

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATEIRAIIS

CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANA LUÍZA ALMEIDA COELHO

OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DE FIBRAS DE COCO  
PARA A APLICAÇÃO EM ENGENHARIA

BELO HORIZONTE

2018

ANA LUÍZA ALMEIDA COELHO

OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DE FIBRAS DE COCO  
PARA A APLICAÇÃO EM ENGENHARIA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Dra. Roberta Viana Ferreira

BELO HORIZONTE

2018

ANA LUÍZA ALMEIDA COELHO

OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DE FIBRAS DE COCO  
PARA A APLICAÇÃO EM ENGENHARIA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Este trabalho de Graduação foi analisado e aprovado com nota: \_\_\_\_\_

---

Prof.: Dra. Roberta Viana Ferreira

---

Prof.: Dr. Marcello Rosa Dumont

---

Prof.: Dr. Sidney Nicodemos da Silva

BELO HORIZONTE

2018

## **AGRADECIMENTOS**

A minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dra. Roberta Viana Ferreira pela oportunidade de desenvolver esse estudo, confiança, paciência e ao instigo à pesquisa.

Aos professores da minha banca Dr. Marcello Rosa Dumont e Dr. Sidney Nicodemos da Silva pela compreensão.

Um agradecimento em especial à Deflor Bioengenharia por incentivar a pesquisa e fornecer o material do meu trabalho.

Aos meus pais por sempre proporcionarem o melhor para a minha educação, pelo investimento e confiança, aos tios e demais familiares pelo apoio em todos os momentos

Aos amigos e ao meu namorado Ian Vieira Nishibayaski que estiveram ao meu lado nessa caminhada, sempre me apoiando e acreditando no meu potencial.

## RESUMO

A obtenção de nanofibras de celulose por meio de fibras vegetais tem sido importante, uma vez que a celulose é o é um homopolissacárido ou composto orgânico mais abundante na biosfera, formado por unidades repetidas do dissacárido celobiose, por sua vez consistindo estes em unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas beta. Esse material tem sido utilizado numa gama grande de aplicações, inclusive em materiais biomédicos, devido suas propriedades elétricas, mecânicas, de biocompatibilidade, entre outras. Quando ela se encontra na escala nano, pode apresentar o módulo de elasticidade próximas a do Kevlar, com módulo de Young de 138 GPa e resistência à tração de 2 GPa. O presente trabalho tem como objetivo a obtenção da nanofibras de celulose utilizando como matéria-prima a fibra de coco, com o intuito de preparar um material que possa ser aplicado na fabricação de compósitos e esses atuarem em novos produtos na engenharia. Para a obtenção da nanofibras de celulose optou-se em realizar três tratamentos químicos: a mercerização, o branqueamento pela técnica TCF (Totally Chlorine-Free – Livre totalmente de cloro) e a hidrólise ácida. O resultado esperado era a total eliminação da hemicelulose e da lignina por meio da rota de tratamentos químicos escolhida. Por meio do MEV foi possível perceber a presença parcial de cristais de celulose após o branqueamento e que ao longo dos tratamentos químicos houve uma alteração da rugosidade da fibra de coco. Verificou-se ainda por meio do FTIR, a eliminação total da hemicelulose e parcial da lignina, devido à eliminação de bandas de adsorção característica a esse primeiro componente e alterações de intensidades da banda, como a diminuição das bandas características à lignina, comprovando assim a extração total e parcial de tais componentes. Os TGAs complementaram a informação do FTIR a respeito da presença dos três componentes (celulose, hemicelulose e lignina), devido às faixas temperaturas de degradação apresentadas e a ocorrência da modificação das amostras estudadas.

## **ABSTRACT**

The production of nanocellulose by vegetable fibers has been important, because cellulose is the homopolysaccharide or organic compound more abundant in the biosphere formed by repeated units of the disaccharide cellobiose, these in turn consisting in units of D glycosidic bonds. This material has been used in a wide range of applications, including biomedical materials, due to its electrical, mechanical, biocompatibility and other properties. When it is in the nano scale, it can present the modulus of elasticity close to Kevlar, with module of Young of 138 GPa and tensile strength of 2 GPa. The objective of this study is to obtain the nanocellulose using the raw material of the coconut fiber to be able to develop a material that can be applied in the manufacture of composites and in the creation of new engineering products. To obtain the nanocellulose, three chemical treatments were used: the mercerization, the bleaching by the TCF technique (Totally Chlorine-Free) and the acid hydrolysis. The expected result was the complete elimination of hemicellulose and lignin via the chosen chemical treatment route. It was possible to detect the partial presence of cellulose crystals after bleaching and there was a significant change in the morphology of the coconut fiber during the chemical treatments from MEV. Although no final white product was obtained, FTIR showed the total elimination of hemicellulose and partial lignin, due to the elimination of characteristic adsorption bands to this first component and alterations of band intensities, such as the decrease of characteristic peaks to lignin, thus proving the total and partial extraction of these components. The TGAs supplemented the FTIR information regarding the presence of the three components (cellulose, hemicellulose and lignin), due to the degradation temperature ranges presented and the occurrence of the modification of the samples studied.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da celulose .....	16
Figura 2 – Estruturas presentes na hemicelulose.....	17
Figura 3 – Estrutura da lignina .....	18
Figura 4 – Principais monômeros da lignina .....	19
Figura 5 – Esquema fibra vegetal .....	19
Figura 6 – Representação do processo de polpação .....	20
Figura 7 – Formação de nanocristais de celulose por meio de hidrólise ácida .....	22
Figura 8 – Aplicações de nanocristais de celulose .....	24
Figura 9 – Interações elétrons com a amostra .....	27
Figura 10 – Classificação das vibrações moleculares presentes nas ligações covalentes .....	30
Figura 11 – Fluxograma do processo .....	32
Figura 12 – Fibra de coco sem tratamento químico (como recebido).....	35
Figura 13 – Fibra de coco em processo de mercerização .....	36
Figura 14 – Etapas do branqueamento .....	37
Figura 15 – MEV das fibras de coco sem tratamento químico .....	38
Figura 16 – MEV das fibras de coco após a mercerização.....	39
Figura 17 - Modificação da fibra de coco após a mercerização .....	40
Figura 18 – MEV das fibras de coco após o branqueamento .....	40
Figura 19 – Espectro obtidos por FTIR das fibras de coco sem tratamento químico .....	41
Figura 20 – Espectro obtido por FTIR das fibras de coco após a mercerização .....	43
Figura 21 – Espectro obtido por FTIR das fibras de coco após o branqueamento.....	44
Figura 22 – Comparação dos FTIRs das fibras de coco .....	45
Figura 23 – TG Fibra sem tratamento químico .....	46
Figura 24 – TG Fibra após a mercerização.....	47
Figura 25 – TG Fibra após o branqueamento .....	48
Figura 26 – Etapas da hidrólise ácida.....	55
Figura 27 – Hidrólise ácida após a filtração à vácuo .....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas das principais fibras vegetais e sintéticas utilizadas em materiais compósitos .....	13
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas da fibra de coco verde (anã) .....	14
Tabela 3 – Propriedades mecânicas de diferentes meios de obtenção da celulose.....	17
Tabela 4 – Etapas do branqueamento .....	33
Tabela 5 – FTIR da fibra sem tratamento.....	42
Tabela 6 – FTIR da fibra após a mercerização .....	43
Tabela 7 – FTIR da fibra após o branqueamento .....	44

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2 – OBJETIVOS .....</b>	<b>12</b>
2.1- OBJETIVOS GERAIS .....	12
2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
<b>3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
3.1 – FIBRAS NATURAIS.....	13
3.2 – CELULOSE.....	15
3.3 – HEMICELULOSE.....	17
3.4 – LIGNINAS .....	18
3.5 – OBTENÇÕES DAS NANOFIBRAS NATURAIS .....	19
3.6 – APLICAÇÕES DE NANOFIBRAS DE COCO.....	23
3.7 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	25
3.7.1 – Análise Termogravimétrica .....	25
3.7.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	26
3.7.3 – Espectroscopia de Infravermelho .....	28
<b>4- MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>31</b>
4.1 – MATERIAIS.....	31
4.2 – MÉTODOS.....	31
4.2.1 – Mercerização (Tratamento com NaOH 10%).....	32
4.2.2 – Branqueamento .....	32
4.2.3 – Hidrólise Ácida.....	33
4.3 – CARACTERIZAÇÃO .....	33
4.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	33
4.3.2 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	33
4.3.3 – Análise Termogravimétrica (TGA) .....	34
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>35</b>
5.1 – RESULTADO VISUAL .....	35
5.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	37
5.3 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	41
5.4 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	45
<b>6 – CONCLUSÃO.....</b>	<b>49</b>
<b>7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>50</b>
<b>8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>51</b>
<b>APÊNDICE A – ASPECTO VISUAL HIDRÓLISE ÁCIDA .....</b>	<b>55</b>
<b>ANEXO A – ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DA FIBRA DE COCO .....</b>	<b>57</b>

<b>ANEXO B – ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO HIDRÓXIDO DE SÓDIO .....</b>	<b>58</b>
<b>ANEXO C – ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO ÁCIDO SULFÚRICO .....</b>	<b>59</b>
<b>ANEXO D – ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO .....</b>	<b>60</b>

## 1 – INTRODUÇÃO

A substituição de fibras sintéticas por fibras vegetais tem sido vantajosa por se tratar de uma fonte renovável, biodegradável, de baixo custo e por causar menor impacto ambiental. Além disso, as fibras vegetais possuem menor densidade e provocam menor desgaste do que as sintéticas quando processadas nos equipamentos convencionais de polímeros (MATTOSO, PEREIRA, SOUZA, & AGNELLI, 1996; ROSA, 2012).

Aliada as questões ambientais e melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas, polímeros reforçados com nanofibras de celulose ou seus derivados tem sido foco de muitos trabalhos em virtude principalmente do tamanho nanométrico e da alta cristalinidade da celulose incorporada. Os cristais de celulose isolados apresentam alta resistência mecânica e rigidez, podendo ter desempenhos próximo ao do Kevlar, com módulo de Young próximo de 138 GPa e resistência à tração próximo à 2 GPa. Com isso, a incorporação de uma pequena quantidade de aditivo em escala nanométrica pode produzir compósitos com propriedades melhoradas e que podem ter diferentes aplicações industriais e tecnológicas (MACHADO, et al., 2014; ROSA, 2012).

A grande disponibilidade no Brasil de fontes de fibras vegetais ricas em celulose, como o coco, e seu baixo custo, justificam a utilização destas fibras como fontes de matéria-prima para a obtenção de nanomateriais biodegradáveis reforçados com nanofibras de celulose extraída da fibra de coco (MACHADO, et al., 2014).

O presente trabalho teve como objetivo a busca de métodos de obtenção da nanofibras de coco por meio de três tratamentos químicos: mercerização, branqueamento e hidrólise ácida. A mercerização consistiu em utilizar uma solução aquosa de 10% (m/v) de NaOH, o branqueamento de uma combinação de duas soluções aquosas de 4% (m/v) de NaOH e 24% (v/v) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a hidrólise ácida de uma solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 60%. O diferencial desse trabalho é a utilização da técnica TCF, técnica que não utiliza soluções que apresentam percloratos, tornando assim uma rota de obtenção mais limpa e menos agressiva ao meio ambiente. Normalmente para o tratamento de fibras de coco utilizam-se reagentes com percloratos, por se tratar de material lignocelulósico rico em lignina, como será apresentado na tabela 2, sendo esse constituinte o mais difícil de ser removido. Antes e após cada etapa de tratamento químico, foram realizadas as seguintes técnicas de caracterização: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA). O resultado esperado era a total

eliminação da hemicelulose e da lignina por meio da rota de tratamentos químicos escolhida. Por meio do MEV foi possível perceber a presença parcial de cristais de celulose após o branqueamento e que ao longo dos tratamentos químicos houve uma alteração significativa da morfologia da fibra de coco. Verificou-se ainda por meio do FTIR, a eliminação total da hemicelulose e parcial da lignina, devido à eliminação de bandas de adsorção característica a esse primeiro componente e alterações de intensidades da banda, como a diminuição de picos característicos à lignina, comprovando assim a extração total e parcial de tais componentes. Os TGAs complementaram a informação do FTIR a respeito da presença dos três componentes (celulose, hemicelulose e lignina), devido às faixas temperaturas de degradação apresentadas e a ocorrência da modificação das amostras estudadas.

## **2 – OBJETIVOS**

### **2.1- Objetivos gerais**

Processar e caracterizar nanofibras de coco para aplicação como material de engenharia.

### **2.2- Objetivos específicos**

- Obter fibras de celulose a partir do coco por meio de tratamentos de desnaturação química, realizado em 2 etapas em soluções aquosa: a primeira de 10% (m/v) de NaOH e a segunda de 4% (m/v) de NaOH e 24% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (v/v).
- Caracterizar físico-quimicamente as fibras vegetais após os tratamentos químicos em cada uma das 3 etapas por: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA).

### 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 – Fibras Naturais

As fibras ou filamentos correspondem ao elemento de reforço efetivo dos compósitos estruturais que suportam carregamento mecânico, possuindo menores quantidades de defeitos com relação à sua porção mássica. Quanto menores, os materiais tendem a apresentar menor quantidade de defeitos, induzindo menos falhas, aproximando da resistência teórica do material em questão, no qual é representado pela resistência coesiva das camadas adjacentes dos átomos (NETO & PARDINI, 2006).

As fibras naturais são aquelas encontradas na natureza e utilizadas “in natura” ou após beneficiamento podem ser divididas em fibras de origem animal, mineral e vegetal, sendo a última também conhecida como material lignocelulósico. As fibras e cargas naturais vegetais, originadas ou não de resíduos, citadas na literatura especializada como potenciais modificadores de polímeros termoplásticos são: sisal, coco, juta, rami, curauá, fibra de bagaço de cana de açúcar e soja, sendo essas fibras nativas brasileiras, enquanto kenaf, fique e hemp, as mais comuns em outros países. Na tabela 1, têm-se as propriedades mecânicas de fibras naturais e sintéticas utilizadas normalmente como reforço de materiais conjugados (MARINELLI et al., 2008).

**Tabela 1 – Propriedades mecânicas das principais fibras vegetais e sintéticas utilizadas em materiais compósitos**

<b>Fibra</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Alongamento (%)</b>	<b>Tensão de Ruptura (MPa)</b>	<b>Módulo de Young (GPa)</b>
<b>Algodão</b>	1,5 – 1,6	7,0 – 8,0	287 – 597	5,5 – 12,6
<b>Juta</b>	1,3	1,5 – 1,8	393 – 773	26,5
<b>Rami</b>	-	3,6 – 3,8	400 – 938	61,4 – 128
<b>Linho</b>	1,5	2,7 – 3,2	345 – 1035	27,6
<b>Sisal</b>	1,5	2,0 – 2,5	5511 – 635	9,4 – 22
<b>Fibra de coco</b>	1,2	3,0	175	4,0 – 6,0
<b>Vidro-E</b>	2,5	2,5	2000 – 3500	70,0
<b>Vidro-S</b>	2,5	2,8	4750	86,0
<b>Aramida (normal)</b>	1,4	3,3 – 3,7	3000 – 3150	63,0 – 67,0
<b>Carbono (padrão)</b>	1,4	1,4 – 1,8	4000	230,0 – 240,0
<b>Curauá</b>	1,4	4,2	890 – 4200	50,4

Fonte: MARINELLI et al., 2008.

Na tabela 2, tem-se as propriedades físico-químicas do coco verde da variedade anã, vale destacar o alto percentual de lignina presente no coco.

