

## **Avaliação do efeito de tratamento químico às fibras da palha de carnaúba**

T. M. P. de Carvalho<sup>1</sup>; L.F.M. Carvalho<sup>2</sup>; R. R. de Oliveira<sup>1</sup>; F. M. S. de Sousa<sup>1</sup>; R. C. de Sousa<sup>1</sup>; J. R. Marques<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Mestranda (o) em Engenharia de Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí/ IFPI.

<sup>2</sup> Professor, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí/ IFPI

Endereço: Rua Quintino Bocaiúva, 93, Centro, Teresina - PI. CEP 64002-370. E-mail: thaismarjore.pc@gmail.com

### RESUMO

*O uso de fibras naturais em materiais compósitos tem se destacado no cenário científico. Porém, sua aplicação em matrizes poliméricas usualmente requer modificações superficiais. Assim, o objetivo deste trabalho foi tratar fibras da palha de carnaúba com soluções de NaOH 1% e NaOH 5% e quantificar a absorção de água. Utilizou-se a Difração de raios X (DRX) para verificação das fases cristalinas e a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para identificação dos grupos funcionais. O tratamento alcalino permitiu a solubilização da hemicelulose e da lignina sem provocar alterações à celulose, como indicam a espectrofotometria de FTIR e o aumento no teor de cristalinidade. As amostras apresentaram picos típicos dos constituintes da fibra. A fibra natural apresentou absorção de água média de 256%; as tratadas com NaOH 1%, 315%; e as tratadas com NaOH 5%, 405%. Logo, é evidente a melhora na hidrofiliabilidade, aspecto fundamental na interação fibra/matriz.*

Palavras-chave: fibra natural, tratamento alcalino, absorção de água.

### INTRODUÇÃO

Atualmente é crescente o número de pesquisas que envolvem o emprego de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, dadas inúmeras vantagens como: baixo custo, eficiência e versatilidade, reaproveitamento de resíduos agroindustriais, biodegradabilidade, etc. Tais estudos podem indicar soluções para a redução do uso de recursos não renováveis e da poluição ambiental.

Sendo assim, o Brasil pode se tornar pioneiro nesse campo, pois é um dos países que apresenta maior diversidade de palmeiras nativas, dispondo de quase 37 gêneros e 387 espécies, algumas delas inclusive de relevante importância

econômica, social e ambiental <sup>(1)</sup>. Dentre alguns exemplos podemos citar a carnaúba (*Copernicia prunifera*), o coco (*Cocos nucifera*), o dendê africano (*Elaeis guineensis*), o babaçu (*Orbignya phalerata*), o buriti (*Mauritia flexuosa*), dentre outras.

Os principais componentes das fibras naturais são celulose, hemicelulose e lignina, com presença de pectina, ceras e outras substâncias solúveis em água. As variações nas composições e quantidades de cada elemento dependem da região de ocorrência ou de plantio, das condições de crescimento e até a idade da planta <sup>(2)</sup>.

Contudo, o contato interfacial entre as fibras naturais e a matriz polimérica é determinante em certas aplicações e, portanto, muitas vezes é necessário realizar uma modificação superficial das fibras para garantir maior adesão. Além disso, estudos revelam que há redução da diferença de polaridade e melhora na compatibilidade entre fibra e matriz <sup>(3)</sup>.

Para tanto, normalmente são realizados tratamentos químicos que envolvem o uso de hidróxidos (mercerização) ou processos como silanização, acetilação, acrilização, etc. Além disso, existem outros recursos como o uso de descarga elétrica, irradiação gama, tratamentos térmicos e os revestimentos <sup>(2)</sup>.

O tratamento alcalino ou mercerização é bastante utilizado para retirar as impurezas, a hemicelulose e a lignina presentes na fibra, promovendo o aumento proporcional do teor de celulose. Favorece a interação com a matriz polimérica através da melhora na hidrofiliabilidade da fibra, ocasionada pela quebra da rede extensiva de ligações de hidrogênio em sua estrutura, o que cria grupos de hidroxila livres reativos <sup>(4)</sup>.

