



Verificação do potencial da biomassa proveniente da fibra de coco como possível reforço em compósitos poliméricos via caracterização morfológica por MEV após tratamento alcalino na presença de NaBH_4

Daniel dos Santos Aguiar¹; 0000-0001-5470-2348
Bruna Alves Moreira e Silva¹; 0000-0002-0097-4994
Rhayanna Diz Gonçalves¹; 0000-0003-4745-4213
Ana Carolina Callegario Pereira¹; 0000-0002-9140-8225
Izabel de Oliveira Mota¹; 0000-0001-6276-5381
Cirlene Fourquet Bandeira¹; 0000-0001-7034-2477
Jorge Luiz Rosa²; 0000-0003-0305-8569
Sérgio Roberto Montoro¹; 0000-0002-9272-3278

1 – UniFOA, Centro Universitário de Volta Redonda – MEMAT, Volta Redonda, RJ.

2 – EEL/USP, Escola de Engenharia de Lorena – LOM – Área 2, Lorena, SP.

sergio.montoro@foa.org.br (contato principal)

Resumo: A crescente necessidade do consumo de tecnologias limpas fortalece as pesquisas focadas nos materiais obtidos de fontes renováveis. As fibras lignocelulósicas apresentam inúmeras vantagens como baixa densidade, custo atrativo, serem biodegradáveis e não serem abrasivas. O presente trabalho apresenta o estudo do tratamento alcalino em biomassa proveniente da fibra de coco que promoverá a alteração da superfície das fibras. Tais fibras poderão ser substituintes da comumente empregada fibra de vidro, em compósitos utilizando como matriz polimérica de matrizes termoplásticas. Com o intuito de avaliar as características superficiais das biomassas, antes e após o tratamento químico, elas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a secagem da massa de biomassa de coco que passou pelo tratamento alcalino, foi encontrada uma massa de aproximadamente 48 g. Dessa forma, comparando-se com o valor inicial (60 g), ocorreu uma perda de massa de 12 g. Essa redução de massa era esperada, uma vez que o tratamento alcalino promove a remoção parcial de lignina, hemicelulose e outros componentes presentes na biomassa natural (por exemplo, ceras, extrativos, etc). Com o tratamento de alcalino com $\text{NaOH} + \text{NaBH}_4$, as fibras mais externas apresentaram uma superfície rugosa, devido ao efeito da remoção da lignina. Considerando que a lignina atua como um ligante entre as fibrilas, ao ser retirada provocou o processo de fibrilação. Através da interpretação das micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) também pode-se afirmar que compósitos com fibras tratadas tenderão a ter uma menor quantidade de vazios e menor quantidade de *pull-out*, sugerindo maior adesão com a matriz polimérica do que os compósitos com fibras sem tratamento. Dessa forma, pode-se concluir que a biomassa proveniente da fibra de coco após sofrer o tratamento alcalino com NaOH na presença do NaBH_4 poderá ser uma alternativa eficiente para ser utilizada como agente de reforço em compósitos poliméricos.

Palavras-chave: Compósitos. Novos materiais. Sustentabilidade. Fontes renováveis.



INTRODUÇÃO

A utilização de fibras naturais, como uma alternativa às fibras sintéticas, na confecção de produtos comerciais contribuiu com a geração de riquezas e com a redução do impacto ambiental causado pela produção e descarte de bens de consumo já que são materiais abundantes, de fonte renovável e que contribuem para o melhor aproveitamento do potencial agrícola brasileiro. As fibras vegetais podem ser utilizadas como reforços em polímeros termoplásticos, termorrígidos e borrachas devido às suas inúmeras vantagens frente às fibras sintéticas como baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade, baixa abrasividade e não toxicidade (BENINI, 2011).

Os tratamentos químicos superficiais das fibras são necessários à medida que as fibras lignocelulósicas oferecem certas desvantagens quando comparadas às fibras sintéticas. A falta de compatibilização com matriz polimérica hidrofóbica e a tendência de formar aglomerados durante o processamento são desvantagens conhecidas. Os tratamentos superficiais são conduzidos com o objetivo de melhorar as condições de adesão fibras/matriz ou ainda alterar as características como a hidrofiliabilidade e rugosidade superficial. Sabe-se que as fibras naturais possuem muitos grupos hidroxila ao longo de suas cadeias, o que confere uma grande hidrofiliabilidade à fibra (BRÍGIDA et al., 2010).

O tratamento de mercerização visa limpar a superfície da fibra removendo parcialmente os constituintes amorfos solúveis em meio alcalino. Desta forma, diminui o grau de agregação das fibras e torna a superfície mais rugosa (TROEDER et al., 2008; ESMERALDO, 2006; GOMES et al., 2007; RAZERA, 2006).

