

EXTRAÇÃO DA LIGNINA DO MESOCARPO DO COCO PARA CONSTRUÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Iracema Santos Silva, ceminha_america@hotmail.com¹

Igor kengi kamiya, ikenji7@hotmail.com¹

Celso Carlino Maria Fornari Junior²

¹ Universidade Estadual de Santa Cruz, Engenharia de Produção e Sistemas

² LAPOS Laboratório de Polímeros e Sistemas, Universidade Estadual de Santa Cruz

1. INTRODUÇÃO

A utilização de fibras vegetais em compósitos alcança de forma crescente grande importância de acordo com a necessidade de correlação entre meio ambiente e homem, onde o ser humano procura criar métodos e tecnologias alternativas que utilizem matérias-primas biodegradáveis, de baixo custo, dentre outras vantagens. Nestas circunstâncias as fibras de origem celulósica poderão ser empregadas como reforço em compósitos de matriz polimérica, tais como fenólicas epoxídicas e à base de resinas poliéster (Bledzki,1999), sendo as propriedades mecânicas do material competitivas com compósitos reforçados por fibra sintética (Fung,2003).

As fibras naturais em geral são constituídas de celulose (considerada como polímero linear, a celulose é o componente estrutural primário das plantas), a hemicelulose (constituída de diferentes tipos de polissacarídeos associados à celulose na parede do vegetal), lignina (um conjunto de moléculas complexas que mantém unidas as fibras naturais) e uma menor quantidade de extrativos e materiais inorgânicos. A fibra é um material composto de partes diferentes, na qual a proporção dos constituintes de formação da fibra (celulose, hemicelulose e lignina) apresentam uma variação de 50:20:30 (Philipp, 1988). A utilização da fibra de coco é de consideração vantajosa, pois de acordo com registros da EMBRAPA, 2005 o Brasil é um grande produtor deste fruto e produz anualmente mais de 1,3 bilhões de frutos e cada fruto gera aproximadamente 1 kg de resíduo sólido. Em cidades litorâneas o resíduo gerado pelo coco, pode chegar a até 10% do lixo sólido depositado em aterros, a utilização da fibra é notável para o desenvolvimento de produtos, pois o coco é uma matéria-prima abundante, com cultivo sustentável, e de fonte renovável.

A fibra de coco é a base para o desenvolvimento deste trabalho onde se objetivou a extração de lignina visando avaliar as propriedades de resistência mecânica dos compósitos feitos com fibras isentas de lignina a partir de ensaio de flexão, para estudo de caráter comparativo com relação às fibras em seu estado natural.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: LIGNINA

2.1 Características Biológicas

A lignina (do latim lignum) é o componente da parede celular secundária dos vegetais superiores, angiospermas e gimnospermas, encontrada em maior concentração na lamela média e é a responsável pelo transporte interno de água, nutrientes e metabolitos, além de conferir rigidez a parede celular e atuar como agente de ligação entre a celulose e polioses, originando uma estrutura com maior resistência mecânica (Fengel & Wegner, 1984); (Philipp e D'Almeida, 1988) além de exercer função protetora dos tecidos contra ataques de microorganismos impedindo também a penetração de enzimas que venham a ocasionar a destruição da parede celular (Philipp, 1998).

2.2 Aspectos Químicos

A lignina é uma substância caracterizada por uma mistura de diferentes constituintes. Sua composição estrutural é considerada de difícil especificação devido à diversidade de formas, cuja combinação de constituintes varia de espécie para espécie ou é possível até mesmo uma variação da estrutura da lignina na mesma espécie (Morais, 1987, 1992).

Segundo Rowell as diferentes formas na estrutura da lignina possuem contribuições de fatores fotoquímicos no qual podem afetar a quantidade relativa da ocorrência e a estrutura da lignina.

Entre os vegetais superiores sua disposição é a partir de três alcoóis — o ρ - coumaril, coniferil e sinapil — interligados por uma malha complexa, resistente a hidrólise ácida e alcalina (Soest, 1994) ou somente pode ser definida como uma macromolécula tridimensional de origem fenilpropanóide na qual as unidades monoméricas não se repetem de modo regular (Fengel & Wegener, 1984) (Rowell et al, 2005).