**Tabela 2 – Propriedades físico-químicas da fibra de coco verde (anã)**

<b>Propriedade e Composição</b>	<b>Valor</b>
<b>pH</b>	5,4
<b>Densidade</b>	70 g/L
<b>Porosidade</b>	95,6 %
<b>Retenção de água</b>	538 mL/L
<b>Lignina</b>	35 a 45 %
<b>Celulose</b>	23 a 43 %
<b>Hemicelulose</b>	3 a 12 %

Fonte: SOUZA E. S. et al. , 2015.

A utilização de fibras vegetais em compósitos de matriz termoplástica tem se dado devido questões ambientais, como biodegradabilidade e redução da poluição, baixo custo e disponibilidade de matéria-prima, além de melhorias nas propriedades mecânicas do polímero (BONELLI & A. ELZUBAIR, 2005). Ainda visando a redução do impacto ambiental, a utilização de fibras vegetais tem sido uma alternativa, uma vez que se trata de uma fonte renovável e uma maneira de reduzir a quantidade de resíduo sólido dos aterros sanitários, sendo o resíduo de coco oriundo da indústria alimentícia dos países tropicais. Durante o verão no Rio de Janeiro são produzidos cerca de 12000 toneladas/mês desse resíduo sólido. A facilidade de produção, baixa densidade e alta disponibilidade de material são fatores benéficos da fibra de coco. Além disso, o seu custo de produção e abrasividade são menores do que a das fibras sintéticas, tornando a substituição das fibras sintéticas uma alternativa (FURTADO, 2006; MARINELLI et al., 2008).

As aplicações das fibras naturais são amplas, desde aplicações de baixo valor agregado e mais clássicas, como produtos têxteis, artigos decorativos, até aplicações como reforço em materiais complexos em aplicações de alto desempenho, como aplicações automotivas. Tem se tornado uma tendência a substituição de materiais monolíticos por materiais poliméricos reforçado por fibras, devido principalmente a seu baixo custo e boas propriedades mecânicas. Normalmente, utilizam-se fibras sintéticas como reforço de materiais poliméricos, tais como as fibras de vidro, carbono e aramida. Entretanto, fibras sintéticas apresentam uma série de desvantagens, tais como não são materiais obtidos de fontes renováveis, não são biodegradáveis, entre outros (TOMCZAK, 2010).

Fibras naturais possuem menor abrasividade que as sintéticas, proporcionando menor desgaste aos equipamentos durante o processamento. Menor custo de fabricação, propriedades físico-mecânicas equivalentes ou superiores as fibras inorgânicas, além da possibilidade de descarte após a vida útil – biodegradável. É importante ressaltar a propriedade de isolante térmico das fibras celulósicas, fornecendo um menor custo com aquecimento quando aplicada. Outra aplicação das fibras naturais se dá no tratamento de resíduos industriais como absorventes de metais pesados (SILVA et al., 2009; BACIC & NETO, O.P., 2004).

Fibras lignocelulósicas possuem um fator limitante durante o processamento, a temperatura de trabalho, uma vez que se tem facilidade em degradar. Como é necessário obter misturas homogêneas na fabricação do compósito, é conveniente utilizar uma matriz adequada, não permitindo que a fase descontínua seja submetida a elevadas temperaturas durante o processamento. Além disso, tais fibras possuem características higroscópicas e são sensíveis a umidade, gerando degradação e inchamento ao absorverem água. Recomenda-se, portanto, a utilização de matrizes termoplásticas, sendo o polipropileno, um polímero adequado para atender as condições descritas (ISHIZAKI, 2006; NETO; PARDINI, 2006).

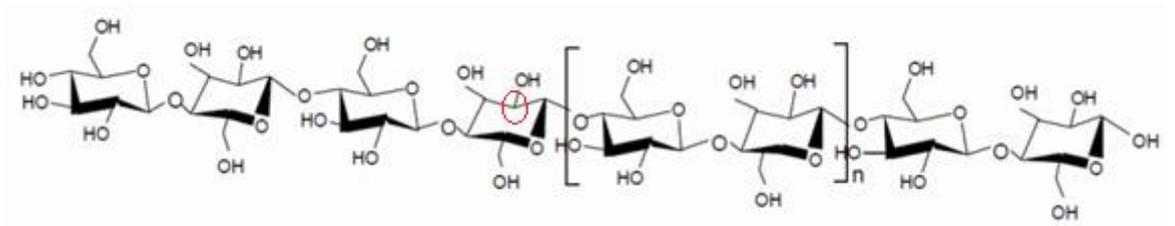
Assim como as fibras, a principal aplicação das nanofibras de celulose é como fase de reforço em compósitos de matriz polimérica. Devido a grande área superficial que se pode atingir utilizando as nanofibras como material de reforço, estudos relatam melhorias no desempenho mecânico de polímeros reforçados com tais, pois essas permitem uma melhor interação com a matriz polimérica e quando bem dispersas na matriz de forma a não dificultar a mobilidade das cadeias poliméricas, podem proporcionar um aumento de resistência mecânica e condutividade. Além disso, assim como as fibras vegetais, as nanofibras de celulose possuem geralmente baixo custo e são de origem natural renovável (CARNEIRO, 2013).

### **3.2 – Celulose**

Polímeros celulósicos são os polímeros mais abundantes do mundo, principal polissacarídeo que constitui praticamente todas as paredes das células vegetais e de algumas espécies de fungos, sendo produzida por meio da fotossíntese. Para a fabricação de um termoplástico proveniente da celulose é necessário realizar uma modificação química, uma vez que a celulose pura se decompõe antes da temperatura de fusão (HARPER, 1999, tradução nossa).

A celulose é um polímero linear, como ilustrado na figura 1, formado por moléculas de glicose ligadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosílicas entre unidades D-glicopiranosose. Normalmente, o grau de polimerização (DP) das cadeias celulósicas varia entre 5000 e 7500. Os anéis de glicose, relativamente rígidos, são encontrados na sua energia mais baixa à temperatura ambiente; com isso, o carbono 4 (C4), circulado em vermelho na figura 1, é mantido na sua configuração trans. Tendo em vista tal configuração, os grupos hidroxilas e os substituintes hidroximetila dos anéis de piranosose encontram-se em posições equatoriais, enquanto os prótons hidrofóbicos alifáticos nas axiais (OGEDA; PETRI, 2010).

**Figura 1 – Estrutura da celulose**



Fonte: MENDES, 2014.

As cadeias celulósicas cristalinas encontram-se na conformação de dupla-hélice, achatada e estendida, sendo que pequenas variações na conformação e no empacotamento das cadeias dentro dos cristais geram polimorfos cristalinos, também obtidos por processos de tratamentos químicos, sendo que os alomorfos conhecidos são:  $I\alpha$ ,  $I\beta$ , II,  $III_I$ ,  $III_{II}$ ,  $IV_I$  e  $IV_{II}$ . Porém, a celulose nativa, mais abundante, corresponde à celulose  $I\alpha$  e  $I\beta$  (OGEDA; PETRI, 2010).

A celulose  $I\alpha$  é, cristal triclinico com uma celobiose por célula unitária, produzido principalmente por bactérias e fungos, enquanto a celulose  $I\beta$  é produzida principalmente por plantas superiores, cristal monoclinico com duas metades de celobises por célula unitária. A segunda celulose é termodinamicamente mais estável, sendo obtida através do alomorfo  $I\alpha$  por recozimento a 270°C (OGEDA; PETRI, 2010).

Vale lembrar que cada forma cristalina apresenta características físicas, químicas, ópticas e elétricas específicas, tais como: solubilidade, densidade, ponto de fusão, forma do cristal. Alterações na estrutura cristalina da celulose promovem alterações nas propriedades mecânicas, como resistência à tração e alongamentos finais, na tabela 3, tem-se alguns valores dessas propriedades referentes a diferentes meios de obtenção da celulose (HARPER, 1999, tradução nossa; ODEGA & PETRI, 2010).

Tabela 3 – Propriedades mecânicas de diferentes meios de obtenção da celulose

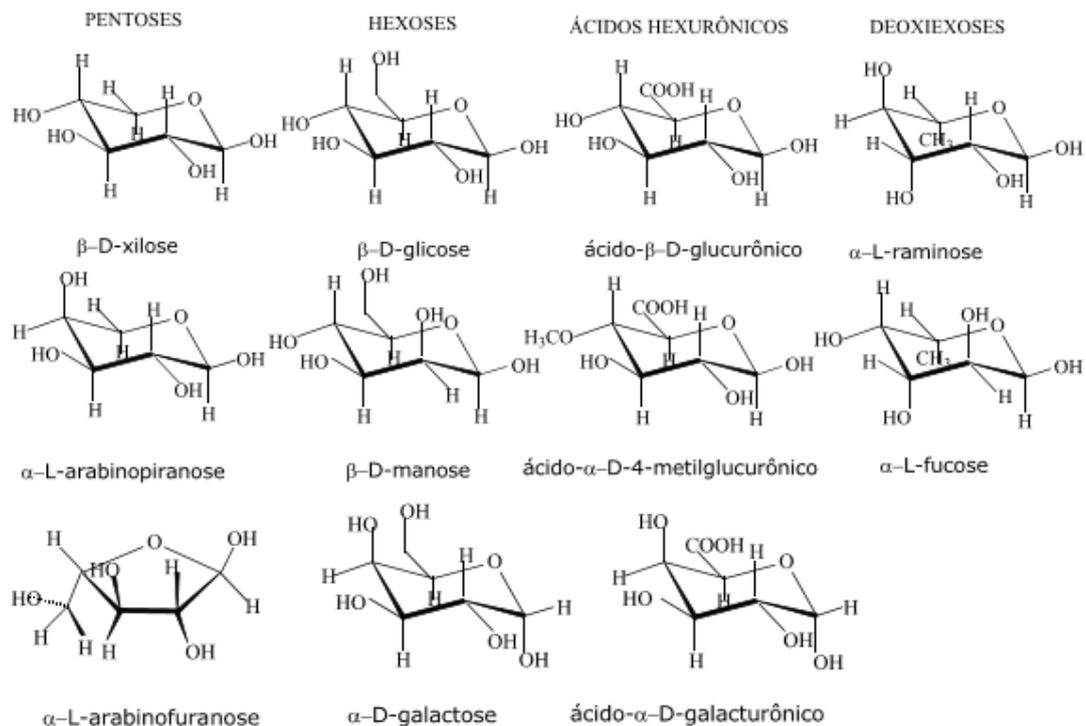
Origem	Resistência à tração (MPa)		Alongamento final (%)	
	Seco	Úmido	Seco	Úmido
Rami	900	1060	2.3	2.4
Algodão	200 – 800	200 – 800	12 – 16	6 – 13
Linho	824	863	1.8	2.2
Rayon	200 – 400	100 – 200	8 – 26	13 – 43
Acetato de celulose	150 – 200	100 – 120	21 – 30	29 – 30

Fonte: HARPER, 1999.

### 3.3 – Hemicelulose

As hemiceluloses são polissacarídeos ramificados formados por diversos grupos de açúcares ligados entre si, sendo o D-xilose o principal, com pequenas quantidades de L-arabinose, D-glicose, D-manose, D-galactose, ácido glucurônico e ácido manurônico. Possui baixo grau de polimerização com apenas regiões amorfas, favorecendo a absorção de água, aumentando a área de ligação das fibras, reduzindo o tempo e energia para o refino da massa celulósica. É solúvel a álcali e rapidamente atacado por ácido mineral a quente (CASTRO, 2009). A estrutura da hemicelulose é exposta na figura 2.

Figura 2 – Estruturas presentes na hemicelulose



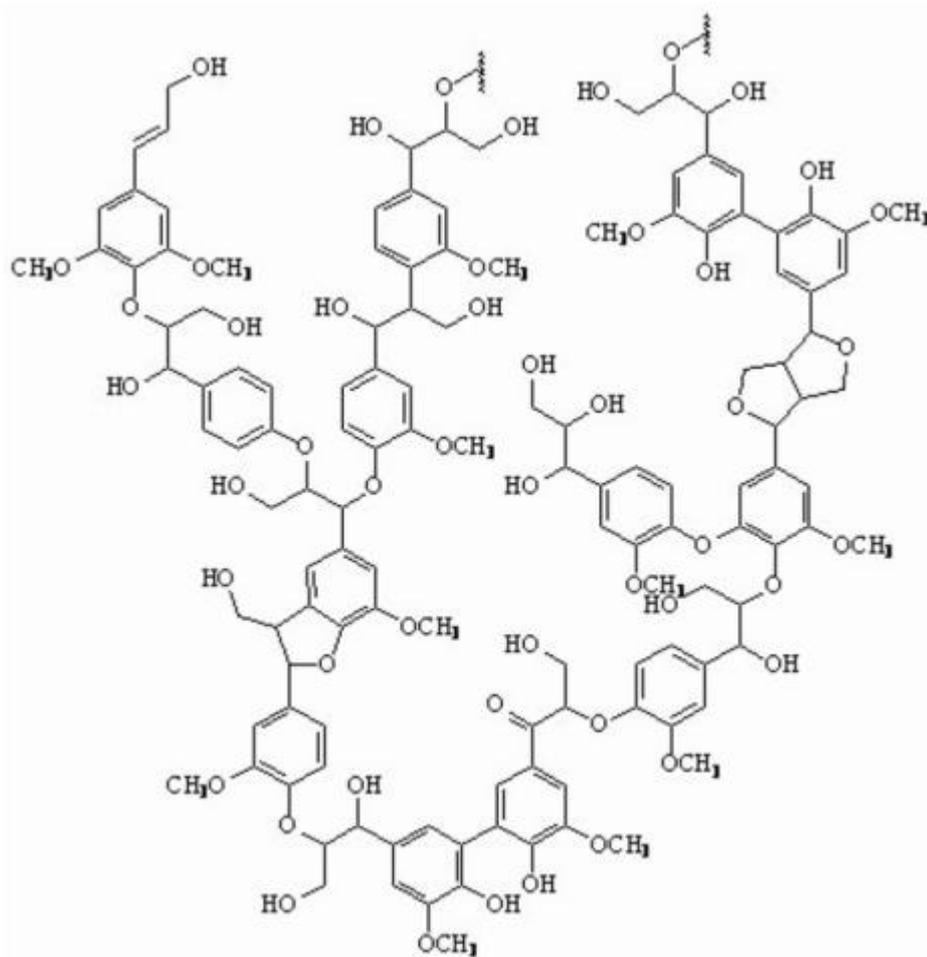
Fonte: ROSA, 2012.

### 3.4 – Ligninas

As ligninas são redes poliméricas tridimensionais formadas por unidades de fenilpropano interligadas. Podem ser utilizadas na fabricação de espumas de poliuretanas resinas fenólicas e epóxi, quando submetidas à degradação a frações de massas molares menores, sendo fonte de fenol e etileno, além disso, podem ser convertidas em fibra de carbono (OGEDA; PETRI, 2010).

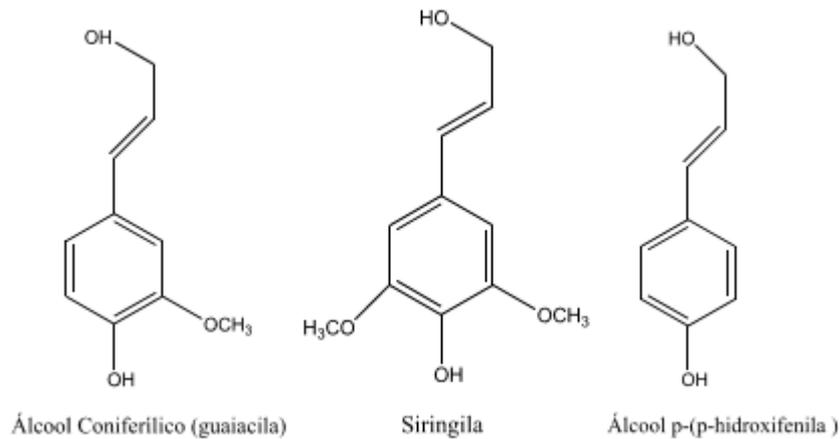
Polímero amorfo, considerado uma das substâncias mais resistentes da estrutura vegetal, proporcionando firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose. É encontrada na biomassa vegetal associada à celulose e a hemicelulose, impedindo a degradação desses (CASTRO, 2009). A estrutura da lignina é exposta na figura 3 e seus principais monômeros na figura 4.

