

Estudo da influência do tratamento químico de mercerização da fibra natural de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) para reforço em matriz polimérica

THIAGO MONTEIRO MAQUINÉ

*Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais*

JORGE LUIZ MELO DE FREITAS

*Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais*

WALDEIR SILVA DIAS

*Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais*

Dr. JOSÉ COSTA DE MACÊDO NETO

*Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil.
Escola Superior de Tecnologia – Laboratório de Engenharia dos Materiais*

Dr. ROGER HOEL BELLO

*Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil.
Escola Superior de Tecnologia – Laboratório de Engenharia dos Materiais*

FRANCISCO DAS CHAGAS DA SILVA

*Centro Universitário Luterano de Manaus – CELUM/ULBRA, Manaus, Amazonas, Brasil.
Departamento de Engenharia Química*

RESUMO

*O mercado de fibras naturais vem crescendo extraordinariamente. Em geral, se mostram vantajosas na utilização em compósitos poliméricos por possuírem baixa massa específica, baixa abrasividade, custo reduzido, serem biodegradáveis e possuírem caráter sustentável, uma vez que sua fonte é renovável. A seguir o presente trabalho apresenta a fibra natural da árvore periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) da região da floresta amazônica. Serão discutidos a composição química, a cristalinidade por difração de raios-X (DRX), características morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras in natura e com tratamento químico de mercerização com 2, 5, e 10% em peso de hidróxido de sódio (NaOH). Na caracterização química é evidenciado o aumento de teores de celulose nas fibras, na espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi demonstrado o desaparecimento parcial das bandas amorfas, na análise de difração de raio - X (DRX) é destacado o aumento do índice de cristalinidade e para a microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível notar o aumento de rugosidade na superfície, como esperado, no processo de mercerização da fibra. Foi possível identificar que o tratamento com 5% (m/v) de NaOH seja o ideal para uma melhor adesão na matriz polimérica termoplástica.*

Thiago Monteiro Maquiné, Jorge Luiz Melo de Freitas, Waldeir Silva Dias, José Costa de Macêdo Neto, Roger Hoel Bello, Francisco das Chagas da Silva– **Estudo da influência do tratamento químico de mercerização da fibra natural de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) para reforço em matriz polimérica**

PALAVRAS-CHAVES: Fibra vegetal, Composição química, Modificação de superfície, Tratamento de mercerização.

ABSTRACT

*The natural fiber market has been growing extraordinarily. In general, they are advantageous for use in polymeric composites because they have low density, low abrasiveness, low cost, are biodegradable and have a sustainable character, since their source is renewable. Next, the present work presents the natural fiber of the parakeet tree (*Cochlospermum orinocense*) from the Amazon rainforest region. The chemical composition, X-ray diffraction (XRD) crystallinity, morphological characteristics by scanning electron microscopy (SEM) of in natura fibers and with chemical treatment of mercerization with 2, 5, and 10% by weight of hydroxide will be discussed. of sodium (NaOH). In the chemical characterization the increase of cellulose contents in the fibers is evidenced, in the infrared spectroscopy (FTIR) the partial disappearance of the amorphous bands was shown, in the X-ray diffraction analysis (XRD) the crystallinity index and for scanning electron microscopy (SEM) it is possible to notice the increase in surface roughness, as expected, in the fiber mercerization process. It was possible to identify that the treatment with 5% (m/v) of NaOH is ideal for a better adhesion in the thermoplastic polymer matrix.*

KEYWORDS: Natural fiber, Chemical composition, Surface modification, Mercerization treatment.

1 INTRODUÇÃO

Em razão da grande variedade de espécies disponíveis na biodiversidade nacional, o Brasil possui um grande potencial de fontes de recursos renováveis. Diversas fibras naturais são produzidas em todo país, com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas, dentre as fibras vegetais mais utilizadas são a de sisal, juta, coco, castanha e bananeira. As principais vantagens das fibras naturais são: materiais de fontes renováveis são menos abrasivas que fibras sintéticas, materiais biodegradáveis, baixa densidade e baixo custo quando comparadas com materiais similares nessa mesma área de aplicação (Yang *et al.*, 2019; Sood & Dwivedi, 2018).

A utilização de fibras vegetais em compósitos poliméricos termoplásticos atende uma nova demanda mundial em busca por tecnologias verdes e materiais provenientes de fontes renováveis que possibilitem a utilização de produtos com menor impacto ambiental (Vigneshwaran *et al.*, 2020). As fibras naturais podem também ser denominadas fibras lignocelulósicas quando se leva em consideração que as fibras são compostas, majoritariamente, por celulose e lignina (Thyavihalli *et al.*, 2019). Entre as diversas fibras vegetais existentes, a fibra de periquiteira, nome científico *Cochlospermum orinocense*, tem potencial para ser utilizada como reforço em

polímeros, principalmente nas aplicações onde as condições de uso são menos exigidas mecanicamente, e substituir parcial e/ou totalmente as fibras sintéticas por recursos naturais. As fibras naturais, quando incorporadas em polímeros, podem ser processadas por praticamente todos os métodos convencionais de extrusão, injeção e prensagem, e possuem densidade menor que as fibras sintéticas.

Na última década, a indústria automotiva mudou sua estratégia e passou a utilizar fibras naturais no lugar de fibras convencionais como vidro e carbono para reforçar uma matriz polimérica (Ardanuy *et al.*, 2015; Yan *et al.*, 2016). Fatores como o aumento dos preços das fibras sintéticas têm impulsionado a busca pelo uso de fibras vegetais como reforço em materiais poliméricos no mercado nacional e internacional. Existem vários exemplos do uso de fibras naturais como reforço na indústria automotiva brasileira, como revestimentos internos, painéis, tetos e portas de plástico reforçado com fibras de algodão, juta, rami e coco (Joseph *et al.*, 2016; Morassi *et al.*, 2016),

Também em indústrias internacionais como Mercedes-Benz e Chrysler já utilizaram fibras naturais como componentes em seus produtos atendendo a padrões de alta qualidade (Easwara *et al.*, 2016; Elanchezhian *et al.*, 2018). No entanto, existem alguns inconvenientes como absorção de umidade, instabilidade em altas temperaturas e essas são algumas limitações de uso (Sawsen *et al.*, 2015). As fibras naturais precisam passar por tratamentos químicos e, em alguns casos, há a necessidade de utilização de alguns produtos para melhorar o acoplamento entre a matriz polimérica e a fibra (Fiore & Moussa, 2015; Manalo *et al.*, 2015; Sood & Dwivedi, 2018).

