



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

EFEITOS DO PROCESSO DE BRANQUEAMENTO DE FIBRAS NATIVAS DO PANTANAL

Anderson F. Manoel¹ (D), Vitor B. Carmona (D)², Crislaine, G. S. Félix³, Fábio Galvani³, José M. Marconcini⁴, Luiz H. C. Mattoso³, Gerson L. Mantovani^{1*}

1 - Universidade Federal do ABC – UFABC, Santo André – SP, geverson.mantovani@ufabc.edu.br

2 - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos – SP

3 – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

4 – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Pantanal, Corumbá - MS

Resumo: Fibras naturais tem sido utilizadas na busca pela sustentabilidade na obtenção de compósitos e nanocompósitos por apresentarem biodegradabilidade e baixo custo. Tratamentos com peróxidos alcalinos são utilizados com o objetivo de se obter uma maior interação entre fibras naturais e matrizes poliméricas. Neste trabalho fibras nativas do Pantanal foram submetidas a um tratamento com peróxido alcalino, obtendo-se fibras branqueadas e foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, difração de raios X e termogravimetria. Os tratamentos de branqueamento foram eficientes na remoção de hemicelulose e lignina, e proporcionaram aumento no índice de cristalinidade dessas fibras. As fibras branqueadas a partir de cachos-ráquis de bocaiúva, folhas de acuri e folhas de bocaiúva apresentaram aumento na estabilidade térmica.

Palavras-chave: fibras naturais, celulose, branqueamento de fibras naturais.

Effects of bleaching process of native fibers from Pantanal.

Abstract: Natural fibers have been used in the quest for sustainability in obtaining composites and nanocomposites for for presentig biodegradability and low cost. Alkaline peroxide treatments are used in order to obtain a greater interaction between natural fibers and polymeric matrices. In this work native fibers from Pantanal were treated with an alkaline peroxide, obtaining bleached fibers and were characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction and thermogravimetry. Bleaching treatments were effective in removing hemicellulose and lignin, and provided increased crystallinity index of the fibers. The bleached fibers from bunch-rachis of bocaiúva, and the from acuri and bocaiúva showed increased thermal stability.

Keywords: *natural fibers, cellulose, bleaching of natural fibers.*

Introdução

Na busca pela sustentabilidade, várias pesquisas e trabalhos na área de materiais poliméricos e compósitos tem sido realizados para garantir a preservação ambiental e proporcionar um melhor padrão de vida à sociedade. Dentre as pesquisas nesta área, as que buscam a aplicação de recursos naturais na preparação dos materiais vêm crescendo, podendo-se destacar o uso de fibras naturais. Um destaque maior deve ser dado à utilização de fibras naturais de origem vegetal, também denominadas fibras lignocelulósicas, em razão da enorme variedade de espécies passíveis de serem pesquisadas, biodegradabilidade e baixo custo [1].

Tratamentos químicos de superfície de fibras com peróxidos alcalinos são utilizados para melhorar a molhabilidade e modificar suas microestrutura, superfície topográfica e os grupos químicos. Essas mudanças podem ter influência positiva na confecção de compósitos favorecendo maior interação entre fibras naturais e matrizes poliméricas [2].

Este trabalho tem como objetivo preliminar caracterizar fibras nativas do Pantanal sul mato-grossense pouco conhecidas pela comunidade científica e avaliar a eficiência do processo de

branqueamento dessas fibras para posterior obtenção de nanocelulose e incorporação em compósitos e nanocompósitos de matrizes biodegradáveis. As fibras escolhidas para esse trabalho foram as palmáceas acuri (*Scheelea phareolata*), bocaiúva (*Acrocomia aculeata*), e carandá (*Copernicia alba Morong*) e uma bromeliácea, gravatá (*Bromelia balansae Mez*).

Experimental

Fibras vegetais nativas do Pantanal obtidas do ráquis/cacho da bocaiúva, pedúnculo do acuri e folhas de gravatá, bocaiúva, acuri e carandá foram moídas por um triturador TRF 70, e secas em estufa com temperatura de aproximadamente 50°C. Em seguida 50 gramas das respectivas amostras foram separadas e adicionadas a 1,5 Litros de solução 10% (m/v) de NaOH. Essa mistura foi agitada vigorosamente por um agitador mecânico no período de 60 minutos a 70°C. Filtrou-se e neutralizou-se o PH da “torta” (folhas mercerizadas) com água corrente.

