

ISSN: 2447-5580

CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO (PU) COM LIGNINA EXTRAÍDA A PARTIR DA FIBRA DA CASCA DO COCO

CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE (PU) MEMBRANE WITH LIGNIN EXTRACTED FROM COCONUT HUSK FIBERS

Sabrina Westphal¹; Carla da Silva Meireles²

1 Aluna de Iniciação PIBIC. UFES. 2016. UFES. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - CEUNES. São Mateus, ES. sabrinawestphal@outlook.com

2 Doutora em Química. UFU, 2011. Professora no Centro Universitário Norte do Espírito Santo - CEUNES. São Mateus, ES. E-mail: carla.s.meireles@gmail.com

Recebido em: 30/06/2016 - Aprovado em: 16/08/2016 - Disponibilizado em: 30/09/2016

RESUMO: As fibras da casca de coco ganham destaque no Estado do Espírito Santo como fonte alternativa de materiais lignocelulósicos descartados pela agroindústria. O estado é o segundo maior produtor de coco-anão do Brasil. Estas fibras são chamadas de material lignocelulósico por serem constituídas basicamente por celulose, lignina e polioses. Para seu aproveitamento, é necessária uma separação seletiva destes constituintes, o que implica na ruptura do complexo lignina-celulose-hemiceluloses. A lignina extraída de resíduos apresenta propriedades vantajosas como matéria prima de novos tipos de plásticos por seus numerosos grupos funcionais reativos e maior biodegradabilidade. A lignina quando utilizada em misturas com poliuretano para a produção de membranas plásticas, pode alterar as propriedades físicas, térmicas e mecânicas destas membranas, proporcionando um material com diferentes níveis de porosidade. O presente trabalho descreve a extração de lignina da fibra da casca de coco e apresenta uma alternativa de aproveitamento da lignina para incorporação em filmes de poliuretano. A avaliação morfológica por MEV e de propriedades de transporte por determinação de permeabilidade ao vapor de água mostrou que a lignina modifica a estrutura das membranas formadas.

PALAVRAS-CHAVE: Lignina, casca de coco, membranas, poliuretano

ABSTRACT: The fibers of the coconut husk are highlighted in the State of Espírito Santo, Brazil, as an alternative source of lignocellulosic materials discarded by agribusiness. The state is the second largest producer of coconut in Brazil. These fibers are called lignocellulosic materials to be primarily composed of cellulose, lignin and hemicelluloses. To use this waste, a selective separation of these components is necessary, which implies the rupture of the complex lignin cellulose-hemicelluloses. Lignin extracted from residues has advantageous properties as raw material for new types of plastics, for its many reactive functional groups and higher biodegradability. Lignin when used in mixtures with polyurethane for the production of plastic membranes, can change the physical, thermal and mechanical properties of these membranes, providing a material with different levels of porosity. This study describe the extraction of lignin from coconut husk fibers and presents the alternative use of lignin for incorporation into polyurethane films. The results of morphological evaluation (SEM) and transport properties by vapor permeability determination showed that lignin changes the structure of membranes produced

KEYWORDS: Lignin. Coconut husk, membranes.

1 INTRODUÇÃO

Dentre os diversos recursos renováveis lignocelulósicos descartados pela agroindústria, as fibras da casca de coco ganham destaque no Estado do Espírito Santo, sendo o estado o segundo maior produtor de coco-anão (FAES, 2011). O consumo de coco verde gera uma quantidade considerável de resíduos, principalmente em países tropicais visto que é um subproduto das indústrias alimentícias. Para aproveitamento desse resíduo, é necessário uma separação seletiva de seus constituintes, através da ruptura do complexo lignina-celulose-hemiceluloses.

As fibras de coco podem ser chamadas de material lignocelulósico por serem constituídas basicamente de celulose, lignina e hemiceluloses. Nesta constituição, as fibras vegetais são consideradas compósitos de fibrilas de celulose, mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose (JAYARAMAN, 2003), cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica. Suas características estruturais estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade. Além destes componentes são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (ARAÚJO *et al.*, 2008; MOHAN *et al.*, 2006).

A lignina, segundo maior componente das fibras, apresenta propriedades vantajosas como matéria prima de novos tipos de plásticos. Dentre elas, seus numerosos grupos funcionais reativos, bom adesivo e compatibilidade com vários reagentes básicos (CIOBANU *et al.*, 2004).

A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de

fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (SILVA *et al.*, 2009).

