

COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DA CORTIÇA *IN NATURA* NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Francisco Carlos de Medeiros Filho ¹

Vilma Araújo da Costa ²

Denise Domingos da Silva ³

RESUMO

A composição química da cortiça foi analisada utilizando o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva- EDX é um equipamento utilizado para determinar a composição química da cortiça. Já a morfologia foi verificada por microscópio eletrônico de varredura do tipo Crossbeam apresentando as características de estrutura interna da cortiça. Nesse sentido, foi verificada a composição química da cortiça *in natura* e também em diferentes granulometrias (Rot-up) após adsorção. Ou seja, foi verificado o antes e após o tratamento de águas utilizando o adsorvente natural (cortiça). No que se refere à cortiça foram trabalhadas dois tipos de granulometrias e diâmetro do poro. Nesse caso, foram: granulometria de cortiça média com diâmetro de 250 µm e para granulometria de cortiça muito grossa com diâmetro de 1 mm. O trabalho teve como objetivo analisar a composição química e morfológica da cortiça *in natura* no processo de adsorção.

Palavras-chave: composição química, morfologia, adsorção, cortiça;

INTRODUÇÃO

A cortiça é proveniente da casca de uma espécie chamada Sobreiro (*Quercus Suber*) que produz uns tecidos vegetais constituídos em sua maioria em células suberizadas, as quais são impermeáveis e resistentes a vários agentes externos (LEITE, 2016). Quimicamente, o tecido suberoso da cortiça é constituído por componentes estruturais (suberina, lignina e polissacarídeos), em média de 85% da sua massa seca e os 15% restantes são constituintes não-estruturais (extrativos) da parede celular (GRAÇA 2000 p. 40). O Sobreiro é uma árvore da família do *Carvalho*, natural da Península Ibérica (Portugal e Espanha) cultivada no Sul da Europa e a partir da qual se extrai a cortiça. Diante disso, o *Carvalho* tem sido utilizado pela

¹ Mestrando do curso de Ciências Naturais e Biotecnologia da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, carlosfilho1202@gmail.com;

² Doutora pelo Curso de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, vilmacostabio@gmail.com;

³ Doutora em Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, dedomingos@gmail.com;

industrial na produção de barris de vinho, por apresentar algumas propriedades como: resistência química e física, impermeabilidade e maleabilidade.

A *quercus suber* é uma árvore de crescimento lento e longevidade de 250 a 350 anos, embora a idade limite para produção da cortiça seja de 150 a 200 anos. A extração ocorre ao final de 9 anos e seu rendimento é de 30 a 200 kg por árvore, dependendo, principalmente, da superfície, que é descortificada sendo sua produtividade em média de 8 a 11 kg/m² de área descortificada por ciclo de produção, de 9 em 9 anos. No Brasil, atualmente, grande parte utilizada da cortiça é originada da *Q. Suber*, sendo importadas por países como Portugal e Espanha (FORTES; ROSA; PEREIRA, 2004).

A cortiça é extraída em pranchas de tronco das árvores, sem ferir o floema que produzirá novas células e reconstituir, assim, outra camada. O primeiro descortçamento de árvores jovens produz cortiça denominada virgem, com superfície superior muito irregular; os descortçamentos sucessivos dão origem a cascas com uma superfície exterior mais uniforme, chamada de cortiça de reprodução (PEREIRA, 1988).

A principal planta produzida pela cortiça é o sobreiro (*Q. Suber*), geralmente cultivada em Portugal, Espanha, França, Tunísia, Marrocos, e alguns países asiáticos. Portugal participa com 55% da produção mundial, sendo distribuída em ótima qualidade para outros países (BAPTISTA; ANJOS; RAMALHO, 2002). Dentro das espécies de plantas que a cortiça se constitui, existem diversos tipos, no Brasil, a espécie conhecida como produção é a *Kielmeyera coriacea* Martius, que é conhecida como Pau-santo. Sua distribuição geográfica abrange o planalto central Brasileiro, representando quase todo o a vegetação do tipo Cerrado, com área de 204,7 milhões de hectares (IBGE, 2004) nos estados da Bahia, Goiás, Maranhão, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Paraná, Piauí, São Paulo e Tocantins.

O Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva- EDX é um equipamento utilizado para determinar a composição química de uma amostra. Apresentando as substâncias presentes contidas dentro da amostra. Nesse sentido, foi verificada a composição química da cortiça *in natura* e também em diferentes granulometrias após adsorção. Ou seja, foi verificado o antes e após o tratamento utilizando o adsorvente natural (cortiça).

O trabalho teve como objetivo analisar a composição química e morfológica da cortiça *in natura* no processo de adsorção.

METODOLOGIA

A determinação da composição química da cortiça foi feita pela técnica de Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva - EDX, utilizando um espectrômetro digital da SHIMADZU, modelo EDX-7000. Foi utilizado como padrão, um metal esférico com dimensões de comp.: 15 cm – Lar.:13 cm e alt.:14 cm que avalia o percentual de alguns elementos que o constitui. O tempo foi de vinte minutos. Em seguida, foi introduzida a amostra de micro tubos com dimensões de comp.: 15 cm – Lar.:13 cm e alt.:14cm. Para que a amostra seja introduzida no tubo sem contaminação e interferências, utilizou um filme fino de *polypropylene 3520* transparente que reveste a parte inferior e superior do tubo. E em seguida a amostra foi introduzida por oito minutos de leitura.

Figura 1. Equipamento da Composição Química modelo EDX-7000.



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Sedimentos (análise granulométrica)

A análise granulométrica seguiu o método de Suguio (1973), em que o material foi secado em temperatura ambiente e posteriormente levado à estufa com a temperatura em torno de 60°C, para evitar alteração no peso da amostra devido à umidade do ambiente e aglutinação dos grãos. Esse método foi utilizado com intuito de classificar e caracterizar os sedimentos (granulometria).

Depois de seco foram utilizados 3,0 gramas do material proveniente da cortiça para análise granulométrica, em que foi utilizado o processo de peneiramento com agitação através de um conjunto de seis peneiras com diferentes tipos de malhas numa máquina de Rot-up, sendo estas com intervalos de: 2mm; 1mm; 500 µm; 250 µm; 125 µm; 53 µm; caracterizado

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

como: Cascalho; Areia muito grossa; Areia grossa; Areia média; Areia fina; Silte e/ou argila respectivamente.

No que se refere à cortiça foram trabalhadas dois tipos de granulometrias e diâmetro do poro. Nesse caso, foram: granulometria de cortiça média com diâmetro de 250 μm e para granulometria de cortiça muito grossa com diâmetro de 1 mm.

Figura 2. Equipamento de sedimento (granulometria e diâmetro) Rot-up.



Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

Microscopia Eletrônica de varredura (MEV-FEG)

As análises foram realizadas em um MEV-FEV (“Field Emission Gun”), um microscópio eletrônico de varredura do tipo Crossbeam. Ou seja, há duas colunas no mesmo equipamento: uma coluna de elétrons do tipo *Field Emission Gun* (FEG); e outra coluna de íons focalizados (FIB). A fonte de elétrons do tipo FEG proporciona uma melhor qualidade de imagem comparada às fontes de filamento convencionais.

Inicialmente, as amostras foram cortadas transversalmente, lavadas em água destilada, secas e armazenadas em dessecador antes da análise. Em seguida, as imagens foram obtidas no MEV-FEG, modelo Zeiss Auriga 40, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV, do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMat da

Universidade Federal do rio Grande do Norte – UFRN, operando em tensões de 4.00 kV e magnitudes 500X, 1.00KX, 4.00KX e 15.00KX.

DESENVOLVIMENTO

A cortiça como adsorvente pode apresentar propriedades específicas como: boa resistência ao desgaste, boa elasticidade a líquidos e a gases que estão relacionados a própria estrutura das células fechadas. Também, baixa densidade, baixa permeabilidade aos líquidos, boas capacidades isolantes, compressibilidade, resiliência, estabilidade química e resistência ao crescimento microbiano, têm promovido o seu uso em diversos setores, contudo, o mais visível e lucrativo dos produtos, continua a ser as rolhas de cortiça para o engarrafamento de vinho. Apresenta resistência química e física a fatores externos, maleabilidade, impermeabilidade (PEREIRA, 1988).

