

A INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE MERCERIZAÇÃO NA FIBRA DE COCO*

Géssica da Silva Nicolau¹

Karollyne Gomes de Castro Monsore²

Anderson Oliveira da Silva³

Suzane de Sant'ana Oliveira⁴

Ricardo Pondé Weber⁵

Resumo

O Brasil é um dos países que mais consomem água de coco, o que gera altos níveis de resíduos de coco do qual pode ser extraído as fibras de coco. O tratamento via mercerização utilizando o hidróxido de sódio (NaOH) é muito empregado nas fibras naturais, visto que tende a proporcionar uma melhor interação interfacial entre a fibra e a matriz polimérica. Neste sentido o presente trabalho tem por objetivo analisar os efeitos obtidos na fibra de coco após o processo de mercerização com NaOH a 3%. Foram realizadas as análises de FTIR, absorção de água e MEV nas fibras de coco *in natura* e tratadas. Os resultados obtidos pela análise de FTIR indicaram a retirada parcial da lignina e da hemicelulose, presentes na fibra de coco; a análise de absorção de água demonstrou que nas fibras mecerizadas a taxa de absorção foi maior que nas *in natura* e que tende a ser maior com o passar do tempo; e a análise de MEV permitiu observar a desagregação das fibrilas em microfibrilas. Sendo assim, os dados apresentados sugerem a efetividade do processo de mecerização, decorrentes do aumento da reatividade superficial.

Palavras-chave: Fibra de coco; Mercerização; Degradação; Microfibrilas.

THE INFLUENCE OF THE MARKETING PROCESS ON COCO FIBER

Abstract

Brazil is one of the most consuming countries of coconut water, which generates high levels of coconut residue from which the coconut fibers can be extracted. The treatment via mercerization using sodium hydroxide (NaOH) is widely used in natural fibers, since it tends to provide a better interfacial interaction between the fiber and the polymer matrix. In this sense, the present work aims to analyze the effects obtained in the coconut fiber after the mercerization process with 3% NaOH. The FTIR, water absorption and SEM analyzes were performed on fresh and treated coconut fibers. The results obtained by the FTIR analysis indicated the partial removal of lignin and hemicellulose present in coconut fiber; the water absorption analysis showed that in the mecerizadas fibers the absorption rate was greater than *in natura* and that tends to be higher with the passage of time; and the analysis of MEV allowed to observe the disaggregation of fibrils in microfibrils. Therefore, the presented data suggest the effectiveness of the mecerização process, due to the increase of the superficial reactivity.

Keywords: Coconut fiber; Mercerization; Degradation; Microfibrils.

¹ *Tecnologia de Polímeros, Graduada, Mestranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e Brasil.*

² *Tecnologia de Polímeros, Mestre, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e Brasil.*

³ *Licenciatura em Química, Mestre, Doutorando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e Brasil.*

⁴ *Tecnologia em Processos Metalúrgicos, Mestre, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

⁵ *Engenharia Mecânica, Doutor, Professor do curso de Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

As fibras são materiais que possuem um comprimento maior que o seu diâmetro e a sua largura. São classificadas em dois grandes grupos, sendo eles em químicas (artificiais, sintéticas e inorgânicas) e naturais (vegetais, animais e minerais). Em relação às fibras naturais de origem vegetal, também chamadas de fibras naturais lignocelulósicas (FNL), são subclassificadas de acordo com a sua origem, podendo ser do fruto, das folhas, do caule ou das sementes [1].

As FNL são compostas principalmente por celulose, lignina, hemicelulose, pectinas e ceras. A celulose é hidrofílica e quando sólida possui uma estrutura semicristalina, sendo composta apenas por monômero de glicose e tem a função de proporcionar a resistência e flexibilidade na fibra. A lignina é hidrofóbica e possui uma estrutura amorfa, ela é responsável pelo caráter rígido na fibra. A hemicelulose, assim como a celulose é hidrofílica. Entretanto, possui diversas unidades de açúcares diferentes na sua composição, seu grau de polimerização é bem menor que o da celulose e é uma estrutura ramificada [2][3].