O isolamento de lignina das fibras vegetais é dificultado, principalmente, devido às reações de condensação e oxidação que podem ocorrer durante o processo. Todos os processos de extração de lignina levam a algum grau de modificação estrutural que, por consequência, afeta suas propriedades físicas (PASQUINI *et al.*, 2002). Industrialmente, a separação da lignina das fibrilas de celulose é realizada no mesmo processo da polpação, portanto, as características da lignina isolada dependem do processo de deslignificação empregado (LIN *et al.*, 1995)

A lignina também tem sido reportada como estabilizante para plásticos e borrachas atuando como plastificante em filmes de acetato de celulose, melhorando propriedades mecânicas e agindo como antioxidante (retardando a foto-oxidação do material quando exposto a radiação ultravioleta). Também utilizada na síntese de resinas fenólicas para fabricação de colas de madeira na confecção das placas de compensados e aglomerados e em algumas formulações de compósitos, tornando o polímero mais biodegradável (SILVA *et al.*, 2009). Dentre outras aplicações pode ser utilizada como precursora de produtos químicos: solventes e combustíveis líquidos (benzeno, tolueno e xilenos); copolímeros com alta resistência mecânica e ao aquecimento, para produção de poliésteres; cargas orgânicas de baixo custo; quininas; mistura de aldeídos benzílicos; mistura de fenóis e mistura de ácidos aromáticos e alifáticos (SILVA *et al.*, 2009).

Pode ser utilizada como precursora de polióis na síntese de poliuretano, também em misturas com poliuretano para a produção de filmes plásticos, podendo alterar as propriedades físicas, térmicas e mecânicas do material (CIOBANU *et al.*, 2004). Filmes plásticos podem ser utilizados como embalagens ou como membranas para processos de separação com objetivo de purificar, fracionar ou concentrar soluções, sejam líquidas ou gasosas (ENGEL, 2011).

Uma membrana é uma barreira semipermeável capaz de promover a separação de substâncias impedindo total ou parcialmente a passagem de uma ou mais espécies presentes nas fases. Com isso, as substâncias incapazes de atravessar a membrana são excluídas da fase permeada (ENGEL, 2011).

CIOBANU *et al.* (2004) demonstraram boas propriedades de membranas de PU-lignina, nas quais misturas com menos de 9,3% de lignina aumentaram a força de poliuretano em detrimento da elasticidade. Como uma alternativa de aproveitamento, uma adição preferencialmente até 5% de lignina a membranas confere menor elasticidade e decomposição à temperatura, e também maior força e biodegradabilidade ao filme.

O presente trabalho investigou uma metodologia para extração de lignina a partir do resíduo da casca de coco. Esta lignina foi caracterizada e incorporada a filmes de poliuretano. O poliuretano utilizado neste trabalho é um poliuretano termoplástico comercial. Desta forma, apresenta-se uma alternativa de aproveitamento da lignina extraída da fibra da casca de coco para produção de membranas que serão avaliadas quanto às suas propriedades para posterior aplicação em processos de separação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 EXTRAÇÃO DA LIGNINA

Foi utilizada a metodologia descrita em MOUBARIK *et al.* (2013), com adaptações. Foram pesados 10g de fibra seca e colocados para reagir com solução de NaOH 50% em Becker, sob aquecimento a 100 °C, durante 14 horas. Após esse período, solução foi filtrada, e o filtrado acidificado a pH 2 com HCl 37%, para precipitar a lignina. A solução então foi centrifugada e lavada com água quente para retirar possíveis sais formados. Após esta etapa, o material foi seco e armazenado para posterior uso.

2.2 CARACTERIZAÇÃO POR IV

As análises foram obtidas em um aparelho Shimadzu IRPrestige-21 realizando 32 varreduras na resolução de 4,0 cm⁻¹ na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹.

2.3 FORMULAÇÃO DO FILME

Para obtenção das membranas foi utilizada uma formulação com PU (comercial)-lignina (extraída).

Foi preparada uma solução 20% (m/m) de PU que foi agitada até completa dissolução. A esta solução foi adicionado 1,02% (m/m) de lignina extraída da casca de coco.

A solução foi agitada, e temperatura ambiente, até a solubilização completa do poliuretano e da lignina. Após agitação, o filme foi feito pelo método de inversão de fases, em que a solução foi espalhada em uma placa de vidro com o auxílio de um bastão de vidro. O solvente foi deixado evaporar por 30 minutos e posteriormente o sistema placa + membrana foi submerso em banho de água. Paralelamente foi preparada uma solução de PU puro, sem adição de lignina, e a membrana foi produzida nas mesmas condições.

2.4 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A caracterização das membranas foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da

superfície das membranas em um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Shimadzu SSX- 550 operando a 10 kV.

