

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR QUIMICAMENTE MODIFICADAS**R. G. Lazarini<sup>1,\*</sup>, J. M. Marconcini<sup>1</sup><sup>1</sup> *Embrapa Instrumentação, Rua 15 de Novembro, 1452, 13561-206, São Carlos, SP*<sup>\*</sup> *Autor correspondente, e-mail: rafaelglazarini@gmail.com*

**Resumo:** O bagaço da cana-de-açúcar constitui hoje um resíduo de grande volume na agroindústria nacional, mas com enorme potencial de aplicação em novos materiais como compósitos com matrizes poliméricas. De forma a melhorar a compatibilização com plásticos apolares para estas aplicações, tratamentos químicos podem ser feitos para modificar a estrutura lignocelulósica e a superfície das fibras de bagaço, podendo estes serem alcalinos ou ácidos. Este trabalho buscou analisar o efeito de tratamentos com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico em diferentes concentrações (0,25 a 2,0 mol/L) sobre fibras de bagaço de cana-de-açúcar, por meio de caracterizações por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). Observou-se que tanto os tratamentos alcalinos quanto os ácidos aumentaram a cristalinidade das fibras, uma vez que parece ter havido remoção parcial de lignina e hemicelulose bem como fase amorfa da celulose. O efeito dos tratamentos alcalinos foi mais evidente, sendo que a cristalinidade ultrapassou 62% em baixa concentração, e os grupos químicos superficiais O-H da celulose ficaram mais expostos. De modo geral, tratamentos brandos dos dois tipos geraram resultados satisfatórios.

**Palavras-chave:** bagaço de cana-de-açúcar, fibras naturais, tratamento químico, mercerização, cristalinidade

**STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CHEMICALLY MODIFIED SUGARCANE BAGASSE FIBERS**

**Abstract:** Sugarcane bagasse nowadays represents a large volume residue in the national agribusiness, but has enormous potential for application in new materials such as polymer matrix composites. In order to improve compatibility with nonpolar plastics for these applications, chemical treatments (alkaline or acidic) may be made to modify the lignocellulosic structure and surface of the bagasse fibers. This study aimed to analyze the effect of treatments with sodium hydroxide and sulfuric acid in different concentrations (0.25 to 2.0 mol/L) on sugarcane bagasse fibers, by characterization by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). Both alkaline and acid treatments increased the crystallinity of the fibers, since there seems to have been partial removal of lignin and hemicellulose as well as the amorphous phase of the cellulose. The effect of alkaline treatments was more evident, with crystallinity exceeding 62% at low concentration, and the surface O-H chemical groups of cellulose were more exposed. Overall, mild treatments of both types yielded satisfactory results.

**Keywords:** sugarcane bagasse, natural fibers, chemical treatment, mercerization, crystallinity

**1. Introdução**

Em virtude de sua grande variedade de espécies disponíveis, o Brasil apresenta um grande potencial de fontes de recursos renováveis. Diversas fibras naturais são produzidas em todo país, com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. As principais características vantajosas das fibras naturais são a biodegradabilidade baixa densidade e baixo custo quando comparadas com materiais similares nessa mesma área de aplicação (MALKAPURAM et al., 2009). Uma matéria-prima abundante e com potencial de uso para obtenção de compósitos são as fibras de bagaço de cana-de-açúcar. No Brasil, a estimativa de produção de bagaço como subproduto agrícola é de 200 milhões de toneladas compondo grande volume que poderia ser utilizado como matéria-prima na

confeção de novos materiais (CONAB, 2018).

Compósitos poliméricos termoplásticos reforçados com fibras vegetais se tornaram uma alternativa àqueles reforçados com fibra de vidro, por exemplo, há algum tempo, devido ao alto custo das fibras sintéticas e a necessidade de aplicar recursos renováveis e não poluentes (DE PAOLI, 2002; HOLBERRY & HOUSTON, 2006). Além disso, a produção de nanofibras e nanocristais de celulose para incorporação em compósitos vêm ganhando espaço, dado diferentes propriedades podem ser obtida a partir de uma matéria-prima vegetal como o bagaço de cana de acordo com os processos utilizados (SILVA et al., 2009).

No caso de compósitos de matrizes poliolefinicas, a incompatibilidade devido à diferença na polaridade entre as fibras lignocelulósicas e o polímero é um dos desafios na pesquisa desses materiais, que focam em buscar melhor adesão entre as fases de modo a aumentar a eficiência na transferência de tensões e, conseqüentemente, melhorar as propriedades finais do compósito. Diferentes tratamentos superficiais fibras são propostos de modo a melhorar a adesão na interface matriz-fibra, sendo dois destacados: tratamento alcalino (mercerização) e tratamento ácido.