A carnaubeira [*Copernicia prunifera* (Miller) H. E. Moore] trata-se de uma espécie nativa e abundante no Piauí, cuja palha é bastante resistente, flexível e durável. Ela é conhecida como a “árvore da vida”, “árvore da providência” ou “ouro verde” porque é possível aproveitar desde suas raízes até as folhas. Além de seu papel na manutenção do equilíbrio da biodiversidade, esta palmeira é de fundamental importância socioeconômica, responsável pelo sustento de milhares de famílias de sertanejos no nordestino <sup>(2)</sup>.

Em 2014, a produção brasileira de pó cerífero de carnaúba atingiu 18714 toneladas, um aumento de 2,5% em relação ao ano de 2013. Segundo dados da pesquisa de Produção da Extração Vegetal e Silvicultura (PEVS) 2014, o Piauí foi o

principal produtor, responsável por 64,6% da produção nacional. As cidades de Piracuruca, Campo Maior e Piripiri são os principais produtores piauienses. Outro dado interessante é que no *ranking* dos 20 maiores municípios produtores do país, 15 são do Piauí; quatro, do Ceará; e um, do Maranhão. Juntos eles somaram 52,3 % da produção daquele ano <sup>(5)</sup>.

O rendimento médio de produção de cera para uma carnaubeira adulta é de 3,3 gramas de cera/palha <sup>(6)</sup>. Assim, foram gerados 5,67 bilhões de palhas de bagana (palha natural seca e sem o pó cerífero) em todo Brasil, dos quais 3,66 bilhões são procedentes apenas do Estado do Piauí. Trata-se de um impressionante montante de um resíduo industrial mal aproveitado e, portanto, o motivo principal para a escolha desse material como reforço para as matrizes poliméricas.

Dessa forma, o objetivo do trabalho foi avaliar o efeito do tratamento alcalino de fibras de bagana de carnaúba, a fim de verificar um provável aumento de hidrofiliabilidade e de teor proporcional de cristalinidade (pela solubilização da hemicelulose e da lignina), características importantes para promover uma melhor interação entre fibras naturais e matrizes poliméricas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Coleta e armazenamento da palha de carnaúba

A palha de carnaúba foi fornecida pela empresa BRASIL CERAS (*Carnaúba WAX*), com fábrica no município de Campo Maior, há 84km de Teresina. A cidade é conhecida como "Terra dos Carnaubais", pela predominância da referida palmeira. Foram coletados 25kg de palha e armazenados em sacos plásticos vedados. O material trata-se da bagana, ou seja, a palha seca resultante da extração da cera.

### Preparo da palha de carnaúba

Todos os vestígios de talos de carnaúba foram retirados da amostra total, para garantir que seria utilizada apenas a porção das folhas da palmeira. Então, a palha foi triturada mecanicamente e devolvida aos sacos plásticos para não absorver umidade até que o tratamento químico fosse realizado.

### Preparo da palha de carnaúba

Todos os vestígios de talos de carnaúba foram retirados da amostra total, para garantir que seria utilizada apenas a porção das folhas da palmeira. Então, a palha foi triturada mecanicamente e devolvida aos sacos plásticos para não absorver umidade até que o tratamento químico fosse realizado.

### Tratamento Alcalino

Duas soluções de NaOH foram preparadas em balões volumétricos de 500 mL, uma com concentração de 1% e a outra de 5%. Em seguida, foram separadas duas amostras de 50g da palha e colocadas em béqueres de 1000mL, para realização do tratamento alcalino. Primeiro, a solução de NaOH 1% foi adicionada à amostra do béquer e ambas foram agitadas com uma baqueta. Depois a amostra foi levada à estufa onde permaneceu por 3h, à temperatura de 60°C. O procedimento foi repetido com a solução de NaOH 5%, porém a amostra permaneceu na estufa por apenas 1h, à temperatura de 60°C.

