



## MERCERIZAÇÃO/BRANQUEAMENTO DE FIBRAS NATURAIS NATIVAS - ANÁLISE TÉRMICA

Marivane T. Koschevic<sup>1\*</sup>, Maycon dos Santos<sup>1</sup>, Paulo R. S. Bittencourt<sup>2</sup>, Farayde M. Fakhouri<sup>1</sup>, Sílvia M. Martelli<sup>1</sup>

1 – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), Dourados, MS, marivane.koschevic@gmail.com

2 - Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Medianeira, PR

**Resumo:** O crescente consumo de materiais poliméricos originários de fontes não renováveis (base petroquímica), apresentam baixo potencial de biodegradabilidade, e podem demorar desde décadas, até séculos, para se decompor por meio de processos naturais, promovendo impactos socioambientais negativos no ambiente. Ao basear-se na percepção de que os recursos naturais não renováveis tendem a escassez, surge a necessidade de buscar recursos de fontes renováveis, como é o caso das fibras vegetais, que são extraídas de plantas renováveis e sustentáveis, e podem ser obtidas de diversas fontes, devido a sua composição química, constituem-se principalmente de celulose e lignina. Diante do desafio de aumentar o campo de aplicação das fibras naturais e dos polímeros biodegradáveis, em uma primeira etapa, foram analisadas as características térmicas de duas fibras naturais existentes oriundas de plantas/árvores/frutos nativos (casca do coco de Babaçu, casca da castanha de Barú) *in natura* e após o processo de mercerização e branqueamento. Como resultados verificou-se que as fibras naturais empregadas sofrem alterações químicas e estruturais como a remoção dos constituintes amorfos da estrutura: a lignina, hemicelulose, ceras e compostos álcali-solúveis, em virtude do processo de mercerização/branqueamento aplicado. Essas alterações influenciam na estabilidade térmica, que melhoraram nas amostras branqueadas, cerca de 4% para a fibra de babaçu, e 11,71% para a fibra de barú, quando comparadas as fibras *in natura*.

**Palavras-chave:** Fibras naturais; Materiais sustentáveis; Biocompósitos poliméricos; Modificações físico-químicas; Propriedades térmicas.

### *Mercerizing/Bleaching of Natural Brazilian Fibers: Thermal Analysis*

**Abstract:** The growing consumption of polymer materials from non-renewable sources (petrochemical base) has a low potential for biodegradability, and may take from decades to centuries to decompose through natural processes, promoting negative socio-environmental impacts on the environment. Based on the perception that non-renewable natural resources tend to be scarce, there is a need to seek resources from renewable sources, such as plant fibers, which are extracted from renewable and sustainable plants and can be obtained from a variety of sources. Sources, due to their chemical composition, are mainly made of cellulose and lignin. Faced with the challenge of increasing the field of application of natural fibers and biodegradable polymers, in a first step, the thermal characteristics of two existing natural fibers from native plants/trees/fruits (bark of Babassu coconut, Barú chestnut bark) were analyzed *in natura* and after the mercerization and bleaching process. As a result, natural fibers have undergone chemical and structural changes such as the removal of the amorphous constituents of the structure: lignin, hemicellulose, waxes and alkali-soluble compounds, due to the mercerizing/bleaching process applied. These alterations influence the thermal stability, which improved in the bleached samples, about 4% for the Babassu fiber, and 11.71% for the Barú fiber when compared to the fibers *in natura*.

**Keywords:** Natural fibers; Sustainable materials; Polymeric biocomposites; Physico-chemical modifications; Thermal properties.

### Introdução

O crescente consumo de materiais poliméricos de fontes não renováveis, atrelado ao desenvolvimento tecnológico, pode ser relacionado a problemas de degradação ambiental, os materiais poliméricos, em geral, possuem ampla e genérica empregabilidade, contudo, a crise petrolífera impulsiona o surgimento de materiais como os biocompósitos, bem como aumenta a

demanda por materiais produzidos a partir de recursos renováveis, que se degradam no meio ambiente, para estabelecer uma sociedade mais sustentável [1-10].