2.5 DETERMINAÇÃO DE PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

A membrana foi colocada no suporte de copo de Payne, FIG. 1, preenchido até a metade com água destilada, e em seguida o sistema foi pesado e colocado em um dessecador com pentóxido de fósforo, onde permaneceu por 9 horas, sendo pesado em intervalos de uma hora.

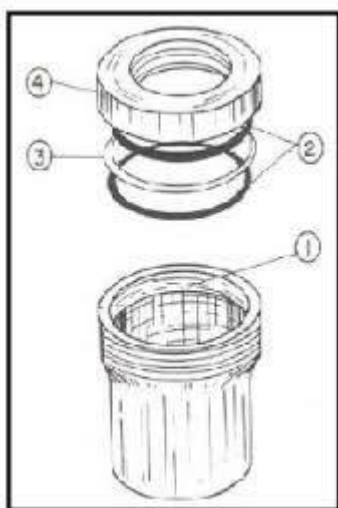


Figura 1 - Célula de pesagem, copo de Payne: 1- suporte, 2- anel de borracha, 3- anel de metal, 4- tampa do copo.

Fonte - MORELLI, 2009.

Para cálculo do fluxo obteve-se um gráfico de $\Delta m \times \Delta t$ e o fluxo de vapor de água foi calculado utilizando a Eq. 1:

$$J_v = \frac{\Delta m}{\Delta t} * \frac{1}{A} \quad (1)$$

Em que: J_v = fluxo de vapor de água; Δm = variação de massa (g); Δt = variação do tempo (s); A = área permeante da membrana (cm²).

Partindo da primeira Lei de Fick e da teoria do estado estacionário obteve-se a relação do fluxo (J) com a permeabilidade, dada na Eq. 2:

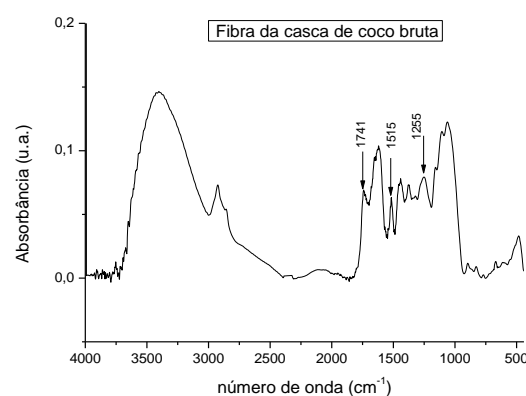
$$J = P * \frac{\Delta P_v}{RTL} \quad (2)$$

Em que: J =: fluxo; P = permeabilidade do material em relação ao vapor d'água; ΔP_v = diferença de pressão de vapor em uma dada temperatura; L = espessura da amostra (MORELLI, 2009).

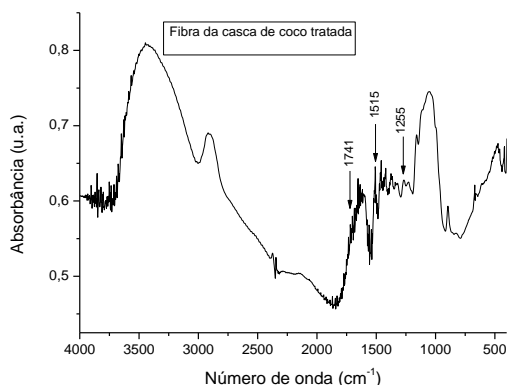
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 EXTRAÇÃO DA LIGNINA E CARACTERIZAÇÃO POR IV

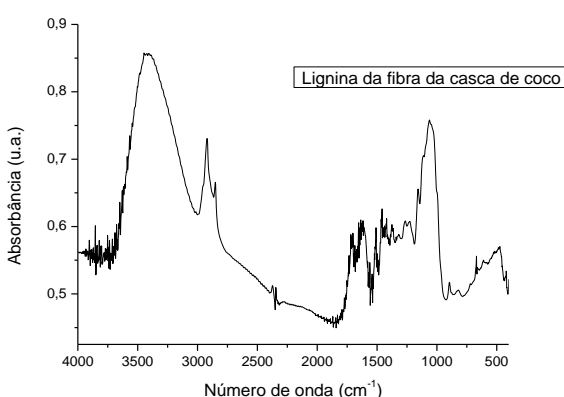
A fibra da casca de coco utilizada possui teor de lignina Klason de 35%. A extração da lignina deste resíduo resultou em um rendimento de 12,10%. As figuras 2 (a), (b) e (c) apresentam os espectros de infravermelho da fibra de casca de coco bruta, da fibra de casca de coco após extração da lignina e da lignina extraída, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 2: Espectros de infravermelho: (a) IV da fibra da casca de coco bruta (b) IV da casca de coco tratada (c) IV da lignina extraída da casca de coco