As fibras mercerizadas foram direcionadas para o processo de branqueamento. Este procedimento consistiu na mistura entre as fibras com solução de peróxido alcalino. Para isso, as amostras foram adicionadas novamente a 1,5 Litros de solução de peróxido alcalino (10% NaOH m/v e 6,5% H₂O₂ v/v). Essa mistura foi agitada cuidadosamente em um agitador mecânico por 60 minutos a 50°C, filtrada e lavada em água corrente até neutralização das fibras. As fibras branqueadas foram secas em estufa por um período de 24 horas à 80°C.

As fibras nativas e branqueadas obtidas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (FT-IR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TG). As fotomicrografias de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL modelo JSM-6510 a 2,5 kV para avaliar a morfologia dos materiais obtidos. A fim de verificar os grupos funcionais presentes na fibras os espectros de FT-IR foram obtidos com 32 varreduras na região de 400 a 4000 cm⁻¹. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro de raios-X Schimadzu, modelo XRD-6000 em temperatura ambiente com 5° < θ < 35°. As curvas de TG foram realizadas em equipamento TGA Q500, TA Instruments a 10°C/min em atmosfera de ar sintético, buscando conhecer as propriedades térmicas das fibras.

Resultados e Discussão

Os espectros obtidos por FT-IR para as diferentes fibras lignocelulósicas estão apresentados na Fig.1. Todos os espectros apresentaram bandas largas entre 3660 cm⁻¹ e 3040 cm⁻¹ referentes ao estiramento de ligações O-H da celulose, hemicelulose e água [2-3].

As bandas em torno de 2910 cm⁻¹ referem-se a estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H de cadeias alifáticas [3]. As fibras da folha de gravatá e folha de bocaiúva apresentaram picos mais intensos nessa região e isso pode ser atribuído a uma maior oleosidade devido maior concentração de lipídeos, óleos e ceras em relação as demais fibras. Após o tratamento de branqueamento a intensidade dessas bandas diminuíram, evidenciando a remoção de oleosidade dessas fibras.

As bandas entre 1800 e 400 cm⁻¹ são referentes as unidades de repetição da celulose, hemicelulose e lignina que são similares àquelas descritas na literatura para outros tipos de fibras lignocelulósicas como o curauá [4]. Em 1724 e 1594 cm⁻¹ estão presentes bandas de estiramento C=O de ácido carboxílico e de aldeídos, respectivamente [3]. Todas as amostras apresentaram uma diminuição na região de 1724 cm⁻¹ e no espectro da fibra branqueada obtida da folha de acuri esse pico não foi observado. Semelhante comportamento foi observado em fibras de coco verde tratadas com H₂O₂, NaOCl e NaOH, e tal observação foi atribuída a redução do teor de hemicelulose. A banda em 1238 cm⁻¹ está relacionada a grupos C-O de ésteres, éteres e fenóis atribuídos principalmente a presença de ceras no tecido epidérmico. O desaparecimento dessa banda foi

observado em todas as fibras submetidas ao branqueamento, o que evidencia a remoção dessas ceras [2].

Bandas na região de 1515 cm^{-1} são atribuídos à vibração do anel benzeno da lignina e foi observado que em todas amostras submetidas ao processo de branqueamento diminuíram de intensidade indicando remoção parcial de lignina [5].