O branqueamento, por sua vez, é um processo químico aplicado aos materiais celulósicos para elevar alvura, reduzindo ou removendo os constituintes do material lignocelulósico que possam causar coloração. Na utilização de fibras como reforço em compósitos o tratamento de branqueamento é importante, pois tem como principal objetivo atacar e remover a lignina residual, que aumenta a rigidez da fibra e impede a reorientação da mesma necessária para a transferência adequada de carga no compósito (SANTOS; AMICO; SYDENSTRICKER, 2006; SAHA et al., 2010).



Em suma, como as biomassas lignocelulósicas não conseguem formar ligações químicas diretas com a matriz em um compósito polimérico, tratamentos superficiais são, geralmente, necessários para que se obtenha uma maior adesão na interface. O tratamento alcalino (que é realizado em solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) é um dos tratamentos químicos mais usados para fibras vegetais. A importante modificação feita por esse tratamento é o rompimento da ligação de hidrogênio (no grupo OH), presente na estrutura da fibra, aumentando assim a rugosidade superficial. Porém, esse tratamento notadamente diminui a resistência mecânica da fibra se for muito severo, conseqüentemente, prejudicando a resistência do compósito fabricado com estas fibras (MORAES, 2009).

Entretanto, compostos químicos contendo íons hidretos (H_4^-), por exemplo o boridreto de sódio ($NaBH_4$), utilizados durante o tratamento químico em meio aquoso e alcalino, podem atuar como agente redutor. No caso das biomassas lignocelulósicas, os constituintes presentes nas fibras de celulose proporcionam estabilidade estrutural e são severamente degradados nessas condições de pH pela diminuição drástica do grau de polimerização, e a utilização de agente redutor adequado pode evitar a degradação de unidades monossacarídicas terminais que ocorre por mecanismo denominado de *end-wise degradation* ou β -eliminação (*peeling ou unzipping*) (MORAES, 2009).

A caracterização química encontrada na literatura, indica que os tratamentos alcalinos realizados com 5% de NaOH e com adição de 1% de $NaBH_4$ são mais adequadas no arrefecimento da composição amorfa (hemicelulose) e acréscimo da composição cristalina (celulose) nas fibras lignocelulósicas (ALBINANTE et al., 2013; MERLINI et al., 2012).

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar o tratamento via solução alcalina na presença de borohidreto de sódio ($NaBH_4$) em biomassa proveniente da fibra de coco visando aplicação como reforços em compósitos poliméricos.





MÉTODOS

Tratamento químico da biomassa proveniente da fibra de coco

Para a realização do tratamento alcalino da biomassa proveniente da fibra de coco foram utilizadas as metodologias descritas no trabalho de Moraes (2009) e na dissertação de mestrado de Moraes (2010), onde o autor efetuou o tratamento superficial de fibras de sisal e na dissertação de mestrado de Gehlen (2014), onde a autora realizou o tratamento superficial em fibras de açaí e curauá.

Com o objetivo de obter-se uma adesão satisfatória entre a biomassa e uma futura matriz termoplástica, a biomassa de coco foi submetida a tratamento alcalino com 5% de NaOH (m/m), com adição de 1% NaBH₄ (m/m), na função de agente protetor. A presença do NaBH₄, como um agente de proteção teve como função minimizar a degradação da fibra de coco em meio aquoso e alcalino, com relação às iguais condições apenas com NaOH.

O procedimento utilizado no tratamento com 5% NaOH + 1% de NaBH₄ consistiu no preparo de uma solução contendo 396 g de NaOH e 79,2 g de NaBH₄ em 8,0 L de água destilada, onde 60 g de biomassa, após serem agitadas na solução alcalina ora preparada, ficaram imersas por 24 h a 25°C. Após o tratamento, a biomassa de coco foi filtrada e lavada em água corrente e, por fim, colocada em estufa com circulação de ar a 60°C por 24 h.

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio marca LEO, modelo LEO 1450VP, localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP).

As superfícies das amostras de biomassa de coco in natura e tratadas foram revestidas por uma fina camada de ouro utilizando-se uma metalizadora, marca BAL-TEC, modelo MED 020 *Coating System*, provida com o sistema MCS 010 *Multi Control System*, também localizada no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP).



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tratamento alcalino da biomassa proveniente da fibra de coco

Após a secagem da massa de biomassa proveniente da fibra de coco que passou pelo tratamento alcalino, foi encontrada uma massa de 48 g. Dessa forma, comparando-se com o valor inicial (60 g), ocorreu uma perda de massa de 12 g. Essa redução de massa era esperada, uma vez que o tratamento alcalino promove a remoção parcial de lignina, hemicelulose e outros componentes presentes na biomassa natural (por exemplo, ceras, extrativos, etc).