Após a conclusão do tratamento alcalino, as amostras foram lavadas abundantemente com água destilada e deixadas imersas por 48h (Figura 1). Transcorrido esse período, foram lavadas novamente e a água destilada foi trocada. Esta etapa foi repetida até que o PH estivesse neutro. Em seguida, as amostras foram depositadas em recipientes e deixadas secar ao ar por alguns dias. Somente depois desse período foram realizados os ensaios de absorção de água.



Figura 1 – Tratamento alcalino das fibras da bagana de carnaúba.

### Difração de Raios-X (DRX) e Grau de Cristalinidade

Foi realizada através da técnica de Difração de Raios-X (DRX), com configuração “Bragg-Brentano” e sistema  $\theta$ - $2\theta$ , por meio de um difratômetro da PANalytical, modelo Empyrean, que utiliza radiação  $\text{CoK}\alpha$ . Amostras maceradas de cada tipologia foram selecionadas por quarteamento para realização das caracterizações. As condições instrumentais aplicadas nas análises foram:

- Voltagem: 40 kV;
- Amperagem: 45 mA;
- Passo:  $0.0262606^\circ$ ;
- Velocidade: passo/ 65s;
- Faixa de varredura:  $5^\circ$  a  $60^\circ$  ( $2\theta$ ).

O índice de cristalinidade das fibras foi calculado com a fórmula (A), conforme o método de Segal *et al.* (1959) <sup>(7)</sup> abaixo:

$$I_c = \frac{I_{(1)} - I_{(2)}}{I_{(1)}} \times 100 \quad (A)$$

sendo:

$I_c$  = índice de cristalinidade, em porcentagem;

$I_{(1)}$  = pico de intensidade da difração que representa o material cristalino;

$I_{(2)}$  = pico de intensidade da difração que representa o material amorfo.

### Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais foram determinados por meio da técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) com uso de um espectrofotômetro de FTIR da SHIMADZU, modelo IRAffinity-1, na região entre  $4000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $16 \text{ cm}^{-1}$ . Uma pequena amostra macerada de cada tipologia foi selecionada por quarteamento e utilizada para produzir pastilhas de KBr.

### Ensaio de absorção de água

Para determinar a absorção de água, as fibras foram secas em estufa a  $100^\circ\text{C}$  até atingir peso constante. Foram utilizadas três amostras de 5g de cada tipologia.

Estas foram colocadas em temperatura ambiente a 25 °C e imersas em água destilada por 24h. As pesagens foram realizadas em períodos de tempos pré-determinados (5 min, 20 min, 1h, 2h, 8h e 24h), com retirada do excesso de água com material absorvente em cada etapa. A seguinte relação (B) foi utilizada para o cálculo da porcentagem de ganho de massa:

$$A = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (B)$$

sendo:

$A$  = índice de absorção de água, em porcentagem;

$m_u$  = massa úmida da amostra para cada tempo de pesagem;

$m_s$  = massa inicial seca da amostra.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os espectros FTIR dos três tipos de amostras.