A modificação da superfície das fibras naturais é frequentemente o método seguido para a remoção de materiais amorfs da superfície da fibra, o que aumenta a compatibilidade entre as interfaces fibra-matriz nos compósitos poliméricos reforçados com fibra. O tratamento alcalino reduz o diâmetro da fibra removendo os materiais amorfs da superfície da fibra e aumenta a morfologia rugosa. Assim, a remoção de materiais amorfs expõe a celulose e seus grupos hidroxila e leva a uma maior ligação hidroxila entre a superfície da fibra e a matriz polimérica, aumentando assim as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos poliméricos reforçados com fibra (Hamidon *et al.*, 2019).

O objetivo deste trabalho foi à caracterização morfológica (microscópio eletrônico de varredura - MEV), composição química e a cristalinidade por difração de raios-X (DRX) da fibra natural da periquiteira *in natura* (*Cochlospermum orinocense*) e com tratamento químico de mercerização com 2, 5, e 10% em peso de hidróxido de sódio (NaOH). Portanto, esta fibra poderia ser mais uma opção no contexto de reforço em matriz

Thiago Monteiro Maquiné, Jorge Luiz Melo de Freitas, Waldeir Silva Dias, José Costa de Macêdo Neto, Roger Hoel Bello, Francisco das Chagas da Silva– **Estudo da influência do tratamento químico de mercerização da fibra natural de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) para reforço em matriz polimérica**

polimérica com fibras naturais para algumas indústrias, além de ser possível a aplicação da mesma.

2 MATERIAL E MÉTODO

2.1 Materiais

2.1.1 Fibra Natural Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*)

Neste trabalho utilizou-se a fibra Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*): Árvore de médio porte, com casca de cor esbranquiçada, com fissuras verticais, desprendimento de fibras, com 60 cm de catafilos-CAT. Esta planta foi depositada no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) em que o número de depósito é 268735.

2.1.2 Reagentes

Hidróxido de Sódio (NaOH) P.A-ACS (Micro pérolas) (Dinâmica Química, pureza 98%, Brasil), lote 110398. Ácido sulfúrico (Biotec, pureza 95%, Brasil). Brometo de cetiltirmetilamônio (CTAB) (Biotec, pureza 98%, Brasil). Acetona octan-2-ol (Biotec, pureza 99,5%, Brasil).

2.2 Métodos

A seguir estão descritos os métodos e técnicas utilizadas neste trabalho para obtenção e caracterização de fibra Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) *in natura* e com tratamento químico de mercerização com 2, 5, e 10% em peso de hidróxido de sódio (NaOH).

2.2.1 Coleta da fibra

A fibra foi coletada na Região do Paraná do Ramos no município de Parintins, Amazonas, Brasil, onde a localização (2°46'85" S, 56°43'03" W) foi obtida por um GPS (Garmin, 650, EUA). A fibra foi retirada na região inferior do caule a partir de, aproximadamente, 0,5m do solo até 2,0m. As fibras foram retiradas apenas da metade do diâmetro do caule da planta para que a planta não morra e que também se regenere com o tempo. As Figuras 1 a e b mostram a árvore e a coleta da fibra natural.



(a)



(b)

Figura 1. (a) A árvore em seu ambiente natural, (b) A coleta da fibra da árvore (Autores, 2022).

2.2.2 Preparação da fibra de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) *in natura*

Para este tratamento foi utilizado uma metodologia baseada em observações empíricas e na literatura (Ferreira *et al.*, 2012). Após a coleta, as fibras foram secas ao ar. Em seguida as fibras foram imersas em água por cinco dias à temperatura ambiente até a sua saturação (para facilitar o manuseio) e, posteriormente, foram lavadas mais cinco vezes, manualmente. Em sequência, as fibras foram secas em estufa a 50°C por 24 horas. As cascas e impurezas obtidas do preparo foram descartadas.

Após o processo de lavagem das fibras seguimos para segunda etapa: Primeiramente foi realizada uma seleção das fibras com aproximadamente 2.000 mm de comprimento (Figura 2a) e em seguida se deu o início ao processo de corte artesanal muito utilizado pelos ribeirinhos do estado do Amazonas com objetivo em reduzir as dimensões das fibras, que no final do processo tivemos as dimensões aproximadas em 45 mm comprimento x 15 mm largura x 1,5 mm espessura (Figura 2b). Próxima etapa foi reduzir mais as fibras no processador liquidificador (Mondial-500w, Mondial, Brasil) com intuito de facilitar a etapa de moagem (Figura 2c). Etapa seguinte é o processo de moagem realizada no equipamento Macro Moinho de Facas – Tipo Willey (MA340, Marconi, Brasil) para obtenção de dimensões aproximadamente de 16 a 40 mesh (Figura 4d).



Figura 2. (a) Seleção da fibra, (b) Redução da fibra em corte artesã, (c) Fibra reduzida no processo liquidificador, (d) Fibra processada no moinho de facas (Autores, 2022).

2.2.3 Tratamento químico de mercerização (NaOH) da fibra de Periquiteira

O tratamento químico utilizado neste trabalho para modificar a região interfacial da fibra, a fim de obter uma maior interação matriz/fibra, será a mercerização. Serão preparadas soluções de NaOH (Dinâmica Química, pureza 98%, Brasil) nas concentrações 2% (m/v), 5% (m/v) e 10% (m/v). As fibras serão imersas na solução por um período de 1 hora em agitação magnética no equipamento de (752A, Fisatom, Brasil) e com temperatura de 50° C. Serão posteriormente lavadas com água destilada até obter pH neutro (entre 6-7), e sequencialmente, secas na estufa de secagem microprocessada

Thiago Monteiro Maquiné, Jorge Luiz Melo de Freitas, Waldeir Silva Dias, José Costa de Macêdo Neto, Roger Hoel Bello, Francisco das Chagas da Silva– **Estudo da influência do tratamento químico de mercerização da fibra natural de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) para reforço em matriz polimérica**

com circulação de ar (0317M-72, Quimis, Brasil) durante 24 horas em temperatura média de 50 °C por período de 24 horas. Figura 3 detalha os principais passos do processo de mercerização NaOH na fibra.