A microestrutura de cada fibra é composta por paredes celulares, constituídas por microfibrilas de celulose com espessuras e ângulos de orientação diferentes (ângulo fibrilar) incorporadas em uma matriz de lignina e hemicelulose, que circundam o lúmen, como mostrado na figura 1. Há diversos fatores que influenciam diretamente nas propriedades mecânicas das FNL como: a composição química, idade da planta, o seu pré-condicionamento e o ângulo das fibrilas [1][2][3].

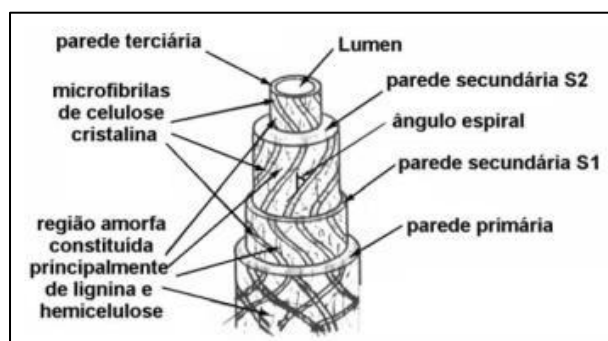


Figura 1. Estrutura das fibras naturais. Fonte: Banco de dados da BPMCC-DEM/UFRN, 2007.

O Brasil é um dos países mais consumidores de água de coco. Em média são geradas aproximadamente 6,7 milhões de toneladas de casca/ano de coco, o que gera altos níveis de resíduos. As fibras de coco podem ser extraídas por maceração ou desfibramento mecânico. Possuem elevado teor de Lignina (38 – 40%) e sua densidade é em torno de 0,1657 g/cm³, sendo uma das mais baixas entre as FNL. Geralmente não são atacadas por roedores, não apodrecem e nem produzem fungos, isso devido à presença do Tanino (acaricida e fungicida natural). Logo, há um crescente desenvolvimento de materiais compósitos reforçados com fibra de coco, pois eles são oriundos de fontes renováveis e biodegradáveis, o que possibilitam diversas aplicações e benefícios econômicos e sociais [4][5].

O fator mais importante em um compósito é a interação interfacial entre as FNL e a matriz polimérica. Um dos métodos utilizados, a fim de melhorar tal interação, é o

tratamento químico via mercerização. Tal tratamento não atua somente na superfície das fibras, mas também tende a atingir as camadas mais internas das fibras [3][6]. O tratamento via mercerização, utilizando o hidróxido de sódio (NaOH), é muito empregado como pré-tratamento ou revestimento das fibras naturais. Este sistema promove a quebra das ligações de hidrogênio, une as cadeias de celulose e as transforma em alcóxidos. Tal ação produz uma superfície mais rugosa devido ao desfibrilamento das fibras, o que auxilia no ancoramento mecânico da matriz líquida. Além disso, promove a retirada parcial da hemicelulose e da lignina, expondo uma maior quantidade de celulose, e auxilia na remoção de impurezas como ceras, graxas e sais minerais [6][7].

Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo analisar os efeitos obtidos na fibra de coco após o processo de mercerização com NaOH a 3%.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Na primeira etapa do trabalho, as fibras de coco *in natura*, doadas pela empresa Coco Verde - RJ, foram cortadas manualmente com comprimento em torno de 2 cm. Em seguida, foi preparada uma solução aquosa a 3% de NaOH em temperatura ambiente. As fibras cortadas foram depositadas na solução preparada e submetidas a um repouso por 24 horas. Após o repouso, as fibras foram lavadas com água destilada. Contudo, para uma melhor neutralização, as fibras tratadas passaram por um novo processo de repouso, por 48 horas. Esta água foi trocada a cada 24 horas e o seu pH foi verificado. Após o processo de neutralização, as fibras tratadas foram expostas a secagem em temperatura ambiente.