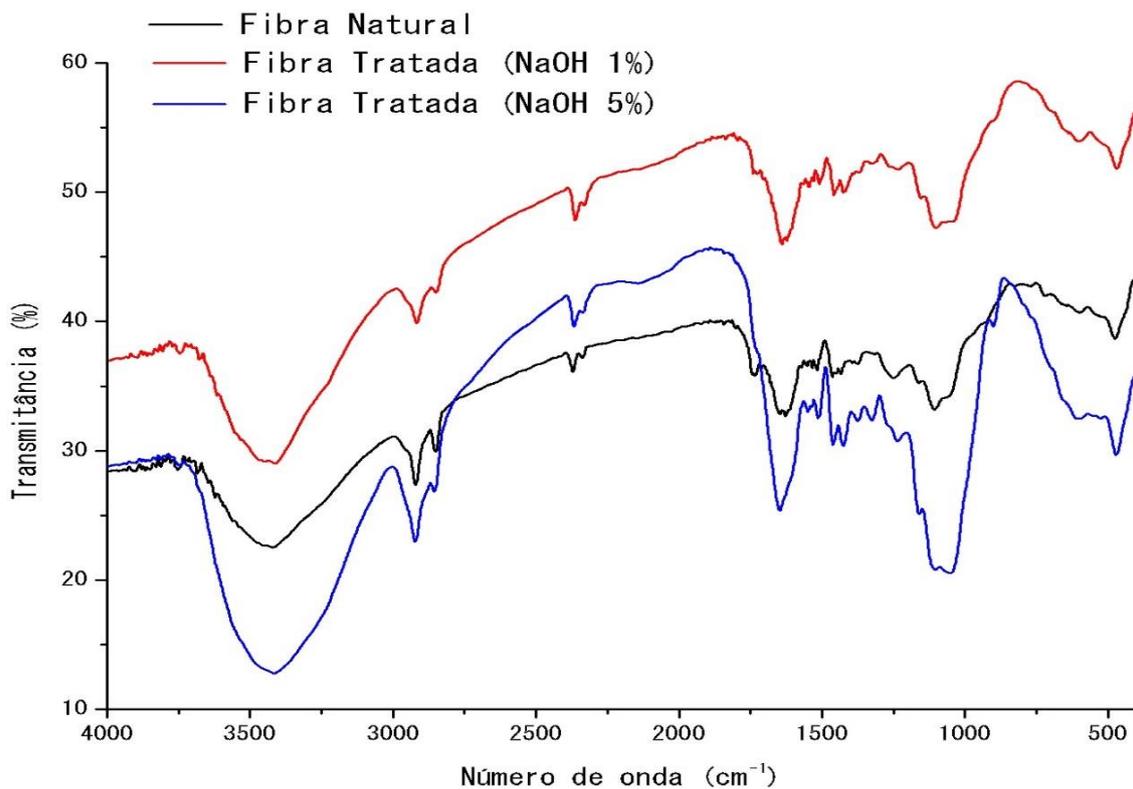


Figura 2 – Espectrofotometria das fibras da palha de carnaúba.

No FTIR da fibra natural e das fibras tratadas da palha de carnaúba são apresentados alguns espectros típicos, tais como banda larga e forte na região  $3.353\text{-}3.494\text{ cm}^{-1}$ , a qual sugere deformação axial da ligação O-H de grupos hidroxila provenientes de álcoois alifáticos e aromáticos, presentes nas estruturas de celulose e lignina; deformação axial C-H de alcanos em  $2.930\text{ cm}^{-1}$ ; deformação axial C=O dos grupo acetila da hemicelulose; vibração de núcleos aromáticos em  $1620\text{-}1600$ ; deformação angular de alcanos em  $1470\text{ cm}^{-1}$ , dentre outros.

Assim como no estudo de Fernandes (2011), observa-se que a banda de absorção característica da deformação axial de O-H é mais intensa nas palhas tratadas com NaOH em comparação à fibra natural, principalmente no tratamento com NaOH 5% <sup>(2)</sup>. Ainda segundo este autor, tal fato explica-se pela provável remoção da camada superficial da cera presente nas palhas, conferindo uma maior hidrofiliabilidade ao material tratado.

A Figura 3 apresenta o difratograma das amostras.