Com a existência de diversidade de estrutura, dois grupos podem ser citados para caracterização das ligninas: os que enquadram as chamadas de lignina *core*, nome atribuído ao fato de ser constituída por derivados de ácidos hidrocínâmicos que compõem a lignina através de ligações inter-resistentes a hidrólise. Também considerada um polímeros fenilpropanóides, possuidor de alta condensação e de grande resistência à degradação, é formado por unidades de p-hidroxifenila, guaiacila e siringila, em uma proporção diversificada devido à origem da espécie. Já na classificação como lignina *não core* somente derivados de ácidos hidrocínâmicos encontrados covalentemente ligados aos polímeros da parede celular são liberados durante a hidrólise. É também considerada como um polímero fenólico, contudo possuem baixo peso molecular (chamados de extrativos, geralmente formados por resinas, fenóis, corantes, óleos essenciais, graxas, etc) (Sarkanem & Ludwig 1971) (Philipp, 1988). De acordo com a classificação da lignina em dois grupos, o coco, fruto do qual as fibras são extraídas, é fornecedor de ligninas do tipo *core*, formadas por guaiacila e siringil (Chen, 1991).

2.3 Modelo de Extração de Lignina

Existem diferentes formas para obtenção de lignina, contudo em nenhum dos métodos é possível a extração da substância como se encontra na fibra, devido à possível interferência entre os processos de isolamento químico e a estrutura das ligninas (Piló et al, 1993). Apesar dos vários métodos disponíveis na literatura, um tipo de procedimento básico utilizado para extração é o processo de isolamento, que envolve o preparo de amostras livres de extratos, no qual o principal objetivo é a pequena ocorrência de modificações de ordem química. O isolamento consiste em três métodos básicos: lignina como resíduo, como derivado, ou como extrativo.

Na obtenção de lignina, pelo isolamento como resíduo, é empregado o método de klason, utilizando-se uma hidrólise de caráter ácido, para remoção dos polissacarídeos e a liberação da lignina como resíduo. Já no isolamento como derivado, ocorre à liberação de produtos solúveis quando a substância passa por processo de tratamento, sendo por fim separados.

No processo como extrativo a lignina é obtida através da extração realizada com solventes orgânicos a partir do material finamente moído. Neste processo é possível obter ligninas caracterizadas em três classes: lignina nativa, lignina de madeira moída (LMM), ou a liberada enzimaticamente. Para esta pesquisa, foi utilizado o processo lignina de madeira moída.

A LMM é uma das mais estudadas para análise de estrutura, pois consiste em um procedimento onde a lignina sofre pequenas alterações químicas, podendo apresentar uma composição de característica média inicialmente presente no material. O processo consiste em obter a lignina a partir de um material finamente triturado com o auxílio de um moinho de bolas e adicionado o pó a uma solução composta por dioxano-água (9:1) ou acetona: água (9:1), resultando em uma solução contendo a LMM. Com este método é possível uma extração de até 50% da lignina presente no material. (Fengel & Wegener, 1984).

As fibras de coco processadas para a extração da lignina apresentam propriedades diferenciadas em relação às fibras integrais. A densidade é a principal propriedade observada nestas fibras. Esta propriedade tem a sua importância no que diz respeito a construção de novos materiais para a engenharia, onde o seu peso é fator preponderante. Entretanto a condição mais leve do material pode levar no mínimo a uma maior economia de energia durante o transporte, entre outros fatores. Outro aspecto interessante do ponto de vista tecnológico está voltado a melhor interação fibra-polímero. Fibras isentas de lignina são constituídas basicamente de celulose e hemicelulose, onde a interação físico-química desta com a matriz polimérica pode ser otimizada, aumentando as propriedades do composto polimérico.

3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

Os estudos a respeito da extração do componente lignina foram conduzidos no Laboratório de Polímeros e Sistemas (LAPOS) da Universidade Estadual de Santos Cruz, utilizando-se equipamentos pertinentes aos processos de extração da lignina (moagem, secagem e ataque com solvente). O coco utilizado neste trabalho foi proveniente da região em torno da universidade, a partir de doações do comércio local e utilizados de forma in natura.