Na segunda etapa do trabalho foram realizadas as análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), absorção de água e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas fibras *in natura* e tratadas.

No ensaio de FTIR foi utilizado um espectrofotômetro da Shimadzu Corporation, modelo IR Prestige 21, na região entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , onde foram determinados os grupos funcionais. Para tal análise, as fibras de cada tipologia foram maceradas e prensadas com brometo de potássio (KBr), a fim de formarem uma pastilha. Os espectros obtidos através do FTIR foram tratados utilizando o programa Origin Pro-8.

Para realizar o ensaio de absorção de água, primeiramente, foram separadas 3 amostras de 0,100g de cada tipologia. Posteriormente, foram inseridas em uma estufa de secagem e estetização, da marca Solab, modelo SL-100, a 100°C por 3 horas. Após a secagem, as fibras foram imersas em água destilada, em temperatura ambiente, por 24 horas. Dentro dessas 24 horas, foram realizadas 6 pesagens em determinados períodos de tempos, sendo eles em 20 minutos, 1 hora, 2 horas, 6 horas, 8 horas e 24 horas, retirando o excesso de água de cada amostra. Em seguida, utilizando a equação 1, foi calculado o índice de absorção de água (A), em porcentagem (%), sendo m_u a massa úmida da amostra para cada tempo de pesagem e m_s a massa inicial seca da amostra.

$$A = \left(\frac{m_u - m_s}{m_s} \right) \times 100 \quad (\text{equação 1})$$

Para analisar os efeitos causados pelo processo de mercerização na superfície das amostras, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura, de modelo Quanta Feg 250 – Fei. As amostras foram recobertas com latão pela Câmara de Recobrimento a Vácuo, da marca Leica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos por meio do ensaio de FTIR são demonstrados na figura 2. É possível observar alguns espectros típicos coincidentes com os principais componentes presentes nas FNL, sendo eles a celulose, hemicelulose e lignina. As principais bandas obtidas estão situadas em 3490 cm^{-1} a 3367 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} , 1723 cm^{-1} (somente na *in natura*), 1655 cm^{-1} , 1628 cm^{-1} , 1266 cm^{-1} (somente na *in natura*) e 796 cm^{-1} (somente na *in natura*).