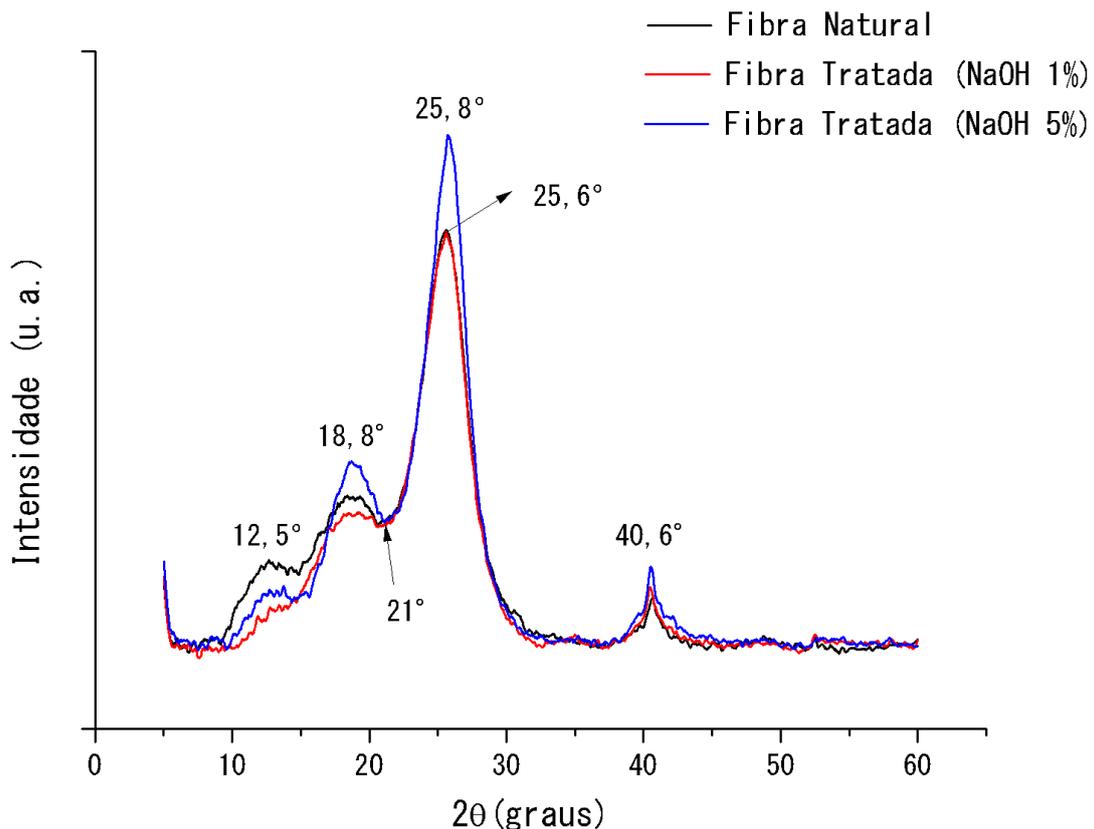


Figura 3 - Difratograma das fibras da palha de carnaúba.

A literatura indica que os picos de difração para a celulose I (nativa) são encontrados em  $2\theta = 14.67^\circ, 16.39^\circ$  e  $22.53^\circ$  para os planos  $(110)$ ,  $(\overline{110})$  e  $(200)$ . Já nas amostras de celulose regenerada e celulose II os picos de difração geralmente

são dispostos em  $2\theta = 12.1^\circ$ ,  $19.8^\circ$  e  $22.0^\circ$  para (110), (110) e (200) <sup>(8)</sup>. O difratograma apresentado na Figura 03 revela valores compatíveis, com  $2\theta = 12.5^\circ$ ,  $18.8^\circ$  e  $25.8^\circ$ . Percebe-se que o pico  $25.8^\circ$  encontra-se deslocado três graus da posição usual. Além disso, a região amorfa que normalmente encontra-se em  $2\theta = 18^\circ$  <sup>(7)</sup> apresenta-se deslocada para  $2\theta = 21^\circ$ .

Com relação ao Índice de Cristalinidade ( $I_c$ ), é evidente na Figura 3 que a fibra natural e a fibra tratada (NaOH 1%) apresentaram valores idênticos de cristalinidade, 70%. A única alteração foi o pico em  $2\theta = 12.5^\circ$ , que inicialmente era bem evidente e praticamente extinguiu-se após o tratamento. Já a fibra tratada (NaOH 5%) sofreu um aumento discreto de cristalinidade, alcançando 76%. O pico em  $2\theta = 18.8^\circ$  também atingiu uma maior intensidade. Portanto, pode-se concluir que o tratamento alcalino, com as concentrações e condições empregadas, não foi muito eficiente para o aumento do teor de cristalinidade da fibra.

