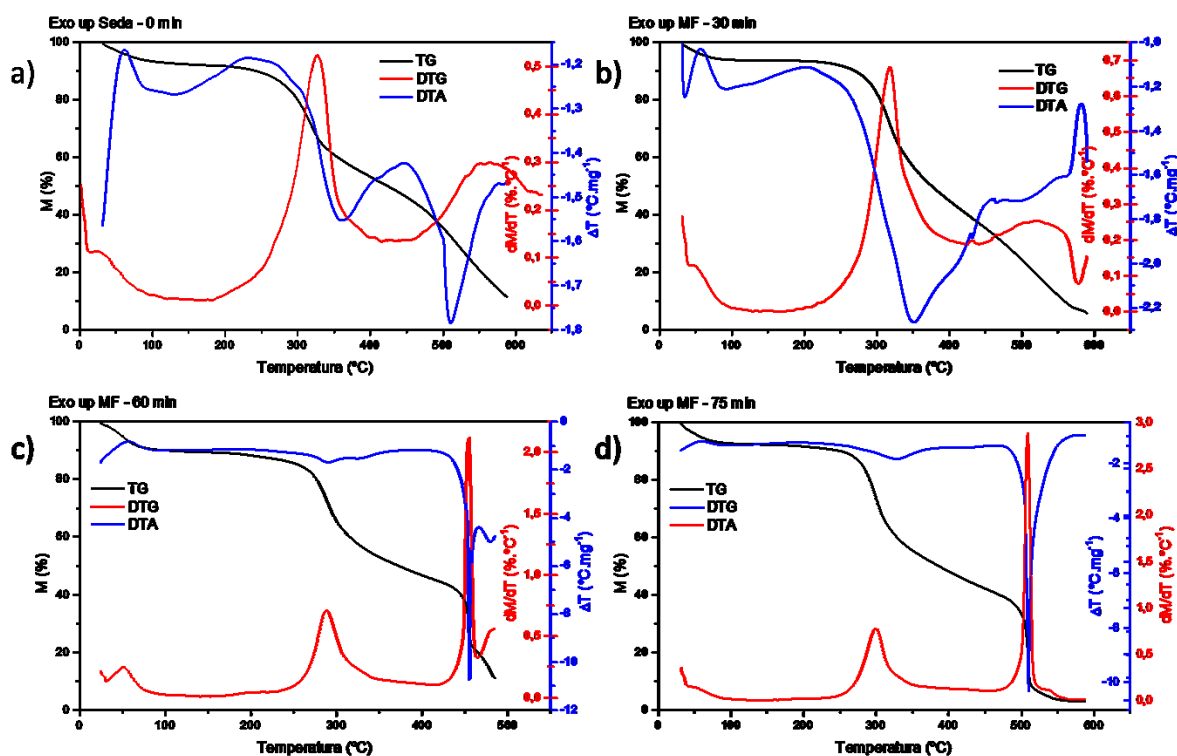


Figura 7. TG, DTG e DTA das microfibras de fibroína produzidas pelo Método 4 escalonado a) seda pura em 0 min, b) microfibras após 30 min, c) 60 min e d) 75 min de hidrólise.

É possível observar por meio da DTG (figura 7) que a segunda perda de massa ($\approx 200-400\text{ }^{\circ}\text{C}$), que ocorre em todas as amostras, se desloca para a esquerda. Ou seja, esse evento, que está relacionado a uma primeira decomposição, é inversamente proporcional ao tempo de hidrólise [13]. Quanto maior o tempo de hidrólise, menor a temperatura necessária para iniciar a decomposição. Isso comprova uma pequena variação na estabilidade térmica das fibras, que se tornam um pouco menos estáveis com o aumento do tempo de hidrólise. Sendo o tempo de hidrólise inversamente proporcional ao comprimento das fibras, quanto maior o tempo de hidrólise, menor o tamanho das fibras, e menor a temperatura de degradação térmica. Entretanto, é importante ressaltar que essa variação é muito pequena e não afeta de maneira considerável as propriedades das fibras. Esse evento é seguido de uma segunda decomposição ($\approx 450-600\text{ }^{\circ}\text{C}$) da proteína. A DTA dessas amostras possui dois picos endotérmicos nas mesmas faixas de temperatura que ocorrem as decomposições ($200-400$ e $450-600\text{ }^{\circ}\text{C}$) citadas, que se tornam menos intenso da figura 7a até a 7d. Picos endotérmicos na análise de DTA demonstram decomposição ou fusão da amostra, entretanto, como foi observado na DSC não há picos que comprovem mudanças na fase cristalina da amostra, a não ser a evaporação da água. Portanto, os eventos observados só podem ser determinados como decomposição da proteína [13].

