

Influência do tolueno na modificação química das fibras de bagaço de cana-de-açúcar

Influence of the toluene in chemical modification of the sugarcane bagasse fibers

Tatiana Faria Maia¹

Daniella Regina Mulinari²

Artigo
Original

Original
Paper

Palavras-chave:

Fibras de Bagaço de
Cana-de-açúcar

Esterificação

Espectroscopia de
Infravermelho

Resumo

Nesta pesquisa foi estudada a influência do tolueno na modificação química das fibras de bagaço de cana-de-açúcar por esterificação por meio de sistema anidrido para uso em compósitos. Também foi avaliada a quantidade de catalisador na reação de esterificação. A modificação química das fibras provenientes do bagaço de cana de açúcar foi avaliada pela técnica de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Os resultados revelaram que o tolueno influenciou na modificação química realizada nas fibras. A técnica de FTIR evidenciou esta modificação química.

Recebido em
04/2011

Aprovado em
08/2011

Abstract

In this research was studied the effect of toluene the chemical modification of the sugarcane bagasse fibers by esterification through anhydride system for use in composites. Also it was evaluated amount cataliser in esterification reaction. Chemical modification of the sugarcane bagasse fibers was evaluated by infrared spectroscopy technique (FTIR). The results revealed the influence toluene in the chemical modification released in the fibers. FTIR technique showed this chemical modification.

Key Words:

Sugarcane Bagasse
Fibers

Estherification

Infrared
Spectroscopy

¹ Discente do Curso de Ciências Biológicas - 8º período - Centro Universitário de Volta Redonda- UniFOA

² Docente do Mestrado Profissional em Materias- MEMAT - Centro Universitário de Volta Redonda- UniFOA

1. Introdução

Nos últimos anos, tem surgido um grande interesse no desenvolvimento de tecnologias verdes que possibilitem a utilização de produtos de menor impacto ambiental. A química verde, como um todo, implica no desenvolvimento de processos químicos e produtos que levem a um ambiente mais limpo, saudável e sustentável (SILVA et al., 2009).

E dentro desse contexto de sustentabilidade, as fibras naturais surgem como uma possível solução para alguns problemas ambientais (BORDES et al., 2009; MARINELLI et al., 2008). As fibras naturais são produzidas em praticamente todos os países, algumas fibras ocorrem espontaneamente na natureza, outras são cultivadas como atividade agrícola e ainda há aquelas que são resíduos gerados, principalmente, pela agroindústria, como é o caso do bagaço de cana-de-açúcar.

O bagaço de cana-de-açúcar é um dos principais materiais lignocelulósicos utilizados para a bioconversão em etanol, já que este material apresenta alta concentração de carboidratos, baixo conteúdo relativo de lignina, fácil utilização, baixo custo de colheita, transporte e armazenagem (GOUVEA et al., 2009).

O interesse na utilização desses materiais lignocelulósicos tem crescido devido à inserção dessas fibras naturais como reforço em matrizes poliméricas (HABIBI et al., 2008; LUZ, 2008; MULINARI, 2009). Além disso, essas fibras possuem baixo custo, são biodegradáveis, não são tóxicas, podem ser incineradas e possuem uma elevada abundância quando comparadas às fibras de vidro e de carbono (ALEXANDRE et al., 2010; LEÃO, 2008; MARCON et al., 2009; RAMIRES et al., 2010; ZAH et al., 2007).

No entanto, a compatibilidade entre um material lignocelulósico e uma matriz polimérica possui um papel determinante nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compostos, pois é por meio da interface que ocorre a transferência da carga da matriz para a fibra (JOHN e ANANDJIWAL, 2009; LI et al., 2008; MULINARI et al., 2010; SANCHEZ et al., 2010). Dessa forma, para melhorar a interação fibra/matriz, tem sido realizados vários tratamentos químicos (BECKERMANN & PICKERING, 2009; BERTOTI et al., 2009; XU et al., 2008).

Dentre os diversos tratamentos químicos realizados nas fibras naturais destacam-se a reação de esterificação, devido à queda de hidrofobicidade que este proporciona às fibras (PASQUINI et al., 2008).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi analisar a influência do tolueno na modificação química das fibras provenientes do bagaço de cana-de-açúcar por esterificação por meio de sistema anidrido, enfatizando a natureza ecológica das matérias-primas e contribuindo com a criação de um material que possui propriedades satisfatórias para o uso industrial.