Os ensaios de absorção de água revelaram que as fibras tratadas apresentaram maior absorção de água do que as naturais no intervalo de 24h. As fibras naturais apresentaram neste período absorção média de 256%; as tratadas com NaOH (1%), 315%; por sua vez, as tratadas com NaOH (5%) atingiram 405% de absorção (Figura 4). Demonstrando que quanto maior a concentração do agente alcalino empregado no tratamento, maior o aumento da absorção de água pela fibra.

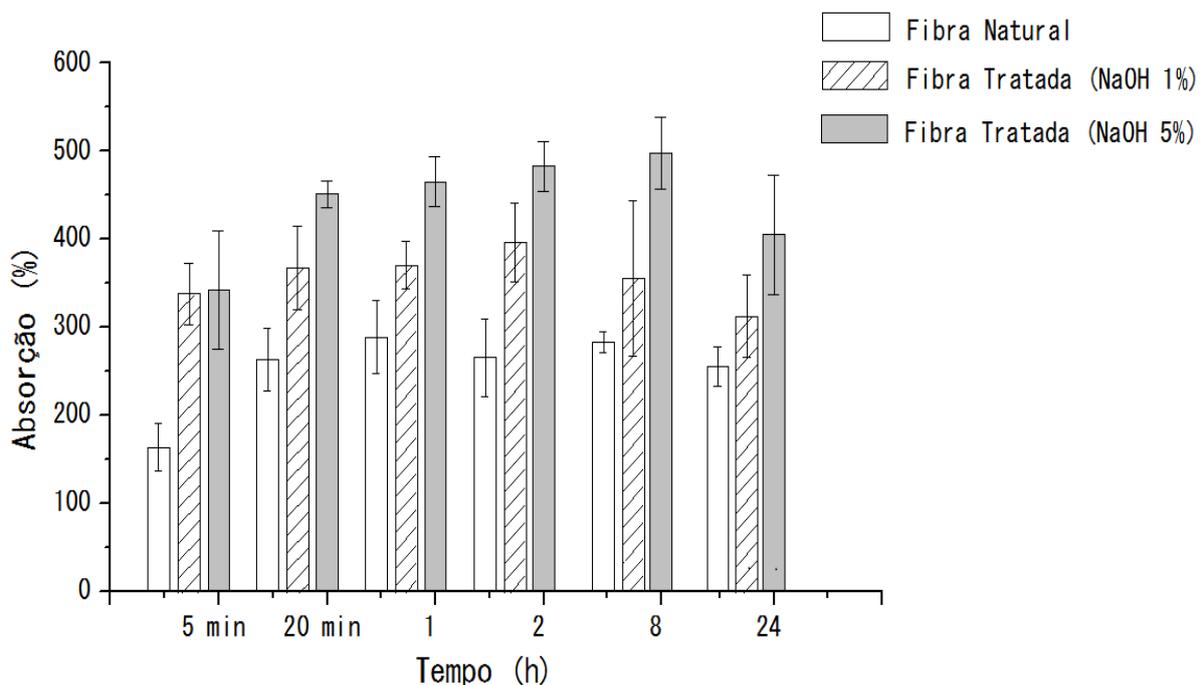


Figura 4 - Absorção de água das fibras da palha de carnaúba.

Para todos os resultados, verifica-se um comportamento linear de absorção até cerca de 1h. No entanto, a partir de 2h de imersão a fibra natural mostrou um decaimento no potencial de absorção.

Após 8h de ensaio as fibras tratadas apresentaram um comportamento atípico, levando a crer que os valores de absorção decaíram. Isto pode ser justificado pelo fato de que, durante as últimas pesagens, possivelmente, algumas porções das amostras não foram quantificadas por estarem bem dispersas na água de imersão, pois aparentemente, este processo levou a desintegração e espalhamento dos componentes das fibras poliméricas. Segundo Sanders (2013) o aumento do intumescimento do polímero aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas, provocando o alargamento e separação das cadeias e conseqüentemente a erosão do polímero, resultando em sua desintegração total <sup>(9)</sup>.