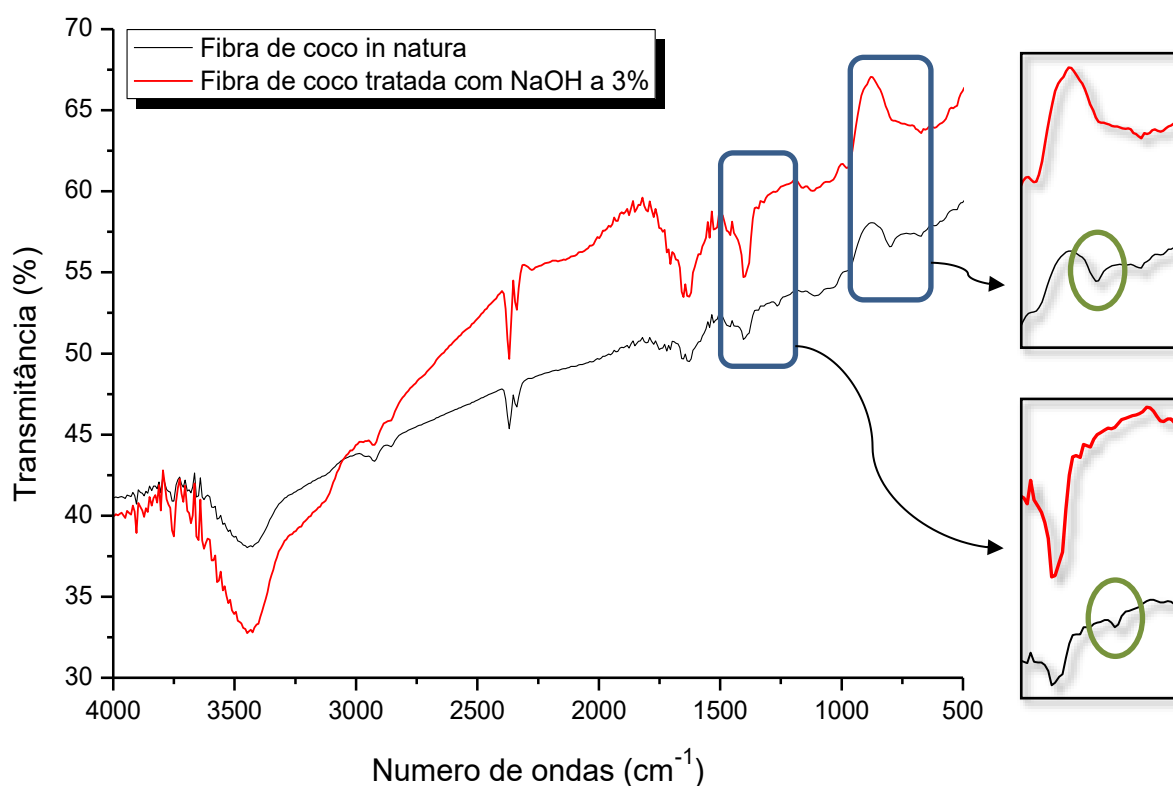


Figura 2. Espectrofotometria das fibras de coco inatura e tratada com NaOH a 3%.

A banda da região entre 3490 cm^{-1} a 3367 cm^{-1} indica a deformação axial da ligação O-H dos grupos hidroxilas, provenientes de álcoois alifáticos e aromáticos, existentes nas estruturas de lignina, hemicelulose e celulose. É possível observar que tal deformação é mais intensa na fibra tratada do que na *in natura*, indicando que a mercerização foi efetiva. As bandas 2932 cm^{-1} e 1628 cm^{-1} indicam a presença da composição da lignina, já que, a banda 2932 cm^{-1} condiz com a deformação axial dos grupos alifáticos C-H ligado ao anel aromático. E a banda 1628 cm^{-1} refere-se ao estiramento do C=O e a vibração dos anéis aromáticos [4][8][9].

De acordo com a literatura, a banda encontrada em 1655 cm^{-1} é referente à água absorvida, relacionada à hemicelulose. Tal pico é mais intenso nas fibras tratadas, indicando uma maior tendência à absorção de água, sendo justificado pelo desfibrilamento ocasionado pela mercerização [10].

Ao comparar os espectros das fibras *in natura* e mercerizadas, observou-se que após o tratamento houve o desaparecimento das bandas 1737 cm^{-1} , 1266 cm^{-1} e 796 cm^{-1} . Estas bandas correspondem ao estiramento da ligação C=O não conjugada da carboxila da hemicelulose, aos grupos carbonilas típicos para arilos-O-CH₂ presentes na lignina das fibras de coco e à ligação C-H fora do plano presente na lignina, respectivamente. Os dados obtidos convalidam a remoção parcial da lignina e da hemicelulose, após o processo de mercerização nas fibras de coco [4][8][10].

A análise de absorção de água, apresentada na figura 3, indica que as fibras de coco tratadas com NaOH a 3% tenderam a uma maior absorção de água do que as *in natura* no decorrer do tempo, sendo linear.