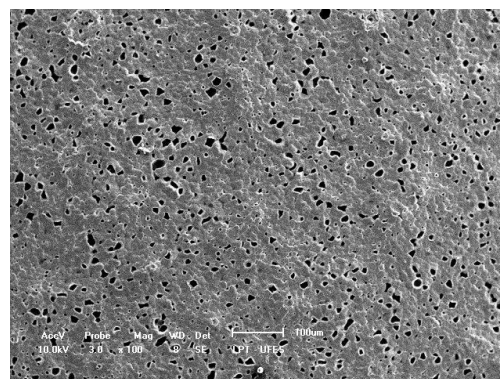
O espectro de infravermelho da fibra do coco bruta apresentado na figura 2(a) possui perfil típico observado em materiais lignocelulósicos. As bandas presentes no infravermelho da fibra do coco bruto podem ser atribuídas a grupos funcionais presentes em fragmentos de hemiceluloses e de lignina, como as bandas em aproximadamente 1738 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de componentes hemicelulósicos, 1513 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}-\text{C}$ de anéis aromáticos na lignina, 1257 cm^{-1} atribuída a estiramento $\text{C}-\text{O}$ de anéis guaiacílico. (PANDEY, 2003; TEJADO, 2007). Em comparação com a figura 2(b), observa-se principalmente uma diminuição na intensidade da banda em 1738 cm^{-1} relativa à hemicelulose. Por outro lado, as bandas relacionadas

à lignina não apresentaram grandes mudanças, apontando que não foi uma extração muito efetiva, como já esperado pelo cálculo de rendimento.

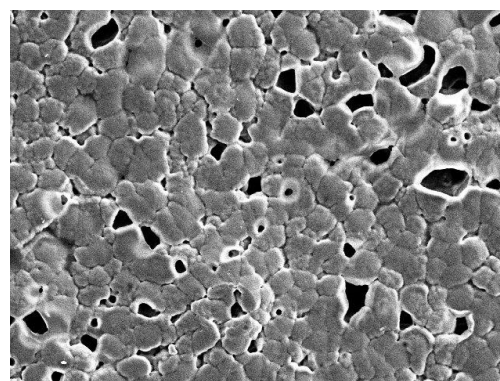
O espectro de IV da lignina obtida apresenta bandas típicas mostradas na literatura, como o estiramento do anel siringila em 1321 cm^{-1} e o estiramento $\text{C}-\text{O}$ aromático em 1227 cm^{-1} (VICTOR *et al.*, 2013).

3.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

As membranas produzidas com PU e adição da lignina extraída foram caracterizadas quanto à sua morfologia da superfície das membranas e as microscopias produzidas são observadas nas figuras 3 e 4.

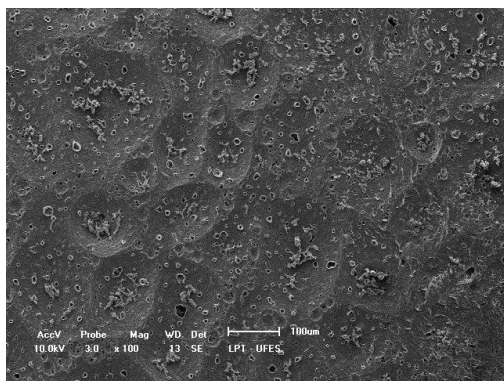


(a)

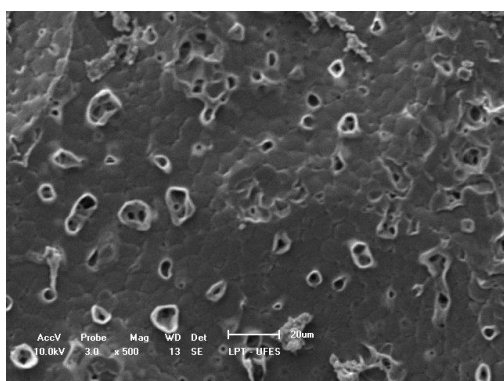


(b)

Figura 3: Microscopia eletrônica da superfície das membranas de PU virgem (a) 100X (b) 500X



(a)



(b)

Figura 4: Microscopia eletrônica da superfície das membranas de lignina + PU virgem (a) 100X (b) 500X

Observa-se que a adição de lignina à membrana resultou em mudança na morfologia da superfície, onde se observa a diminuição dos poros superficiais em relação à membrana de PU puro. Entretanto, os valores de permeabilidade calculados, de $(6,16 \times 10^{-4} \pm 4,8 \times 10^{-5}) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para a membrana de PU e $(6,24 \times 10^{-4} \pm 8,3 \times 10^{-5}) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para a membrana LPU, foram muito próximos e indicam uma morfologia semelhante ao longo da espessura

das membranas, que será visualizada em estudo posterior pela microscopia da fratura e experimentos de permeabilidade à água.