**Figura 3 – Estrutura da lignina**



Fonte: BACELLAR, 2014.

**Figura 4 – Principais monômeros da lignina**



Fonte: MARIANO, 2013.

### 3.5 – Obtenções das Nanofibras Naturais

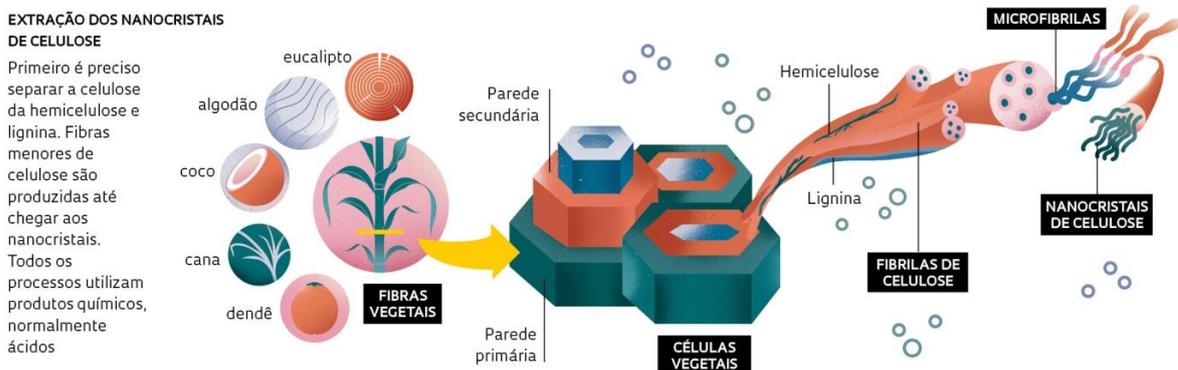
Os principais constituintes das fibras vegetais são: celulose, lignina e hemicelulose. Para se obter a celulose, mais especificamente realizar o isolamento das fibras de celulose, é necessário o desmembramento do complexo lignina-celulose-poliose. Para isso, é necessário realizar o processo de polpação que consiste em eliminar a lignina e a hemicelulose por tratamentos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou a combinação desses sem desintegrar a celulose (SILVA et al., 2009).

Nas figuras 5 e 6, tem-se a representação dos constituintes das fibras vegetais e da separação das substâncias presentes nessas no processo de polpação.

**Figura 5 – Esquema fibra vegetal**

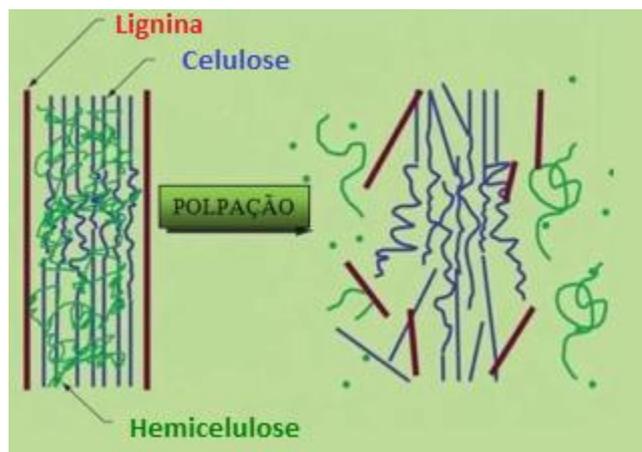
### Matéria-prima extraída do interior das plantas

Novo material é gerado a partir da celulose encontrada em grande parte dos vegetais



Fonte: CAMPOS, 2017.

**Figura 6 – Representação do processo de polpação**



Fonte: ROSA, 2012.

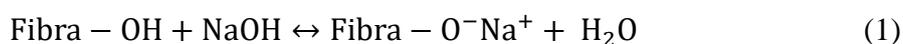
Os pré-tratamentos físicos, tais como a moagem e a irradiação por micro-ondas reduzem o tamanho das partículas, porém, diminuem o grau de cristalinidade e o grau de polimerização da celulose. Os tratamentos biológicos consistem na utilização de bactérias e fungos que secretam enzimas extracelulares que auxiliam na eliminação da hemicelulose e da lignina, como a lignina peroxidase e lactases. Como pré-tratamento químico tem-se os processos de polpação, sendo um exemplo o de explosão a vapor muito utilizado por promover melhores resultados em relação aos processos físicos. Apesar da sua eficiência, a polpação não consegue eliminar totalmente a lignina, sendo necessário realizar o método de branqueamento em seguida (OGEDA; PETRI, 2010).

A explosão a vapor consiste em submeter à biomassa a uma pressão de vapor entre 200 psi a 400 psi numa faixa de temperatura de 150°C a 270°C durante alguns minutos. Esse processo pode ocorrer com ou sem a presença de catalisadores químicos como ácido sulfúrico, dióxido de enxofre, hidróxido de sódio e amônia. A descompressão gera uma auto-hidrólise da hemicelulose e da lignina, otimizando o processo convencional de polpação (OGEDA; PETRI, 2010; ROSA, 2012).

No processo químico Kraft, o mais disseminado na indústria de papel e celulose, uma das etapas consiste em preparar uma polpa por meio do cozimento da matéria-prima numa solução de hidróxido e sulfeto de sódio à 160°C. Esse processo químico permite que os ânions de hidróxido e de hidroxissulfeto clivem as macromoléculas de lignina presente na matriz de hemicelulose em fragmentos menores e solúveis no banho aquoso e salino, rompendo por exemplo as ligações de  $\alpha$ -aril éter e o  $\beta$ -aril éter; removendo assim, quantidade considerável

da lignina. O processo Kraft precede o branqueamento, que além da deslignificação, clareia a polpa da etapa anterior (SILVA et al., 2009).

Tratamentos com o hidróxido de sódio (NaOH) sob forte agitação são conhecidos na literatura como mercerização, no qual consiste em imergir a fibra no banho alcalino promovendo a eliminação de lignina, hemicelulose e demais componentes da fibra vegetal, como apresentado na reação 1. O grau de eliminação desses constituintes dependerá da concentração da solução, proporção fibra/solução, tempo de exposição e temperaturas (PEREIRA, 2010).



As hemiceluloses presentes nas polpas são um dos fatores importantes de perdas no branqueamento com o tempo, por amarelecimento. A mudança de cor pode ocorrer devido a grande reatividade das hemiceluloses com soluções que contenham bases; também são indesejáveis na produção de derivados de celulose, pois prejudicam as operações de fabricação e a qualidade do produto final. Originalmente, a lignina possui coloração branca ou amarela-clara, porém devido a sua reatividade, sofre reações de seus grupos cromóforos tornando-se fortemente colorida (NETO H. F.).

A mercerização com uma solução 10% de NaOH é um processo mais eficiente para a remoção das impurezas na estrutura interna das fibras vegetais. Esse tratamento desagrega as fibras - formando microfibras - aumentando assim, a área superficial efetiva disponível para o contato com a matriz. Aprimora, mecanicamente, a ligação com o entrelaçamento entre a matriz e superfície rugosa, fazendo com que aumente a tensão superficial e a molhabilidade. Logo, tem-se um melhor desempenho das propriedades mecânicas do compósito (MARINELLI et al., 2008).

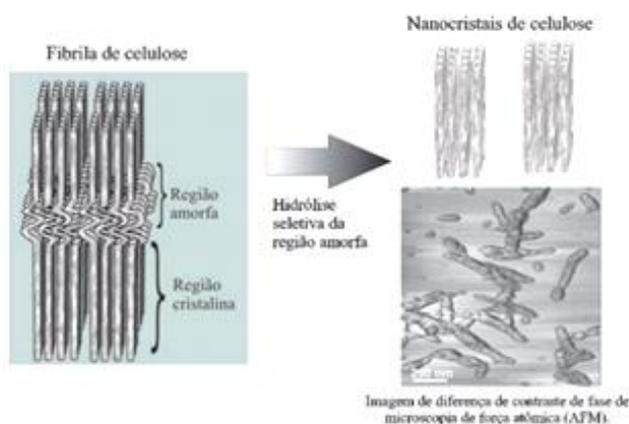
O processo de branqueamento utiliza-se reagentes químicos à base de cloro, como o próprio cloro ( $\text{Cl}_2$ ), dióxido de cloro e hipoclorito de sódio, gerando compostos organoclorados, de elevada toxicidade. O processo TCF (Totally Chlorine-Free – Livre totalmente de cloro) é uma maneira de branqueamento com menor impacto ambiental comparando os processos com cloro. Uma possibilidade TCF é a utilização de perácidos, como o ácido peracético e o ácido permonossulfúrico que são fortes agentes oxidantes e permitem a produção de polpas celulósicas de maior resistência e maiores índices de

deslignificação, evitando que a alvura seja desfeita e impedindo a degradação da celulose (SILVA et al., 2009; ROSA, 2012).

Pode-se mesclar na técnica TCF, a utilização dos perácidos junto ao meio alcalino, como NaOH, KOH e NH<sub>4</sub>OH ou sulfito NaOH/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> em meio alcalino, ambos proporcionam uma qualidade superior na obtenção da polpa celulósica aos métodos que utilizam apenas o meio alcalino (SILVA et al., 2009).

Para a obtenção final dos nanocristais de celulose ao invés de microfibrilas (composto por regiões amorfas e cristalinas), realiza-se uma hidrólise ácida a fim de quebrar as microfibrilas, ilustradas na figura 7, provenientes do processo de branqueamento. Os íons hidrônio atacam as regiões amorfas das nanofibrilas, de menor densidade e maior área de contato devido à desorganização das mesmas causando uma clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas, liberando a região cristalina. Nanocristais de celulose apresentam grande razão de aspecto (PEREIRA, 2010; ROSA, 2012).

**Figura 7 – Formação de nanocristais de celulose por meio de hidrólise ácida**



Fonte: SILVA et al., 2009.

O ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) é comumente utilizado na hidrólise ácida, pois gera uma solução coloidal estável, provocada pela repulsão eletrostática entre os nanocristais, causada pela carga superficial negativa obtida da substituição dos grupos hidroxila por grupos sulfatos, após hidrólise. Com ácido sulfúrico os nanocristais não precipitam nem floculam, pois a presença de cargas na superfície controlam as interações entre os nanocristais, interferindo no comportamento reológico das suspensões (PEREIRA, 2010, p. 13; ROSA, 2012).

Fatores como o ácido utilizado, a concentração do ácido, tempo de hidrólise e temperatura podem determinar o tamanho dos nanocristais, o rendimento e a qualidade da solução. Foi verificado na celulose de algodão, por exemplo, que o aumento do tempo de hidrólise com ácido sulfúrico proporcionou uma diminuição no comprimento dos nanocristais e um aumento na carga superficial dessas partículas. Ainda não se tem uma relação de como ocorre à influência da temperatura com o tamanho dos nanocristais, apenas que há uma variação do diâmetro. Com relação à concentração, utiliza-se, normalmente, na faixa entre 55% e 65% (PEREIRA, 2010; ROSA, 2012).

A presença de impurezas naturais e artificiais na superfície das fibras vegetais após o beneficiamento promove uma menor adesividade entre a matriz e o reforço de materiais compósitos, sendo que em fibras de sisal, a realização da lavagem com água consegue remover parte das impurezas, aumentando a adesividade (MARINELLI et al., 2008).

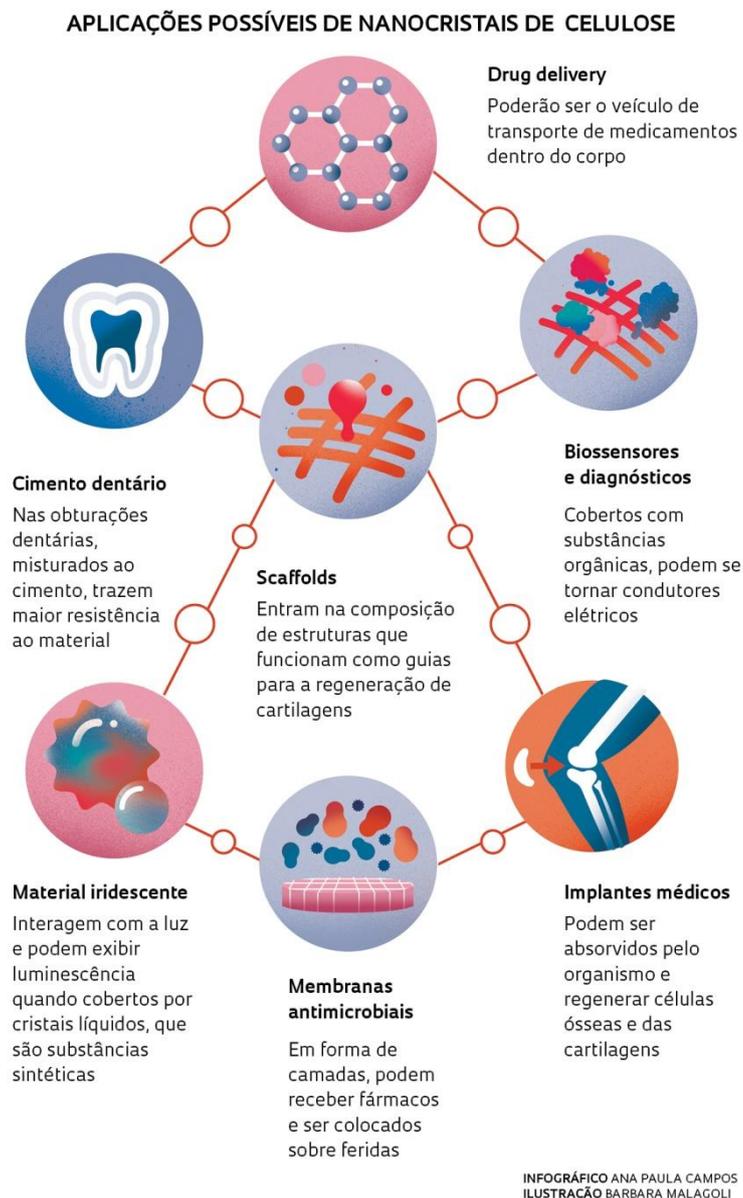
Utilizar peróxidos alcalinos para o tratamento superficial das fibras tem como objetivos melhorar na molhabilidade e modificar a microestrutura, a superfície topográfica e os grupos químicos; proporcionando uma interação de fibras naturais com matriz polimérica mais eficiente (MANOEL et al., 2015).

### **3.6 – Aplicações de Nanofibras de Coco**

As aplicações das nanofibras transitam diversas áreas, desde a automobilística até a biológica. Dependendo da matéria-prima e das condições de hidrólise, vários tamanhos podem ser obtidos, o que influencia diretamente na aplicação da nanofibras de celulose, geralmente associado a compósitos. Dentre as aplicações mais comuns, tem-se o preenchimento desse tipo de material como reforço em compósitos, visando compósitos menos densos, mais resistentes e biodegradáveis. Algumas aplicações, exemplificadas também na figura 8, são: síntese de materiais com nanoporos uniformes, onde os nanocristais seriam misturados com material resistente a altas temperaturas e depois de mineralizados são incinerados, deixando nanoporos, aumentando a superfície; papel condutor para fabricação de dispositivos eletrônicos (capacitores, transistores, indutores) e papel inteligente (sensores, dispositivos de comunicação, campos eletromagnéticos); filmes utilizados como embalagens para alimentos e produtos farmacêuticos, como barreira contra umidade e oxigênio; filmes ópticos transparentes, para embalagens translúcidas, e para telas de aparelhos eletrônicos, como celulares e computadores. Esse material como hidrogel pode-se aplicar como absorventes de água para aplicações específicas, tais como, produtos de higiene pessoal,

dispositivos biomédicos, incluindo lentes de contato gelatinosas, revestimentos de superfície lubrificantes, dispositivos de liberação controlada de drogas, curativos, imobilização de células e substratos de cultura celular tridimensional (PEREIRA, 2010).