3.2 Folhas de celulose com microfibras de seda

As folhas de celulose com microfibras de seda produzidas no IPT foram caracterizadas a partir de métodos físico-químicos normatizados pela ABNT. As folhas foram formadas com gramatura em torno de 65 g/m^2 .

3.2.1 Volume específico e índice de tração

Para cada formulação de celulose/seda foram realizadas a medida de gramatura e espessura, para o cálculo de volume específico e de índice de tração. Os dados obtidos resultaram nos gráficos representados pela figura 8 para volume específico e figura 9 para resistência à tração.

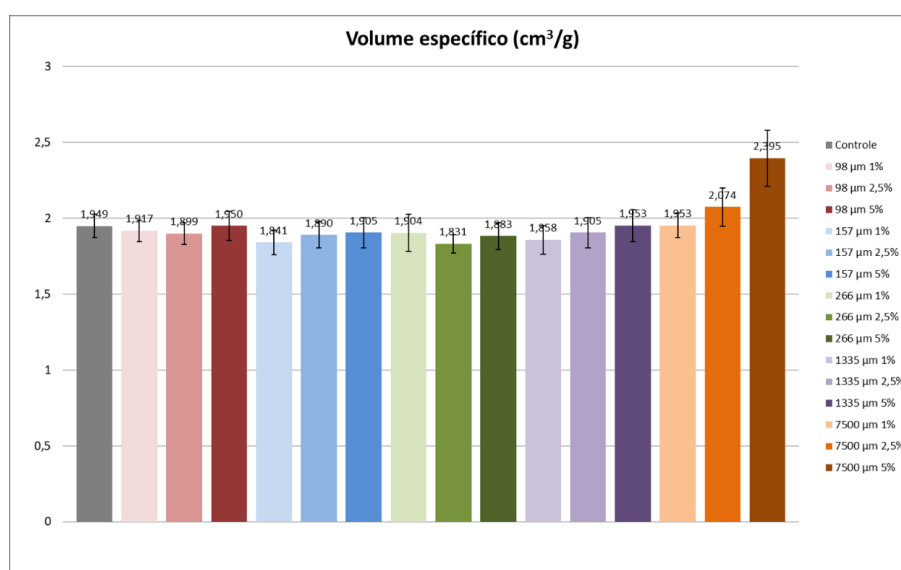


Figura 8. Volume específico das folhas de celulose de eucalipto com microfibras de seda.