4 – CONCLUSÃO:

O rendimento da extração utilizando duas etapas foi maior ao rendimento utilizando apenas uma etapa em que se utilizava uma solução 50% de NaOH. A extração em duas etapas promove maior facilidade de contato do reagente com a lignina devido à retirada prévia das hemiceluloses na primeira etapa de extração.

Na produção das membranas a adição de lignina resultou em mudança na morfologia da superfície, onde se observa a diminuição dos poros superficiais em relação à membrana de PU puro. Entretanto, os valores de permeabilidade apresentados, foram muito próximos e indicam uma morfologia semelhante ao longo da espessura das membranas. Mais estudos estão sendo realizados, como microscopia da fratura das membranas e experimentos de permeabilidade à água para avaliação e melhor entendimento das propriedades de transporte das membranas

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CEUNES. À UFES pela bolsa concedida CEUNES. Ao CNPQ- 4830832013-5.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. *Polymer Degradation and Stability*. v. 93, n. 10, p. 1770-1775, Out. 2008. ISSN 0141-3910.

Ciobanu, C.; Ungureanu, M.; Ignat, L.; Ungureanu, D.; Popa, V. I. Properties of lignin-polyurethane films

prepared by casting method. *Industrial Crops and Products*. 20, 231-241. 2004. ISSN 0926-6690.

ENGEL, A. B. *Síntese e caracterização de membranas compostas de triacetato de celulose através da técnica de electrospinning*. 2011, 48 f. Monografia (Diplomação em engenharia química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

JAYARAMAN, K. Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation.

Composites Science and Technology, 63 (3), 367-374, Jan. 2003. ISSN 0266-3538.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 71, 343-364, 2008. ISSN 0144-8617.

LIN, S. Y.; LEBO Jr., S. E.; *Encyclopedia of chemical technology*, 1ª edição. Nova Iorque: Wiley, 1995. ISBN 9780471238966.

Mamão, coco e maracujá impulsionam a economia do Espírito Santo. *Informativo da Federação da Agricultura e Pecuária do Estado do Espírito Santo (FAES) e Serviço Nacional de Aprendizagem Rural (SENAR)*, Vitória, jul. 2011. Disponível em: http://www.faes.org.br/doc/jornal/1312575272_Jornal_%20Senar_Julho%202011_site.pdf. Acesso em: 05 fev. 2016

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* 2006, 20, (3), 848-889, 2006. ISSN 0887-0624.

MORELLI, F. C. *Nanocompósito de pp/pp-g-am/argila organofílica*: processamento, propriedades mecânicas, termo-mecânicas e de permeação de gás. 2009, 142 f. Tese de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

MOUBARIK, A.; GRIMI, N.; BOUSSETTA, N.; PIZZI, A. Isolation and characterization of lignin from Moroccan sugar cane bagasse: Production of lignin-phenol-formaldehyde wood adhesive, *Industrial Crops and Products*, 45, 296– 302, fev. 2013. ISSN 0926-6690.

PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J., FTIR Studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52, (3), 151-160, 2003. ISSN 0964-8305.

PASQUINI, D.; BALOGH, D. T.; ANTUNES, P. A.; CONSTANTINO, C. J. L.; CURVELO, A. A. S.; AROCA, R. F.; OLIVEIRA, O. N. Surface morphology and molecular organization of lignins in Langmuir-Blodgett films. *Langmuir*, 18 (17), 6593–6596, 2002. ISSN 0743-7463.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, C. E.; RUBIRA, F. A. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, Vol. 32, No. 3, 661-671, 2009. ISSN 1678-7064.

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physicochemical characterization of lignins from different sources for use in phenolformaldehyde resin synthesis.

Bioresource Technology, 98, (8), p.1655-1663, 2007. ISSN 0960-8524.

VICTOR, P. A.; GONÇALVES, S. B.; MACHADO, F. Extração e caracterização de lignina visando à síntese de compósitos poliméricos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12, 2013, Florianópolis, SC. *Extração e caracterização de lignina visando à síntese de compósitos poliméricos*. 2013. São Paulo: Associação Brasileira de Polímeros, 2013.