**Figura 8 – Aplicações de nanocristais de celulose**



Fonte: CAMPOS, 2017.

Nanocristais de celulose podem ser obtidos por meio de hidrólise ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  64%) a 45°C por 150 min de fibras de coco, previamente branqueados. Com a suspensão aquosa dos nanocristais de celulose, pode-se preparar um compósito de nanocristais com látex, com intuito de reforçar o elastômero. A solução é mantida em agitação por 20 minutos, vertido em placas de vidro e o processo de secagem é de dois dias em temperatura ambiente com mais 12

horas na estufa à 50°C. Percebeu-se que a adição de 10% em massa desses nanocompósitos agregaram num aumento de 50% da tensão de ruptura do látex (ROSA, et al., 2009).

Com a técnica de realização de tratamentos químicos, obteve-se nanocristais provenientes da fibra de coco a fim de serem aplicados como sensor de pressão por meio de dois tratamentos químicos, o primeiro com o hipoclorito de sódio e o segundo, com ácido sulfúrico 1M com o auxílio de um reator. As fibras obtidas foram modificadas com quantidades de anilina e de pesulfato de amônio. Como resultado, obteve-se um material que com menor valor de resistividade, enquanto a fibra de coco não modificada atingia uma resistividade de  $10^7$  Ohm, a nanofibras de celulose apresentou uma resistividade de  $10^3$  Ohm e teve um aumento de 46.000 vezes na condutividade com a adição de 2% de polianilina, já com a adição de 7% de poliamida, a condutividade chegou a 1.800.000 vezes maior que a fibra de coco sem tratamento químico (SOUZA, et al., 2011).

Outro trabalho produziu um compósito com nanofibras de celulose oriunda da fibra de coco utilizando como matriz amido com glicerol por meio de um conjunto de tratamentos químicos, sendo as fibras lavadas em uma solução de 2% de NaOH durante 4 horas em agitação contante à 80°C. Após lavada e filtrada, as fibras obtidas foram branqueadas com 1,7% de solução de hipoclorito de sódio juntamente com uma solução tampão sob agitação por 6 horas à 60°C. Anteriormente a hidrólise ácida com solução de 64% de  $H_2SO_4$  à 50°C durante 15 minutos, o produto branqueado foi filtrado, secado e pulverizado em moinho. Após filtradas, avolumadas e centrifugadas, a suspensão passou pelo método de diálise. O compósito foi obtido pelo método casting à 70°C, utilizando amido de mandioca em água destilada, glicerol como plastificante e a suspensão da nanofibras de celulose como reforço. Como resultado, obteve-se formulações que chegaram a ter um compósito com módulo de Young quase 15 vezes maior (470,9 MPa) que o filme sem a nanofibras de celulose, com tensão máxima mais de 1.000 vezes maior (14,09 MPa) e deformação 93,3 vezes menor (MACHADO, et al., 2014).

### **3.7 – Técnicas de Caracterização**

#### **3.7.1 – Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica (TGA) ou termogravimetria (TG) é um processo contínuo no qual se mede a variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura) ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). Com isso, a amostra é aquecida ou resfriada numa faixa de velocidade entre 5°C/min e 10°C/min,

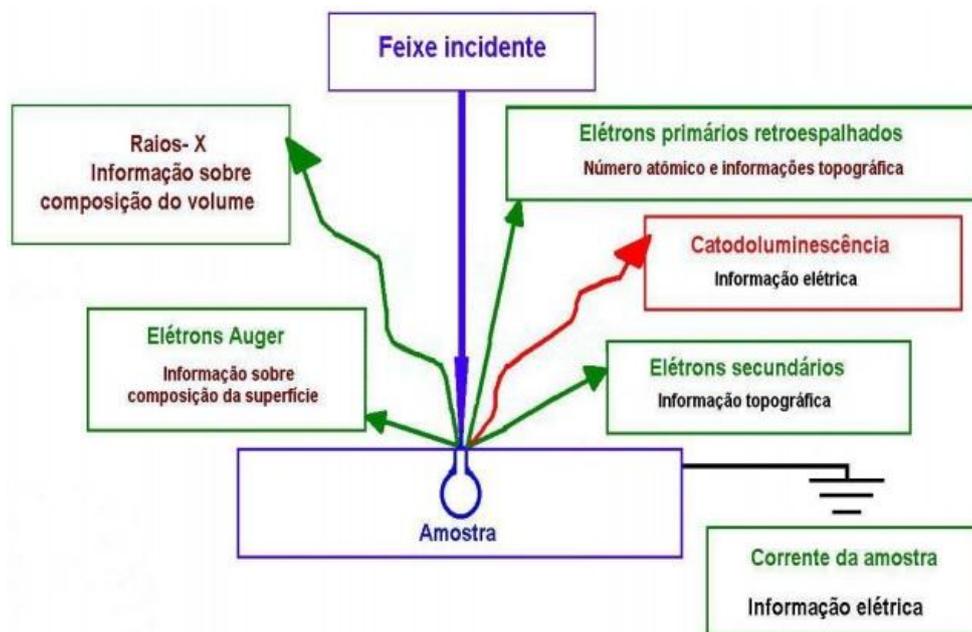
normalmente para polímeros, ou numa temperatura fixa (LUCAS; MONTEIRO; SOARES, 2001).

A queima da amostra pode ser realizada numa atmosfera inerte contendo gás nitrogênio ( $N_2$ ), oxidativa contendo ar, corrosiva ( $SO_2$ ) ou à vácuo (até aproximadamente  $8 \times 10^{-5}$  torr) sendo mais comum utilizar o gás inerte. O resultado da técnica se dá com a formação do gráfico de temperatura ou tempo versus percentual de massa perdida ou ganhada, sendo possível determinar nas curvas apresentadas pelo gráfico as temperaturas de início (onset) e fim (endset) das transformações. A partir dessa técnica é possível determinar a temperatura na qual ocorre a decomposição das substâncias orgânicas de baixa massa molar e inorgânicas, o teor de umidade, voláteis e de cinzas, a cinética das reações, entre outros (LUCAS; MONTEIRO; SOARES, 2001).

### **3.7.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura**

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ou Scanning Electron Microscope (SEM) consiste da coluna ótico-eletrônica, da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem. A coluna ótico-eletrônica possui um canhão de elétrons e um sistema com várias lentes eletromagnéticas para desmagnificação, sendo o canhão responsável por emitir um fino feixe de elétrons com alta energia que será captada pelos detectores e o conjunto de lentes com a função de focar o feixe num pequeno diâmetro em determinada região da amostra. Essa incidência se dá por meio do filamento que sofre um aquecimento proveniente da corrente elétrica, promovendo assim, um efeito termoiônico. Após a incidência na superfície da amostra, ocorre uma interação entre os elétrons e a amostra, onde parte do feixe é refletida e coletada por um detector, convertendo esse sinal em imagem de BSE ou ERE (imagem de elétrons retroespalhados) ou há a ocorrência da emissão de elétrons, produzindo a imagem de ES (elétrons secundários), a visualização da interação elétrons-amostra está representada na figura 9. Já a análise química elemental de um ponto ou região da superfície da amostra é devido a emissão de raios-X (KLAUSS, 2003).

**Figura 9 – Interações elétrons com a amostra**



Fonte: KLAUSS, 2003.

As interações entre os elétrons e a amostra podem ser um espalhamento elástico, no qual ocorre mudança de direção sem perda significativa de energia, ou espalhamento inelástico, havendo perda de energia com pequena mudança de direção. No primeiro espalhamento, a principal interação ocorre com o núcleo atômico do material, devido a Força de Coulomb que atua sobre o elétron, porém como a massa do elétron é muito pequena em relação ao núcleo - cerca de 1830 vezes menor – a interação não promove perdas de energia, gerando os ERE. Já o espalhamento inelástico - ocorre normalmente nas camadas externas dos átomos – torna-se notável com a interação do feixe com os elétrons ao redor do átomo, transferindo energia para outro átomo. Essa interação inelástica promove o arrancamento de elétrons da banda de condução, no qual são fracamente ligados, ou seja, esses elétrons conhecidos como secundários são originados por um feixe de raios primários que promove uma interação inelástica. O detector SE é o mais utilizado no MEV, pois fornece maior resolução, além de permitir a topografia da amostra (KLAUSS, 2003).

Para a realização das análises no MEV é necessário verificar se a amostra é composta por material condutor, caso contrário, deve-se realizar o recobrimento com ouro ou carbono antes do procedimento. A amostra a ser analisada deve ser colocada em contato com o suporte de prata para melhorar a imagem obtida (KLAUSS, 2003).

O MEV é a técnica de caracterização morfológica que permite avaliar visualmente os efeitos da remoção das substâncias presentes nas fibras vegetais, principalmente a lignina e a hemicelulose (PEREIRA, 2010).

### 3.7.3 – Espectroscopia de Infravermelho

Espectroscopia é a ciência que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo a espectroscopia de infravermelho uma técnica instrumental simples que evidencia a presença de grupos funcionais. É um método de caracterização qualitativo e quantitativo da substância analisada em absorver, transmitir ou refletir a radiação infravermelha. Análise não destrutiva, realizada em pequenas quantidades, no qual se faz com que as deformações (rotacional ou vibracional) das ligações químicas entre os átomos absorvam energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com a característica química de cada um dos átomos envolvidos (FIORINI, 2000; SOLOMONS, 2000; LIMA; OLIVEIRA; SOUZA A. K., 2014).

Por meio da análise vibracional é possível determinar a composição química, estrutura configuracional e conformacional, além de indicar as forças interatômicas devido à presença de interações intermoleculares. Qualitativamente obtém-se por meio da frequência a identificação do tipo de ligação química presente e quantitativamente tem-se a concentração da ligação química por meio da intensidade de radiação infravermelha absorvida (CANEVAROLO JR., 2006).

A radiação infravermelha (IV) não possui energia suficiente para excitar elétrons, no entanto, é capaz de gerar um aumento na amplitude de vibração das ligações covalentes entre os átomos dos compostos orgânicos. Pelo fato dos grupos funcionais localizarem em arranjos específicos da molécula, a absorção de energia ocorrerá de maneira específica, dependendo dos grupos funcionais e dos átomos presentes na molécula analisada. Ao submeter uma amostra orgânica a essa radiação, pode-se ocorrer à absorção da mesma, promovendo um movimento vibracional ou rotacional, caso haja uma variação do dipolo (só ocorre absorção de energia IV se o momento dipolo da molécula variar), fazendo com que o campo elétrico interaja com as moléculas. Essas vibrações são quantificadas e tal absorção na região específica ocorre numa faixa infravermelha do espectro (CANEVAROLO JR., 2006; SOLOMONS, 2000).

A técnica funciona por meio de comparação do feixe de radiação IV da amostra com a da referência, de tal maneira que será notável a frequência absorvida pela amostra, pela

diferença entre os feixes. Dessa maneira, o espectrômetro registra na forma de gráfico de absorvância versus frequência (ou comprimento de onda) os resultados. O espectro IV é conhecido como impressão digital da molécula, devido à raridade em se ter dois compostos diferentes com o mesmo espectro (SOLOMONS, 2000).

As vibrações das moléculas podem ser classificadas em: estiramento – deformação axial – e deformação angular, conforme a figura 10 (CANEVAROLO JR., 2006; SOLOMONS, 2000).

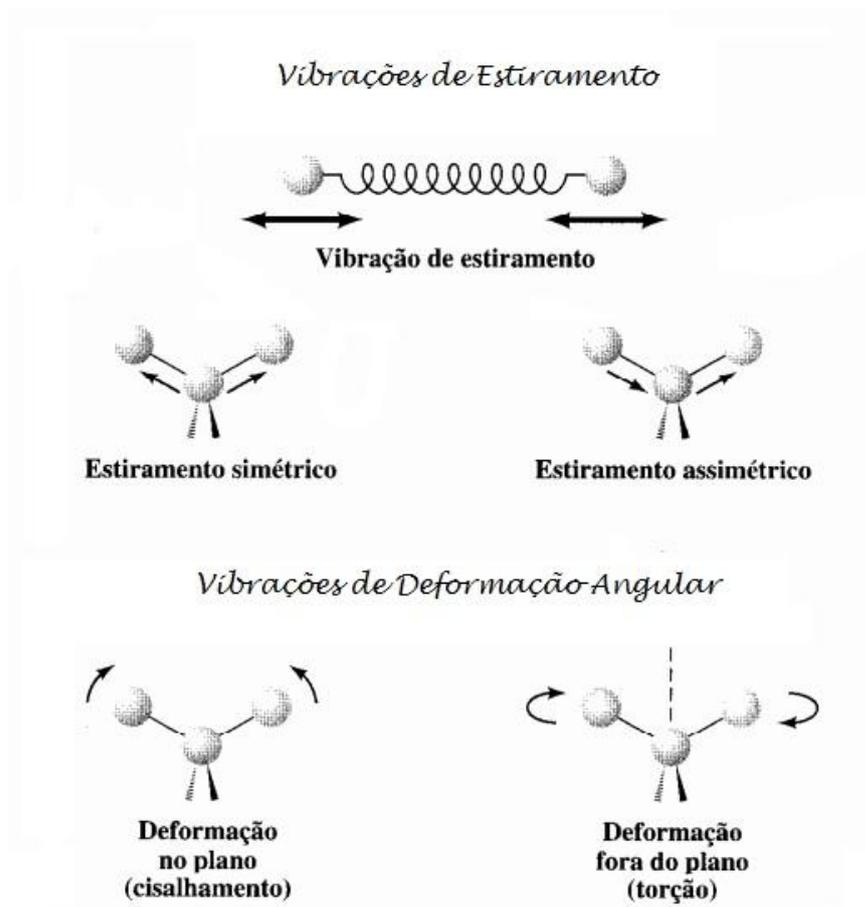
Por meio da Lei de Beer-Lambert, é possível determinar a quantidade de uma dada ligação química, conforme a equação 2, a fração em peso é determinada conforme a fórmula 4, sendo: A = absorvância, T = transmitância,  $\epsilon$  = absorptividade, c = concentração, t = espessura,  $X_i$  = fração em peso do componente i e  $A_i$  = absorvância da ligação característica do componente i. O cálculo da absorvância é apresentado na fórmula 3 (CANEVAROLO JR., 2006).

$$A = \epsilon ct \quad (2)$$

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (3)$$

$$X_i(\%) = \frac{A_i/\epsilon_i}{\sum_1^n A_i/\epsilon_i} \quad (4)$$

Figura 10 – Classificação das vibrações moleculares presentes nas ligações covalentes



Fonte: SOLOMONS, 2000.

## **4- MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 – Materiais**

As fibras de coco (Cocos nucifera) utilizadas foram da biomanta antierosiva bidimensional da Tela Fibrax 300BF.