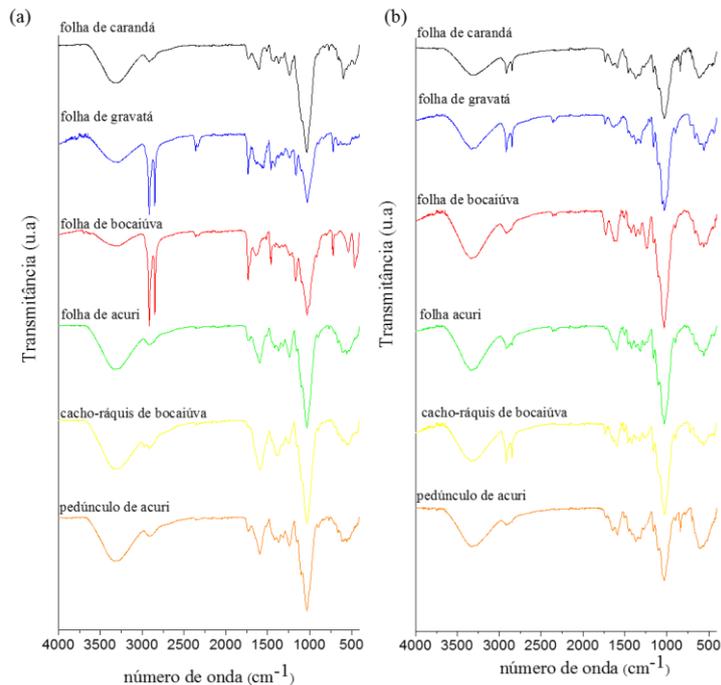


Figura 1– Espectros de FT-IR das fibras lignocelulósicas do Pantanal antes (a) e após do processo de branqueamento (b).

A Figura 2 apresenta as imagens de MEV das fibras vegetais antes e após o processo de branqueamento, onde foi possível observar a seção longitudinal das fibras. Nota-se que a superfície das fibras não tratadas se apresentaram recobertas por ceras e ácidos graxos naturais das próprias fibras e espera-se que tratamentos alcalinos sejam eficazes na remoção desses constituintes, tornando a superfície das fibras mais rugosa, como observado em trabalhos anteriores [2,6]. No entanto, não foi possível observar aumento da rugosidade na superfície das fibras tratadas.

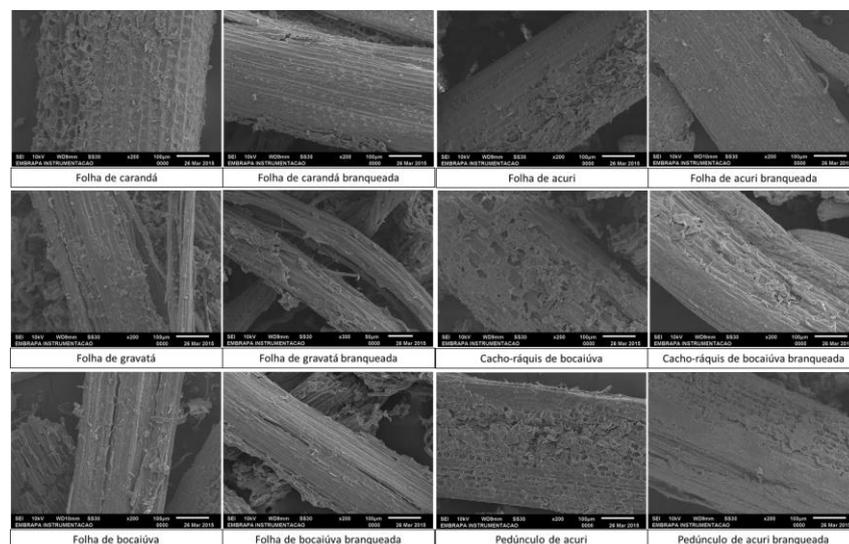


Figura 2 – Fotomicrografias de MEV das fibras nativas do pantanal antes e após processo de branqueamento.

Na Fig. 3 estão representados os difratogramas de DRX das fibras nativas do pantanal e as respectivas fibras submetidas ao processo de branqueamento. Todas as fibras apresentaram picos característicos de celulose tipo I (15° , 17° e 22°). É possível observar que há uma maior definição dos picos nas fibras branqueadas, indicando uma maior cristalinidade e conseqüentemente maior teor de celulose [6]. Os branqueamentos foram eficazes na retirada de materiais amorfos das fibras nativas e seus respectivos índices de cristalinidade são apresentados na Tabela I. Os índices de cristalinidade foram calculados conforme método proposto por Segal [7].