Ao basear-se na percepção de que os recursos naturais não renováveis tendem a escassez, surge a necessidade de buscar recursos de fontes renováveis, como é o caso das fibras vegetais, que são derivados de plantas, renováveis e sustentáveis, e podem ser obtidas de resíduos agroindústrias, e possuem em sua composição química principalmente celulose e lignina [5]. A celulose é o polímero natural de maior abundância, que pode ser usada para propor soluções para problemas ambientais relacionados aos materiais poliméricos sintéticos, pois é um material renovável, biodegradável e não-tóxicos, com uma grande fonte de produtos ecológicos e biocompatíveis [1, 9]. Contudo, deve-se desenvolver uma compreensão profunda dessa estrutura de biomassa, para que novos e materiais poliméricos funcionais possam ser produzidos [3, 7].

Diante do desafio de aumentar o campo de aplicação das fibras naturais e dos polímeros biodegradáveis. O principal objetivo desta pesquisa é analisar as características térmicas de duas fibras naturais existentes oriundas de plantas/árvores/frutos nativos (casca do coco de babaçu, casca da castanha de Barú) *in natura* e após o processo de mercerização e branqueamento.

## Experimental

### *Obtenção das fibras e reagentes utilizados.*

As fibras naturais utilizadas neste estudo foram oriundas de plantas/árvores/frutos nativos, como a casca de coco de Babaçu (*Attalea ssp.*) e casca de coco de Barú (*Dipteryx alata*), obtidos diretamente de produtores do estado do Mato Grosso do Sul. Os reagentes utilizados (Hidróxido de sódio e Peróxido de hidrogênio) foram adquiridos da Sigma Aldrich, Dinâmica.

### *Mercerização e Branqueamento de Fibras Naturais.*

Os tratamentos com peróxidos alcalinos são utilizados com o objetivo de melhorar a interação entre fibras naturais e matrizes poliméricas de suas possíveis aplicações, os parâmetros de mercerização/branqueamento para as fibras, foram fixados conforme pré-testes anteriormente realizados, a composição de reagentes escolhida foi determinada conforme a literatura[11]. A mercerização foi realizada em solução alcalina de hidróxido de sódio a 5% com uma proporção de 1:20 g/mL, durante um período de 4 horas sob agitação de 190 rpm em *shaker*, a temperatura ambiente. Posteriormente, as fibras foram lavadas em água corrente, até pH neutro e secas em estufa com circulação de ar por 24 horas, a 50°C.

A etapa subsequente de branqueamento foi realizada em solução de peróxido alcalino com uma proporção de 1:20 g/mL de fibras por solução. A solução de peróxido alcalino foi elaborada com uma proporção de 1:1, com peróxido de hidrogênio 30% e hidróxido de sódio 5%, a 50°C, sob agitação contínua durante 1 hora. Após, as fibras foram lavadas em água corrente até pH neutro e secas em estufa de circulação de ar a 50°C durante 24 horas. Com as fibras secas, uma terceira e quarta etapas foram realizadas, ambas contendo apenas o oxidante peróxido de hidrogênio em proporção de 1:1 e água destilada, sob agitação a 50°C durante 1 hora. Após este processo as fibras foram lavadas com água destilada e secas novamente em estufa com circulação de ar a 50°C durante 24 horas, posteriormente armazenados em recipientes plásticos para as futuras análises.