A verificação do caráter hidrofílico das fibras testadas no intervalo de tempo determinado é um dado importante, pois permite maior controle dessa propriedade quando se deseja produzir componentes de reforço em materiais compósitos, por exemplo.

## CONCLUSÕES

A efetividade da aplicação de fibras naturais em compósitos poliméricos depende da interação entre a fibra e a matriz. Para garantir as condições ideais, as fibras geralmente são submetidas a tratamentos, em especial os químicos. Percebeu-se neste trabalho que a mercerização provocou alterações significativas nas amostras. O tratamento alcalino das fibras da palha de carnaúba com NaOH, aumentou o teor hidrofílico do material, conforme constatado no FTIR e ensaio de absorção de água. Além disso, o teor de cristalinidade foi elevado, em função da maior presença de celulose nas fibras tratadas, como verificado nos resultados de DRX.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao IFPI pela disponibilização dos laboratórios para realização das caracterizações e ensaios necessários e pelo apoio fornecido para participação no 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais/ CBECiMat.

## REFERÊNCIAS

- (1) MEDEIROS-COSTA, J. T. de. As espécies de palmeiras (Arecaceae) do Estado de Pernambuco, Brasil. In: TABARELLI, M.; SILVA, J. M. C. da (Org.). **Diagnóstico da biodiversidade de Pernambuco**. Recife: Secretaria de Ciência e Tecnologia e Meio Ambiente: Fundação Joaquim Nabuco; Ed. Massangana, 2002. v. 1, cap. 12, p. 229-236.
- (2) FERNANDES, J.E.A. **Uso da palha de carnaúba em revestimento de dutos**. 2011. 100f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- (3) DE PAULA, P.G. **Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica**. 2011. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy RIBEIRO – UENF, Campos dos Goytacazes – RJ, 2011.
- (4) MARQUES, J. S. **Uso de pó da palha de carnaúba em compósitos de quitosana**. 2012. 72f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.
- (5) INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção da Extração Vegetal e Silvicultura**. Continuação dos periódicos: Produção extrativa vegetal e silvicultura. ISSN 0103-8435. v.1 (1986- ). v. 29 . Rio de Janeiro: IBGE, 2014. Disponível em: <[http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs\\_2014\\_v29.pdf](http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2014_v29.pdf)> Acesso em: 21/09/2016.
- (6) GÓES, M.C.C. **Palha da carnaúba (*Copernicia cerifera*) como removedor dos corantes azul de metileno e cristal violeta**. 2013. 102f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013.
- (7) SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.
- (8) SOUZA, Edmar Eustáquio de *et al.* Preparação e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais para aplicação em processos de separação. **Quím. Nova [online]**. 2015, vol.38, n.2, pp.202-208. ISSN 0100-4042. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140299>> Acesso em: 21/09/2016.
- (9) SANDERS, S.N. **Esterilização de termossensíveis**. Disponível em: <[http://www.cenat.com.br/conteudo\\_informes.html](http://www.cenat.com.br/conteudo_informes.html)> Acesso em: 20/09/2016.

## Assessment of effect of chemical treatment to carnauba's fibers straw

### ABSTRACT

*The use of natural fibers in composite materials has been highlighted in the scientific field. However, its application in polymer matrices usually requires surface modifications. The objective of this work was to treat carnauba's straw fibers with NaOH 1 % and NaOH 5% solutions and measure the water absorption. We used the X-ray diffraction (XRD configuration "Bragg- Brentano) for verification of the crystalline phases and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to identify functional groups. The alkali treatment allowed the solubilization of the hemicellulose and lignin without causing changes to cellulose, as indicated by FTIR spectrophotometry and by the increase in crystallinity content. The samples showed the typical peaks of constituents of the fiber. The natural fiber showed an average water absorption of 256 %; fiber treated with NaOH 1%, 315 %; and treated with NaOH 5%, 405 %. Therefore, it is evident improvement in hydrophilicity, fundamental aspect in the interaction fiber / matrix.*

Key-words: natural fiber, alkaline treatment, water absorption.