A mercerização provoca uma diminuição do grau de agregação das fibras devido ao rompimento de ligações de hidrogênio entre as cadeias celulósicas vizinhas, o que resulta em um rearranjo dos feixes de fibra, aumentando a superfície de contato. As fibras se tornam mais ásperas, o que favorece seu ancoramento na matriz polimérica (GOMES et al., 2004). Os álcalis exercem grande influência sobre a lignina, removendo-a consideravelmente (MARQUES et al., 2015). Já o tratamento ácido age rompendo a estrutura lignocelulósica por meio da solubilização dos carboidratos em meio ácido, agindo na digestão das hemiceluloses, mas secundariamente causa despolimerização da celulose majoritariamente em sua fase amorfa (RABELO, 2010).

Com o objetivo de otimizar pré-tratamentos químicos de processos posteriores como a formulação de compósitos e produção de nanocelulose, este trabalho buscou avaliar o efeito de diferentes soluções ácidas e alcalinas em fibras de bagaço de cana-de-açúcar observando as mudanças na estrutura cristalina da celulose e nos grupos químicos presentes em suas moléculas.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais utilizados

Neste trabalho, utilizou-se como matéria-prima o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* após moagem de extração do caldo na Usina Ipiranga Agroindustrial, de Descalvado/SP. Foram utilizados como reagentes para os tratamentos químicos ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) da Sigma-Aldrich (pureza de 95-98%) e hidróxido de sódio (NaOH) da Synth (pureza de 98%).

### 2.2. Metodologia

O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* foi peneirado de modo a se separar a fibra da medula e de outros possíveis resíduos do processo de moagem. Para isso, a fração de fibra utilizada foi aquela que passou por uma peneira de 5 mesh e foi retida em uma peneira de 18 mesh. As fibras foram lavadas com água quente (60-70°C), na proporção 20:1 fibra/água (em massa), e posteriormente secas em estufa de circulação de ar a 60°C por 24 h. Alíquotas de 5 g de fibras foram separadas para cada tratamento químico realizado conforme indica a tabela 1.

Tabela 1. Tratamentos químicos realizados

Tipo de tratamento	Nome da amostra	Concentração	
Fibra não tratada	NT	-	
Tratamentos ácidos ( $H_2SO_4$ )	H1	1,33% v/v	0,25 mol/L
	H2	2,66% v/v	0,5 mol/L
	H5	5,33% v/v	1,0 mol/L
	H11	10,66% v/v	2,0 mol/L
Tratamentos alcalinos (NaOH)	Na1	1% m/v	0,25 mol/L
	Na2	2% m/v	0,5 mol/L
	Na4	4% m/v	1,0 mol/L
	Na8	8% m/v	2,0 mol/L

Cada amostra então foi adicionada à solução correspondente ao tratamento na proporção de 20:1 fibra/solução (em massa), permanecendo em agitação por 1 h a 60°C. Após o tratamento, as fibras foram lavadas até neutralização. Por fim, os materiais foram novamente secos e moídos em moinho de facas até tamanhos de 30 mesh para as posteriores caracterizações.

As fibras tratadas e não tratadas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), em triplicata, e por difratometria de raios-X (DRX). A análise de FTIR foi feita no modo de Refletância Total Atenuada (ATR) com 64 varreduras por amostra, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Os difratogramas de raios-X foram obtidos varrendo ângulos  $2\theta$  entre 5 e 40°, com velocidade de varredura de 1° $\text{min}^{-1}$ . Os índices de cristalinidades da celulose ( $I_c$ ) das fibras vegetais foram obtidos utilizando-se o método de Segal (SEGAL et al., 1959), baseado na medida da intensidade da reflexão do plano cristalino 002, normalizada pelo mínimo amorfo de referência, calculado conforme a eq. 1, onde  $I_1$  é o mínimo local de difração (região amorfa) e  $I_2$  é o pico corresponde ao plano cristalino 002 da celulose.

$$I_c = \frac{I_2 - I_1}{I_2} \times 100\% \quad (1)$$

### 3. Resultados e Discussão

As fibras de bagaço de cana-de-açúcar, como toda fibra lignocelulósica, pode ser representada por uma matriz de lignina, amorfa, ligada a fibrilas de celulose por meio da hemicelulose. A celulose, por sua vez, é semicristalina, sendo possível observar sua estrutura cristalina (tipo I) através de difração de raios X. Os difratogramas das fibras de bagaço de cana estão representados na figura 1. Através destes, é possível detectar duas reflexões mais intensas, correspondentes aos planos 002 e 101 nos ângulos de 22,4° e 15,5°, aproximadamente. Tanto para os tratamentos ácidos quanto para os básicos não há diferença significativa em questões estruturais em relação à fibra não tratada. Não é possível notar, a princípio, deslocamentos, surgimentos e desaparecimento de planos cristalinos. Mesmo para tratamentos alcalinos mais fortes não houve alteração da estrutura da celulose do tipo para o tipo II.