A fibra foi extraída do mesocarpo do coco posterior ao processo de secagem por meio de exposição ao sol com duração de aproximadamente cinco dias. Após a fibra seca, realizou-se um processo de moagem, com auxílio de um moinho de bola de marca Marcone modelo MA, com uma relação de 35 bolas para cada 5 gramas de fibra seca. Esse equipamento, segundo Figueira, é um dos mais empregados para moagem. Ele se constitui basicamente por corpos esféricos que são elevados pelo movimento giratório da carcaça (força centrífuga) até certa altura de onde caem. Estas esferas, ao caírem se precipitam sobre as fibras que acabam sendo fragmentadas em pedaços menores. Quanto maior o tempo de processo mais fragmentadas se tornam as fibras. Posteriormente as fibras foram separadas por meio de um jogo de peneiras de análise granulométricas acopladas a um agitador específico da marca BERTEL, seguindo os

padrões da norma ABNT 10439 método Este procedimento permitiu a obtenção de fibras de tamanhos iguais á 200 mesh..

Para extrair a fração solúvel da fibra (FSF) foi utilizada uma solução de acetona e água, cuja proporção dos constituintes é de 350 ml de acetona para 10 ml de água. Á esta solução ás fibras de 200 mesh foram adicionadas. As fibras na quantidade de 13,06g de fibra foram pesadas em uma balança analítica, e em seguida acrescentadas a solução por agitação mecânica á 1.000 RPM por um período de 24h. Concluído o tempo total da mistura, a fibra foi filtrada e separada da solução. A FSF e a solução foram armazenadas em recipientes apropriados para posterior recuperação da solução. Este processo foi realizado duas vezes com a mesma fibra vegetal, a fim de extrair a maior parte da FSF. As fibras foram utilizadas para estudo de densidade e comparadas com as fibras in natura. O fato das fibras estarem na sua forma moída auxilia a retirada da lignina por meio de extração por solvente, pois aumenta a área superficial das fibras e com isto a área de contato. Desta mesma forma o aumento da área de contato favorece uma maior interação com a matriz polimérica, aumentando a interação entre as fibras e o polímero. Para análise das propriedades de resistência mecânicas dos compósitos, foram realizadas ensaios de flexão em equipamento universal de ensaio da marca EMIC, utilizando a norma ABNT NBR 7447. Os corpos de prova usados foram construídos a partir da mistura de 8g de resina poliéster ortofitálica comercial, 0,2% p/p sal de cobalto como acelerador de reação e 1% p/p de peróxido de metil etil cetona agente iniciador de reticulação. Em seguida é adicionada 4g de fibra natural a mistura, o correspondente a 5% p/p em relação ao polímero. O processo de mistura foi realizado com o auxílio de um agitador mecânico e os componentes da mistura acrescentados um após o outro. O mesmo procedimento foi utilizado para a construção de corpos com fibra sem lignina e na sua forma natural (com lignina). Foram confeccionados corpos de prova sem fibra a fim de comparação. Estes materiais foram moldados em tamanhos determinados, de forma a atender a norma técnica NBR 7447. Após 1 hora da mistura o material foi submetido a pós cura por igual período á 80 °C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de fibra de coco com a granulometria de 200 mesh ficaram expostas na solução de acetona e água em um agitador mecânico durante um período de 24 horas, com objetivo de extrair a fração solúvel da fibra. Segundo a literatura grande parte desta fração solúvel é composta por lignina (Poli-Veloso et al 2001). A Tabela (1) apresenta os dados da variação da massa da fibra no seu estado natural e após a extração da lignina.

Tabela1. Coleta de dados da massa da fibra natural e sem lignina.

Fibra	Natural	Após a extração da lignina
Massa(g)	13,06	7,23

O processo de extração da FSF resultou na redução de 5,83g de fibra, ou seja, obteve-se um percentual de 44,64% de diferença em relação á massa original. Esta diminuição na massa da fibra é atribuída á extração da lignina e da fração solúvel que estava presente na fibra.

As Figuras (1) e (2) mostram as diferentes colorações apresentadas ao final das extrações realizadas com a fibra. As fotos foram feitas do recipiente. Pode ser observada uma variação na tonalidade da solução em relação á primeira e a segunda extração. A diferença de tonalidade das soluções demonstra que quantidades diferentes de FSF ficaram retidas na solução.



