

CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE PIAÇAVA TRATADAS POR MERCERIZAÇÃO PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS ¹

Sergio Neves Monteiro²
Regina Coeli Martins Paes Aquino³
Felipe Perissé Duarte Lopes⁴
Luiz Fernando Lopes dos Santos⁵

Resumo

Fibras lignocelulósicas são naturalmente hidrofílicas e apresentam dificuldade em estabelecer ligações como reforço com a maioria das resinas poliméricas, hidrofóbicas, que servem de matriz em compósitos. Tratamentos superficiais de alcalinização, também conhecidos como mercerização, tendem a melhorar a ligação química destas fibras com as moléculas do polímero matriz. No presente trabalho, fibras de piaçava foram tratadas em diferentes soluções de NaOH por diversos períodos. O efeito deste tratamento sobre a microestrutura foi investigado por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a mercerização, além do tratamento superficial, provoca sensíveis danos na microestrutura da fibra de piaçava. Em consequência, o ganho em resistência em um compósito causado pela mercerização é compensado pela degradação microestrutural da fibra.

Palavras-chave: Piaçava; Compósito polimérico; Danos microestruturais; Mercerização; Tratamento alcalino.

CHARACTERIZATION OF PIASSAVA FIBERS TREATED BY MERCERIZATION FOR APPLICATION IN COMPOSITES

Abstract

Lignocelulosic fibers are naturally hydrophilic and present difficulty in establishing bonds, as reinforcement phase, with most hydrophobic polymeric resins, which serve as composite matrix. Surface alkali treatments, also known as mercerization, tend to improve the chemical bonding between these fibers with the molecules of the polymeric matrix. In the present work, piassava fibers were alkali treated with different NaOH solutions for several intervals of time. The effect of this mercerization on the fibers' microstructure was investigated by scanning electron microscopy analysis. The results have shown that the alkali treatment, in addition to the surface chemical benefit, promotes sensible damage in the piassava fiber structure. As a consequence, the gain in the strength of a fiber treated reinforced composite is compensated by the microstructural deterioration of the fiber.

Keywords: Piassava; Polymeric composite; Microstructural damage; Mercerization; Alkali treatment.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² PhD, Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil.

³ D.Sc., Professora, CEFET - Campos.

⁴ Estudante de Graduação, LAMAV – CCT/UENF. felipeperisse@pop.com.br

⁵ Estudante de Graduação, LAMAV – CCT/UENF.

INTRODUÇÃO

Fibras naturais lignocelulósicas, tais como a madeira, o algodão, o linho, a juta, o sisal e o cânhamo, vêm sendo utilizadas desde os primórdios da nossa civilização. Embora outras fibras sintéticas como o vidro, o carbono, o náilon e a aramida passaram a ocupar um lugar de destaque desde o último século, as naturais continuam representando uma parcela considerável na economia mundial.^[1] Em particular, os materiais compósitos que até 50 anos atrás somente utilizavam fibras sintéticas como reforço, estão hoje se voltando para as fibras naturais como alternativas baratas e ambientalmente corretas. Neste desafio de valorização das fibras naturais como reforço de compósitos poliméricos, novas alternativas como o bagaço de cana de açúcar,^[2] o coco,^[3] a bucha,^[4] o curauá^[5] e piaçava^[6] são potenciais candidatas.

Reconhecidamente o maior problema para se utilizar uma fibra natural como reforço em um compósito polimérico é a baixa resistência da interface com a matriz, o que compromete a transferência dos esforços de uma fase para outra ao solicitar-se mecanicamente o compósito.^[7,8] Este problema é devido à dificuldade de se estabelecer uma boa ligação química entre uma fibra natural e um polímero. O sistema celulose/lignina é hidrofílico, ou seja, adsorve moléculas de água em sua superfície por meio de um mecanismo de polarização.^[8] Por outro lado, a maioria dos polímeros é hidrofóbico, não polar, e repele as moléculas de água caso seja colocado em contato com a superfície de uma fibra natural lignocelulósica. Ou seja, a fibra natural possui baixa molhabilidade em relação à matriz do compósito.