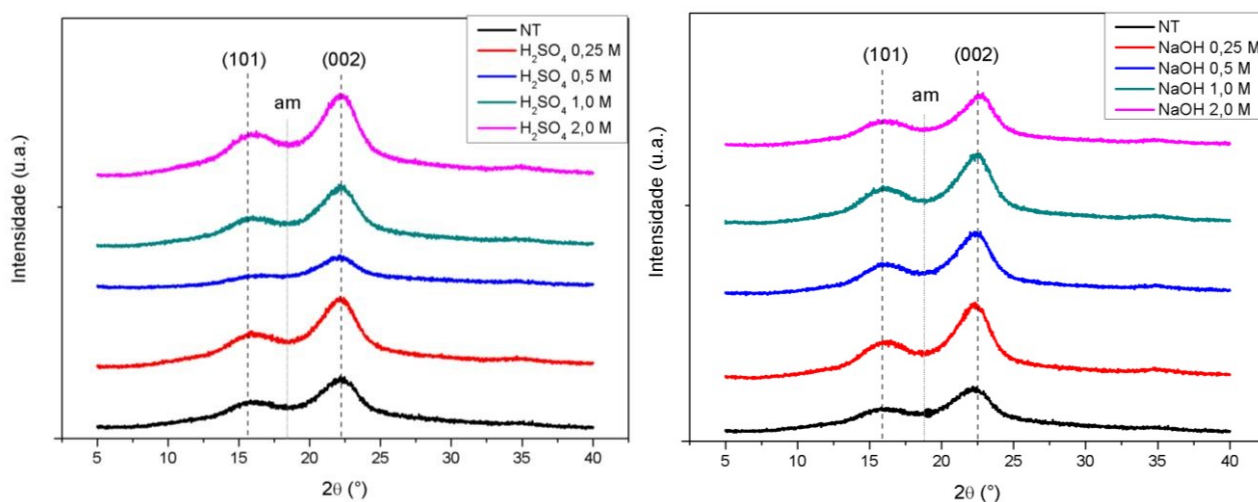


Figura 1. Difratogramas de raios X obtidos para os diferentes tratamentos em meio ácido (esq.) e em meio alcalino (dir.)

Porém, é possível notar um aumento na diferença de altura entre as reflexões cristalinas e a região amorfa, o que indica um aumento na cristalinidade total da fibra. A tabela 2 mostra os índices de cristalinidade calculados.

Tabela 2. Índices de cristalinidade das fibras para os diferentes tratamentos

Tratamento	Concentração (mol/L)	I <sub>c</sub> (%)
NT	-	52,6
	0,25	58,6
Ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,5	59,2
	1,0	58,6
	2,0	57,5
	0,25	62,1
Básico (NaOH)	0,5	62,7
	1,0	64,2
	2,0	63,8

Conforme esperado, os tratamentos ácidos aumentaram a cristalinidade das fibras, atingindo valor máximo na concentração de 0,5 mol/L, uma vez que sua ação principal é a hidrólise de carboidratos, isto é, hemicelulose e a fração amorfa da celulose. A partir de altas concentrações, a cinética de hidrólise é também capaz de digerir a fase cristalina da celulose. Além disso, os tratamentos alcalinos também elevaram o índice de cristalinidade, mais acentuadamente que os tratamentos ácidos, dado que removem grande parte da lignina, que é amorfa, aumentando a fração de cristais de celulose no total da amostra. Novamente, o índice de cristalinidade aumentou com a concentração de NaOH, atingindo seu máximo em 1,0 mol/L.