Microscopia eletrônica de varredura das biomassas *in natura* e tratada

As análises por microscopia eletrônica de varredura tiveram por objetivo determinar as características das fibras "*in natura*" e tratadas quimicamente, quanto a morfologia e ao aspecto superficial, além de avaliar o efeito do tratamento químico alcalino sobre a superfície delas. As micrografias da biomassa "*in natura*" e tratada estão dispostas na Figura 1.

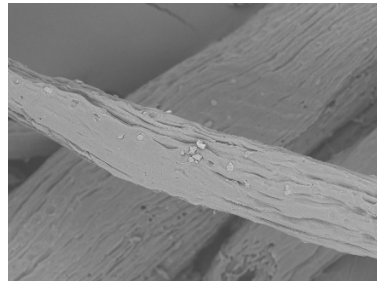
Analisando as imagens das fibras "*in natura*" (Figuras 1A1, 1A2 e 1A3), observou-se uma camada lisa superficial, que representa a casca da fibra, associada à presença de ceras e extrativos, além dos constituintes amorfos como a lignina e a hemicelulose.

Com o tratamento de alcalino com NaOH + NaBH₄, (Figuras 1B1, 1B2 e 1B3), as fibras mais externas apresentaram uma superfície rugosa com as fibrilas mais soltas e expostas, devido ao efeito da remoção da lignina. Considerando que a lignina atua como um ligante entre as fibrilas, ao ser retirada provocou o processo de fibrilação.

Vale ressaltar que nos trabalhos de Benini (2011) e Arantes et al. (2021) os autores também verificaram a alteração da morfologia e do aspecto superficial em fibras lignocelulósicas após passarem por tratamentos químicos de mercerização e branqueamento, tratamentos esses que objetivaram também a remoção da lignina.

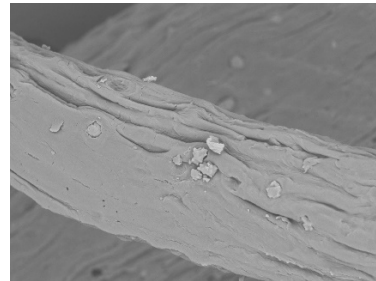


Figura 1: MEV da biomassa de fibra de coco: (A1) in natura 500x, (A2) in natura 1000x, (A3) in natura 2000x; (B1) após tratamento 500x, (B2) após tratamento 1000x, (B3) após tratamento 2000x.



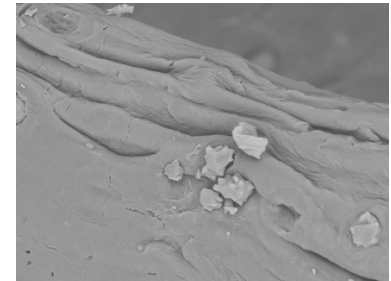
EEL-USP
AM 1
H D9.8 x500 200 µm

A1



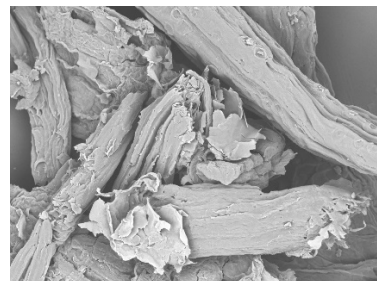
EEL-USP
AM 1
H D9.8 x1.0k 100 µm

A2



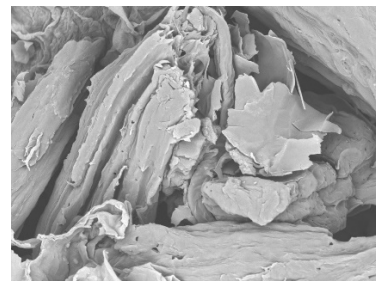
EEL-USP
AM 1
H D9.8 x2.0k 30 µm

A3



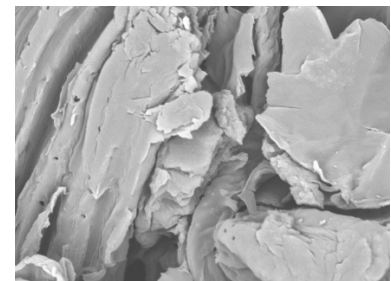
EEL-USP
AM 2
H D10.2 x500 200 µm

B1



EEL-USP
AM 2
H D10.2 x1.0k 100 µm

B2



EEL-USP
AM 2
H D10.2 x2.0k 30 µm

B3

Fonte: Os autores, 2023.

CONCLUSÕES

O presente trabalho promoveu a avaliação do tratamento químico alcalino na biomassa proveniente da fibra de coco, objetivando melhorar a compatibilidade da biomassa natural quando utilizada como agente de reforço em compósitos poliméricos de matrizes termoplásticas.