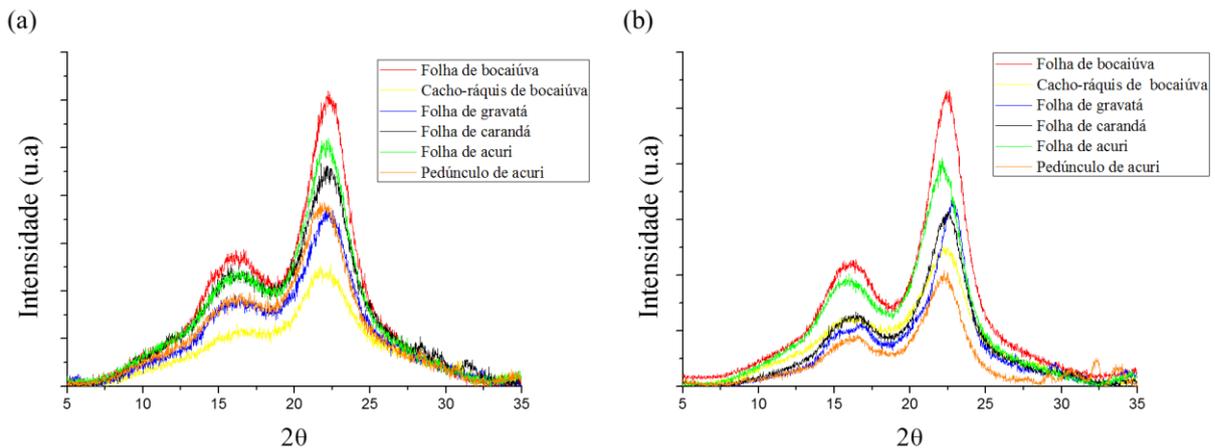


Figura 3 – Difratograma das fibras nativas do pantanal (a) e difratograma das respectivas fibras após processo de branqueamento (b).

As curvas de TG das fibras nativas e branqueadas estão apresentadas na Fig. 4. Nota-se que as fibras branqueadas a partir das folhas de bocaiúva, folhas de acuri e dos cachos-ráquis de bocaiúva apresentaram aumento na estabilidade térmica e isso pode ser atribuído a remoção de hemicelulose e lignina das fibras. As fibras branqueadas obtidas das folhas de carandá, folhas de gravatá e pedúnculos de acuri apresentaram redução na estabilidade térmica, que deve-se a presença de compostos inorgânicos que variam de 29,3 - 38,5%.

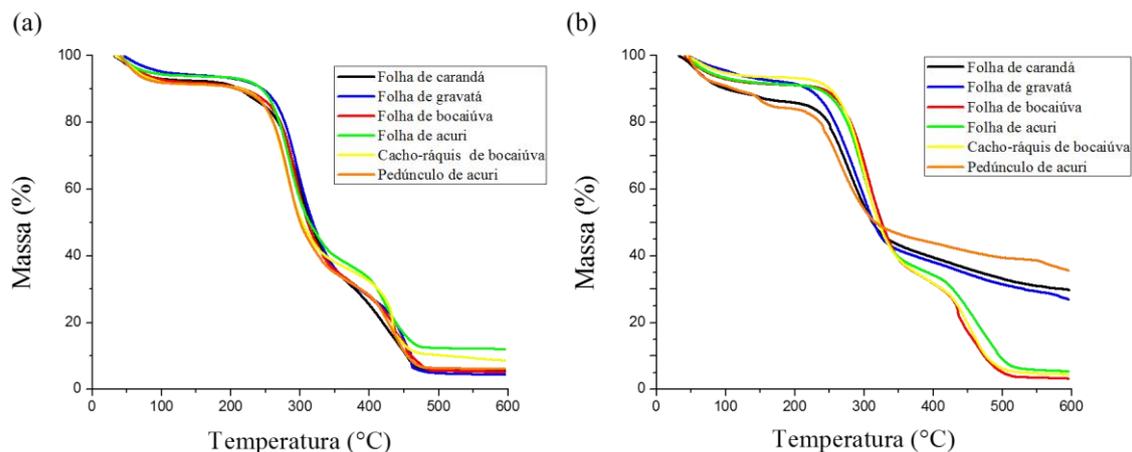


Figura 4 – Curvas termogravimétricas das fibras nativas do pantanal (a) e após processo de branqueamento (b).