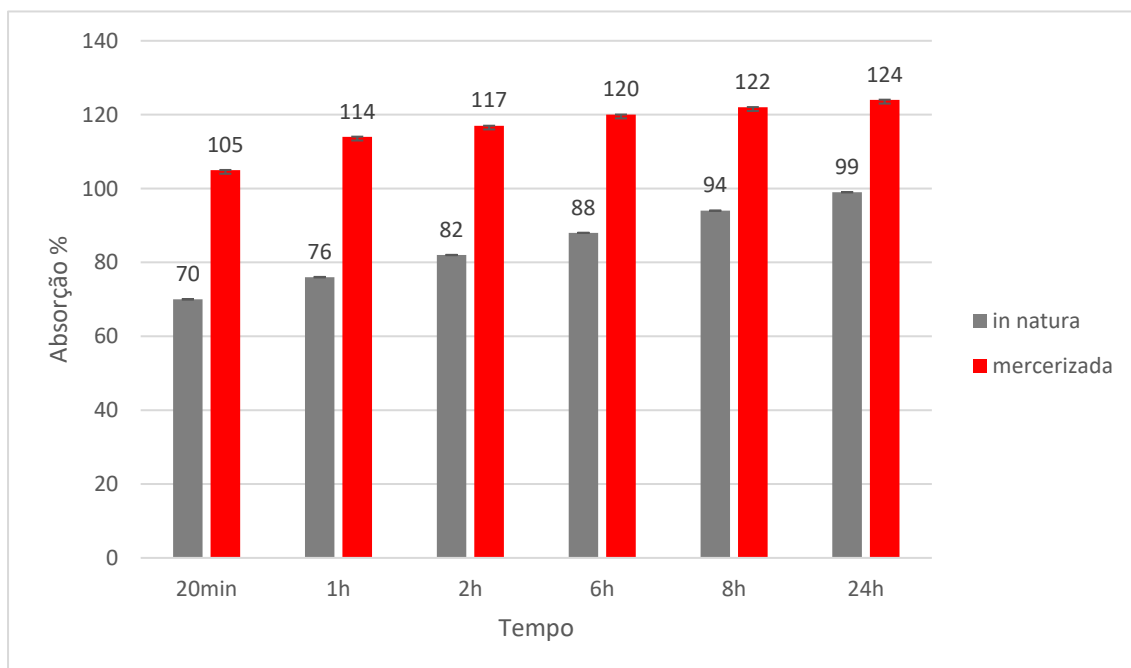


Figura 4. Absorção de água das fibras de coco inatura e tratada com NaOH a 3%.

O aumento da absorção de água nas fibras de coco tratadas com NaOH a 3%, pode ser justificado pela retirada parcial da lignina presente na fibra, visto que possui um caráter hidrofóbico. Indicando também que houve a desfibrilação das camadas superficiais das fibras, o que favorece a absorção da água, gerando um aumento na sua massa. Vale ressaltar que os resultados apresentaram um baixo desvio padrão [8].

As fotomicrografias obtidas por meio da análise via MEV, são apresentadas na figura 5 e 6, da fibra de coco *in natural* e tratada com NaOH a 3%, respectivamente. É possível observar que após o tratamento a superfície das fibras mais externas, apresentaram uma rugosidade mais acentuada, proporcionando a exposição das fibrilas.