2. Materiais e Métodos

2.1. Obtenção das Fibras de Bagaço de Cana

As fibras provenientes de bagaço de cana-de-açúcar foram gentilmente fornecidas pela Edras Ecossistemas, localizada em Cosmópolis – SP. Primeiramente, as fibras foram cortadas em tamanhos de aproximadamente 5 cm e moídas em um moinho de facas, em seguida, foram peneiradas em uma peneira de 25 mesh.

2.2. Modificação Química das Fibras

A modificação química nas fibras provenientes de bagaço de cana-de-açúcar foi realizada por meio de sistema anidrido. O objetivo dessa esterificação foi diminuir a polaridade das fibras, tornando-as mais compatíveis com a matriz apolar.

Inicialmente, 10 g de fibras de bagaço de cana *in natura* foram colocadas em um erlenmeyer de 500 mL, contendo 240 mL de Tolueno P.A., 80 mL de Anidrido Acético P.A., 80 mL de Ácido Acético P.A. e 0,5 mL de Ácido Perclórico P.A. como catalisador. O sistema foi mantido sob agitação mecânica por cinco horas. Após essa etapa, o material resultante proveniente da modificação com anidrido acético foi lavado com água destilada até que o resíduo da filtragem atingisse pH neutro, a fim de remover substâncias solúveis e secas, em uma estufa a 105 °C por aproximadamente 24 horas.

O mesmo procedimento foi repetido, mas sem a adição do Tolueno. Também foi estudada a influência da quantidade de catalisador na reação, em que se analisou a quantidade de 0,5 mL e 4 mL.

A Figura 1 evidencia o esquema da reação de esterificação realizada nessa modificação química.



Figura 1. Esquema da reação de esterificação.

2.3. Análise das fibras após a modificação

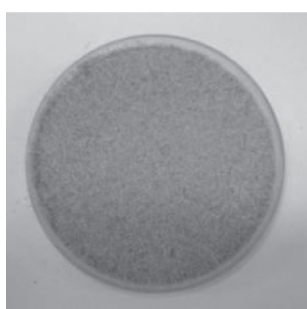
Com o propósito de avaliar a modificação química realizada nas fibras e identificar as vibrações e estiramentos das ligações efetivas dos materiais, foi feita uma análise de espectroscopia de infravermelho nas fibras in natura e modificadas com a presença e a ausência do tolueno. Uma mistura de KBr (300 mg) e cerca de 1,5 mg de amostra foi macerada em gral e pistilo de ágata. As pastilhas foram obtidas no pastilhador, utilizando uma pressão de 10 kgf. cm⁻². sob vácuo durante 5 min, em seguida, foi efetuada a varredura numa faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ com 64 scans.

As análises foram realizadas um espectrofotômetro Spectrun GX Perkin Elmer, dis-

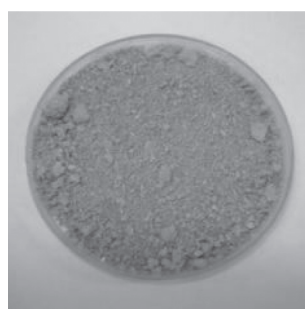
ponível no Departamento de Bioquímica da Escola de Engenharia de Lorena/USP.

3. Resultados e Discussão

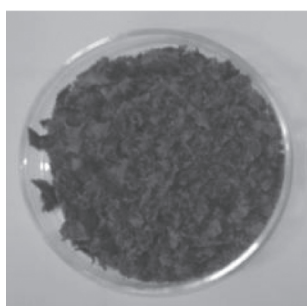
A presença do tolueno na modificação química das fibras provenientes do bagaço de cana-de-açúcar influenciou diretamente na reação de esterificação, quando foi observado que a presença do tolueno protegeu a fibra durante a reação química, de forma que a fibra não perdesse o aspecto fibroso. No entanto, ao remover o tolueno da reação, as fibras perderam o aspecto fibroso, tornando-se porosa, como pode ser observado na Figura 2.



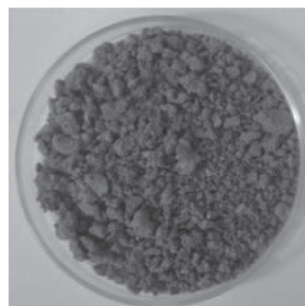
(a) 0,5 mL Ac. Perclórico com Tolueno



(b) 4 mL Ac. Perclórico com Tolueno



(c) 0,5 mL Ac. Perclórico sem Tolueno



(d) 4 mL Ac. Perclórico sem Tolueno

Figura 2. Aspecto visual das fibras.