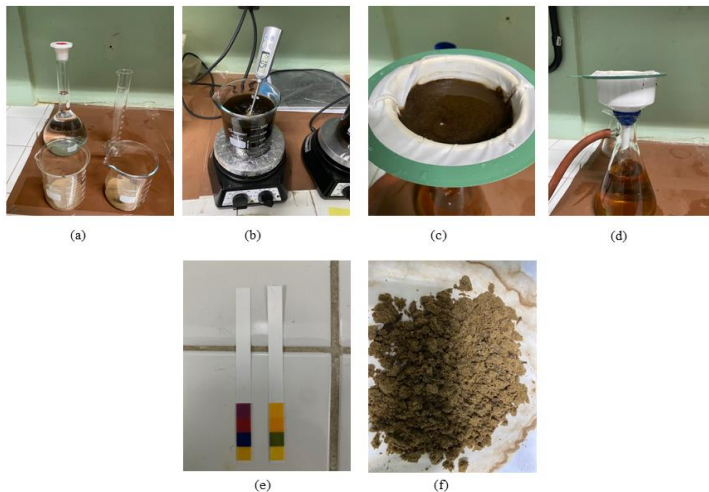


Figura 3. (a) Solução NaOH (2%,5%,10%) m/v e 10g de fibra para 500ml de solução NaOH, (b) Agitação magnética no período de 1h a 50°C, (c) Lavagem da fibra com água destilada, (d) Processo de filtragem da fibra, (e) Medida do pH antes (básico) e após a lavagem (neutro), (f) Fibra tratada após secagem de 24h na estufa (Autores, 2022).

2.2.4 Caracterização Química – Composicional - Fibra de Periquiteira

Reagentes e soluções: Utilizaram-se as seguintes soluções com ácido sulfúrico (Biotec, pureza 95%, Brasil) nas concentrações de 0,5 M H₂SO₄ (27,19 mL de H₂SO₄ concentrado para 1L de água destilada) e H₂SO₄ 72% (720 mL de H₂SO₄ concentrado para 280 mL de água destilada). Em seguida foi preparada uma solução de Brometo de cetiltirmetilamônio (CTAB) (Biotec, pureza 98%, Brasil) e ácido sulfúrico (50g de CTAB em 5L de 0.5 M H₂SO₄). Acetona octan-2-ol (Biotec, pureza 99,5%, Brasil). O procedimento foi realizado seguinte as seguintes etapas:

(a) Foi pesado 1.0 g de material vegetal (peso 1) em um enlenmeyer de 250 mL.

(b) Foram adicionados 100 mL da solução de CTAB e algumas gotas de octan-2-ol como agente antiespumante.

(c) Foi adicionado em um vidro de relógio sobre cada frasco e levados para aquecer em chapa quente por 1 h (temperatura aproximadamente 80-90 °C).

(d) Foi filtrado o extrato ainda quente em um funil sob leve sucção utilizando um cadinho synter n° 2 com porosidade do cadinho de 16-40

micrômetros devidamente preignitado a 550 ° C e pesado após esfriar em dissecador – peso 2).

(e) Lavar o resíduo três vezes com 50 mL de água destilada a aproximadamente 95-100 ° C e em seguida com acetona até que a acetona saia cristalina.

(f) Impor sucção até que a amostra esteja seca e depois seca-la em estufa a 105 ° C por 2 h, esfriar em dissecador e pesar (peso 3). O ADF (Fibra em Detergente Ácido) foi obtido utilizando a expressão $\% \text{ ADF} = ((\text{peso } 3 - \text{peso } 2) \times 100) / \text{peso } 1$.

(g) Foi adicionado uma solução de H₂SO₄ 72% (fria) até a metade do funil e homogeneizar com um bastão de vidro. Após drenar naturalmente novamente foi adicionada a mesma quantidade de H₂SO₄ 72% e foi homogeneizado novamente.

(h) Esperou-se 3 horas e foi filtrado o ácido sob sucção, adicionando água bem quente até estar livre de ácido.

(i) Foi levado com acetona homogeneizando com bastão de vidro impondo uma sucção até que a amostra estivesse seca e em seguida foi secada novamente em estufa a 105 ° C por 2 h. Em seguida então a amostra foi resfriada em dissecador e pesada (peso 4).

(j) O funil foi ignitado com a amostra a 550 ° C por duas horas em seguida foi resfriado em dissecador e pesado (peso 5). As quantidades de lignina e celulose foram calculadas da seguinte forma: $\% \text{ Lignina} = ((\text{peso } 4 - \text{peso } 5) \times 100) / \text{peso } 1$. $\% \text{ Celulose} = ((\text{peso } 3 - \text{peso } 4) \times 100) / \text{peso } 1$ (Van *et al.*, 1963).

2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a obtenção das imagens foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (Jeol-IT500 HR, Jeol, Japão). Para a obtenção das imagens as amostras vindas do ensaio de desgaste foram levadas ao metalizador de alto vácuo (DII-29010SCTR Smart coater, Jeol, Japão) por cinco minutos em que recebeu uma camada metálica de uma liga de ouro e platina para tornar a amostra mais condutora e obter uma melhor imagem no MEV. Possibilitando visualizar a estrutura e morfologia das fibras, buscando avaliar o efeito dos tratamentos na superfície das fibras quanto à rugosidade, desfibrilação e etc.

2.2.6 Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR)

Para observação das modificações dos grupos funcionais antes e após os tratamentos químicos NaOH nas fibras, foi utilizado um equipamento de espectrofotômetro na faixa do infravermelho (IRAffinity - 1S, Shimadzu, Japão). As medidas foram efetuadas na faixa de 4000-400 cm⁻¹ e resolução nominal de 4 cm⁻¹. Os dados foram obtidos utilizando o software IRsolution. A

medição do espectro de infravermelho das amostras foi obtida pelo método reflexão total atenuada (ATR) utilizando um acessório (MIRacle-10, Shimadzu, Japão) acoplado ao equipamento.

2.2.7 Cristalinidade (DRX)

Os difratogramas de raios X das fibras puras e tratadas foram obtidos em um difratômetro de raios X (Shimadzu, XRD6000), operando a 40 kV/ 40 mA, conduzidos à temperatura ambiente e com ângulos 2θ entre 5 e 60°, com velocidade de varredura de 1°min^{-1} .

O índice de cristalinidade foi obtido pelo método de (Park *et al.*, 2013), que contabiliza a diferença entre as intensidades do pico cristalino ($2\theta = 22,5^\circ$) e o halo amorfo ($2\theta = 18^\circ$), conforme descrito na Equação 1 a seguir. Utilizando-se o software ORIGINPRO 2018, foram estimados os índices de cristalinidade com base nas intensidades sob os picos cristalinos e amorfo após a correção da linha de base.

$$I_c(\%) = \left(\frac{I_1 - I_2}{I_1} \right) \times 100 \quad (1)$$

I_1 é a intensidade do pico cristalino, I_2 é a intensidade do pico amorfo e $\%I_c$ é o índice de cristalinidade calculado.