Figura 1. Amostra FSF da fibra de coco em uma solução de acetona/água na 1ª lavagem.



Figura 2. Amostra FSF da fibra de coco em uma solução de acetona/água na 2ª lavagem.

Pode-se observar comparativamente entre as figuras 1 e 2 que na primeira lavada a tonalidade da solução obtida foi mais escura, indicando que possivelmente a quantidade extraída da FSF foi significativa. Entretanto em experimentos repetidos, verificou-se que a segunda lavagem apresenta uma coloração tênue, indicando pouca extração de FSF por este processo.

Foi realizada uma análise comparativa entre a densidade das fibras naturais e as que foram imersas nas soluções de acetona e água. Este procedimento foi feito tendo como base um recipiente cujo volume é de 19,91 ml. A fibra natural apresentou densidade de 0,19g/cm³ enquanto que as amostras que foram tratadas com a solução tiveram um valor de 0,161g/cm³, apresentando uma diferença percentual de 15,26%. Os resultados deste ensaio são encontrados na Tab. (2).

Tabela2. Densidade das fibras de coco natural e sem lignina.

Tipos de Fibra	Natural	Lavada (sem lignina)
Densidade (g/cm ³)	0,19	0,161

Essa redução na densidade da fibra é importante, devido ao fato de que os compósitos a serem desenvolvidos com fibras de densidades menores podem formar materiais com menor peso, sendo interessante em aplicações específicas.

A Figura (3) apresenta a fotografia das 3 amostras de corpo de prova (compósitos poliméricos sem carga para servir como referência, fibra sem lignina e no seu estado natural) para avaliação em teste de flexão segundo a norma 7447 da ABNT. A força é aplicada em seu ponto médio sob uma velocidade dependente da seção transversal das amostras, que para o caso em estudo foi calculada segundo a norma técnica em 2mm/min.



Figura 3. Corpos de prova para teste de flexão em equipamento de ensaio universal.

Os compósitos poliméricos com fibras vegetais podem apresentar diferentes propriedades mecânicas em função da sua composição. Os corpos de prova, constituídos com 5% p/p de fibra natural em relação ao polímero, apresentaram significativa variação na resistência a deformação do material. Os compósitos que usaram carga vegetal sem lignina tiveram menor resistência comparados com as fibras na sua condição natural, porém a diferença foi pouco acentuada. Os resultados do ensaio dos corpos de prova são apresentados na Fig. (4).

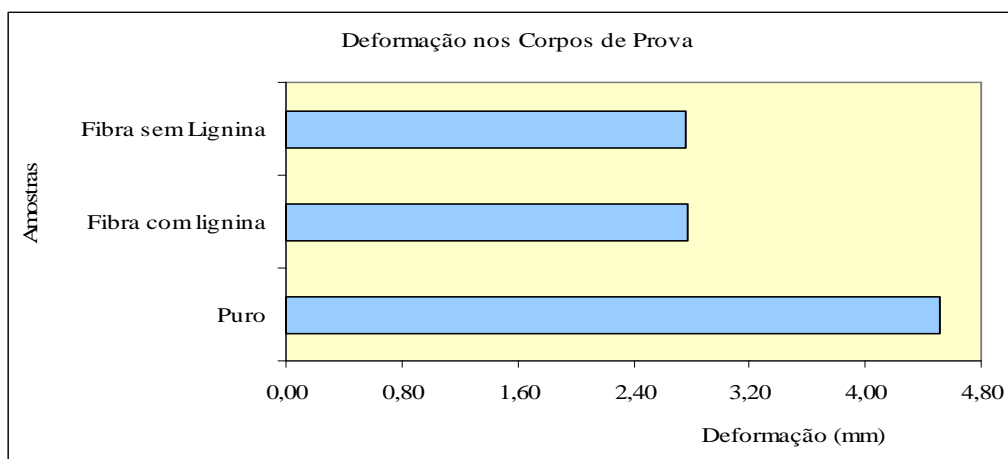


Figura 4. Deformação dos compósitos feitos com fibras tratadas e não tratadas e sem fibra.