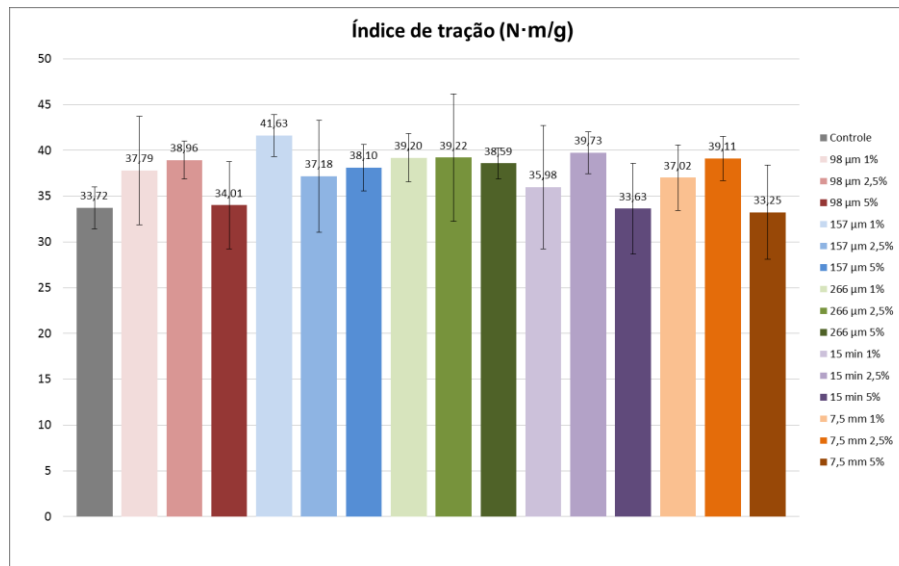


Figura 9. Índice de Tração das folhas de celulose de eucalipto com microfibras de seda.

Pode-se observar, pelos gráficos, um aumento na resistência e uma queda no volume específico para quantidades menores de microfibras (1,0 % e 2,5 %). Porém quando se adiciona mais microfibras (5,0 %), a resistência diminui. O que gera resistência à tração é a ligação entre as fibras, seja física, por meio da fibrilação interna (achatamento da fibra) e externa (formação de microfibras), quanto pelas ligações de hidrogênio da superfície de uma fibra com outra. Aparentemente existe um ponto “ótimo” de adição das microfibras. Quando há pouca quantidade de microfibras, elas conseguem se ligar às fibras e aumentar as ligações. Só que, quando se aumenta mais a concentração, ocorre uma aglutinação das microfibras, que ocupam os espaços e não se ligam à fibra, nem ajudam a ligar uma com a outra. Assim, o volume específico aumenta e a resistência cai. Isso também pode ocorrer se a fibra é muito grande (7500 µm).

3.2.2 Permeância ao ar (Método Gurley)

Os dados de permeância ao ar foram obtidos pelo método de Gurley para todas as formulações e estão dispostos em um gráfico na figura 10.

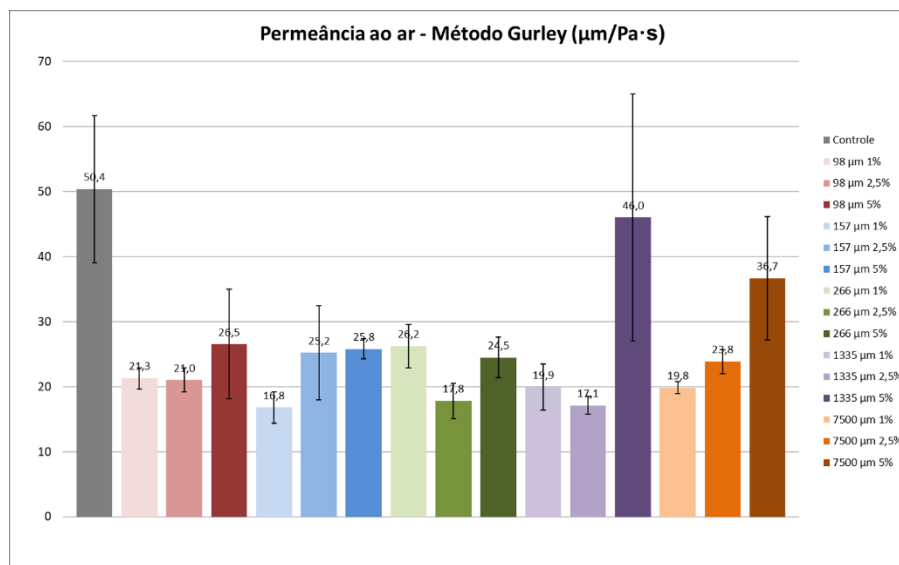


Figura 10. Gráfico de Permeância ao ar pelo Método de Gurley das folhas de celulose de eucalipto com microfibras de seda.

De acordo com o gráfico da figura 10, no geral, a permeância ao ar aumenta com o comprimento da microfibras e da quantidade adicionada.

Em relação à amostra controle, há uma sensível queda na permeância ao ar em relação às amostras com microfibrilas. Isto significa que, as folhas com microfibrilas apresentam uma maior resistência à passagem de ar, pois os poros internos da folha foram preenchidos. A resistência à passagem de ar diminui novamente (ou seja, a permeância ao ar aumenta) quando se aumenta a concentração de microfibrilas. Assim como na resistência à tração e volume específico, este fato deve ter ocorrido pela formação de aglomerados de microfibrilas, que aumentam o volume dos poros internos do papel.