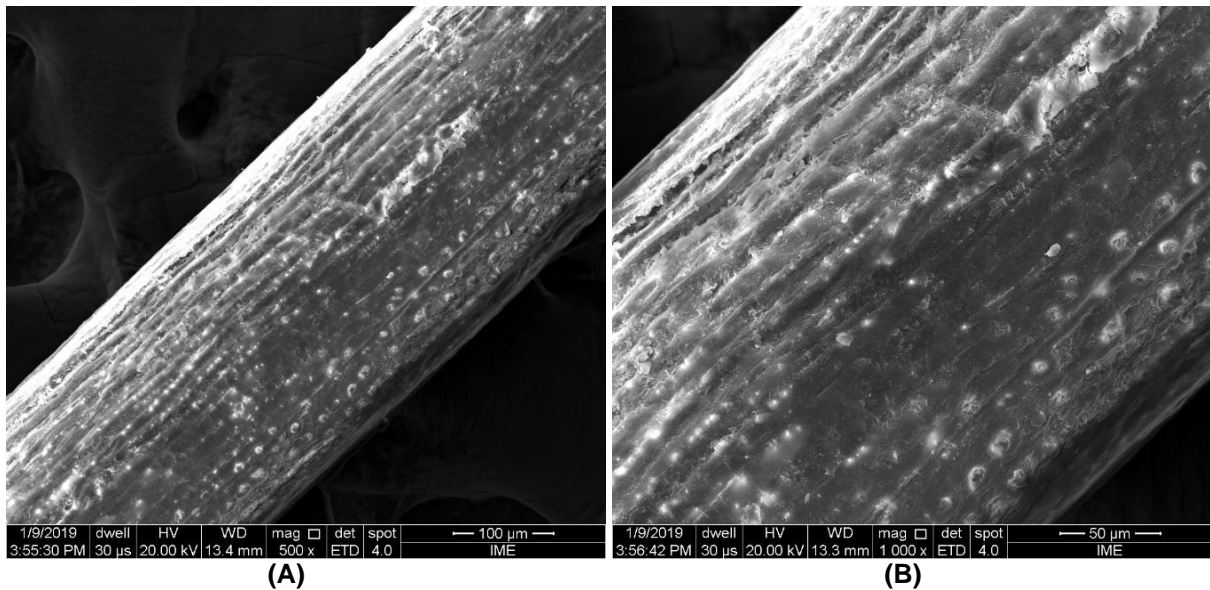


Figura 5. Fotomicrografias da fibra de coco in natural com (A) 100 µm e (B) 50 µm.

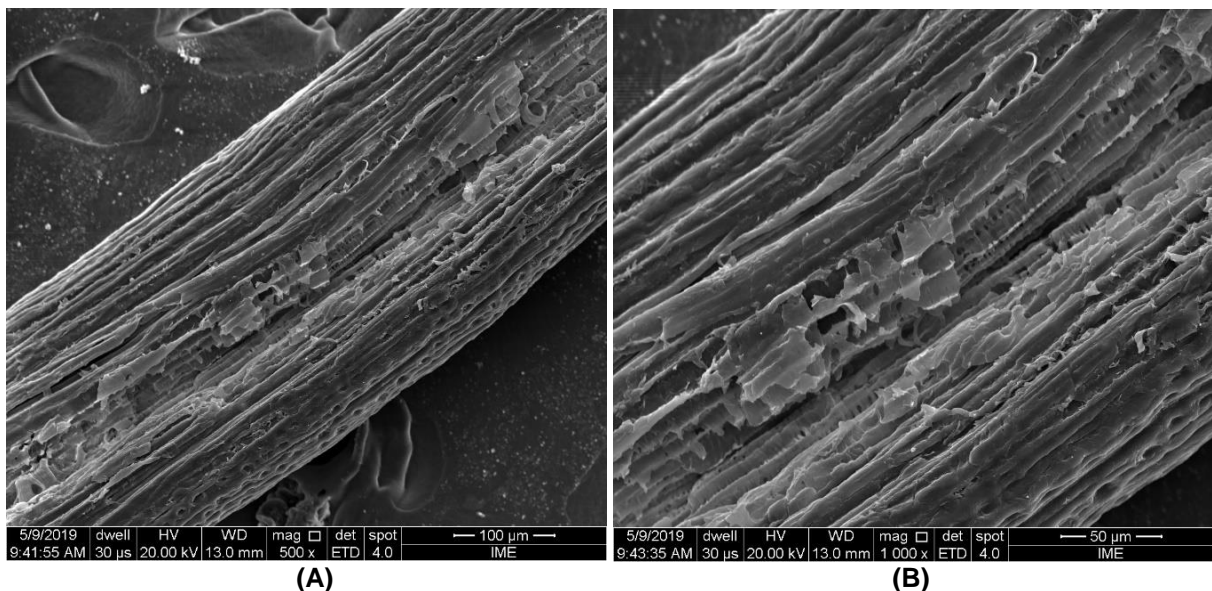


Figura 6. Fotomicrografias da fibra de coco tratada com NaOH a 3% com (A) 100 µm e (B) 50 µm.