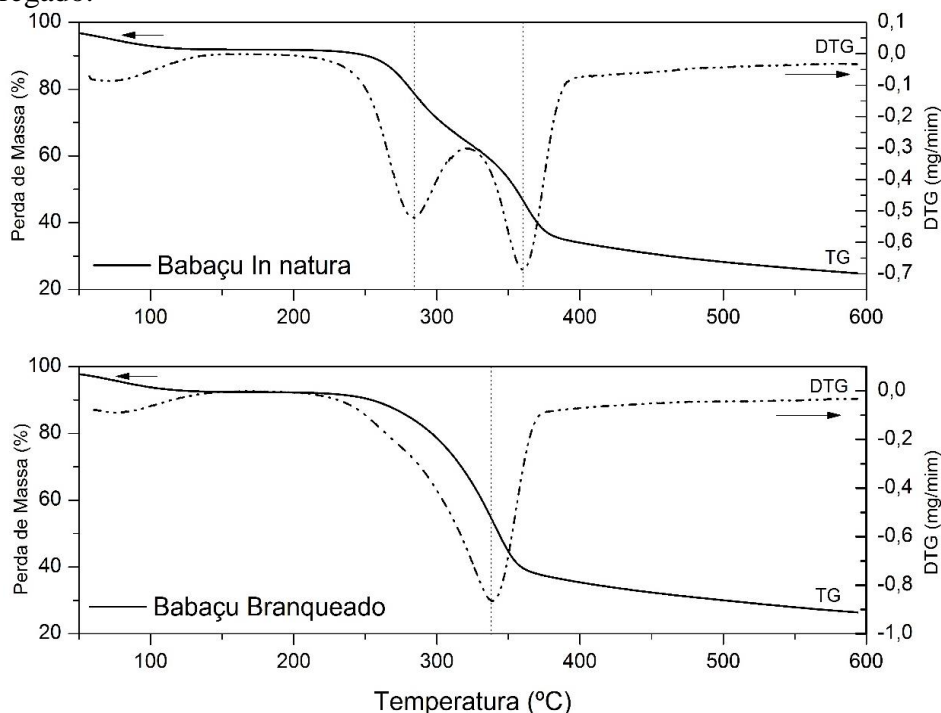
### *Propriedades Térmicas.*

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para analisar as modificações nas fibras resultantes dos processos de mercerização/branqueamento por meio da determinação da perda de massa volátil, estabilidade térmica, temperatura máxima de degradação por termogravimetria derivativa (DTG) e massa residual.

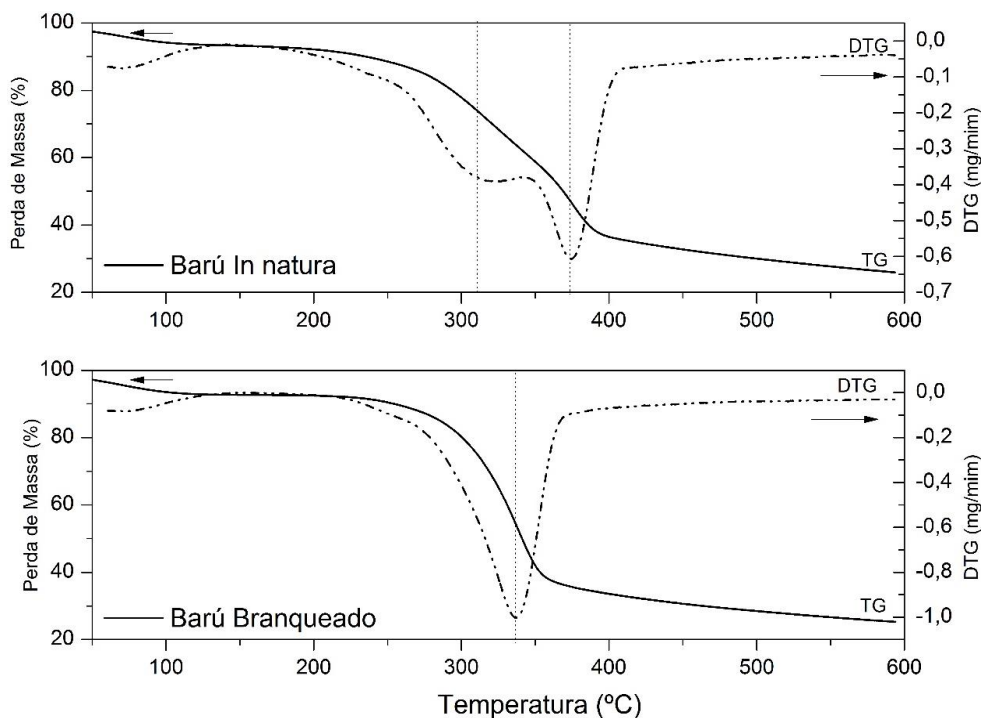
As amostras de fibras, cerca de 6 mg foram acondicionadas em porta amostras de platina e submetidas a uma variação de temperatura de 50 até 600°C, com uma taxa de aquecimento ( $\beta$ ) de 20°C.min<sup>-1</sup> e em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min. O equipamento utilizado foi o STA6000 da PerkinElmer, as análises foram realizadas em duplicata, no Laboratório de Análises

### Resultados e Discussão

As fibras *in natura*, e branqueadas, foram analisadas por termogravimetria (TGA) com o objetivo de avaliar a influência do tratamento químico na estabilidade e nas propriedades térmicas. Na sequência das curvas termogravimétricas contidas nas Fig. 1 e Fig. 2 é possível observar a perda de massa relativa à degradação térmica sofrida pelas fibras e analisadas em relação ao tratamento químico empregado.