3.2.3 Klemm

Os dados Klemm foram obtidos para todas as formulações e estão dispostos em um gráfico na figura 11.

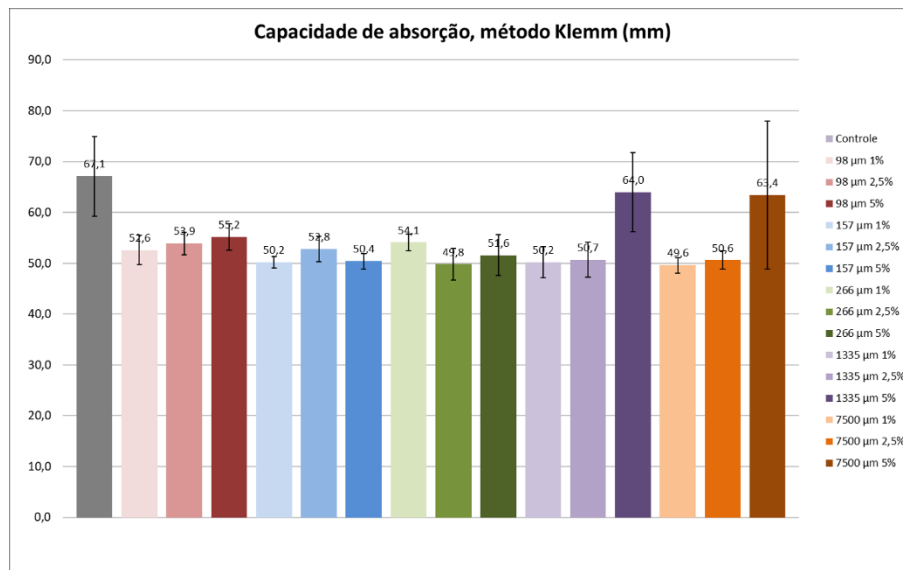


Figura 11. Gráfico de Klemm das folhas de celulose de eucalipto com microfibras de seda.

Analisando o gráfico da figura 11, a adição de microfibras de seda diminui a capacidade de absorção das folhas pelo método Klemm. Observa-se que, para quase todas as folhas com microfibras de seda, os valores de Klemm são muito próximos, com exceção das amostras que possuem 5,0 % de seda com 1335 µm e 7500 µm. Ou seja, o aumento no comprimento da microfibras alterou significativamente a capacidade de absorção nessas amostras, porém, não ultrapassando a amostra controle. A maior capacidade de absorção para as amostras com microfibras maiores pode ser explicada pelo aumento do volume dos poros internos do papel.

O método Klemm é um método de análise de capacidade de absorção de água por capilaridade. A menor capacidade de absorção das amostras com microfibrilas em relação à amostra controle indicam que o uso em papéis absorventes pode ser prejudicado com a introdução das microfibrilas.

4. CONCLUSÕES

O método de obtenção de microfibras escolhido para este estudo, com solução de NaOH 5 mol·L⁻¹ e aquecimento brando garante uma produção de microfibras de fibroína mais eficiente em relação às outras rotas sintéticas testadas anteriormente. Por este método, utiliza-se uma menor quantidade de processos na preparação da seda antes da hidrólise alcalina, o que aumenta a agilidade de toda a produção consideravelmente e diminui os custos de produção, devido ao corte da etapa de degumação dos casulos, além de evitar perdas de material.

A produção de folhas de pasta celulósica de eucalipto com microfibras de seda foi realizada com sucesso. Aparentemente, existe um ponto ótimo de adição de microfibras para que ocorra

um aumento na resistência mecânica das folhas. Esse ponto encontra-se entre quantidades de 1,0 % e 2,5 % de microfibrilas nas folhas de papel. Fibras de menores comprimentos também cooperam para esse resultado. Quantidades maiores de microfibras (5 %) e o uso de microfibras maiores (7500 µm) levam a um aumento de volume específico e, conseqüentemente, a uma menor resistência.