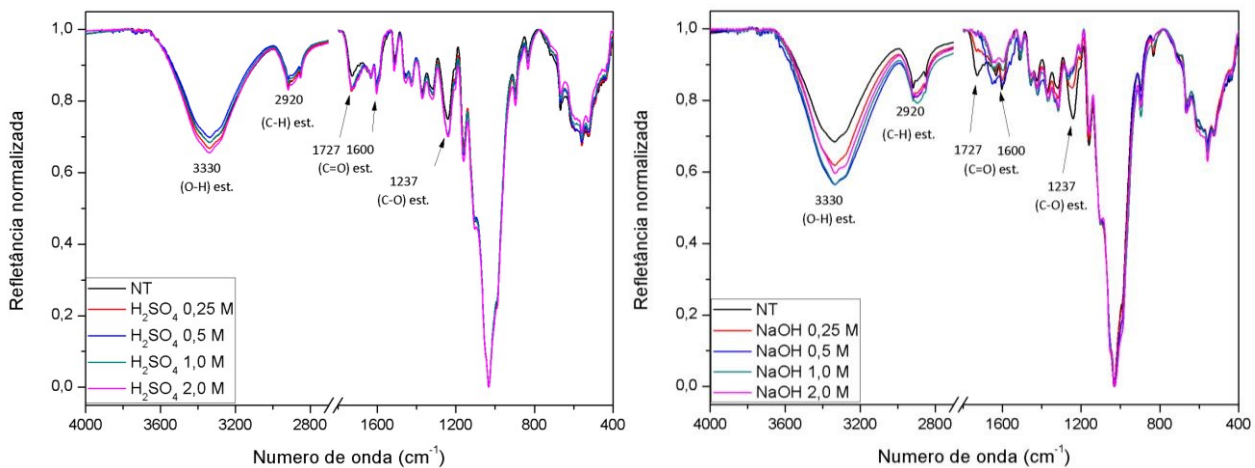


Figura 2. Espectros de infravermelho das fibras tratadas com solução ácida (esq.) e alcalina (dir.).

Do ponto de vista químico, é possível avaliar o efeito dos tratamentos nas ligações químicas presentes nas fibras através dos espectros de infravermelho, mostrados na figura 2. As principais bandas e os modos vibracionais de ligações químicas a que estas se referem estão indicados.

Para os espectros das fibras tratadas com ácido, poucas bandas possuem variações evidentes. As bandas na região de 3330 e de 2920  $\text{cm}^{-1}$  tiveram pequenos aumentos gradativos com o aumento da concentração. Já nos espectros das fibras que sofreram tratamentos alcalinos, mudanças químicas são mais perceptíveis. Há aumento considerável na intensidade da banda a 3330  $\text{cm}^{-1}$  com o aumento da concentração de álcali, o que mostra uma maior exposição de grupos hidroxila da celulose na superfície das fibras promovido pela remoção da lignina e extrativos. Além disso, reduções significativas nas bandas a 1727 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes a ligações C=O de aldeídos conjugadas e não conjugadas, mostram remoção de hemicelulose e lignina, respectivamente. Por fim, a banda a 1237  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a ligações C-O de ésteres alquila-árida é fortemente reduzida com o aumento da concentração de hidróxido, o que evidencia novamente a remoção de lignina da estrutura lignocelulósica das fibras (SIMÃO et al., 2016).

#### 4. Conclusões

Após realizar a varredura de concentrações de tratamentos ácidos e alcalinos, é possível notar que estes não geram mudanças na estrutura cristalina da celulose, porém houve aumento no índice de cristalinidade com o aumento da concentração das soluções, em especial para os tratamentos com hidróxido de sódio. A análise espectroscópica mostrou que alguns grupos químicos ficaram mais expostos e outros foram reduzidos com os tratamentos, porém os efeitos dos tratamentos alcalinos na remoção de lignina ficam mais evidentes, enquanto é possível notar que os tratamentos ácidos agem de forma sutil na fração amorfa da celulose e na hemicelulose nas concentrações testadas. De modo geral, os tratamentos com NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em concentrações tão baixas quanto 0,25 mol/L já promovem os efeitos desejados para melhoria de propriedades de compatibilização em compósitos poliméricos.

#### Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia aplicada ao Agronegócio (LNNA) da Embrapa Instrumentação e à Rede Agronano pela infraestrutura e apoio cedidos.

#### Referências

- CONAB (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO). **Acompanhamento da Safra Brasileira: Cana-de-açúcar**. v. 5, safra 2018/19, n. 2, p. 1-86. Brasília, 2018.
- DE PAOLI, M. A. Substituição de Fibra de Vidro por Fibras Vegetais, in: **6º Seminário das Comissões Técnicas da ABPol**, 2002.
- GOMES, A.; GODA, K.; OHGI, J. Effects of alkali treatments to reinforcement on tensile properties of curaua fiber green composites. **JSME International Journal**, series A, v.47, n.4, p. 541-546, 2004.
- HOLBERY, J.; HOUSTON, D. Natural Fiber Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications. **JOM**. v. 58, n. 11, p. 80-86, 2006.
- MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; YUVRAJ, S.N. Recent development in natural fibre reinforced polypropylene composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, n.10, p. 1169–1189, 2009.
- MARQUES, M. F. V. et al. Improvement of mechanical properties of natural fiber–polypropylene composites using successive alkaline treatments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 12, 2015.
- RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.
- SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
- SIMÃO, José Alexandre et al. Effect of fiber treatment condition and coupling agent on the mechanical and thermal properties in highly filled composites of sugarcane bagasse fiber/PP. **Materials Research**, v. 19, n. 4, p. 746-751, 2016.