A composição das fibras vegetais baseadas no teor de compostos voláteis, orgânicos e inorgânicos, e as respectivas temperaturas onset que denotam a temperatura de início da degradação extrapolada, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades das fibras nativas do Pantanal antes e após o processo de branqueamento.

| Fibra | %Voláteis (a 160°C) | %Orgânicos (160-550°C) | %Resíduos (a 550°C) | T _i (°C) | Índice de Cristalinidade (%) |
|----------------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------|---------------------------------|
| Folha de carandá | 7,7 | 86,7 | 5,6 | 253,7 | 55,6 |
| Folha de carandá branqueada | 13,1 | 56,2 | 30,7 | 229,2 | 71,4 |
| Folha de gravatá | 6,0 | 89,3 | 4,7 | 258,3 | 56,1 |
| Folha de gravatá branqueada | 7,4 | 63,3 | 29,3 | 234,9 | 76,8 |
| Folha de bocaiúva | 8,3 | 86,4 | 5,3 | 258,6 | 65,8 |
| Folha de bocaiúva branqueada | 8,6 | 88,0 | 3,4 | 272,2 | 75,2 |
| Folha de acuri | 6,3 | 81,6 | 12,1 | 250,6 | 63,0 |
| Folha de acuri branqueada | 8,4 | 85,9 | 5,7 | 260,3 | 67,8 |
| Cacho-ráquis bocaiúva | 8,8 | 81,9 | 9,3 | 245,8 | 53,1 |
| Cacho-ráquis bocaiúva branqueada | 6,5 | 88,8 | 4,7 | 260,2 | 59,2 |
| Pedúnculo de acuri | 8,7 | 85,1 | 6,2 | 248,1 | 55,3 |
| Pedúnculo de acuri branqueada | 14,6 | 46,9 | 38,5 | 228,9 | 68,9 |

Conclusões

Os tratamentos de branqueamento foram eficientes na remoção de hemicelulose e lignina e foram confirmados pelas técnicas de FTIR e DRX. Todas as amostras branqueadas apresentaram aumento no índice de cristalinidade. As imagens obtidas por MEV não foram eficazes para indicar o aumento da rugosidade da superfície das fibras tratadas.

A estabilidade térmica está associada a temperatura que os materiais começam a sofrer degradação, as fibras branqueadas a partir de cachos-ráquis de bocaiúva, folhas de acuri e bocaiúva apresentaram aumento na estabilidade térmica e as fibras branqueadas obtidas de pedúnculos de acuri, folhas de carandá e gravatá tiveram redução na estabilidade térmica. Portanto, os tratamentos de branqueamentos não foram efetivos no aumento da estabilidade térmica das fibras de pedúnculos de acuri, folhas de carandá e gravatá, devido à alta presença de constituintes inorgânicos gerados no processo de branqueamento.

Após este preliminar estudo é possível afirmar o potencial de utilização dessas fibras em futuros estudos para obtenção de nanocelulose e nanocompósitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, Rede AgroNano e Embrapa.

Referências Bibliográficas

1. R. Silva; S.K. Haraguchi; E.C. Muniz; A.F. Rubira. *Quim. Nova.* 2009, 32, 661.
2. A.I.S. Brígida; V.M.A. Calado; L.R.B. Gonçalves; M.A.Z. Coelho. *Carb. Polym.* 2010, 79, 832.
3. V.B. Carmona, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2011.
4. F. Tomczak; K.G. Satyanarayana; T.H.D Sydenstricker. *Compos. Part A.* 2007, 38, 2227.
5. W.Liu; A.K. Mohanty; L.T. Drzal; P.Askel; M.Misra. *J. Mater. Sci.* 2004, 39, 1051.
6. V.B. Carmona; F. Galvani; J.M. Marconcini, L.H.C. Mattoso in Anais do VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, 2012.
7. L. Segal; J. J. Creely; A. E. Martin Jr.; C. M. Conrad. *Text. Res. J.*, 1959, 786.