Oliveira (2009) estudou- juntamente ao grupo de pesquisa do Instituto de Materiais Poliméricos e Tecnologia de Polímeros, da Universidade Tecnológica de Clausthal, Alemanha- a modificação química das fibras de linho por esterificação por meio de sistema anidrido e observou comportamento semelhante.

Tita e colaboradores (2002) também estudaram a modificação química das fibras

provenientes do bagaço de cana-de-açúcar por meio de sistema succínico e observou comportamento semelhante. Segundo Tita e colaboradores (2002), durante a reação de esterificação, ocorre a abertura do anel succínico originando um grupo $-COOH$, o qual pode interagir via ligações de hidrogênio com outro grupo $-OH$ da celulose da fibra. A Figura 3 evidencia essa reação claramente.

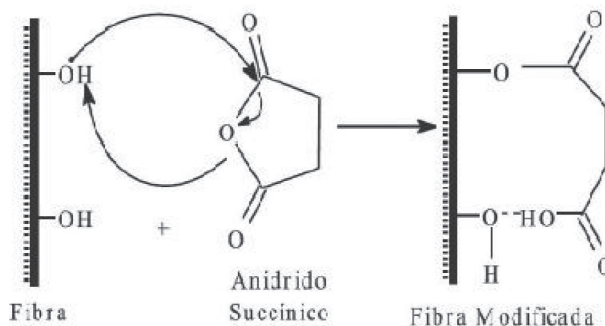


Figura 3. Representação esquemática da modificação química das fibras de bagaço de cana com anidrido succínico (TITA et AL., 2002).

Outro fator analisado durante a modificação química foi à influência do catalisador na reação, a qual pode ser confirmada pela técnica de espectroscopia de infravermelho.

As Figuras 4 a 6 evidenciam os espectros obtidos das fibras modificadas com a presença e a ausência do tolueno, em diferentes quantidades de catalisador.

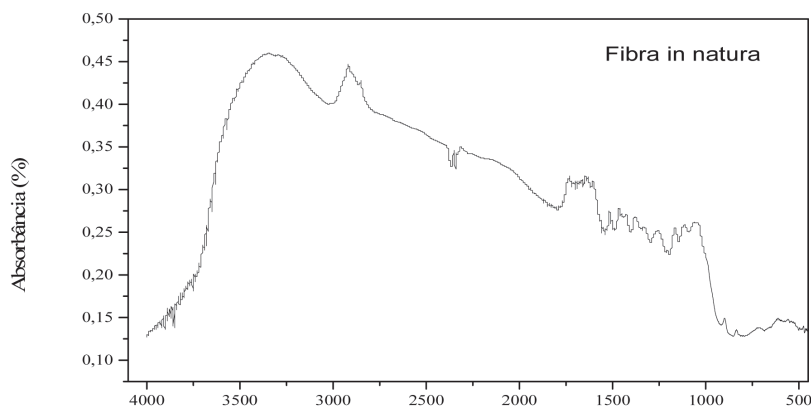


Figura 4. Espectros na região do infravermelho (500 – 4000 cm^{-1}) das fibras de bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

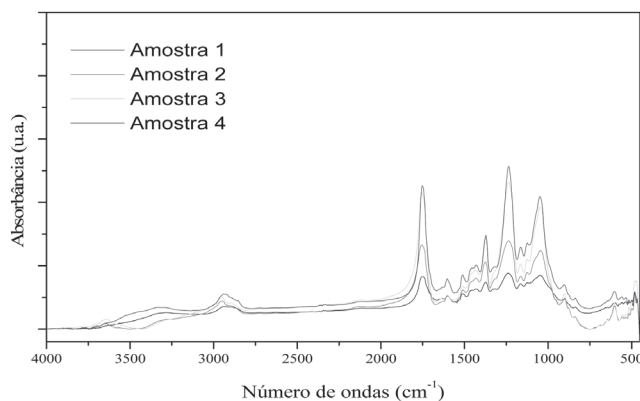


Figura 5. Espectros na região do infravermelho (500 – 4000 cm^{-1}) das fibras de bagaço de cana-de-açúcar na presença de tolueno.