2.2.8 Teor de umidade

Para a determinação do teor de umidade da fibra, 1 grama (g) de fibra foi pesada em um frasco pesa-filtro previamente tarado, a seguir a amostra será seca por 24 horas a 80°C e pesada até massa constante. O teor de umidade será determinado de acordo com a equação 2.

$$\text{Umidade} = \frac{P_a - P_{as}}{P_a} \times 100 \quad (2)$$

Onde: Umidade = teor de umidade da fibra; P_a = peso da amostra (g); P_{as} = peso da amostra seca (g).

3 RESULTADO E DISCUSSÃO

A fim de se determinar os pré-tratamentos químicos adequados para as fibras de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) a serem incorporadas em compósitos poliméricos termoplásticos, testes prévios foram feitos realizando uma varredura de concentrações de soluções alcalinas de forma a se selecionar uma solução alcalina que gerassem o melhor balanço risco-benefício para as características desejadas às fibras.

3.1 Caracterização Química da Fibra de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*)

Nesta etapa do trabalho quatro diferentes tipos de fibras foram caracterizados: fibra *in natura* (Figura 4 a), fibra tratada na concentração (NaOH 2%) m/v (Figura 4 b), fibra tratada na concentração (NaOH 5%) m/v (Figura 4 c) e fibra tratada na concentração (NaOH 10%) m/v (Figura 4 d). Notou-se um escurecimento das fibras com a realização dos tratamentos, o que se deve, possivelmente, à remoção de parte da lignina, deixando a lignina residual mais exposta à oxidação.

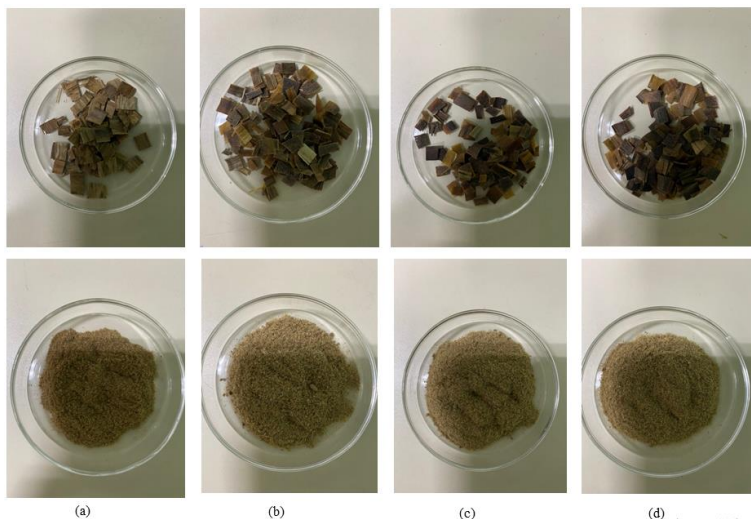


Figura 4. (a) Fibra *in natura*, (b) Fibra NaOH 2%; (c) Fibra NaOH 5%; (d) Fibra NaOH 10% (Autores, 2022).

A fibra de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) é composta basicamente por três elementos: celulose, hemicelulose e lignina. Esses três componentes são uns dos principais fatores que atuarão como reforço mecânico para o compósito polimérico termoplástico. Dentre esses três componentes, a celulose aparece como a mais abundante na fibra de Periquiteira, fato desejável, pois a celulose é que promoverá o maior reforço mecânico para a matriz polimérica.

A caracterização química feita no estudo abrangeu os seguintes componentes: teores de celulose, lignina e teor de umidade. Os resultados apresentam os valores médios e respectivos desvios padrão da caracterização química (Tabela 1) evidenciam elevados teores de celulose nas fibras, sendo que houve um aumento gradual ao longo das modificações. O tratamento alcalino NaOH 10% m/v foi o que se mostrou mais satisfatório, com um incremento 7,66% em relação a fibra *in natura*.

Os teores de lignina nas fibras foram reduzidos com os tratamentos feitos. Esta redução também ficou mais evidente na fibra tratada NAOH 10%

m/v. As reduções nas quantidades de lignina, respectivamente, na fibra NaOH 2% m/v foram de 16,12%, NaOH 5% m/v foram de 16,79% e NaOH 10% m/v foram de 24,43% em comparação com a fibra *in natura*. Segundo (Bledzki *et al.*, 1999), o processo de mercerização retira parte da lignina e reduz o grau de agregação das fibras.

A absorção de água na parede celular destes materiais deve-se aos grupos hidroxila que interagem com a água por meio de ligações de hidrogênio. A umidade intumescer a parede celular da fibra celulósica, até sua saturação, e então passa a ocupar os espaços livres entre os feixes de fibras (Das *et al.*, 2000). O teor de umidade encontrado nas fibras vegetais em geral está entre 5 e 10% (Boynard & D’Almeida, 2000). Segundo (Symington *et al.*, 2009), a remoção da lignina e hemicelulose auxilia na redução nas propriedades higroscópicas das fibras. No ensaio de umidade realizado houve leve aumento de 9,27% para 11,27% da fibra *in natura* para tratada NaOH 2% m/v, respectivamente e para os tratamentos NaOH 5% e NaOH 10% m/v os valores ficaram em 10,23% e 10,20% respectivamente. Esse efeito já foi observado em trabalhos apresentados na literatura (Tita *et al.*, 2002), estando associado à extração da lignina e hemicelulose tornando as hidroxilas da celulose mais expostas a ação da absorção da água (Merlini *et al.*, 2009).

Tabela 1. Caracterização química das fibras de Periquiteira *in natura* e tratadas (em % m/m).

| Fibra | Celulose | Lignina | Teor de Umidade |
|------------------|-------------|--------------|-----------------|
| <i>In Natura</i> | 60,15±0,014 | 12,03±0,325 | 9,27±0,153 |
| NaOH 2% | 62,18±0,018 | 10,09±0,234 | 11,27±0,153 |
| NaOH 5% | 62,69±0,035 | 10,01±0,1860 | 10,23±0,058 |
| NaOH 10% | 64,76±0,012 | 9,09±0,2648 | 10,20±0,100 |

Assim, conclui-se previamente que as modificações realizadas nas fibras mostraram-se eficientes e os resultados obtidos são favoráveis à obtenção de compósitos com uma melhor interação matriz-reforço, uma vez que, elevados teores de celulose facilitam o entrelaçamento das fibras com a matriz polimérica.