O gráfico da Figura (4) apresenta a deformação absoluta em mm, do corpo de prova em relação ao início da aplicação da força. Pode-se observar que com 5% p/p de fibra de coco, os valores de resistência do corpo de prova das fibras isentas de lignina e naturais, isto é, com lignina, são inferiores quando comparadas ao polímero puro. Provavelmente a presença de fibras vegetais com e sem lignina no compósito diminuem a união entre as cadeias poliméricas e as fibras, de forma que demonstram menor resistência á flexão em relação ao polímero puro. Desta forma existe uma menor interação entre a fibra e a resina poliéster, o que diminui a tensão do compósito, conforme apresentado na figura (5). A estrutura da interface fibra-matriz desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos, porque é através desta interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra. A matriz tem o papel de manter a integridade estrutural do compósito através da ligação simultânea com a fase dispersa em virtude de suas características coesivas e adesivas, sua função é de transferir a carga aplicada à fase dispersa e protegê-la contra o ataque ambiental

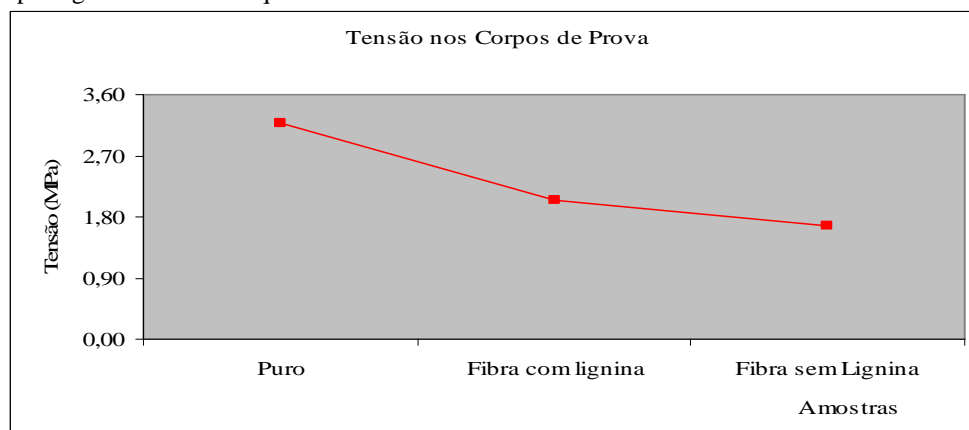


Figura 5. Resultado da tensão no ensaio dos corpos de prova.

O gráfico da figura (6) apresenta o comportamento da tenacidade do compósito (capacidade de um material de absorver energia até o momento de ruptura em resposta à solitação mecânica aplicada) o qual diminuiu substancialmente.

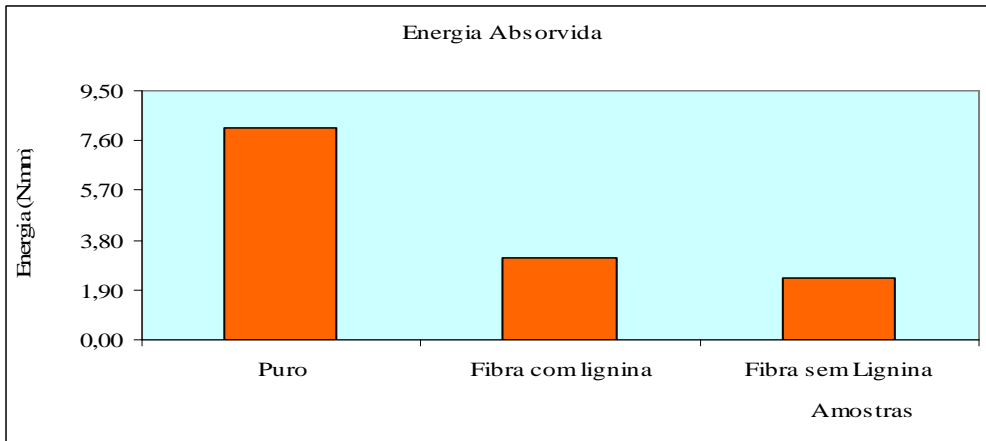


Figura 6. Tenacidade do poliéster puro e com fibra de coco com e sem lignina.

Materiais poliméricos podem apresentar uma variação no tempo de relaxação molecular em função da absorção de energia mecânica em uma determinada faixa de frequência, o que pode estar associado aos segmentos da cadeia localizados em regiões adjacentes a estes segmentos (CASSU & FELISBERTI, 2005).