O tratamento de mercerização colaborou com o processo de desagregação das fibras em microfibrilas. Isto ocorre devido à retirada parcial da lignina e da hemicelulose presentes na estrutura da fibra de coco, que possui a função de matriz, unindo as fibrilas da celulose. Tal resultado indica que a superfície da fibra mercerizada possuirá uma melhor interação com uma possível matriz, pois sua superfície ficou mais reativa. Além disso, o tratamento por mercerização provoca alterações morfológicas irreversíveis nas fibras [11].

Na fotomicrografia, apresentada na figura 7, é possível observar a disparidade do diâmetro entre as fibras de coco *in natura*, que se encontram entre 98,01 µm a 321,3 µm. Como as paredes celulares das fibras são formadas e estruturadas por composições e proporções diferentes de lignina, celulose, hemicelulose e outros extratos, elas formam espessuras distintas, ocasionando uma discrepância no seu diâmetro.

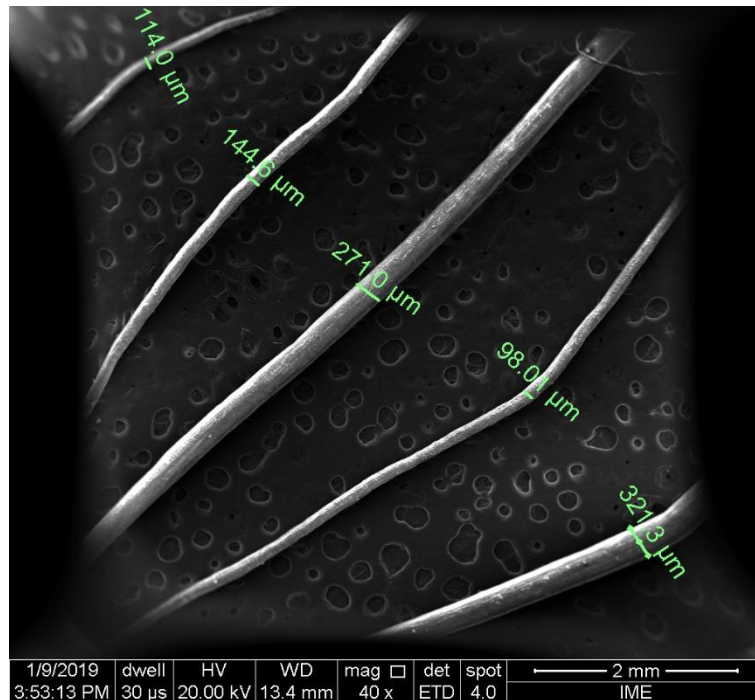


Figura 7. Fotomicrografia da fibra de coco in natural com 2 mm.

Outro dado relevante identificado pela análise de MEV, apresentado na figura 8, foi a presença de partículas globulares que revestem a superfície da fibra de coco.