3.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica muito frequentemente utilizada para caracterizar fibras lignocelulosicas através de algumas bandas características de seus constituintes (Tomezak *et al.*, 2007). A parede celular das fibras é composta principalmente por celulose. A celulose apresenta estrutura química linear com grau de polimerização (n) da ordem de 3000.

A estrutura química dos componentes da fibra de periquiteira (*Cochlospermum Orinocense*) *in natura* e tratadas (2%, 5% e 10%) (m/v) foi

analisada utilizando a técnica FTIR-ATR, sendo as principais bandas de absorção mostradas na Figura 5, onde são observadas as bandas características das fibras vegetais compostas por celulose, hemicelulose e lignina.

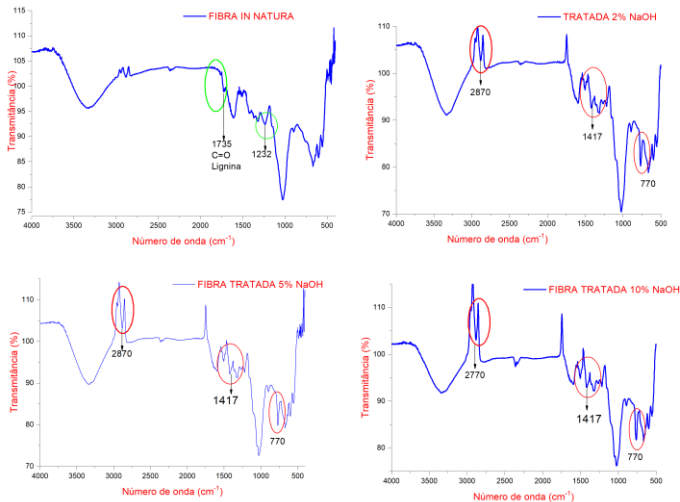


Figura 5. Espectros de infravermelho obtido para a fibra *in natura* (*Cochlospermum Orinocense*) (a), Tratada NaOH 2% (m/v) (b), Tratada NaOH 5% (m/v) (c), (d) Tratada NaOH 10% (m/v) (Autores, 2022).

Em todas as amostras há a presença de bandas da região entre 3300-3500 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações OH (hidroxilas) podendo estar relacionada à celulose, lignina, hemicelulose e água (Santana *et al.*, 2014). Na curva de FTIR da amostra *in natura* há presença da banda de 1736 cm^{-1} referente ao estiramento de ligação C=O do ácido carboxílico da lignina ou do grupo éster da hemicelulose (Demosthenes *et al.*, 2018). Há também a presença da banda de 1232 cm^{-1} referente à deformação ou curvatura das ligações C-H, C-O e C-O-C de muitos grupos presentes na lignina (Miranda *et al.*, 2014). O desaparecimento dessas bandas após o tratamento indica remoção parcial ou quase total de lignina e hemicelulose promovida por ele. Nas fibras tratadas houve o aparecimento das bandas em 2870 e 1417 cm^{-1} correspondente à flexão simétrica da ligação CH_2 encontrada na celulose (Lengowski *et al.*, 2012). O aparecimento dessas bandas corrobora ainda mais a eficiência na remoção de componentes amorfos tais como lignina e hemicelulose.

3.3 Avaliação da cristalinidade das fibras por DRX

O índice de cristalinidade de um material está diretamente ligado às suas propriedades mecânicas, a quantidade de celulose que se encontra em estado cristalino, e é um dos fatores importantes para determinar as propriedades mecânicas dos materiais ligno-celulósicos. A partir desse valor pode se inferir se o material é mais ou menos denso, uma vez que quanto mais cristalino é o material, menos espaço vazio terá (Xu *et al.*, 2013). No caso das fibras naturais vegetais, o componente que confere o caráter cristalino ao material é a celulose. Ela apresenta-se de forma organizada e em longas cadeias, com ligações intermoleculares fortes (ligação de hidrogênio entre as macromoléculas de celulose). Por ser uma estrutura cristalina altamente organizada e fortemente ligada, a celulose confere rigidez e ao mesmo tempo flexibilidade à estrutura da planta (Fengel *et al.*, 1980). Logo, a maior quantidade de celulose no material tende a revelar um elevado índice de cristalinidade para o material.

O difratograma (Figura 6) obtido para a fibra *in natura* e fibra com tratamento NaOH 2%, fibra com tratamento NaOH 5% e fibra com tratamento NaOH 10%, apresentaram comportamentos típicos de estruturas semicristalinas. Neles estão evidenciados dois picos principais bem definidos referentes às fases amorfa e cristalina dos materiais. O pico de menor intensidade (I_2) é referente à fase amorfa e se encontra próximo de $2\theta=18^\circ$, já, o pico mais elevado (I_1) está relacionado à fração cristalina e está próximo de $2\theta=22,5^\circ$.

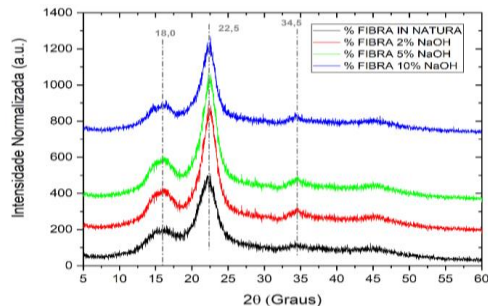


Figura 6. Difratograma da fibra *in natura* periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) e tratamentos NaOH (2, 5 e 10%) (Autores, 2022).

As análises de DRX das fibras *in natura* e tratada foram comparadas quanto ao índice de cristalinidade, por meio do método desenvolvido por (Park *et al.*, 2013) e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2. O índice de cristalinidade foi obtido pela Equação 1.

Tabela 2. Índice de cristalinidade calculado para as fibras pelo método de (Park *et al.*, 2013).

| Material | I_1 | I_2 | I_c |
|------------------------|-------|-------|--------|
| Fibra <i>in natura</i> | 435,5 | 221,0 | 51,54% |
| Fibra NaOH 2% | 672,0 | 251,0 | 62,64% |
| Fibra NaOH 5% | 672,0 | 259,0 | 64,43% |
| Fibra NaOH 10% | 498,5 | 175,5 | 64,79% |

3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fibras de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) foram analisadas por MEV, permitindo visualizar características morfológicas da superfície e comparar os efeitos dos diferentes tratamentos químicos aplicados. Cabe salientar que a denominação “fibra” aqui utilizada, a rigor, se refere a um feixe de fibrilas agregadas em uma morfologia fibrosa.