Folhas com microfibras possuem menor permeância ao ar do que as folhas controle. Nas amostras com microfibras, quanto maior o comprimento das fibras, maior a permeância ao ar. Isto significa que, as folhas com microfibrilas apresentam uma maior resistência à passagem de ar, essa resistência diminui novamente quando se aumenta a concentração de microfibrilas e o comprimento.

O aumento no comprimento das microfibras também alterou significativamente a capacidade de absorção nas amostras produzidas, ou seja, a adição de microfibras não é favorável na produção de papéis absorventes.

De acordo com o objetivo principal traçado para este trabalho, foi possível verificar que a adição de microfibras de seda serve como um possível caminho para reforço de papéis de pasta celulósica de eucalipto.

AGRADECIMENTOS

IQ-UNESP, IFSP-USP, IPT, FIPT, FAPESP e BRATAC

REFERÊNCIAS

1. NOGUEIRA, G. M. Hidrogéis e Filmes de Fibroína de Seda para Fabricação ou Recobrimento de Biomateriais. 2009. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP.
2. ALTMAN, G.H., DIAZ, F., JAKUBA, C., CALABRO, T., HORAN, R.L., CHEN, J., LU, H., RICHMOND, J., KAPLAN, D.L. Silk-based biomaterials. *Biomaterials*, v.24, n. 3, p. 401-416, 2003.
3. GE, Z.; YANG, Q.; XIANG, X.; LIU, K. Z. Assessment of silk fibroin for the repair of buccal mucosa in a rat model. *Int J Oral Maxillofac Surg*. v. 41, n. 5, 673-80, 2012.
4. LEE, S. M.; CHO, D.; PARK, W. H.; LEE, S. G.; HAN, S. O.; DRZAL, L. T. Novel silk/poly(butylene succinate) biocomposites: the effect of short fibre content on their mechanical and thermal properties. *Compos. Sci. Technol.* v. 65, n.3, p. 647-657, 2005.
5. SILVA, R. R.; DOMINGUEZ, C. T.; SANTOS, M. V; BARBOSA-SILVA, R.; CAVICCHIOLI, M.; CHRISTOVAN, L. M; MELO, L. S. A; GOMES, A. L. S.; ARAÚJO, C. A.; RIBEIRO, S. L. R.; Silk fibroin biopolymer films as efficient hosts for DFB laser operation. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, n. 43, p. 7181-7190, 2013.
6. MANDAL, B. B.; GRINBERG, A.; Gil, E. S.; PANILAITIS, B.; & KAPLAN, D. L. High-strength silk protein scaffolds for bone repair. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 109, n. 20, p. 7699-7704, 2012.7. C. A. H. Hijazin; A. T. Simões; D. R. Silveira. *Revista Atitude*. 2010, 89.
8. SHAH, D. U.; PORTER, D.; VOLLRATH, F. Opportunities for silk textiles in reinforced biocomposites: Studying through-thickness compaction behaviour. *Composites Part A*, v. 62, p. 1–10, jul. 2014.
9. MORAES, M. A. Obtenção e caracterização de materiais micro e nanoestruturados contendo fibroína de seda combinada a outros polímeros biocompatíveis para contato com células. 2014. 124 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP.
10. CHADHA, R.; BHANDARI, S. Drug–excipient compatibility screening—Role of thermoanalytical and spectroscopic techniques. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 87, p. 82-97, 1/18/ 2014. ISSN 0731-7085. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708513002665>>.
11. JUN, H. L. Reactive Blending of Biodegradable Polymers:PLA and Starch. *Journal of Polymer and Environment*, v.8, n.1, p.33-37, 2000.
12. MORAES, Mariana Agostini de; NOGUEIRA, Grínia Michelle ; WESKA, Raquel Farias ; BEPPU, Marisa Masumi . Obtenção e caracterização de blendas de fibroína de seda e quitosana. In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Foz do Iguaçu. em anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009.
13. IONASHIRO, M.; CAIRES, F J.; GOMES, D. J. C. *Giolito: Fundamentos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial*. 2 ed. São Paulo: Giz Editorial, 2014, p. 192.