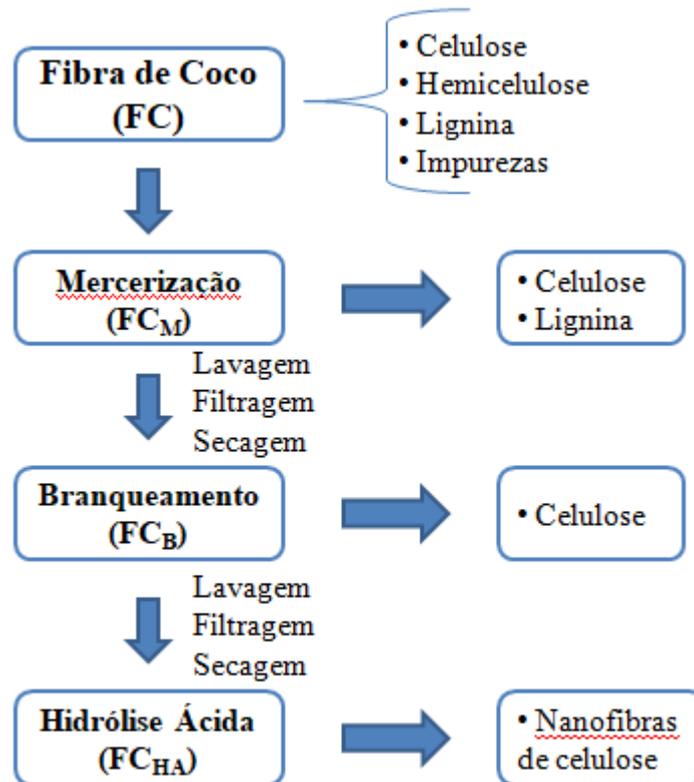
Os reagentes utilizados foram o hidróxido de sódio (micro pérola) e ácido sulfúrico 98% P.A. da Neon Comercial e peróxido de hidrogênio da Synth.

### **4.2 – Métodos**

A fibra de coco, material lignocelulósico, é constituída de celulose, hemicelulose, lignina e algumas impurezas. Para o presente trabalho escolheu-se trabalhar com três tratamentos químicos: mercerização, branqueamento e hidrólise ácida para obter-se a nanofibra de celulose. A mercerização consiste em utilizar uma solução de hidróxido de sódio para eliminar totalmente a hemicelulose e as impurezas (ambos, facilmente extraídos) presentes na fibra e parcialmente, a lignina, uma vez que a lignina é um constituinte mais difícil de ser removido da fibra. O branqueamento escolhido para o trabalho foi a combinação de duas soluções, uma de hidróxido de sódio e a outra de peróxido de hidrogênio, com intuito de eliminar totalmente a lignina, restando assim, a celulose no material branqueado. A hidrólise ácida é um tratamento feito no material branqueado para que se possa assim obter a nanofibra de celulose, por meio da destruição das regiões amorfas da celulose. O ácido utilizado foi o ácido sulfúrico.

O fluxograma apresentado na Figura 11 exhibe as etapas do processo, bem como os produtos esperados em cada etapa.

Figura 11 – Fluxograma do processo



Fonte: Adaptado de Rosa, 2012.

Utilizou-se os métodos descritos por Pereira, 2010 e Mariano, 2013 modificados.

#### 4.2.1 – Mercerização (Tratamento com NaOH 10%)

Uma amostra de 10 g de fibra de coco foi suspensa em 0,5 L de solução aquosa 10% (m/v) de NaOH e mantida sob agitação, em temperatura de 60°C, por 1 hora à 100 rpm na placa agitadora e aquecedora IKA, modelo C-MAG HS7. Em seguida, a amostra foi lavada com água destilada até atingir o pH de aproximadamente igual a 7, aferido com a fita de pH da marca Macherey-Nagel, e seco na estufa à uma temperatura de 45°C durante 24 horas.

As fibras obtidas nessa etapa foram denominadas FC<sub>M</sub>.

#### 4.2.2 – Branqueamento

Das fibras obtidas na mercerização, 5 g foi suspensa em duas soluções aquosas, 100 mL cada, de NaOH 4% (m/v) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 24% (v/v) NaOH e mantida sob agitação, em temperatura de 60°C e 90°C durante 3 dias/4 dias, como apresentado na tabela 4, à 100 rpm na placa agitadora e aquecedora IKA, modelo C-MAG HS7. O procedimento foi repetido 7 vezes e entre cada etapa realizou a lavagem com água destilada e filtragem da fibra três vezes. Após

a sétima etapa, a amostra foi lavada com água destilada até atingir o pH de aproximadamente igual a 7, aferido com a fita de pH da marca Macherey-Nagel, filtrada e seca na estufa à temperatura de 45°C por 24 horas.

**Tabela 4 – Etapas do branqueamento**

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tempo</b>
1°	60°C	3 dias
2°	60°C	4 dias
3°	60°C	2 horas
4°	80°C	16 horas e 30 min
5°	90°C	2 dias
6°	90°C	4 dias
7°	90°C	1 hora

Fonte: Próprio autor.

As fibras obtidas nessa etapa foram denominadas FC<sub>B</sub>.

#### **4.2.3 – Hidrólise Ácida**

Das fibras obtidas no branqueamento, 0,250 g da amostra foram suspensas em 5 mL de solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60% (v/v) e mantida sob agitação, em temperatura de 45°C durante 130 minutos à 100 rpm na placa agitadora e aquecedora IKA, modelo C-MAG HS7. Por fim, o material foi filtrado à vácuo e mantido à temperatura ambiente.

As fibras obtidas nessa etapa foram denominadas FC<sub>HA</sub>.

### **4.3 – Caracterização**

#### **4.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise morfológica das amostras de fibra de coco sem tratamento (FC) e fibras obtidas em cada etapa de tratamento (FC<sub>M</sub> e FC<sub>B</sub>) foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Para essa técnica, foi utilizado o microscópio da marca Shimadzu, modelo SSX-550. As amostras foram devidamente fixadas no porta amostras com dupla fita de carbono e em seguida inseridas no equipamento, não houve metalização.

#### **4.3.2 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A análise química das amostras de fibra de coco sem tratamento (FC) e fibras obtidas em cada etapa de tratamento (FC<sub>M</sub> e FC<sub>B</sub>) foi realizada pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Para essa técnica, utilizou-se o equipamento da

marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21. A faixa espectral trabalhada foi de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.3.3 – Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise térmica das amostras de fibra de coco sem tratamento (FC) e fibras obtidas em cada etapa de tratamento (FC<sub>M</sub> e FC<sub>B</sub>) foi realizada pela técnica termogravimétrica. Para essa técnica, utilizou-se o equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, com uma taxa de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sob a atmosfera de  $\text{N}_2$ , a partir da temperatura ambiente até  $900^{\circ}\text{C}$ .

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Resultado Visual

Na figura 12, tem-se a fibra de coco sem tratamento químico.

**Figura 12 – Fibra de coco sem tratamento químico (como recebido)**



Fonte: Próprio autor.

A primeira etapa de tratamento da amostra FC foi a mercerização. As imagens da figura 13 apresentam o aspecto das fibras ao final dessa etapa.

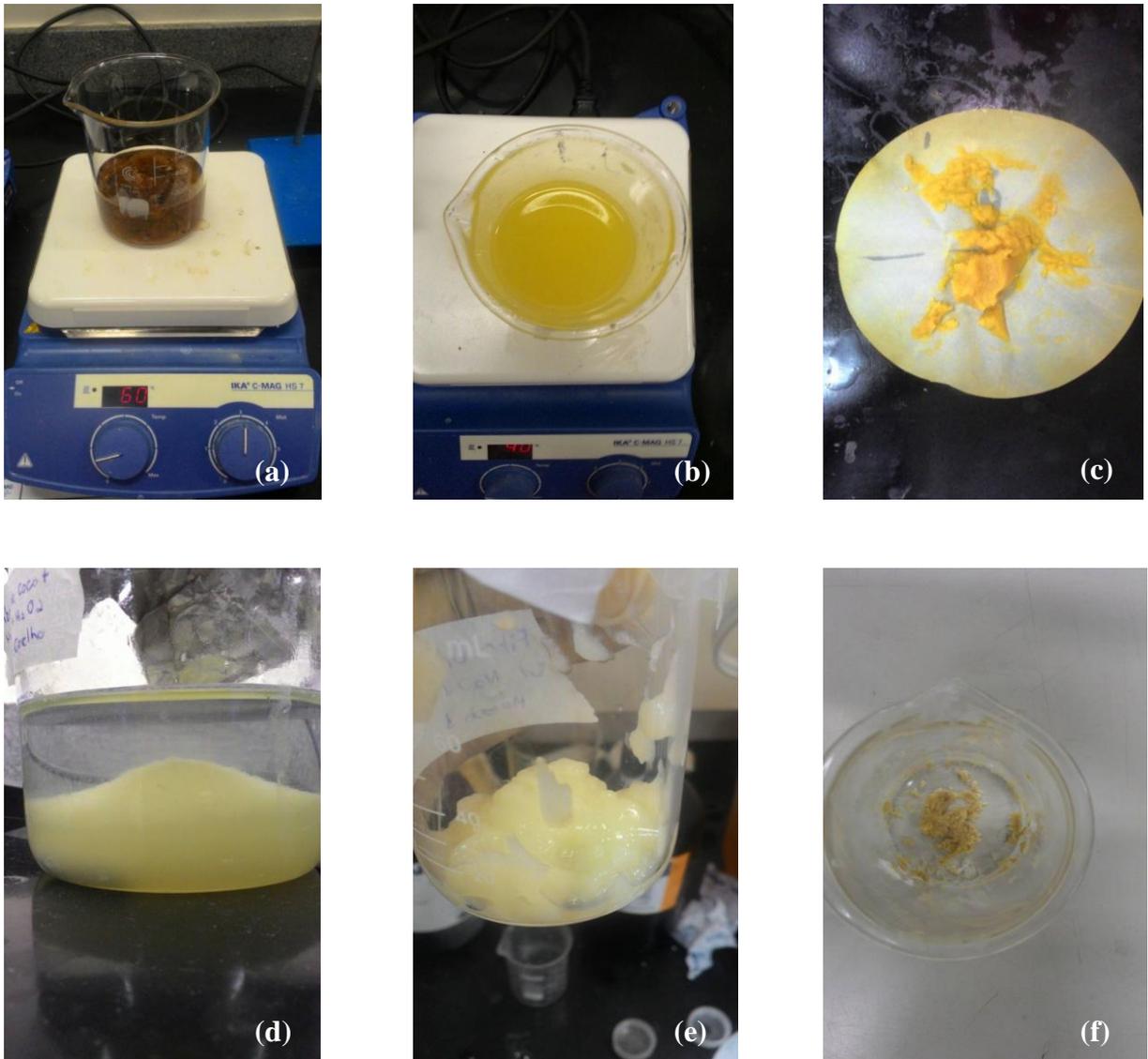
**Figura 13 – Fibra de coco em processo de mercerização**



Fonte: Próprio autor.

É possível observar que as fibras de coco permanecem com a coloração marrom escuro indicando a presença de lignina. Entretanto, é possível verificar a presença de pontos brancos na solução, indicando o início de um clareamento em pontos específicos das fibras, característico da celulose. Nessa primeira etapa, era esperado que as fibras permanecessem marrons, por se tratar de um processo que elimina uma quantidade pouco significativa de lignina.

Tem-se a evolução do processo de branqueamento da amostra  $FC_M$  representado da esquerda para a direita e de cima para baixo pela figura 14. Pode-se perceber que a amostra  $FC_M$  foi clareando com o decorrer do processo, ficando no final com uma coloração bem clara, um branco amarelado, devido à extração da lignina. Nesse processo, era esperado que a solução final fosse uma polpa branca, indicando apenas a presença da celulose. Entretanto observou-se que a amostra  $FC_B$  apresentou uma coloração amarelada indicando que branqueamento não foi suficiente para promover a total eliminação da lignina. O tom amarelado salienta o processo de extração do componente em questão, quanto mais claro, mais eficiente é o processo.

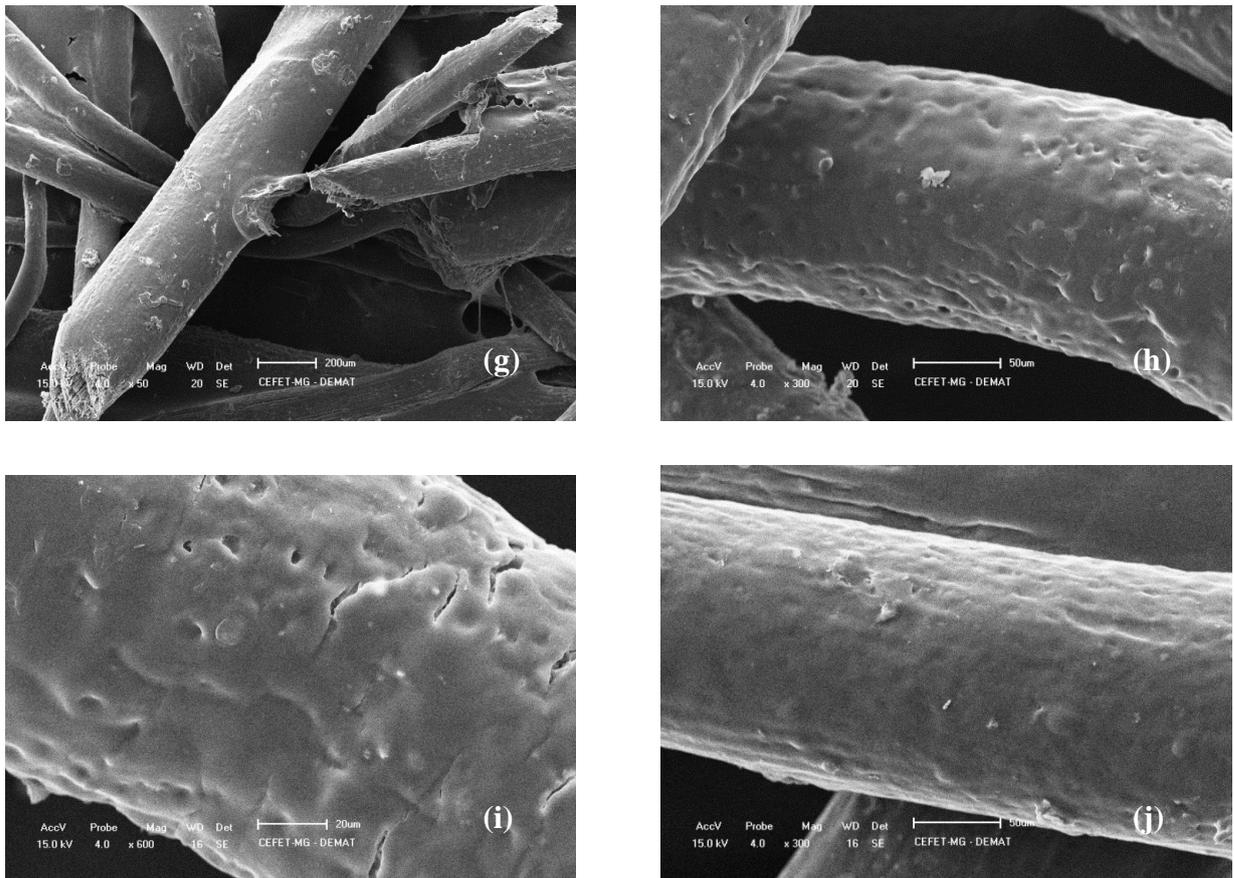
**Figura 14 – Etapas do branqueamento**

Fonte: Próprio autor. Legenda: a) Fibra de coco no início do branqueamento. b) Fibra de coco durante a segunda etapa de branqueamento. c) Fibra de coco lavada e seca após a terceira etapa de branqueamento. d) Fibra branqueada decantando. e) Fibra branqueada filtrada. f) Fibra branqueada seca.

## 5.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia obtidas para as fibras não tratadas estão mostradas na figura 15.