As figuras 7 (a) e 7 (b) mostram uma superfície de uma fibra Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) *in natura* representativa, possibilitando visualizar as diversas fibrilas que a constituem, o que gera certa rugosidade e irregularidade no formato. É possível ainda observar partículas aderidas à superfície, que podem ser tanto espécies inorgânicas, como partículas minerais, quanto orgânicas, como cutículas (ceras foliares).

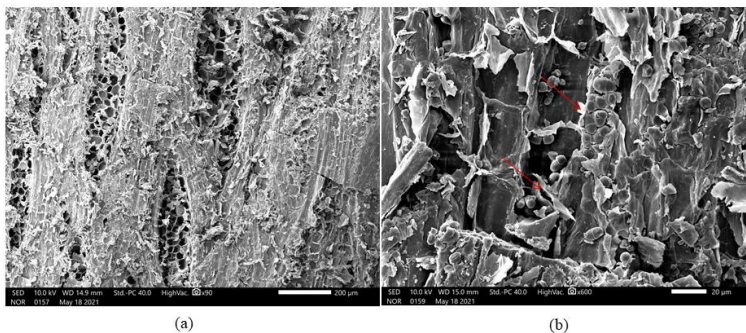


Figura 7. Micrografia (a) 90x; (b) 600x da fibra de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) *in natura* (Autores, 2022).

Podem ser observadas, as camadas de cutículas revestem a fibra com uma cobertura em formato de couraça e as partículas globulares se apresentam como saliências fixadas em cavidades específicas da própria fibra. Essas irregularidades são características naturais externas (cutículas e partículas globulares) que se instalam na superfície das fibras e propiciam uma morfologia irregular. Compostos esses que conferem impermeabilidade das fibras contra a absorção de água externa (De Fatima *et al.*, 2015).

As figuras 8 (a) e 8 (b) mostram as fibras com tratamento químico de mercerização com soluções de NaOH na concentração (NaOH-2%) m/v. É

possível notar o aumento de rugosidade na superfície. Como esperado, o processo de mercerização da fibra ocorre o aumento da rugosidade é consequência da remoção de hemicelulose, boa parte da lignina e revestimentos cerosos das fibras, expondo as fibrilas e seus contornos e, com isso, aumentando a área superficial da fibra. Isso gera um aumento de rugosidade superficial juntamente a uma maior exposição de grupos hidrofílicos da celulose (Lim *et al.*, 2018). Uma superfície mais rugosa é benéfica, para uma posterior adesão entre a fibra e uma matriz polimérica, pois ocorre uma melhora na interface entre fibra/matriz (Wu *et al.*, 2018).

É possível notar também, por MEV, que a degradação superficial da fibra é pequena e não é possível mais distinguir a grande presença da camada de cutícula, das partículas globulares nem das cavidades onde se encontravam as partículas globulares.

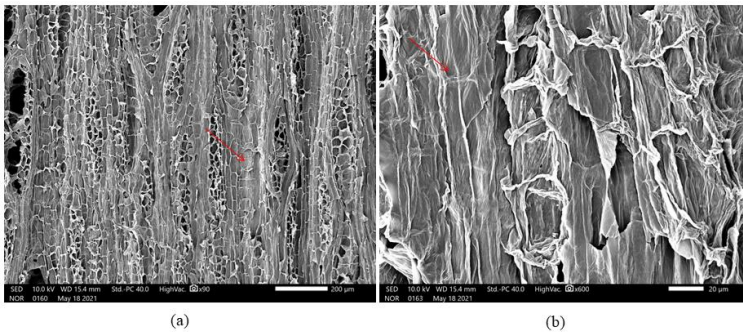


Figura 8. Micrografia (a) 90x; (b) 600x da fibra de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) com tratamento NaOH 2% (m/v) (Autores, 2022).

O processo de degradação da superfície da fibra, apresentado na Figura 9 (a), mostrou-se mais intenso e as microfibras resultaram em uma condição de maior afastamento. Condição em que a degradação mostra que atingiu a estrutura fibrosa separando as microfibras celulósicas muito provavelmente como consequência da reação entre a lignina da fibra de periquiteira e a solução de NaOH. Este resultado evidencia que uma concentração maior de (NaOH-5%) m/v promove uma degradação também maior da lignina, através da reação de hidrólise básica (Albinante *et al.*, 2013). É possível notar o aumento de rugosidade na superfície progressivo com o aumento da concentração de solução alcalina e, com isso, aumentando a área superficial da fibra. As micrografias revelam que o ataque químico à superfície da fibra promoveu um início de desfibrilação, aumentando a superfície de contato da fibra.

Houve o aumento da área superficial da fibra, como pode ser visto na Figura 9 (b). A morfologia da fibra (NaOH 5%) m/v favorece a boa adesão com

a matriz polimérica, pois sua superfície é rugosa e a área de contato bem superior à fibra *in natura*. Ainda, a mercerização não foi agressiva o suficiente para que houvesse quebra das ligações glicosídicas da cadeia celulósica, mostrando novamente que o tratamento foi adequando na remoção dos componentes estruturais não cristalinos.

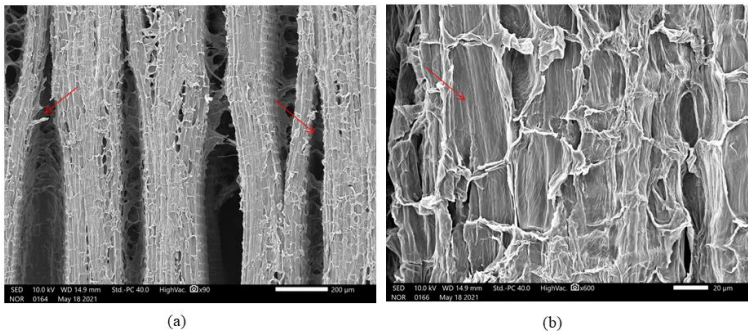


Figura 9. Micrografia (a) 90x; (b) 600x da fibra de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) com tratamento NaOH 5% (m/v) (Autores, 2022).

Nas Figuras 10 (a) e 10 (b) se observam a amostra de fibra de periquiteira colocadas em solução de hidróxido de sódio (NaOH-10%) m/v, nesta condição a fibra, o processo de desfibrilação é mais intenso e ruptura da microfibrila em que os vazios deixados pela lignina são tão pronunciados que as microfibrilas começam a se separar individualmente. Considerando que até 12% da fibra de periquiteira são compostos por lignina, os danos causados pelos tratamentos com hidróxido de sódio podem ser pouco significativos para as fibras.