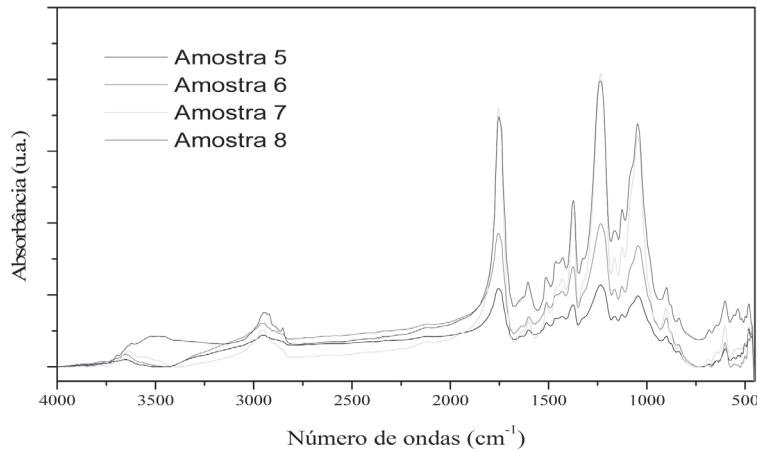


Figura 6. Espectros na região do infravermelho (500 – 4000 cm^{-1}) das fibras de bagaço de cana-de-açúcar na ausência de tolueno.

Como as fibras de bagaço de cana *in natura* foram submetidas à modificação química, os espectros de FTIR fornecem evidências de que houve uma mudança nos grupos hidroxila das fibras de bagaço de cana *in natura* e modificada.

A análise comparativa dos espectros de FTIR das fibras mostra características relevantes, quanto à modificação, tais como: diminuição das absorções na região de 3300 cm^{-1} , referente ao estiramento da hidroxila (O-H) e na região de 2885 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico da ligação C-H presente em polissac

arídeos; e diminuição da absorção na região de 1732 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C=O presentes em xilanas.

Matuana e colaboradores (2001) observaram resultados semelhantes ao estudarem a modificação química das fibras de celulose provenientes da madeira, por meio de sistema anidrido ftálico.

As principais bandas observadas nos espectros de FTIR das fibras de provenientes do bagaço de cana-de-açúcar, em geral, são sumarizadas na Tabela 1, em concordância com a literatura (COLOM et al., 2003).

Tabela 1. Principais vibrações na região do FTIR observados nas fibras provenientes do bagaço de cana²⁴.

Número de onda (cm^{-1})	Vibrações	Fonte
3300	O-H deformação axial	Polissacarídeos
2885	C-H estiramento simétrico	Polissacarídeos
1732	C=O estiramento	Xilanas
1162	C-O-C estiramento assimétrico	Celulose

Analisando-se a influência do tolueno na modificação química das fibras, foi observado que a ausência do tolueno na reação causou um aumento das absorções na região de 3300 cm^{-1} , referente ao estiramento da hidroxila (O-H); da absorção na região de 1732 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C=O presentes em xilanas e da absorção na região de 1162 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico da ligação C-O-C.

A quantidade de catalisador também influenciou nessa análise, pois se notou que o aumento do catalisador na reação causou uma mudança nas bandas observadas anteriormente, fazendo com que as mesmas aumentassem suas absorções.

Dessa forma, pode-se afirmar que a presença do catalisador e do tolueno nessa reação de esterificação, por meio de sistema anidrido, influenciou diretamente na modificação química das fibras provenientes do bagaço de cana-de-açúcar, mas, que a presença do tolueno causou uma menor hidroflicidade da fibra.

4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que o tolueno influenciou na modificação química realizada nas fibras provenientes do bagaço de cana-de-açúcar por es-

terificação. A técnica de espectroscopia de infravermelho confirmou esse dado, bem como deixou evidente que a presença do tolueno na reação de esterificação causa uma menor hidroflicidade nas fibras.

A quantidade de catalisador também influenciou diretamente na modificação química das fibras.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ nº processo 102.335/2010 pelo apoio financeiro.