A constituição química da cortiça engloba vários tipos de compostos, que tradicionalmente são divididos em seis grupos (Gil, 1998): a) suberina (45% - responsável pela sua compressibilidade e elasticidade); b) lenhina (27% - estrutura das paredes celulares); c) polissacáridos (12% - também ligados à estrutura da cortiça); d) ceróides (6% - repelem a água e contribuem para a impermeabilidade); e) taninos (6% - cor e protecção/conservação do material) e f) cinzas (4%). Assim, a cortiça é constituída por componentes estruturais de forma polimérica complexa e extensa e componentes não estruturais. Estes últimos dividem-se em extractivos e não extractivos. Os extractivos dividem-se nos ceróides, que influem nas características de impermeabilização da cortiça, e nos compostos fenólicos, que parecem desempenhar funções protectoras contra os ataques de organismos biológicos (Gil, 1998).

De acordo com Bandeiras, 2014 os carvões derivados da cortiça permitiram remover até 90% da concentração de cada fármaco das águas, que podem melhorar a qualidade da água a partir da obtenção dessa biomassa. O tipo de tratamento dos aglomerados de cortiça gera - uma característica diferente - estrutura porosa interna dos grânulos, o que influenciará a afinidade para cada molécula.

Na **tabela 1** observa-se a composição química da árvore de espécie Sobreiro *Quercus Suber* no que se refere à diferença percentual da casca externa denominada *Virgem* onde é retirada para distribuição, comercialização e outras produções e a parte interna chamada *Anadia* onde, geralmente, é preservada.

Tabela 1. Composição química da cortiça.

| Composição | Virgem % | Anadia % |
|-------------------------|----------|----------|
| Cinzas | 0,7 | 1,2 |
| Extractos totais | 15,3 | 14,2 |
| Diclorometano | 7,3 | 5,4 |
| Etanol | 5,2 | 4,8 |
| Água | 2,8 | 4,0 |
| Suberina | 38,6 | 39,4 |
| Lenhina | 21,7 | 21,8 |
| Polissacarídeos | 18,2 | 19,9 |

Fonte: PEREIRA, 1988.

A composição química da cortiça difere da composição da madeira devido, principalmente, a presença de suberina e de extrativos em grande quantidade (MIRANDA, et al., 1998). Ela é constituída por vários grupos de substâncias, tais como, ceras, polifenóis, suberina, polissacarídeos e lignina (PEREIRA, 1988).

O Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva - EDX é uma técnica analítica muito utilizada para determinar a composição química de um material. Essa técnica permite uma análise qualitativa (determina o que se tem na amostra, ou seja, a identificação dos constituintes) e quantitativa (o percentual de cada constituinte atômico presente na amostra). “A fluorescência de raios X é a radiação eletromagnética originada por transições eletrônicas que têm lugar em camadas profundas da estrutura atômica dos átomos” (GARCIA, 2008).

O objetivo da adsorção, num sistema de tratamento de água para consumo humano ou uso industrial, é a remoção de poluentes, transferindo-os para um adsorvente sólido, ao qual ficam ligados por forças químicas ou físicas (BRITO; OLIVEIRA; PEIXOTO, 2010).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando

em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Nesse sentido, há vários fatores que influenciam o processo de adsorção, como por exemplo a área superficial, as propriedades do adsorvente, a temperatura do sistema, o pH do meio, as condições operacionais, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes no material e entre outros que facilitam o processo de adsorção. A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As diferentes amostras mostraram que a cortiça apresenta vários constituintes, onde foi possível qualificar e quantificar o material ao mesmo tempo durante toda análise.

De acordo com a **tabela 2** a composição química variou entre os diferentes constituintes presentes dentro do adsorvente natural. Na cortiça *in natura* a amostra apresentou um baixo percentual de cálcio (Ca) do material, no entanto, após o tratamento utilizando o adsorvente com granulometria de cortiça média e diâmetro de 250µm o cálcio (Ca) aumentou o seu percentual. Isto se dá devido o tamanho da granulometria e diâmetro do poro da cortiça. Quanto menor for o grânulo melhor será o processo de adsorção para o tratamento desejado da referida matriz. Já na granulometria de cortiça muito grossa e diâmetro de 1mm o cálcio (Ca) apresentou um menor percentual comparado a granulometria de cortiça média e diâmetro de 250 µm. Pois a área de contato foi menor, devido o aumento do granulado da cortiça.

Alguns metais não foram encontrados após adsorção, mas garante que o processo de adsorção foi demonstrado, principalmente, no tratamento da dureza total, devido o aumento considerável (quantificação) do cálcio em diferentes granulometrias após o tratamento das amostras de água.