Nesse caso, o tratamento de mercerização (NaOH 10%) m/v já promove uma desfibrilação parcial mais intensa, observada através da posição das fibrilas, visto que o NaOH ataca principalmente a lignina e hemicelulose da estrutura, além de parte da celulose cristalina (Li *et al.*, 2007), como observado na caracterização química dessa fibra, gerando frações de betacelulose. Dessa forma, a coesão da fibra é comprometida e as fibrilas passam a ser atacadas diretamente pelo tratamento (NaOH 10%). Esse é um tratamento mais agressivo que os tratamentos anteriores, logo era esperado que a ação na superfície da fibra fosse maior na fibra. Por um lado é desejável que haja o aumento da área superficial da fibra para o próximo tratamento a ser aplicado, porém a desfibrilação vigorosa pode ser prejudicial, pois a mercerização é um tratamento vigoroso e pode promover o rompimento da fibrila, prejudicando a adesão e reforço no compósito de matriz polimérica.

Observa-se ainda que as fibrilas estejam separadas umas das outras, sinal de que o NaOH foi capaz de solubilizar grande parte da lignina e

hemicelulose presentes na superfície, aumentando assim a quantidade de alfacelulose total da fibra, como visto na caracterização lignocelulósica.

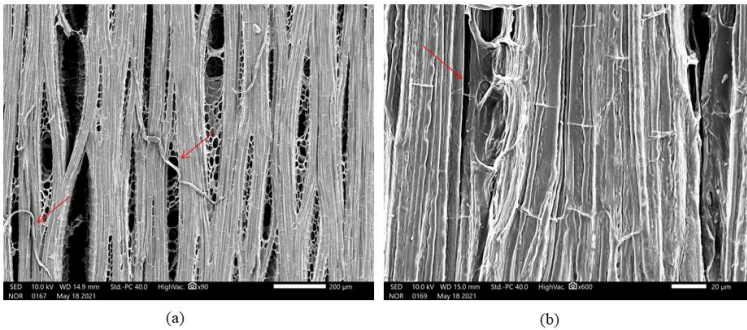


Figura 10. Micrografia (a) 90x; (b) 600x da fibra de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) com tratamento NaOH 10% (m/v) (Autores, 2022).

4 CONCLUSÃO

Com bases nos resultados da composição química, espectroscopia de infravermelho (FTIR), avaliação da cristalinidade por DRX e características morfológicas por MEV foi possível inferir o efeito do tratamento de mercerização NaOH causou na fibra de Periquiteira *in natura*.

- Na composição química é evidenciado o aumento de teores de celulose nas fibras, sendo que houve um aumento gradual ao longo das modificações química. O tratamento alcalino NaOH 10% m/v foi o que se mostrou mais satisfatório, com um incremento 7,66% em relação a fibra *in natura*. Enquanto os teores de lignina nas fibras foram reduzidos com os tratamentos feitos, esta redução também ficou mais evidente na fibra tratada NAOH 10% m/v com redução de 24,44% em relação à fibra *in natura*, mas essas primeiras análises não indica que seja a melhor opção de tratamento químico.
- Na espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi evidenciado o desaparecimento bandas amorfas após o tratamento que indica remoção parcial ou quase total de lignina.
- As análises de cristalinidade por DRX destaca-se o aumento o índice de cristalinidade da fibra com aumento do tratamento químico NaOH. O tratamento alcalino NaOH 10% m/v foi o que se mostrou mais satisfatório, com um incremento de 25,71% em relação a fibra *in natura*. Porém, com tratamento alcalino NaOH 5% (m/v) se mostrou satisfatório ,com um incremento de 25,01% em relação a fibra *in natura*.

- Para a Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível notar o aumento de rugosidade na superfície, como esperado, no processo de mercerização da fibra. No caso o tratamento NaOH 10% promove uma desfibrilação parcial mais intensa e como consequência prejudicando a adesão e reforço no compósito de matriz polimérica. No tratamento NaOH 5% foi possível identificar uma melhor rugosidade na superfície e uma menor agressão da fibra.

Portanto, com base dos resultados geral em conjunto foi possível identificar que o tratamento de mercerização com 5% (m/v) de NaOH seja o ideal para uma melhor adesão na matriz polimérica termoplástica. Devido às características morfológicas que mostraram uma menor agressão da fibra e as demais caracterizações se mostraram satisfatórias em comparação com os demais tipos de tratamento de mercerização.

REFERENCIAS

1. Albinante, S. R.; Pacheco, E. B. A. V.; Visconte, L. L. Y. (2013). Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Química Nova*, v.36, p.114-122, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000100021>
2. Ardanuy, M., Claramunt, J., & Toledo Filho, R. D. (2015). Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. *Construction and Building Materials*, 79, 115–128. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2015.01.035.
3. Boynard, C.; D'ALMEIDA, J. (2000). Morphological characterization and mechanical behavior of sponge gourd (*Luffa cylindrica*)–polyester composite materials. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 39, n. 3, p. 489-499, 2000. ISSN 0360-2559.
4. Bledzki, A. K. & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polym. Sci.* 24, 221–274 (1999).
5. C. J. Lim, M. Arumugam, C. K. Lim, and G. C. L. Ee. (2018). “Mercerizing Extraction and Physicochemical Characterizations of Lignocellulosic Fiber from the Leaf Waste of *Mikania micrantha* Kunth ex H. B. K.” *J. Nat. Fibers*, vol. 00, no. 00, pp. 1-12, Oct. 2018.
6. Das, S. et al. (2000). Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 76, n. 11, p. 1652-1661, 2000. ISSN 1097-4628.
7. De Fatima, V., Marques, M., Melo, R. P., Silva Araujo, R., Lunz, J., Oliveira, V. (2015). Improvement of mechanical properties of natural fiber-polypropylene composites using successive alkaline treatments, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015;132(12):1–12.
8. Demosthenes, L. C. C.; OLIVIRA, M. S.; FILHO, F. C.G.; MONTEIRO S. N. (2018). Caracterização química da fibra de buriti por espectroscopia de infravermelho. 73º Congresso Anual da ABM – Internacional, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 04 de outubro de 2018, São Paulo, SP, Brasil.
9. Easwara Prasad, G. L., Keerthi Gowda, B. S., & Velmurugan, R. (2018). A Study on Mechanical Properties of Treated Sisal Polyester Composites. *IJARSET*. [S. l.: s. n.], 6, 179–185. DOI 10.1007/978-3-319-63408-1_18.
10. Elanchezhian, C., Ramnath, B. V., Ramakrishnan, G., Rajendrakumar, M., Naveenkumar, V., & Saravanakumar, M. K. (2018). Review on mechanical properties of natural fiber composites. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 1785–1790. DOI 10.1016/j.matpr.2017.11.276.