6. Referências Bibliográficas

- ALEXANDRE, M. E. O.; NUNES, V. M. S.; SALES, H. S.; ALMEIDA, R. J. S. Materiais compósitos poliméricos reforçados com a fibra da folha do abacaxizeiro. Anais: Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação Instituto, Paraíba, 2010.
- BECKERMANN, G. W.; PICKERING, K. L. Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification. *Composites Part A*, v.39, p.979-988, 2009.
- BERTOTI, A. R.; LUPORINI, S.; ESPERIDIÃO, M. C. A. Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers. *Carbohydrate Polymers*, v.77, p.20-24, 2009.
- BORDES, P.; POLLET, E.; AVEROUS, L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress Polymers Science*, v. 34, p.125-155, 2009.
- COLOM, X.; CARRILLO, F.; NOGUES, F.; GARRIGA, P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, v. 80, p.543-549, 2003.
- GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. *Química Nova*, v.32, p.1500-1503, 2009.
- HABIBI, Y.; EL-ZAWAWY, W. K.; IBRAHIM, M. M.; DUFRESNE, A. Processing and characterization of reinforcement polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues. *Composites Science and Technology*, v.68, p.1877-1885, 2008.
- JOHN, M. J.; ANANDJIWAL, R. D. Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites. *Composites: Part A*, v.40, p.442-448, 2009.
- LEÃO, M. A. Fibras de Licuri: Um reforço alternativo de compósitos poliméricos. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, p.109, 2008.
- LI, Y.; HU, C.; YU, Y. Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. *Composites: Part A*, v.39, p.570-579, 2008.
- LUZ, S. M. Estudo das propriedades mecânicas, interface e morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana. 2008. 153f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, São Paulo, 2008.
- MARCON, J. S., MULINARI, D. R., CIOFFI, M. O. H., VOORWALD, H. J. C. Estudo da modificação da fibra proveniente da coroa de abacaxi para a formação de compósitos poliméricos. Anais: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Guaratinguetá-SP, 2009.
- MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M.C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A.D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.18, p. 92-99, 2008.

14. MATUANA, L. M.; BALATINECZ, J. J.; SODHI, R. N. S.; PARK, C. B. Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR Spectroscopy. *Wood Science and Technology*. v.35, p.191-201, 2001.
15. MULINARI, D. R. Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, p.112, 2009.
16. MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P.; ROCHA, G. J. M. Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites. *Bioresource*, v.5, p.661-671, 2010.
17. OLIVEIRA, A. L. C. O. Modificação da fibra de linho por esterificação através de sistemas anidridos. 2009. 49f. Monografia (Engenharia de Materiais) - Univesidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.
18. PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterization of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. *Composites Science and Technology*, v.68, p.193-201, 2008.
19. RAMIRES, E. C.; MEGIATTO JUNIOR, J. D.; GARDRAT, C.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Biobased composites from glyoxal-phenolic resins and sisal fibers. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1998-2006, 2010.
20. SANCHEZ, E. M. S., CAVANI, C. S., LEAL, C. V., SANCHEZ, C. G. Compósito de Resina de Poliéster Insaturado com Bagaço de Cana-de-Açúcar: Influência do Tratamento das Fibras nas Propriedades. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, p. 194-200, 2010.
21. SILVA, F.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v.32, p.661-671, 2009.
22. TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 228-239, 2002.
23. ZAH, R.; HISCHIER, R.; LEÃO, A. L.; BRAUN, I. Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment. *Journal of Clear Production*, v.15, p.1032-1040, 2007.
24. XU, X.; JAYARAMAN, K.; MORIN, C.; PECQUEUX, N. Life cycle assessment of wood-fiber-reinforced polypropylene composites. *Journal of Materials Processing Technology*, v.198, p.168-177, 2008.

Endereço para Correspondência:

Daniella Regina Mulinari
daniella.mulinari@foa.org.br
 Departamento do Curso de Ciências Biológicas - UniFOA
 Centro Universitário de Volta Redonda
 Departamento de Engenharia - UniFOA
 Av. Paulo Erley Abrantes, 1325
 Três Poços - Volta Redonda - RJ
 CEP: 27.240-560

Informações bibliográficas:

Conforme a NBR 6023:2002 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), este texto científico publicado em periódico eletrônico deve ser citado da seguinte forma: MAIA, Tatiana Faria; MULINARI, Daniella Regina. Influência do tolueno na modificação química das fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Cadernos UniFOA**. Volta Redonda, Ano VI, n. 16, agosto 2011. Disponível em: <<http://www.unifoa.edu.br/cadernos/edicao/16/29.pdf>>