Em princípio, tratamentos químicos que retirem a cera natural da superfície da fibra ou criem ligações-ponte para facilitar a acoplagem com a macromolécula do polímero, melhoram o desempenho da interface fibra/matriz e aumentam a resistência do compósito. Dentre esses tratamentos, o mais utilizado na prática industrial por ser relativamente barato e fácil de aplicar, é o ataque com solução de soda cáustica.^[8] O tratamento em questão é conhecido como alcalinização ou mercerização. Se por um lado é eficiente em interferir na capacidade da fibra de adsorver umidade, a mercerização pode acarretar danos microestruturais que comprometem fisicamente o desempenho da fibra como reforço da matriz polimérica.

Em trabalho anterior,^[9] investigou-se a influência de um tratamento de mercerização e aplicação de vácuo visando melhorar a aderência de fibras de piaçava usadas como reforço de compósitos com matriz poliéster. O tratamento foi realizado por imersão das fibras em solução aquosa com 10% de NaOH por uma hora. Segue-se enxágüe até neutralidade, secagem em estufa e armazenamento sob vácuo, aguardando o processamento do compósito. Verificou-se^[9] que o tratamento não trouxe melhoria na resistência mecânica dos compósitos. Na realidade, para compósitos com as maiores quantidades de fibra como 40% em peso, constatou-se até um decréscimo na resistência à flexão quando se utilizaram fibras mercerizadas. Sugeriu-se então^[9] que o tratamento de mercerização degrada a microestrutura da fibra não compensando a vantagem de aumentar a molhabilidade para permitir sua melhor acoplagem com a matriz. Para dar seqüência àquela investigação, no presente trabalho mercerizaram-se fibras de piaçava com diversas soluções de NaOH por diferentes tempos. Além de investigar o comportamento de compósitos reforçados com fibras distintamente mercerizadas, avaliou-se por microscopia eletrônica de varredura o efeito do tratamento sobre a microestrutura destas fibras.

MATERIAIS E MÉTODOS

As fibras de piaçava utilizadas neste trabalho correspondem à espécie *Attalea funifera Mart.*, nativa do sul do estado da Bahia. As características desta fibra foram objeto de outras publicações,^[9-11] sendo importante mencionar que elas foram obtidas sem valor comercial como resíduo de uma fábrica de vassouras em Campos dos Goytacazes.

Diferentes lotes de fibras foram submetidos a tratamentos de mercerização em soluções aquosas de 0,1, 1 e 10% de NaOH por tempos de 1, 10 e 60 minutos para cada solução. Vale comentar que as condições de mercerização foram mais suaves ou, no caso de 10% de NaOH por 1 hora, igual a do trabalho anterior.^[9] Seguindo-se à mercerização, as fibras foram plenamente enxaguadas até neutralidade, medida com papel de tornassol, e então secas em estufa a 60°C por 6 horas e mantidas sob vácuo até o processamento do compósito.

Placas de compósitos com 30 e 40% em peso de fibras contínuas e alinhadas de piaçava, foram fabricadas em um molde de aço de 152 x 122 mm, onde se verteu resina poliéster ortoftálica com 0,5 % de catalisador à base de metil-etil-cetona. A cura do compósito foi realizada sob pressão de 0 a 7,9 MPa exercida sobre a tampa do molde por 24 horas na temperatura ambiente. Cada placa, correspondendo a uma condição de tratamento (solução e tempo) e uma pressão durante a cura, foi dividida em seis corpos de prova com dimensões 122 x 25 x 7 mm. Os corpos de prova foram ensaiados em flexão de três pontos, de acordo com a norma ASTM-D790, utilizando um equipamento Instron modelo 5582 de 100kN de capacidade a uma velocidade de 5 mm por min, correspondente a uma taxa de deformação de $1.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Individualmente, as fibras de piaçava com e sem tratamento foram ensaiadas em tração e observadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, em microscópio Jeol modelo JMS 6460-LV, operando com elétrons secundários a 15 kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A resistência à tração de mais de 20 fibras isoladas para cada situação está apresentada a seguir:

- Limpas e secas à temperatura ambiente – $\sigma_0 = 132,9 \pm 15,3 \text{ MPa}$ (1)
- Tratadas por mercerização em NaOH 10% por 1 hora, enxaguada, seca em estufa e mantida sob vácuo – $\sigma_t = 103,94 \pm 17,94 \text{ MPa}$(2)

Por estes resultados verifica-se que a mercerização provoca uma razoável redução na resistência mecânica dos valores médios. É importante notar que, levando-se em conta o intervalo do desvio padrão, os valores das Eq. (1) e (2) poderiam ser considerados idênticos. Mais adiante neste trabalho, esta dúvida será esclarecida a partir dos resultados de MEV.