Thiago Monteiro Maquiné, Jorge Luiz Melo de Freitas, Waldeir Silva Dias, José Costa de Macêdo Neto, Roger Hoel Bello, Francisco das Chagas da Silva– **Estudo da influência do tratamento químico de mercerização da fibra natural de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) para reforço em matriz polimérica**

11. Fengel, D., Wegener, G. (1989). Wood: chemistry, ultrastructure, reactions, Kessel-Verlag; 1989. 613 p.
12. Ferreira, S. R.; Lima, P. R. L.; Silva, F.A.; Toledo Filho, R.D.(2012). Influência de ciclos molhagem-secagem em fibras de sisal sobre a aderência com matrizes de cimento Portland. *Matéria*, v. 11473, p.1024-1034, 2012.
13. Fiore, V., Di Bella, G., & Valenza, A. (2015). The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, 68, 14–21. DOI 10.1016/j.compositesb.2014.08.025.
14. Hamidon, MH, Sultan, MTH, Ariffin, AH, & Shah, AUM. (2019). Efeitos do tratamento de fibra nas propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibra de kenaf: uma revisão. *Jornal de Pesquisa e Tecnologia de Materiais*. doi:10.1016/j.jmrt.2019.04.012
15. Joseph, K., Medeiros, E. S., & Carvalho, L. H. (2016). Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. *Polímeros*, 9(4), 136–141. DOI 10.1590/S0104-14281999000400023.
16. Lengowski, E.C. (2012). Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada. 2012, 73f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Programa de pós-graduação em engenharia florestal. Curitiba, PR.
17. Li, X.; Tabil, L. G.; Panigrahi, S. (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, v.15, p.25-33, 2007. [http:// dx.doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3](http://dx.doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3)
18. M. Wu, Z. Sun, and X. Zhao. (2018). “Effects of Different Modification Methods on the Properties of Sisal Fibers,” *J. Nat. Fibers*, vol. 00, no. 00, pp. 1-10, Dec. 2018.
19. Manalo, A. C., Wani, E., Zukarnain, N. A., Karunasena, W., & Lau, K. T. (2015). Effects of alkali treatment and elevated temperature on the mechanical properties of bamboo fibre–polyester composites. *Composites Part B: Engineering*, 80, 73–83. DOI 10.1016/j.compositesb.2015.05.033.
20. Merlini, C. (2015). ANÁLISE EXPERIMENTAL DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO DE MAMONA E FIBRAS DE BANANEIRA. (Dissertação Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011).
21. Miranda, C. S.; Fiuzab, R. P.; Carvalho, R. F.; Joséa, N. M. (2014). Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava. Artigo publicado em QUÍMICA (NOVA), 2014. dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140303.
22. Morassi, J. O. (2016). Fibras naturais: aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística. Local: Mercedes Benz do Brasil, 1259–1262. Available at: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/27111/1/PA0396.pdf>.
23. Park, SH, Lee, SG e Kim, SH (2013). Comportamento de cristalização isotérmica e propriedades mecânicas de nanocompósitos polilactídeos/nanotubos de carbono. *Compósitos Parte A: Ciência Aplicada e Manufatura*, 46, 11–18. doi:10.1016/j.compositesa.2012.10.011
24. Santana, L.C. (2014). Obtenção e caracterização de compósitos de polipropileno reforçado com fibra de palmeira. 2014, 48f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, SP.
25. Sawsen, C., Fouzia, K., Mohamed, B., & Moussa, G. (2015). Effect of flax fibers treatments on the rheological and the mechanical behavior of a cement composite. *Construction and Building Materials*, 79, 229–235. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2014.12.091.
26. Sood, M., Dwivedi, G. (2018). Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: A review. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4), 775–783, Dec. 2018. DOI 10.1016/j.ejpe.2017.11.005.
27. Symington, M. C., Banks, W. M., West, O. D. & Pethrick, R. A. (2009). Tensile testing of cellulose based natural fibers for structural composite applications. *J. Compos. Mater.* 43, 1083–1108 (2009).

Thiago Monteiro Maquiné, Jorge Luiz Melo de Freitas, Waldeir Silva Dias, José Costa de Macêdo Neto, Roger Hoel Bello, Francisco das Chagas da Silva– **Estudo da influência do tratamento químico de mercerização da fibra natural de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) para reforço em matriz polimérica**

28. Tita, S. P. S. (2002). Efeito dos tratamentos de superfície das fibras de bagaço de cana e sisal nas propriedades de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. (Dissertação Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002).
29. Thyavihalli Girijappa, Y. G., Mavinkere Rangappa, S., Parameswaranpillai, J., & Siengchin, S. (2019). Natural Fibers as Sustainable and Renewable Resource for Development of Eco-Friendly Composites: A Comprehensive Review. *Frontiers in Materials*, 6. doi:10.3389/fmats.2019.00226
30. Tomezak F, Satyanarayana KG, Sydenstricker T. (2007). Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. *Compos. Part A* 38 (2007) 2227-2236.
31. Van Soest, P.J. (1963). Use of detergents in the analysis of fibrous foods. II. A rapid method for the determination of fibre and lignin. *Journal of the Association of the Official Analytical Chemists*, v.46, p.829-835, 1963.
32. Vigneshwaran, S., Sundarakannan, R., John, K. M., Joel Johnson, R. D., Prasath, K. A., Ajith, S., Uthayakumar, M. (2020). Recent advancement in the natural fiber polymer composites: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 124109. doi:10.1016/j.jclepro.2020.124109
33. Xu, F., Shi, Y-C., Wang, D. (2013). X-ray scattering studies of lignocellulosic biomass: a review, *Carbohydrate polymers*, 2013;94(2):904–917.
34. Yan, L., Chouw, N., Huang, L., & Kasal, B. (2016). Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of coir fibres, coir fibre reinforced-polymer composites and reinforced-cementitious composites. *Construction and Building Materials*, 112, 168–182. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.182.
35. Yang, Jianlei, Yern Chee Ching e Cheng Hock Chuah. (2019). "Aplicações de Fibras Lignocelulósicas e Lignina em Bioplásticos: Uma Revisão" *Polímeros* 11, no. 5: 751. <https://doi.org/10.3390/polym11050751>