A acomodação molecular dos polímeros pode ser influenciada pela energia externa, de forma que a mobilidade molecular tende a aumentar quando energia é adicionada ao sistema polimérico. A acomodação ou relaxação molecular estão associadas normalmente a mudanças de conformação de segmentos ou grupamentos de cadeias devido à liberdade de rotação interatômica.

As Figuras (7) e (8) mostram os resultados das curvas de ensaio de flexão com velocidades de aplicação de força igual a 2 mm/min em 6 corpos de prova de amostra formada com fibras vegetais de coco com e isenta de lignina.

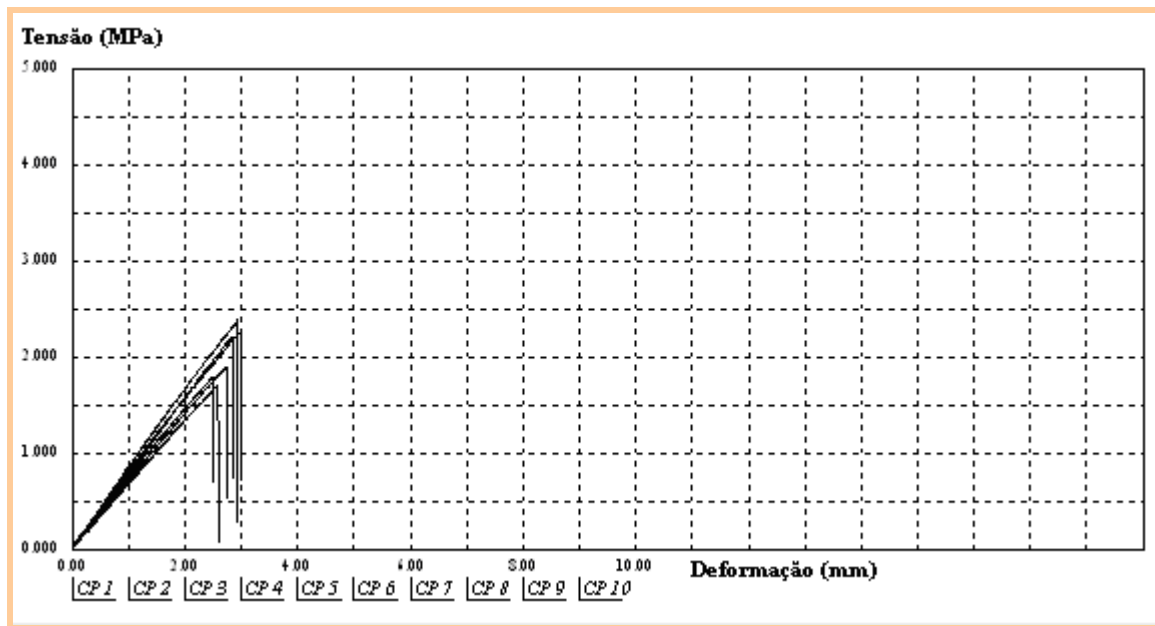


Figura 7. Ensaio de flexão a três pontos para compósitos a base de poliéster ortoftálico e 5% p/p de fibra de coco com lignina.



Figura 8. Ensaio de flexão a três pontos para compósitos a base de poliéster ortoftálico e 5% p/p de fibra de coco isenta de lignina.

As propriedades mecânicas dos compósitos são fortemente influenciadas pelas propriedades de seus materiais constituintes, sua distribuição, fração volumétrica e interação entre eles.

O resultado dos ensaios de flexão apresentados nas figuras 7 e 8, demonstram que a maior resistência corresponde para os compósitos feitos com fibras no seu estado natural, isto é com lignina. A melhor interação entre a matriz polimérica e a fibra, que provavelmente é causada pela presença de lignina na fibra, se reflete em maior resistência á flexão conforme é demonstrado na figura 7.

5. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que os compósitos poliméricos feitos com fibras de coco sem extração da lignina, apresentaram maior tensão de flexão, comparados com os compósitos feitos com fibras tratadas quimicamente, de forma que a lignina e a fração solúvel foram retiradas. A tenacidade do compósito é maior quando feito com fibras no seu estado natural, isto é, com lignina, comparando-se com o compósito feito com fibras sem lignina, para a proporção de 5% em peso de fibra vegetal. As propriedades mecânicas ensaiadas, não foram melhoradas pela adição das fibras vegetais adicionadas ao poliéster insaturado, para as condições ensaiadas neste trabalho. A densidade das fibras sem tratamento apresentaram maior densidade em relação a fibra tratada (sem lignina), sendo a diferença de aproximadamente 15%.

6. REFERÊNCIAS

- Bledzki, A.K. and Gassan, J., 1999, "Composites reinforced with cellulose based fibers", Prog.Polym Sci, pp.221-274.
- Navarro, R.F., Medeiros, j., Mariz, T.F., 1991, "Determinação do conteúdo de celulose e lignina em fibras de Luffa Cilíndrica", Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, novembro.
- Cassu, S. N., Felisberti M. I., 2005, Química Nova, Vol. 28, pp. 255.
- EMBRAPA, 2005, "Centro de Pesquisa Agropecuária dos Tabuleiros Costeiros de Aracaju – SE", Recomendações técnicas para o cultivo do coqueiro. 23 de janeiro de 2010. <<http://comprar-vender.mfrrural.com.br/detalhe.aspx?cdp=39256&nmoca=diversos-fibra-de-coco>>
- Fengel, D., Wegener, G., Wood, 1984, "chemistry, ultrastructure, reactions", New York: Waster & Grugter, 613p.
- Figueira, H.V.O., Almeida, S.L.M., Cominuição, In: Luz, A.B. et al. (ed) "Tratamento de minérios". Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002,111-191.
- Fung, k.L., Xing, X.S., Li, R.Y., Mai, Y.-W., 2003, "An investigation on the processing of sisal fibre reinforced polypropylene composites", Composites Science and Technology, Vol.63, p.1255-1258, Clark, J.A.
- Philipp,P; D'almeida, M.L., 1988, "O Celulose e papel", Vol. I, Tecnologia de Fabricação de Pasta Celulósica, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo- Centro Técnico em celulose e papel, São Paulo, 2.ed.
- Philipp, P., D'almeida, M.L.O., 1988, "Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica", 2. ed. São Paulo: IPT, 964 p.
- Piló-Veloso, D., Nasciem, E.A., Morais , S.S.L., 1993, "Isolamento e análise estrutural de ligninas", Química Nova, 16(5).

- Pilo-Veloso, D., Morais, S.A.L., Rodrigues, N.M., Saliba, E.O.S., 2001, "Ligninas-Métodos de obtenção e caracterização química", *Ciência Rural*, 2001, 31, 917-928.
- Rowell, R.M., Peterssen, R., Han, J.S., Rowell, J.S., Tshabalala, M.A., 2005, "Cell Wall Chemistry", Capítulo 03 do livro *Handbook of wood Chemistry and Wood Composites*, Editado por Roger M.Rowwel. Editora Taylor & Francis, Group New York.

EXTRACTION OF LIGNIN OF THE COCONUT FIBER FOR CONSTRUCTION OF COMPOSITE POLYMERIC

Abstract: This article is centered on the study of composites created with fiber and lignin-free natural fibers, so that an evaluation of the characteristics acquired by the composite when mixed with polyester. The use of natural fibers has increased considerably because they are environmentally friendly, and possess advantages over the synthetic fibers, such as low cost production, product development and abundance. Plant fibers are made of coconut lignocellulosic materials and these are extracted from the mesocarp of the fruit (*Cocos nucifera*). The lignin component of the fiber is defined as a natural polymer found in terrestrial plants, and is associated with cellulose in the cell wall (41 to 45%). Characterized by its difficult isolation in native form, relatively unstable and highly reactive as well as responsible for the union of cells found in the middle lamella of the plant. The objective of this study is to extract the lignin component of coconut fiber, so you can get a material composed primarily of cellulose and hemicellulose. To this end, the fiber was placed in a solution of acetone and water for a period of 48 hours, subdivided into 2nd washes and each one held in a 24-hour period. Other studies have been conducted, including the bending test to examine the mechanical strength of composite, density and tone of the fiber.

Keywords: coconut fiber, lignin, Composites