**Figura 1:** Curvas de TGA e DTG para as fibras de coco de Babaçu, em atmosfera de N<sub>2</sub>.



**Figura 2:** Curvas de TGA e DTG para as fibras de coco de Barú, em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Nas curvas de TGA observou-se que as fibras, em geral, são estáveis termicamente no intervalo aproximado entre 100°C e 200°C de temperatura. A partir desta, inicia-se o processo de decomposição, até a perda máxima de massa que ocorre próximo a 600°C.

A decomposição das fibras naturais *in natura* empregadas neste estudo (casca de Barú, casca de coco de babaçu) pode ser caracterizada por três picos distintos, que podem ser observados claramente nas curvas de DTG das Figuras 1 e 2. O primeiro pico é referente à perda de umidade que ocorreu abaixo de 100°C, mais precisamente em torno de 60°C. O segundo pico, representa a decomposição de componentes amorfos (ceras, lignina, hemicelulose), e ocorre na faixa entre 200°C e 300°C, esse pico apresenta-se pouco observável para a amostra de fibra de taboa. Ainda, o pico citado referente a decomposição dos compostos amorfos (ceras, lignina, hemicelulose), são evidentes apenas para as fibras *in natura*, tornando-se imperceptíveis/não observáveis nas fibras branqueadas, mais um indicativo da eficiência do tratamento aplicado. O desaparecimento deste pico com os tratamentos químicos indicou que grande parte dos constituintes amorfos foi removida pelos tratamentos químico de branqueamento. O terceiro pico, e mais delineado, na faixa de 300°C a 400°C é associado à perda de massa promovida pela decomposição térmica da celulose.

Este comportamento térmico foi anteriormente relatada em outros estudos, sob distintas condições de mercerização e branqueamento de fibras naturais, como Rosa *et al.* (2009) no estudo de fibras de coco *in natura*, lavadas com água e tratadas com NaOH 10% (m/v) a 70°C [12], Benini (2011) no desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas, como fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar, Spinacé *et al.* (2009) na caracterização de fibras lignocelulósicas de curauá, ainda Manoel *et al.* (2015), no estudo dos efeitos do processo de branqueamento de fibras nativas do pantanal, entre outros [11, 13, 14].

Nota-se que as fibras branqueadas apresentaram um aumento na estabilidade térmica, este fato pode ser atribuído a remoção parcial de hemicelulose e lignina. Os parâmetros de decomposição térmica podem ser observados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Perda de massa e temperaturas de degradação para as fibras naturais.

<b>Amostras:</b>	<b><math>\Delta T</math> (T°C)</b>	<b><math>T_{onset}</math> (T°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>	<b>Resíduo (594°C)(%)</b>
<b>Babaçu Branqueado</b>	50 -100; 338;	222	6,20; 45,50	26,42
<b>Babaçu <i>In natura</i></b>	50-100; 232; 358;	213	7,08; 8,74; 51,87	24,85
<b>Barú Branqueado</b>	50 -100; 336;	222	6,51; 44,99;	25,27
<b>Barú <i>In natura</i></b>	50-100; 312; 373;	196	5,79; 26,74; 52,89	25,95

Para determinar a temperatura inicial de degradação foi considerado como base a norma ASTM E2550 [15], que descreve, entre outros, os métodos de determinação das temperaturas nas quais os materiais começam a se decompor por meio da termogravimetria. Desta forma, a temperatura *onset* ( $T_{onset}$ ) foi determinada a partir da curva de DTG, considerada a temperatura da primeira inflexão a partir da linha base.

A temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) das fibras tratadas quimicamente (branqueadas) foi, para as fibras de babaçu e barú superior à das fibras *in natura*, fato que evidencia o aumento da estabilidade térmica nas fibras branqueadas. Acerca dos resíduos finais em 594°C, constata-se que, para as fibras de Barú branqueadas e *in natura* os valores foram próximos a 25%, enquanto que para as fibras de Babaçu, as fibras branqueadas tiveram resíduos superiores, 26,42%, e as fibras *in natura* 24,85%, a proporção de resíduos resultantes após a pirolise, está diretamente relacionada a composição intrínseca de cada fibra, bem como, ao percentual de compostos inorgânicos que as compõem.

De acordo com Klemm *et al.*(2011), o aumento da estabilidade térmica, relaciona-se com o tratamento alcalino empregado, que em condições específicas de concentração, temperatura e agitação, a celulose e suas cadeias são rearranjadas, fato que altera a estrutura cristalina da celulose, convertendo-a de celulose I para celulose II, termicamente mais estável [16]. Os resultados apresentados confirmam que o tratamento empregado nas fibras naturais de casca barú e babaçu foi

eficiente para a remoção de parte da lignina, hemicelulose, ceras e compostos álcali solúveis, uma etapa fundamental para a aplicação das fibras em biocompósitos poliméricos e extração de nanocristais de celulose.

## Conclusões

Os dados obtidos por meio da análise termogravimétrica (TG/DTG) foram fundamentais para confirmar as alterações referentes ao tratamento químico das amostras, a mercerização e o branqueamento foram eficientes na remoção de hemicelulose e lignina, verificando-se que as fibras branqueadas apresentaram maior estabilidade térmica em relação as *in natura*, fato que corrobora com as demais análises e confirma as melhorias obtidas nas fibras tratadas. Após este estudo preliminar é possível sugerir o potencial para o emprego dessas fibras em estudos para a obtenção de nanocristais e reforço em bionanocompósitos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPQ, FUNDECT, e ao LATECOM – UTFPR.

## Referências Bibliográficas

1. Abdul Khalil, H.P.S., et al., *A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **64**: p. 823-836.
2. Ashby, M.F., *Chapter 1 - Background: Materials, Energy and Sustainability*, in *Materials and Sustainable Development*. 2016, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 1-25.
3. Ashby, M.F., *Chapter 8 - Scaling Up Biopolymer Production*, in *Materials and Sustainable Development*. 2016, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 117-133.
4. Ashby, M.F., *Chapter 2 - What is a "Sustainable Development"?*, in *Materials and Sustainable Development*. 2016, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 27-38.
5. Faruk, O., et al., *Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010*. Progress in polymer science, 2012. **37**(11): p. 1552-1596.
6. Herrera, M.A., et al., *Environmental friendly and sustainable gas barrier on porous materials: Nanocellulose coatings prepared using spin- and dip-coating*. Materials & Design, 2016. **93**: p. 19-25.
7. Iwata, T., *Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics*. Angewandte Chemie International Edition, 2015. **54**(11): p. 3210-3215.
8. Miller Júnior, G.T., *Ciência ambiental*, in *Ciência ambiental*. 2013, Cengage Learning.
9. Nechyporchuk, O., M.N. Belgacem, and J. Bras, *Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances*. Industrial Crops and Products, 2016.
10. Philippi Júnior, A. and M.C.F. Pelicioni, *Educação ambiental e sustentabilidade*. Vol. 3. 2009: USP.
11. Mattoso, L.H. and G.L. Mantovani, *EFEITOS DO PROCESSO DE BRANQUEAMENTO DE FIBRAS NATIVAS DO PANTANAL*. 2015, Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros – Natal, RN – 18 a 22 de outubro de 2015.
12. Rosa, M.F., et al., *Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites*. Bioresource technology, 2009. **100**(21): p. 5196-5202.
13. Benini, K.C.C.d.C., *Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra de casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar*. 2011.
14. Spinace, M.A., et al., *Characterization of lignocellulosic curaua fibres*. Carbohydrate Polymers, 2009. **77**(1): p. 47-53.
15. E2550, A., *Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry*. 2011, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, [www.astm.org](http://www.astm.org).
16. Klemm, D., et al., *Nanocelluloses: A new family of nature-based materials*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(24): p. 5438-5466.