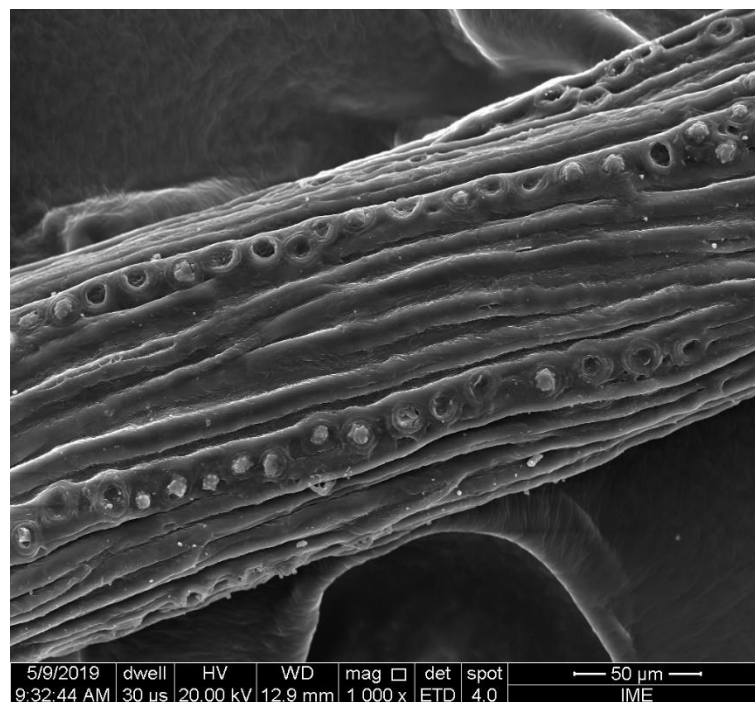


Figura 8. Fotomicrografia da fibra de coco tratada com NaOH a 3% com 50 μm.

Estas partículas globulares são fixadas em cavidades pertencentes a própria fibra de coco e promovem uma irregularidade na sua superfície. Com o tratamento por mercerização é possível observar a retirada de boa parte dessas partículas globulares ocasionando microcavidades, que tendem a uma melhor ancoragem da matriz na fibra [4].

3 CONCLUSÃO

Os resultados permitiram chegar as seguintes conclusões, em relação ao processo de mercerização realizado:

- A análise de FTIR indicou a retirada parcial da lignina e da hemicelulose;
- A análise de absorção de água demonstrou que nas fibras mercerizadas a taxa de absorção de água é maior do que nas fibras *in natura* com o passar do tempo. Tal resultado ratifica que ocorreu a retirada parcial da lignina que possui caráter hidrofóbico; e
- A análise de MEV permitiu observar que o processo de mercerização sucedeu a desagregação das fibrilas em microfibrilas e a retirada de boa parte das partículas globulares pertencentes a fibra de coco. Essas características indicam um possível aumento da reatividade superficial, quando aplicado em um compósito, devido a uma melhor molhabilidade

Sendo assim, os dados apresentados sugerem a efetividade do processo de mercerização com NaOH a 3%, decorrentes do aumento da reatividade superficial.

Agradecimentos

Os autores agradecem a empresa Coco Verde – RJ, ao Exército brasileiro, às agências financeiras nacionais (CNPq, CAPES e FAPERJ) por patrocinar esta pesquisa e ao laboratório de ensaios ambientais em polímeros.

REFERÊNCIAS

- 1 Jacob, M, Thomas, S. Biofibres and Biocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 2008; (71): 343-364.
- 2 Agarwal, BD., Broutman, LJ. Analysis and Performance of Fiber Composites. Nova York: John Wiley & Sons; 2000.
- 3 Bledzki, AK., Gassan, J. Composites reinforced with cellulose-based fibres. *Progress in Polymer Science*. 1999; (24): 221-274.
- 4 Silva, E. et al. Degradação da fibra de coco imersa em soluções alcalinas de cimento e NaOH. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental*. 2015; (19): 981–988.
- 5 Pereira, C. Aproveitamento do resíduo do coco verde para produção de compósitos destinados à construção rural. Tese de D.Sc., Departamento de Zootecnia, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP, Brasil, 2012.
- 6 Luz, SM. et al. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2008; (39): 1362-1369.
- 7 Leão, RM. Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno. Tese de D.Sc., Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 2012.
- 8 Carvalho, TMP. et al. Avaliação do efeito de tratamento químico às fibras da palha de carnaúba. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, RN, Brasil, 2016.
- 9 Albinante, SR. et al. Caracterização de fibras de bananeira e de coco por ressonância magnética nuclear de alta resolução no estado sólido. *Revista polimeros*. 2012; (22): 460-466.
- 10 Wen, JL. et al. Comparative study of alkali-soluble hemicelluloses isolated from bamboo (*Bambusa rigida*). *Carbohydrate Research*. 2011; (346): 111-120.

- 11 Jesus, MS. et al. fibras vegetais com potencial para reforço de compósitos poliméricos analisados a partir da Microscopia Eletrônico de Varredura (MEV). Revista o papel. 2015; (76): 61-63.