Após a secagem da massa de biomassa de coco que passou pelo tratamento alcalino, foi possível avaliar a eficiência do tratamento químico, uma vez que foi verificada uma perda de massa que, por sua vez, pode ser atribuída a remoção parcial de lignina, hemicelulose e outros componentes presentes na biomassa natural. A partir das imagens de MEV, pode-se verificar que as fibras apresentaram uma superfície rugosa, devido ao efeito da remoção da lignina. Considerando que a lignina atua como um ligante entre as fibrilas, ao ser retirada provocou o processo de fibrilação.



Dessa forma, pode-se concluir que a biomassa de fibra de coco após sofrer o tratamento alcalino com NaOH e NaBH₄ pode ser uma alternativa eficiente para ser utilizada como agente de reforço em compósitos poliméricos, melhorando a interface fibra/matriz e, com isso, promovendo melhoras significativas nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos, quando comparadas com compósitos onde são usadas fibras in natura como agente de reforço.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio dos auxiliares técnicos do CIT/FOA, ao apoio financeiro (Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC (Processo CNPq 800340/2022-1), ao apoio financeiro (Processo E-26/200.989/2023 – BOLSA DE IC FAPERJ) e a Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) pela colaboração na realização das análises de MEV.

REFERÊNCIAS

ARANTES, S. P.; PEREIRA, F. P.; PEREIRA, A. C. C.; BANDEIRA, C. F.; MONTORO, S. R. **Avaliação do tratamento da biomassa de bambu via solução alcalina na presença de NaBH₄ para aplicação como reforço em compósitos de matrizes termoplásticas.** Anais do XV Colóquio Técnico-Científico do UniFOA. Volta Redonda-RJ, 2021.

ALBINANTE, S. R. et al.: **Revisão dos Tratamentos Químicos da Fibra Natural para Mistura com Poliolefinas.** *Quim. Nova*, v. 36, n. 1, p. 114 – 122, 2013. Disponível em: www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422013000100021&script=sci...tlng=p
Acesso em: 10 de setembro de 2023.

BENINI, K. C. C. C. **Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Lignocelulósicas: HPIS/Fibra da Casca do Coco Verde e Bagaço de Cana de Açúcar.** 2011, f. 106-113. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá – SP, 2011.

BRIGIDA, A.I.S.; CALADO, V.M.A.; GONCALVES, L.R.B.; COELHO, M.A.Z. **Effect of Chemical Treatments on Properties of Green Coconut Fiber.** *Carbohydrate Polymers*, v. 79, n. 4, p. 832-838, 2010.

ESMERALDO, M. A. **Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal/natural.** 2006, 119f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.





GEHLEN, L. R. **Efeito da utilização de fibras lignocelulósicas (açai e curauá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado.** 2014, f. 104. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2014.

GOMES, A.; MATSUO, T.; GODA, K.; OHGI, J. **Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curauá fiber green composites. Composites: Part A**, v.38, p.1811-1820, 2007. Disponível em: <www.sciencedirect.com/...rticle/pii/S1359835X07000747>. Acesso em 10 de setembro de 2023.

MERLINI, C.; AL – QURESHI, H. A.; SALMÓRIA, G. V.; BARRA, G. M. O.; PIRES, E. N. **Efeito do Tratamento Alcalino de Fibras de Juta no Comportamento Mecânico de Compósitos de Matriz Epóxi.** *Polímeros*, v. 22, n. 4, p. 339 – 344, 2012.

MORAES, A. G. O. **Estudo do íon borohidreto como agente protetor no tratamento alcalino de fibras de sisal.** 2010, f. 81. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2010.

MORAES, A. G. O. et al. **Análise de Weibull para o caráter protetor do íon borohidreto no tratamento alcalino superficial de fibras de sisal.** Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros - Foz do Iguaçu, PR - Outubro/2009

RAZERA, I. A. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica.** 2006.167f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SAHA, P.; MANNA, S.; CHOWDHURY, S. R.; SEN, R.; ROY, D.; ADHIKARI, B. **Enhancement of tensile strength of lignocellulosic jute fibers by alkali-steam treatment.** *Bioresource Technology*, v. 101, p.3182-3187, 2010.

SANTOS, A. M.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. **Desenvolvimento de compósito híbrido polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações de engenharia** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17º CBCiMat, Foz do Iguaçu, 2006.

TROEDER, M.L.; SEDAN, D.; PEYRATOUT, C.; BONNET, J. P.; SIMITH, A.; GUINEBRETIERRE, R.; GLOAGUEN, V.; KRAUSZ, P. **Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres.** *Composites: Part A*, v.39, p. 514-522, 2008.