**Figura 15 – MEV das fibras de coco sem tratamento químico**



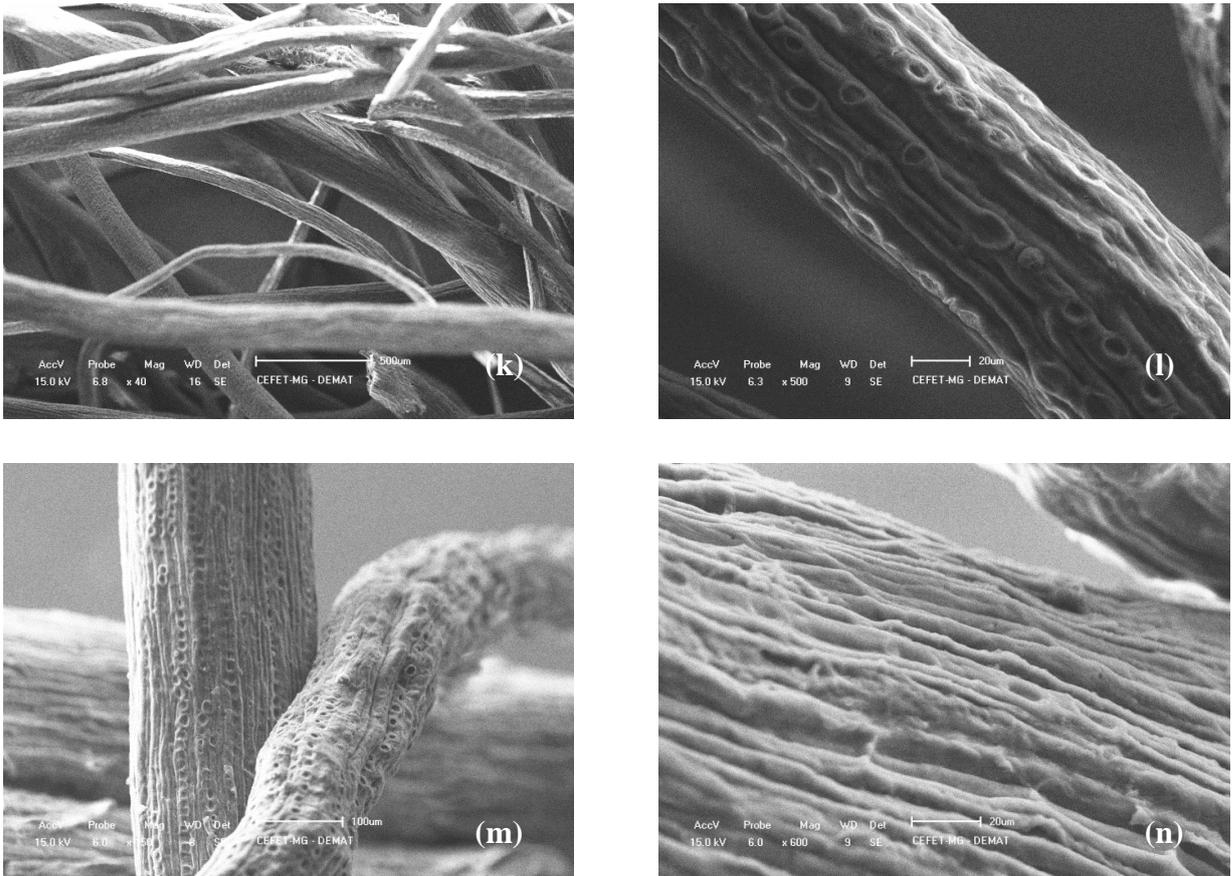
Fonte: Próprio autor.

Pode-se perceber que a fibra FC apresenta uma superfície mais lisa, do que as fibras tratadas quimicamente ( $FC_M$  e  $FC_B$ ), provavelmente essa condição está associada à presença de ceras e demais componentes amorfos na fibra, como a hemicelulose e a lignina. Além dos componentes lignocelulósicos, a fibra de coco possui na sua superfície ceras e ácidos graxos provenientes da manufatura e do processo de obtenção desse tipo de fibra (CARNEIRO, 2013; JESUS, SOUSA, MORI, & GUIMARÃES, 2015; PEREIRA, 2010).

As pequenas imperfeições na superfície do material observadas nas imagens da figura 16 podem ser associadas à forma de extração para a obtenção da fibra de coco (TOMCZAK, 2010).

As imagens de microscopia obtidas para as fibras tratadas com 10% de NaOH estão apresentadas na figura 16.

**Figura 16 – MEV das fibras de coco após a mercerização**

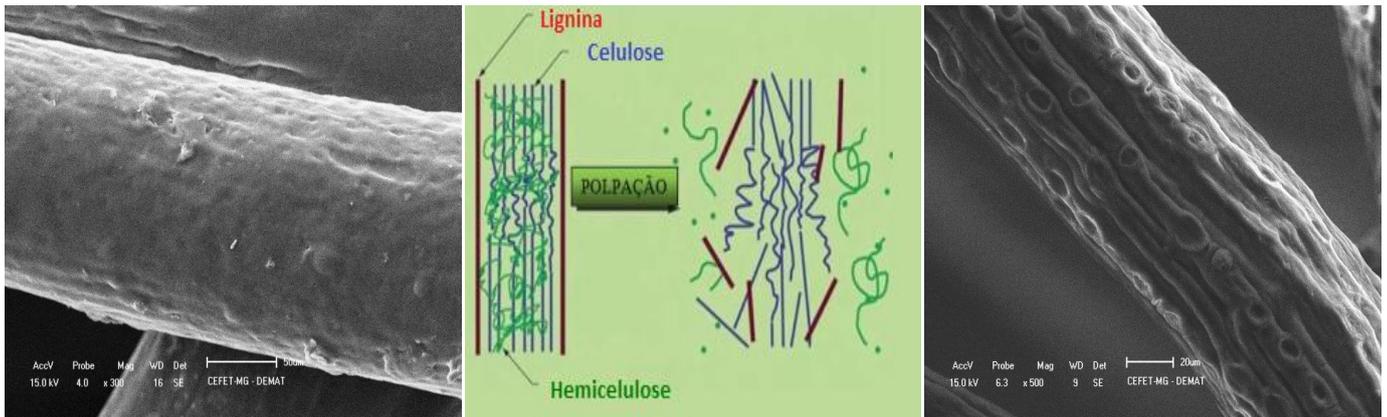


Fonte: Próprio autor.

As fibras  $FC_M$  apresentaram poros em sua superfície, aumentando assim a rugosidade das fibras. Pode-se observar ainda a presença de ranhuras paralelas ao longo das fibras que pode indicar que as impurezas e demais constituintes, tais como a lignina e a hemicelulose, se concentravam nessas regiões, uma vez que a técnica tem como intuito extrair tais componentes (ROSA, 2012).

Percebe-se uma semelhança dos resultados obtidos na mercerização com a figura 6, onde apresenta o desmembramento dos constituintes presentes da fibra de coco após o ataque químico, evidenciando a efetividade da mercerização que permitiu o rompimento da superfície da fibra e a exposição da lignina, hemicelulose e celulose. A modificação da fibra de coco é evidenciado na figura 17.

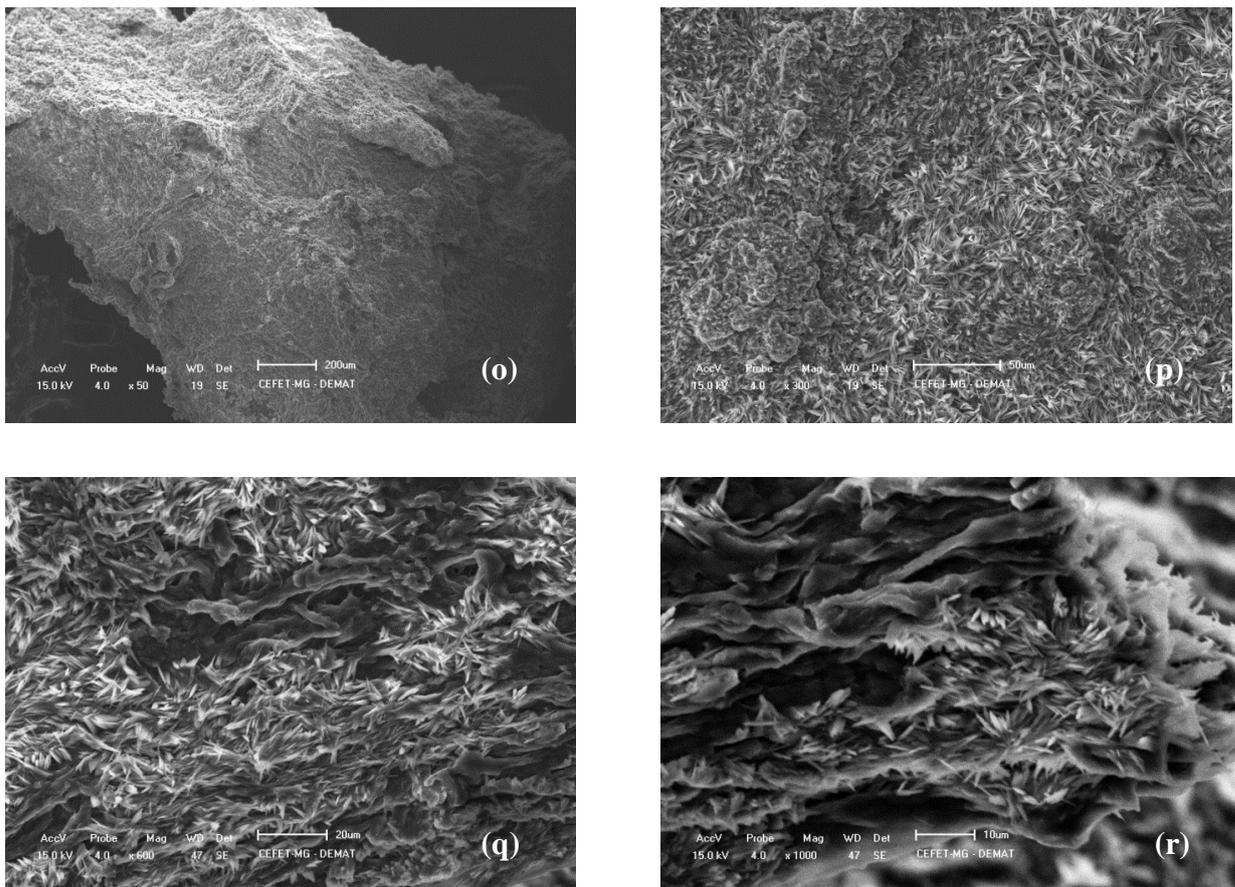
**Figura 17 - Modificação da fibra de coco após a mercerização**



Fonte: Próprio autor.

As imagens de microscopia obtidas para as fibras branqueadas estão apresentadas na figura 18.

**Figura 18 – MEV das fibras de coco após o branqueamento**



Fonte: Próprio autor.

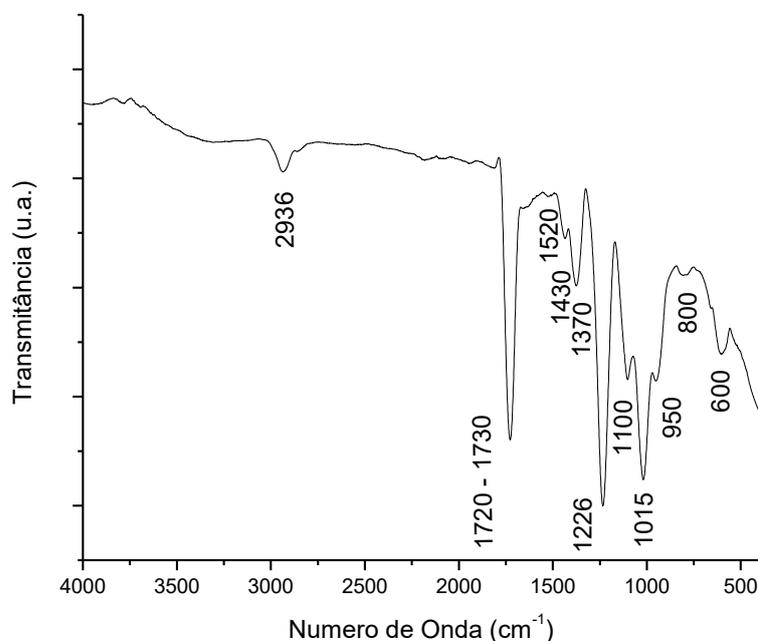
Observa-se, figura 18 que representa as fibras  $FC_B$ , a presença de fibras muito mais rugosas e ao longo de seu comprimento, a formação de aglomerados de pequenos “cristais”

pontiagudos. Esse desmembramento das fibras pode ser atribuído ao tratamento de mercerização (tratamento com 10% de NaOH) que deixa a superfície da fibra mais exposta e limpa, eliminando totalmente ou parcialmente as impurezas e demais componentes indesejados. Além disso, o segundo ataque químico também promove a eliminação de componentes que de certa forma mantinha a fibra mais protegida (PEREIRA, 2010).

### 5.3 – Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro na região do infravermelho obtido para a amostra de fibra de coco sem tratamento químico é exibido na figura 19.

**Figura 19 – Espectro obtidos por FTIR das fibras de coco sem tratamento químico**



Fonte: Próprio autor.

Para a análise das bandas foram utilizados como referência os trabalhos de Rosa (2012), Mendes (2014), Bacellar (2014), Manoel (2015) e Mariano (2013).

A atribuição de cada banda e a sua correspondência aos componentes estudados para a amostra FC estão expostos na tabela 5.

Tabela 5 – FTIR da fibra sem tratamento

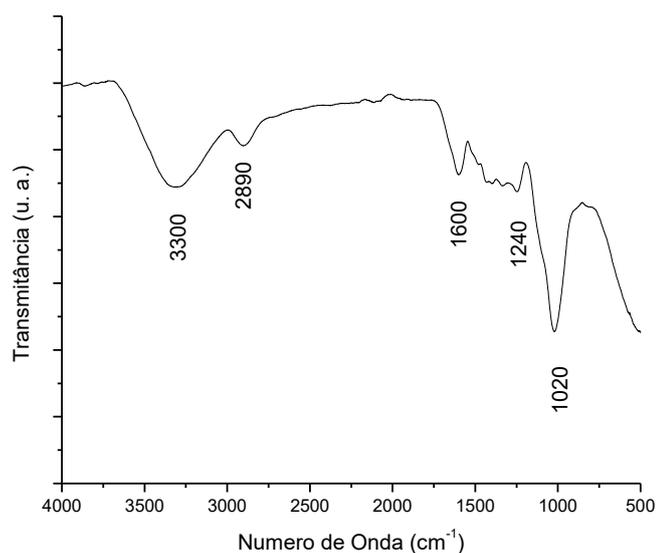
Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição do banda	Possíveis atribuições do componente
2936	C–H	C/HC/L
1720 – 1730	COOH; C=O;	HC/L
1520	C=C	L
1430	C=C	L
1370	C–H	C/HC/L
1234	C–O	C/HC/L
1160 – 850	C–O–C	C/HC/L
800	C–H (anéis de glicose)	C
600	O–H	C

**Legenda: C = Celulose; HC = Hemicelulose; L = Lignina**

Fonte: Próprio autor.