Tabela 2. Composição química antes e após adsorção da cortiça utilizando o Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva- EDX.

| Elementos | Cortiça | Cortiça/ Granulometria | Cortiça/ Granulometria |
|---------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | <i>In natura</i> % | cortiça média % | cortiça muito grossa % |
| Cálcio (Ca) | 34,428 | 78,808 | 45,689 |
| Potássio (K) | 45,800 | 3,981 | 12,411 |
| Silício (Si) | 5,264 | 7,334 | 22,465 |
| Enxofre (S) | 3,910 | 3,487 | 6,824 |
| Manganês(Mn) | 1,999 | 1,602 | 2,121 |
| Ferro (Fe) | 1,942 | 1,848 | 3,171 |
| Fósforo (P) | 1,917 | - | - |
| Háfnio (Hf) | 1,705 | - | - |
| Cobre (Cu) | 0,858 | 0,742 | 1,035 |
| Ósmio (Os) | 0,806 | - | 1,182 |
| Cobalto (Co) | 0,525 | - | - |
| Zinco (Zn) | 0,510 | 0,451 | 0,802 |
| Bromo (Br) | 0,337 | 0,408 | 0,359 |

Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

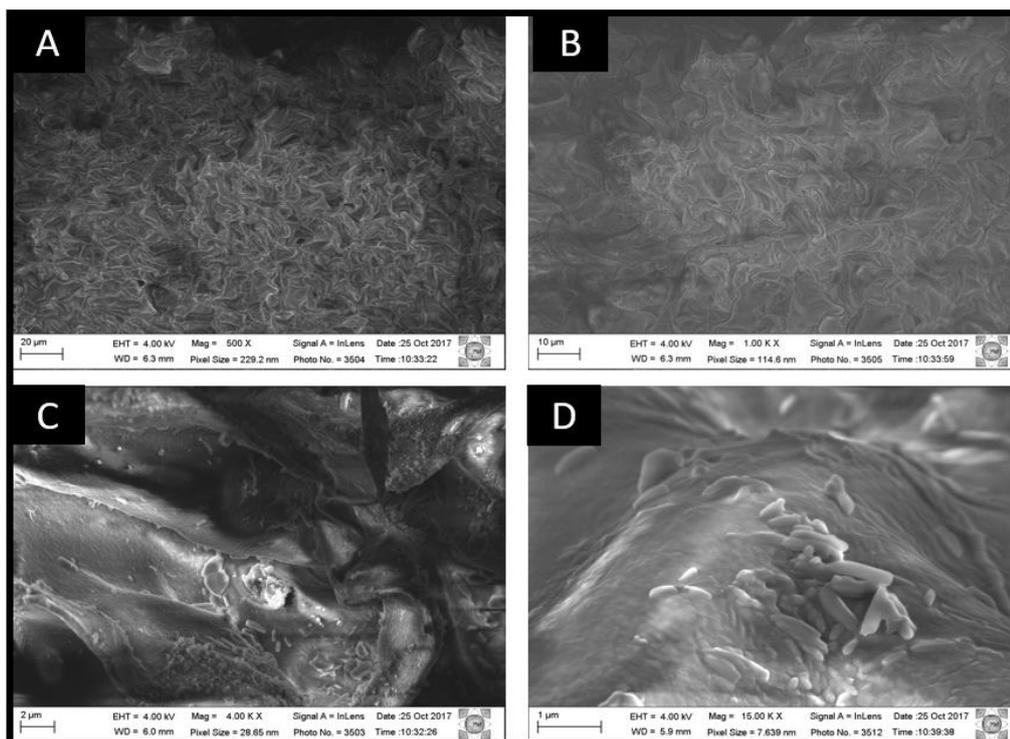
No que se refere aos outros elementos constituintes da cortiça, houve uma menor adsorção do Potássio (K) em diferentes granulometrias após o tratamento, ocorrendo a diminuição em diferentes amostras e maior distribuição no adsorvato. Já o Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn) e Enxofre (S), houve uma melhor adsorção na granulometria de cortiça muito grossa e diâmetro 1mm. O percentual do Cobalto (Co), Fósforo (P) e Háfnio (Hf), foram identificados apenas na cortiça *in natura*.