Foi possível observar por meio da análise do espectro na região do infravermelho da amostra FC que a fibra sem tratamento químico é constituída por celulose, hemicelulose e lignina, como esperado. Algumas bandas sinalizam a presença desses três constituintes, como é o caso das bandas  $2936 \text{ cm}^{-1}$  e  $1234 \text{ cm}^{-1}$  que indicam a existência da ligação C–H, presentes nas três estruturas. Outras bandas que salientam a presença desses constituintes são os  $1234 \text{ cm}^{-1}$  e o entre  $1160 \text{ cm}^{-1}$  e  $850 \text{ cm}^{-1}$  que representam as ligações C–O e C–O–C respectivamente. Uma banda de adsorção importante para a análise desse trabalho é a  $1520 \text{ cm}^{-1}$  e a  $1430 \text{ cm}^{-1}$  que indicam a presença da ligação C=C, presente nos anéis benzênicos da lignina, indicando assim a presença desse constituinte. As bandas entre  $1720 \text{ cm}^{-1}$  e  $1730 \text{ cm}^{-1}$  sinalizam a presença da ligação dupla C=O presente nos grupos funcionais ácido carboxílico e cetona, grupos esses presentes nas estruturas químicas da hemicelulose e da lignina respectivamente. A banda mais próxima a  $800 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído aos anéis de glicose, indicando a presença da celulose (BACELLAR, 2014; MARIANO, 2013; MENDES, 2014; MANOEL, 2015; ROSA, 2012).

O espectro na região do infravermelho obtido para a amostra de fibra de coco tratadas com 10% de NaOH é exibido na figura 20.

**Figura 20 – Espectro obtido por FTIR das fibras de coco após a mercerização**

Fonte: Próprio autor.

A atribuição de cada banda e a sua correspondência aos componentes estudados para a amostra FC<sub>M</sub> estão expostos na tabela 6.

**Tabela 6 – FTIR da fibra após a mercerização**

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição do banda	Possíveis atribuições do componente
3684 – 2992	O–H	C/HC/L
2890	C–H	C/HC/L
1600	C=C	L
1240	C–O	C/HC/L
1020	C–O–C	C/HC/L

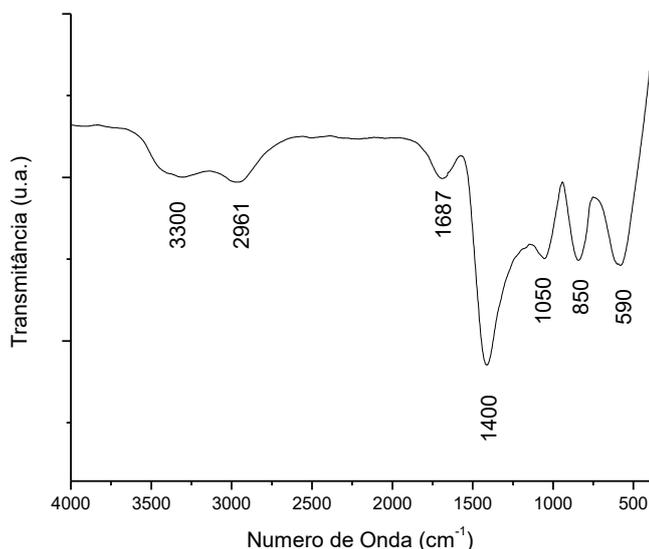
**Legenda: C = Celulose; HC = Hemicelulose; L = Lignina**

Fonte: Próprio autor.

Com a análise do FTIR da amostra FC<sub>M</sub>, apresentada na figura 20, percebe-se a ausência da banda de adsorção entre 1720 cm<sup>-1</sup> e 1730 cm<sup>-1</sup> característico à ligação C=O da hemicelulose, comprovando a sua total eliminação. A presença da banda 1600 cm<sup>-1</sup> é característica apenas da lignina, confirmando assim a presença desse componente na amostra, mesmo após o tratamento químico. Pode-se destacar as bandas que indicam a presença de dois dos constituintes: celulose e lignina. São eles: 3684 e 2992 cm<sup>-1</sup>, 2890 cm<sup>-1</sup>, 1240 cm<sup>-1</sup>, 1020 cm<sup>-1</sup>, que salientam a presença das ligações O–H, C–H, C–O e C–O–C respectivamente, tais ligações químicas comprovam a presença da celulose na amostra.

O espectro na região do infravermelho obtido para a amostra de fibra de coco branqueadas é exibido na figura 21.

**Figura 21 – Espectro obtido por FTIR das fibras de coco após o branqueamento**



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 7 – FTIR da fibra após o branqueamento**

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição da banda	Possíveis atribuições do componente
3600 – 3120	O–H	C/HC/L
3060 -2650	C–H	C/HC/L
1687	C=C	L
1400	C=C; C–H	C/HC/L
1050	C–O–C	C/HC/L
850	C–H	C/HC/L
590	O–H	C

**Legenda: C = Celulose; HC = Hemicelulose; L = Lignina**

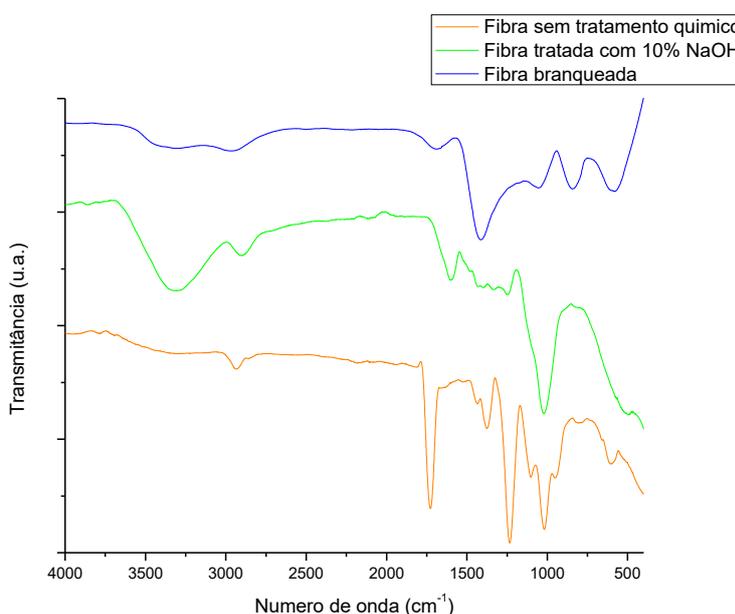
Fonte: Próprio autor.

A análise do FTIR da amostra FC<sub>B</sub>, tabela 7, permite evidenciar que há ainda a presença da lignina na amostra citada, devido à permanência da banda característica aos anéis de benzeno, a 1687 cm<sup>-1</sup>. As demais bandas são características da lignina e celulose, são eles: 3600 a 3120 cm<sup>-1</sup>, 3060 a 2650cm<sup>-1</sup>, 1400cm<sup>-1</sup>, 1050 cm<sup>-1</sup> e 850 cm<sup>-1</sup>, caracterizando a presença das ligações O–H, C–H, C–H, C–O–C e C–H respectivamente.

Comparando os três resultados expostos na figura 22, percebe-se a ausência da banda de adsorção 1730 cm<sup>-1</sup> nas fibras tratadas significando a eliminação das ligações C=O,

característica da hemicelulose. É possível perceber também, com mais clareza, a redução da banda entre 3600 a 3120  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a redução de hidroxilas e conseqüentemente a redução de compostos como a lignina. Outra banda que diminui a sua intensidade é o de 1687  $\text{cm}^{-1}$  explicitando a redução da lignina ao longo dos tratamentos químicos. Um fato interessante é a diminuição das bandas próximas a 2940  $\text{cm}^{-1}$ , indicando uma diminuição na presença das ligações C-H, sendo que quanto maior a cristalinidade da amostra, menor é a intensidade dessa banda (LENGOWSKI, 2012).

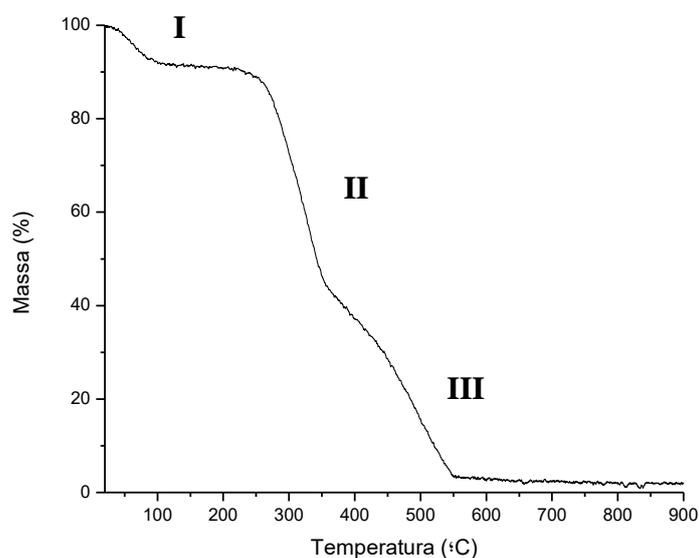
**Figura 22 – Comparação dos FTIRs das fibras de coco**



Fonte: Próprio autor.

#### 5.4 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) permitiu avaliar o comportamento térmico das fibras de coco não tratadas e tratadas quimicamente. A curva termogravimétrica obtida para a amostra FC pode ser observada na figura 23.

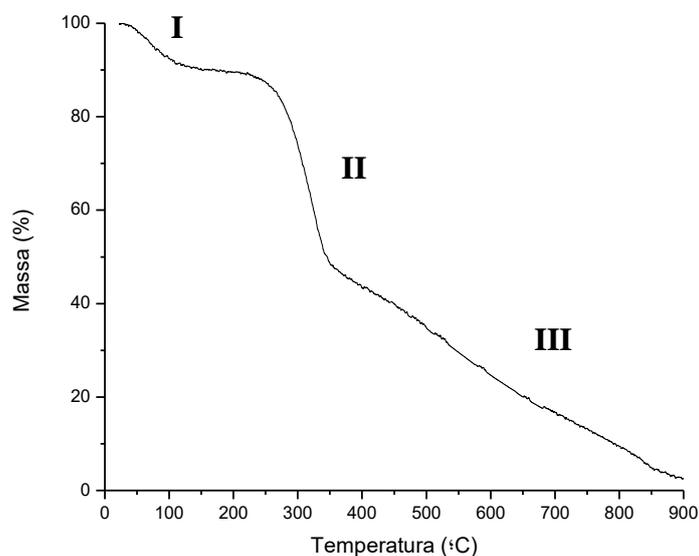
**Figura 23 – TG Fibra sem tratamento químico**

Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que a amostra FC é degradada completamente na faixa de temperatura estudada e a degradação ocorre em três etapas. O primeiro evento ocorre na faixa de 40°C a 100°C, correspondendo a uma perda de massa de 8% que pode ser atribuída à eliminação de água adsorvida no material. O segundo evento ocorre na faixa de 230°C a 350°C, com uma perda de massa de 45%, indicando a degradação da hemicelulose, celulose e lignina. O terceiro evento, na faixa entre 350°C a 550°C, houve perda de 42% da massa da amostra, que corresponde à degradação da lignina. A degradação da hemicelulose ocorre entre 200°C e 260°C, da celulose ocorre entre 240°C e 350°C e da lignina se estende na faixa de 280°C a 500°C (SANTOS, 2006).

A curva termogravimétrica obtida para a amostra FC<sub>M</sub> pode ser observada na figura 24.

**Figura 24 – TG Fibra após a mercerização**



Fonte: Próprio autor.

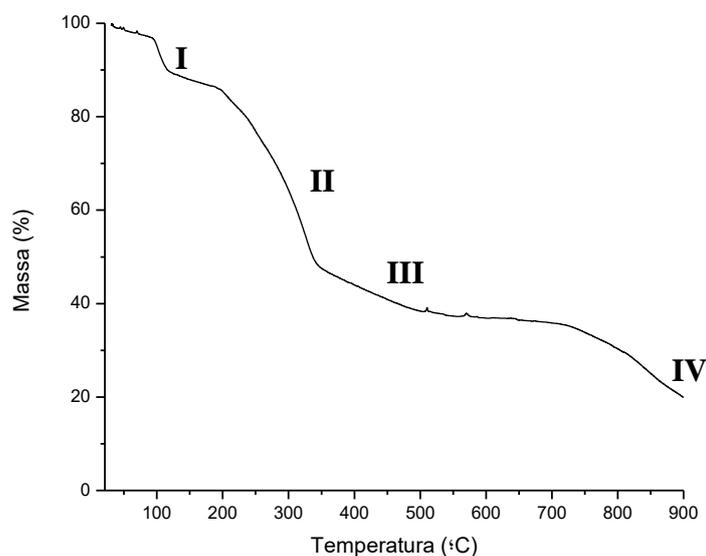
Pode-se observar que a amostra  $FC_M$  é degradada aproximadamente 100% na faixa de temperatura estudada e a degradação ocorre em três etapas. O primeiro evento ocorre na faixa de 40°C a 120°C, correspondendo a uma perda de massa de 10% que pode ser atribuída à eliminação de água adsorvida no material. O segundo evento ocorre na faixa de 230°C a 350°C, com uma perda de massa de 40%, indicando a degradação da celulose e da lignina. O terceiro evento, na faixa entre 350°C a 885°C, houve perda de 45 % da massa da amostra, que corresponde à degradação da lignina. De acordo com Mariano, a degradação da hemicelulose inicia-se a 210°C, a banda de aproximadamente 378°C corresponde à degradação da celulose e da lignina, sendo que a lignina possui uma faixa mais ampla (MARIANO, 2013).

Dentre os três componentes, a lignina é o constituinte mais difícil de decompor. Sua decomposição acontece lentamente sob a faixa da temperatura 100 a 900 °C, mas a uma taxa muito baixa de perda de massa (MIRANDA et al., 2014).

O resíduo de aproximadamente 2,45% que não foi degradado na TG após a mercerização pode ser atribuído a formação do óxido de sódio ( $Na_2O$ ).

A curva termogravimétrica obtida para a amostra  $FC_B$  pode ser observada na figura 25.

**Figura 25 – TG Fibra após o branqueamento**



Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que a amostra FC<sub>B</sub> não degradou completamente na faixa de temperatura estudada e a degradação ocorre em quatro etapas. O primeiro evento ocorre na faixa de 90°C a 115°C, correspondendo a uma perda de massa de 8% que pode ser atribuída à eliminação de água adsorvida no material. O segundo evento ocorre na faixa de 190°C a 350°C, com uma perda de massa de 39%, indicando a degradação da celulose e da lignina. O terceiro evento, na faixa entre 350°C a 540°C, houve perda de 10% da massa da amostra, que corresponde à degradação da lignina. O quarto evento ocorre na faixa de 715°C a 900°C, correspondendo a uma perda de massa de 16%, caracterizando a degradação da lignina. O resíduo de aproximadamente 19,85% pode ser atribuído a sais formados no processo, provenientes dos reagentes inorgânicos utilizados nos processos.

O fato de a lignina ser bastante condensada e apresentar grupos hidroxílicos provenientes dos compostos guaiacólicos, siringólicos e hidroxifenólicos, a torna um componente com grande estabilidade térmica. Porém, com o aumento de temperatura, os grupos presentes nesse componente se tornam instáveis, atuando como produtos de degradação intermediária e consequentemente, aumentando o número de etapas para a e a faixa de temperatura que essa é degradada, limitando também a sua perda de massa. Vale lembrar que em atmosfera inerte, os produtos finais de decomposição da lignina são resíduos carbonáceos (OLIVEIRA J. C., 2015).

## 6 – CONCLUSÃO

Os tratamentos químicos escolhidos proporcionaram a modificação na fibra de coco. Por meio do MEV é possível perceber a presença parcial de cristais de celulose após o branqueamento e que ao longo dos tratamentos químicos houve uma alteração significativa da morfologia da fibra de coco. Apesar de não se obter um produto final esbranquiçado, verificou-se por meio do FTIR, a eliminação total da hemicelulose e parcial da lignina, devido a eliminação de bandas de adsorção característica à esse primeiro componente e alterações de intensidades da banda, como a diminuição de bandas características à lignina, comprovando assim a extração total e parcial de tais componentes.

Os TGAs complementam a informação do FTIR a respeito da presença dos componentes celulose, hemicelulose e lignina, devido as faixas temperaturas de degradação apresentadas e a ocorrência da modificação das amostras estudadas.