De acordo com os dados da pesquisa, Domingues (2005) afirma que efetuou alguns parâmetros em granulados de cortiça, de forma a caracterizá-lo quanto a suas potencialidades como adsorvente e se houver uma etapa de tratamento biológico como acontece nas estações de tratamento de águas é possível dizer que o pH terá um valor próximo da neutralidade.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) da cortiça

Microscopicamente, a amostra analisada foi de acordo com a figura 1 (B) cortiça cortada. É constituída por camadas de células de aspecto alveolar, cujas membranas celulares possuem certo grau de impermeabilização e estão cheias de um gás semelhante ao ar, que ocupa cerca de 90% do volume (Gil, 1998), o que sugerem as Imagens A, B e C. Na Imagem D, com magnitude de 15.00KX percebe-se uma superfície rugosa com aspecto ondulatório que, possivelmente configure uma formação irregular, constituindo dessa forma uma superfície rica em cavidades, como relata Gil, (1998).

Figura 1. Morfologia com diferentes magnitudes: (A) 500X, (B) 1.00KX, (C) 4.00KX (D) 15.00KX.



Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização do Rot-up para análise da granulometria e diâmetro da cortiça facilitou o processo de adsorção a respeito da eficiência dos metais que estão presentes nas amostras de cortiça. A granulometria de cortiça média e diâmetro de 250 μm foi mais eficiente comparado a granulometria de cortiça muito grossa e diâmetro de 1mm. No entanto, as análises com granulometria de cortiça muito grossa e diâmetro de 1mm apresentaram menor redução, qualificando-o no tratamento específico de águas subterrâneas.

As diferentes granulometrias apresentadas na tabela antes e após o tratamento de águas facilita o processo na qualidade das amostras. Pois, quanto menor o granulado, melhor a interação da água com a cortiça, facilitando o processo para se adequar ao que é estabelecido pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2017).

Foi possível constatar que na análise de composição química no Espectrômetro de Fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva-EDX houve um aumento de percentual considerável do Cálcio na granulometria de cortiça média e diâmetro 250 μm , o que comprova a diminuição da dureza total.

A morfologia com diferentes magnitudes comprova a formação da cortiça com uma superfície rugosa com aspecto ondulatório que, possivelmente configure uma formação irregular, constituindo dessa forma uma superfície rica em cavidades, relatada por Gil (1988).

REFERÊNCIAS

DOMINGUES, V.M. F. **Utilização de um produto natural (Cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas.** Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia do Porto. 2005.

LEITE, F. **Prevenção de contaminação de vinhos e bebidas pelo uso de rolha de cortiça e madeira de barril.** Centro T e E Analítica. Artigo 3. Revista Analytica – Edição 84 – Ago/Set de 2016.

PEREIRA, H. **Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L.** *Wood Science and Technology*, 22, 211 – 218. (1988)

GRAÇA, J. A. R. A estrutura as suberina e as suas relações com as propriedades da cortiça. Lisboa: Instituto superior de Agronomia, 2000. P 40.

FORTES, M. A.; ROSA, A. E.; PEREIRA, H. **A cortiça.** Lisboa: IST, 2004. 259 p.

GARCIA, Clodoaldo Roldán; BARBER, David Juanes – **“Fluorescencia de rayos X mediante equipo portátil aplicada al estudio y conservación del Patrimonio Cultural”**. In La Ciencia y el Arte – Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico, IPHE – Ministerio da Cultura. Madrid: 2008. p. 140-150

GIL L., 1998, **Cortiça – Produção, Tecnologia e Aplicação**, Ed INETI, Lisboa.

BANDEIRAS, C. **Da Versatilidade da (nossa) cortiça: por um melhor tratamento de águas.** Revista online P3. Público. Acesso em: <http://p3.publico.pt/actualidade/ciencia/14222/da-versatilidade-da-nossa-cortica-por-um-melhor-tratamento-das-aguas>. Disponível em: 21 de Outubro de 2014.

BAPTISTA, G.; ANJOS, O.; RAMALHO, M. J.; **Importância do setor corticeiro na economia portuguesa.** In: Congresso de estudos rurais: Território, agricultura e desenvolvimento. 1., 2002, Lisboa: IST, 2002. 1 CD-ROM.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.** Mapa Bioma do Brasil. Rio de Janeiro, 2004. 1 Mapa. Escala 1:5.000.000. Disponível em: <<https://mapas.ibge.gov.br/biomas2/viewer.htm>> Acesso em: 14 de Fevereiro de 2018.