Por fim, conclui-se que a fibra de coco é um material possível de se extrair a hemicelulose e a lignina.

## 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a moagem da fibra antes da mercerização;
- Neutralizar as soluções antes de realizar a lavagem das fibras;
- Optar em realizar a diálise com o intuito de neutralizar o subproduto da hidrólise ácida;
- Promover uma aplicação com a lignina extraída da fibra de coco;
- Fabricar compósito com as nanofibras de coco obtidas após o branqueamento por casting.

## 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**Alternativas de uma fibra vegetal.** Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2017/03/17/alternativas-de-uma-fibra-vegetal/>>. Acesso em: 18 de junho de 2018.

BACIC, M. J.; NETO, O. P. Oportunidades e restrições para utilização de produtos projetados para o meio ambiente: o caso da aplicação de fibra de coco nos bancos automobilísticos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CUSTOS, 11., 27-30 out. 2004, Porto Seguro. **Anais de congresso.** Campinas: Unicamp.

BACELLAR, R. S. **Avaliação de rotas para obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras de coco.** Rio de Janeiro: PUC-Rio, set. 2014.

BEAUVALET, M. S. **Desenvolvimento de processos para produção de nanocompósitos de polietileno de alta densidade via polimerização in situ.** Porto Alegre: UFRGS, abr. 2010.

BONELLI; C. M.; A. ELZUBAIR, J. C. Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade a reciclado com fibra de piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro: [s.n.], v. 15, n. 4, 2005. p. 256-260.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CARNEIRO, M. R. **Tratamento de fibras de coco por plasma para obtenção de nanofibras e produção de compósitos de matriz de PHB.** Rio de Janeiro: UFRJ, mar. 2013.

CASTRO, H. F. **Papel de Celulose.** Lorena: ELL, 2009. Disponível em: <<http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulose.pdf>>. Acesso em: 16 ago. 2016, 20:15.

CYRINO, J. C; FREIRE, E.; MONTEIRO, E. E.. Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro: [s.n.], jul./set. 1994. p. 25-32.

FIORINI, E. d. Fourier Transform Infrared Spectroscopy = **Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier**. Campinas: Unicamp, 2000. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/FTIR.pdf>>. Acesso em: 26 nov. 2016, 16:12.

FURTADO, C. R. (2006). Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência no teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro: [s.n.], 2006. P. 182-186.

HARPER, C. A. **Plásticos Modernos** = Modern Plastics Handbook. Nova York: McGraw-Hill, 1999.

ISHIZAKI, M. H. et al. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro: [s.n.], 2006. p. 182-186.

JESUS, M., SOUSA, T., MORI, F., & GUIMARÃES, B. Fibras vegetais com potencial para reforço de compósitos poliméricos analisados a partir da microscopia eletrônica de varreduras - MEV. **O Papel**, [S.l.: s.n.], 2015. p. 61 - 63.

KLAUSS, P. **Estudo da obtenção de imagens no microscópio eletrônico de varredura e espectros na microanálise por energia dispersiva**. Florianópolis: Tcc UFSC, 2003.

LENGOWSKI, E. C. **Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada**. Curitiba: UFPR, out. 2012.

LIMA, D. M.; OLIVEIRA, S. L.; SOUZA, A. K. Técnica FTIR e suas aplicações em amostras orgânicas. In: ENCONTRO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 5., [2014], Mato Grosso do Sul. [**Trabalhos apresentados**], Mato Grosso do Sul: UFGD, [2014].

LUCAS, E. F.; MONTEIRO, E. E.; SOARES, B. G. **Caracterização de Polímeros**. Cidade Universitária - Ilha do Fundão: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.

MACHADO, B. A., REIS, J. H., SILVA, J. B., CRUZ, L. S., NUNES, I. L., PEREIRA, F. V., & DRUZIAN, J. I. (2014). Obtenção de nanofibras de celulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, Salvador: [s.n.], 2014. p. 1275-1282.

MANOEL, A. F. et al. Efeitos do processo de branqueamento de fibras nativas do pantanal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13., 2015, Natal. **Anais de congresso**, São Carlos: UFScar, 18-22 out. 2015.

MARIANO, M. **Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal**. Florianópolis: UFSC, mar. 2013.

MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: Uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos: [s.n.], v. 18, n. 2, 2008. p. 92-99.

MENDES, J. M. **Obtenção de nanocristais de celulose a partir da casca de coco (cocos nucifera)**. Brasília: UnB, nov. 2014.

MIRANDA et al. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava. **Química Nova**, Salvador: UFBA, v. 15, n. 0, 13 niv. 2014. p. 1-5.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais - Ciência e Tecnologia**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2006.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, São Paulo: [s.n.], v. 33, n. 7, 20 jul. 2010. p. 1549-1558.

OLIVEIRA, J. C. **Síntese e caracterização de nanocompósitos poliméricos reforçados**. Salvador: UFBA, abr. 2015.

OLIVEIRA, R. d. **Obtenção de nanocompósito a partir do polipropileno e hidrotalcita**. Rio de Janeiro: UEZO, jul. 2012.

PEIXOTO, L. d. **Preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos in situ**. Rio de Janeiro: UFRJ, jul. 2012.

PEREIRA, A. L. **Extração de nanofibras de celulose de fibras vegetais**. Fortaleza: UFC, 2010.

ROSA, S. M. **Isolamento de nanocristais de celulose de resíduos agrícolas e emprego em nanocompósitos de polipropileno**. Porto Alegre: UFRGS, jul. 2012.

ROSA, M. F., MEDEIROS, E. S., IMAM, S. H., MALMONGE, J. A., & MATTOSO, L. H. Nanocompósitos de borracha natural reforçados com nanowhiskers de fibra de coco imaturo.

In: Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, 5., 2009, São Carlos. **Anais de congresso**, São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 17-18 set. 2009.

SANTOS, A. M. **Estudo de compósitos híbridos polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia**. Curitiba: UFPR, 2006.

SHACKELFORD, J. F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**. 6. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, Maringá: UEM, v. 32, n. 3, 2 abril 2009. p. 661-671.

SOLOMONS, T. W. **Química Orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2000.

SOUZA, E. S. et al. Aplicação da fibra de coco no processo de isolamento termo acústico. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis: [s.n], dez. 2015. p. 233-245.

SOUZA, F. G., PAIVA, L. O., MICHEL, R. C., & OLIVEIRA, G. E. (2011). Modificação da Fibra de Coco com Polianilina e o seu Uso como Sensor de Pressão. **Polímeros**, [S.l.: s.n.], 2011. p. 39-46.

## APÊNDICE A – ASPECTO VISUAL HIDRÓLISE ÁCIDA

Durante a adição da solução de ácido sulfúrico na amostra  $FC_B$ , a amostra modificou a sua coloração para um tom levemente esverdeado como mostrado na figura 26 da esquerda para a direita, e com o aquecimento, essa foi escurecendo gradativamente, primeiramente atingiu-se uma cor marrom escuro até atingir uma coloração totalmente escura. Após a filtragem a vácuo, obteve-se a amostra  $FC_{HA}$ , como apresentado na figura 27. Caso o branqueamento tivesse uma eficiência de 100%, a amostra após a hidrólise permaneceria branca.

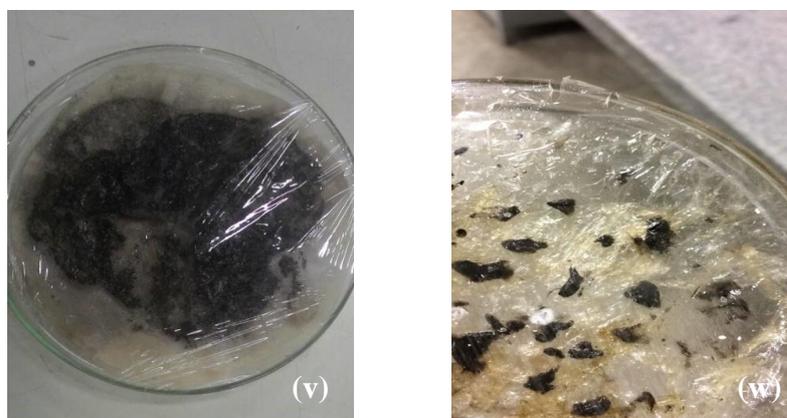
O aspecto final das fibras indica a presença de materiais amorfos (lignina) que permaneceram após os tratamentos de mercerização e branqueamento (BACELLAR, 2014).

**Figura 26 – Etapas da hidrólise ácida**



Fonte: Próprio autor. Legenda: s) Amostra após a adição de ácido. t) Amostra no início do aquecimento. u) Amostra no final da hidrólise ácida.

**Figura 27 – Hidrólise ácida após a filtragem à vácuo**



Fonte: Próprio autor. Legenda: v) Amostra após a filtragem à vácuo. w) Amostra durante a secagem à temperatura ambiente.

A amostra  $FC_{HA}$  apresentou dificuldades no processo de secagem, tanto na capela, quanto na estufa, e por isso não foi possível realizar as técnicas de caracterização semelhantes as das amostras  $FC$ ,  $FC_M$  e  $FC_B$ . O processo de filtração a vácuo também se mostrou uma limitação a essa etapa do processo, não sendo possível realizar o procedimento mais de duas vezes.

## ANEXO A – ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DA FIBRA DE COCO

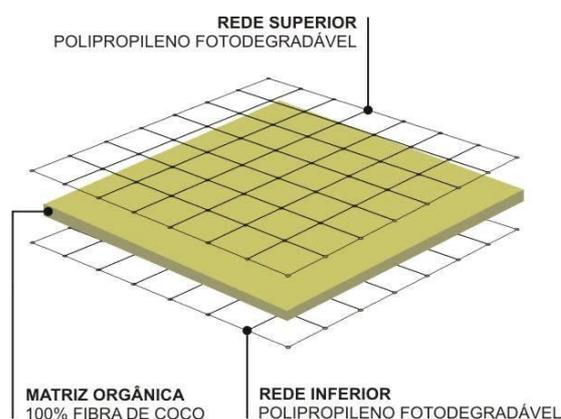
### Tela Fibrax® 300 BF

#### Biomanta Antierosiva de Fibra de Coco Bidimensional

**Produto:** Constituído em 100% por fibras de coco, entrelaçadas e incorporadas em redes de polipropileno nos dois lados, por meio de costura longitudinal por processo industrial, com fios resistentes degradáveis de polipropileno, com espaçamento de 5 cm entre os fios e de 6 cm entre os pontos, formando uma trama que confere grande resistência ao produto. Fornecido com 1,5 m ou 3,0 m de largura e 33,4 m de comprimento, enrolado em bobina com 0,35 m de diâmetro, embalado por filme plástico.

**Aplicações:** Projetos de Bioengenharia, áreas degradadas, poldutos, aeroportos, rodovias, ferrovias, projetos residenciais e industriais, minerações, projetos com grande efeito paisagístico, taludes grande inclinação, canais de vazão média a alta, margens de cursos d'água e áreas muito suscetíveis à erosão.

Matriz orgânica	100% fibra de coco
Comprimento (m)	33,40
Largura (m)	1,50 ou 3,00
Área da bobina (m <sup>2</sup> )	50,00 ou 100,00
Gramatura da matriz orgânica (g/ m <sup>2</sup> )	300,00
Peso da bobina (kg)	15,00 ou 30,00
Longevidade (meses)	36-48
Resistência à tração (kgf/m)	65,00
Diâmetro da bobina (m)	0,35
Espaçamento entre linhas (cm)	5,00
Comprimento do ponto (cm)	6,00
Inclinação máxima do talude (H:V)	1:2
Suscetibilidade à Erosão	Média/Alta



## ANEXO B – ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO HIDRÓXIDO DE SÓDIO

# NEON

### Especificação Técnica do Produto

**Neon Comercial Ltda**

CNPJ:00.327.149/0003-41 I.E.:672.313.766.110

Rua Ernesto Joaquim de Souza, 575

CEP: 08655-805 - Chácara Primavera, Suzano-SP

Tel:(11)2219-9999 Fax:(11)2219-9999

Nro. CAS	1310-73-2	Fórmula Molecular	NaOH	Peso Molecular	40,00
----------	-----------	-------------------	------	----------------	-------

Nome	<b>Hidróxido de Sódio em Micro Pérola P.A.</b>	Versão	7	Validade	4 Anos
Ref. Bibliográfica	ACS 11ª Edição. Página 642 a 644.				
Elaborado por	Leandro Viana	Data	29/8/2005		
Revisado por	Victor de Castro Cappelletto	Data	18/9/2017		
Aprovado por	Leandro Cappelletto	Data	18/9/2017		
Observações					

Determinação	Especificação
Teor	>= 97,0 %
Ferro (Fe)	<= 10 ppm
Aparência	= Micro pérola branca
Cloreto (Cl)	<= 0,005 %
Potássio (K)	<= 0,03 %
Sulfato (SO4)	<= 30 ppm
Cálcio (Ca)	<= 0,01 %
Níquel (Ni)	<= 20 ppm
Mercúrio (Hg)	<= 0,1 ppm
Magnésio (Mg)	<= 50 ppm
Metais pesados (como Ag)	<= 10 ppm
Carbonato (Na2CO3)	<= 1,0 %

## ANEXO C – ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO ÁCIDO SULFÚRICO

**NEON**Especificação Técnica do  
Produto**Neon Comercial Ltda**

CNPJ:00.327.149/0003-41 I.E.:672.313.766.110

Rua Ernesto Joaquim de Souza, 575

CEP: 08655-805 - Chácara Primavera, Suzano-SP

Tel:(11)2219-9999 Fax:(11)2219-9999

Nro. CAS	7664-93-9	Fórmula Molecular	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Peso Molecular	98,08
----------	-----------	-------------------	--------------------------------	----------------	-------

Nome	<b>Ácido Sulfúrico P.A/ACS</b>	Versão	6	Validade	5 Anos
Ref. Bibliográfica	ACS 11ª Edição. Página 695 à 697.				
Elaborado por	Leandro Viana	Data	17/8/2005		
Revisado por	Gustavo Henrique Gonçalves Santana	Data	23/5/2017		
Aprovado por	Victor de Castro Cappelletto	Data	23/5/2017		
Observações					

Determinação	Especificação
Teor	entre 95,00% e 98,00%
Ferro (Fe)	<= 0,2 ppm
Aparência	= Líquido límpido sem sedimentos
Metais pesados (como Pb)	<= 1 ppm
Cor (APHA)	<= 10
Resíduo após ignição	<= 0,0005 %
Substâncias que reduzem o permanganato	<= 0,0002
Densidade (20°C)	>= 1,835 g/mL
Cloreto (Cl)	<= 0,2 ppm
Amônio (NH <sub>4</sub> )	<= 2 ppm
Nitrato (NO <sub>3</sub> )	<= 0,5 ppm
Arsênio (As)	<= 0,01 ppm
Mercúrio	<= 5 ppb

## ANEXO D – ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO



### FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Nome do Produto: PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO 35%

Página: 3/4

Data da última revisão: 24/04/2017

- pH: 2,0 – 4,0
- Ponto de fusão: - 24°C
- Ponto de ebulição: ~ 107°C
- Ponto de fulgor: Não aplicável
- Taxa de evaporação: > 1,0 (acetato de butila=1).
- Inflamabilidade: Não aplicável
- Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade: Inferior: Não aplicável
- Pressão de vapor: (Pa a 30 °C) - 3466 (27,5%) ; 3200 (35%) ; 2400 (50%) ; 1867 (60%).
- Densidade de vapor: Não aplicável
- Densidade (20°C): 1,130
- Solubilidade: Solúvel em água a qualquer proporção.
- Coeficiente de partição – n-octanol/água: Não aplicável
- Temperatura de auto-ignição: Não aplicável
- Temperatura de decomposição: > 100°C
- Viscosidade: Não aplicável