As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos nos ensaios de flexão de compósitos com 30 e 40% em peso de fibras de piaçava reforçando matriz de poliéster. Nestas tabelas estão indicados os parâmetros correspondentes às variáveis analisadas: solução de NaOH (0,1; 1 e 10 %), e tempo de imersão 1, 10 e 60 min) e pressão exercida na tampa do molde (0; 2,6; 5,3 e 7,9 MPa) por 24 horas durante a cura à temperatura ambiente.

Tabela 1 – Resultados de ensaios de flexão (tensão máxima – MPa) de compósitos de poliéster reforçados com de 30% em peso de fibras tratadas de piaçava.

Solução Aquosa	Pressão de 0 MPa			Pressão de 2,6 MPa			Pressão de 5,3 MPa			Pressão de 7,9 MPa		
	1 min	10 min	60 min	1 min	10 min	60 min	1 min	10 min	60 min	1 min	10 min	60 min
0,1% NaOH	92,0 ±5,3	94,8 ±11,8	95,4 ±6,2	108,0 ±7,1	99,4 ±4,8	88,6 ±10,1	75,4 ±7,6	90,6 ±9,0	100,3 ±5,7	87,6 ±4,8	75,9 ±7,6	109,4 ±6,8
1% NaOH	93,3 ±8,1	102,1 ±5,5	85,6 ±5,8	97,9 ±7,3	105,7 ±6,7	91,2 ±8,9	89,5 ±7,8	93,9 ±10,2	101,5 ±8,0	95,4 ±7,7	81,8 ±9,5	98,3 ±9,2
10%NaOH	64,6 ±8,8	71,2 ±13,0	63,8 ±5,3	81,2 ±9,3	70,5 ±4,3	73,3 ±6,6	76,2 ±9,3	74,3 ±12,0	70,6 ±14,0	71,7 ±3,7	77,4 ±10,4	63,5 ±11,4

Tabela 2 – Resultados de ensaios de flexão (tensão máxima – MPa) de compósitos de poliéster reforçados com de 40% em peso de fibras tratadas de piaçava.

Solução Aquosa	Pressão de 0 MPa			Pressão de 2,6 MPa			Pressão de 5,3 MPa			Pressão de 7,9 MPa		
	1 min	10 min	60 min	1 min	10 min	60 min	1 min	10 min	60 min	1 min	10 min	60 min
0,1% NaOH	97,1 ±8,5	89,2 ±11,0	77,2 ±10,6	85,9 ±6,3	81,3 ±7,6	81,6 ±6,4	104,3 ±8,6	96,0 ±10,3	97,9 ±9,6	94,9 ±8,5	80,2 ±7,7	67,8 ±9,2
1% NaOH	105,4 ±13,2	93,1 ±7,8	85,9 ±12,6	92,0 ±8,1	87,8 ±6,5	87,1 ±8,5	99,1 ±10,8	103,3 ±3,9	89,2 ±5,0	90,7 ±9,2	87,8 ±6,3	76,6 ±11,2
10%NaOH	87,8 ±12,0	82,6 ±9,4	77,7 ±8,4	90,3 ±6,1	74,1 ±4,9	75,7 ±5,6	92,0 ±7,2	78,6 ±7,0	74,3 ±12,3	74,4 ±11,8	60,9 ±8,0	67,1 ±13,1

A partir dos resultados da Tabelas 1 e 2 é possível avaliar a variação da resistência mecânica dos compósitos medida pelo módulo de ruptura em flexão, em função de qualquer dos parâmetros. Para respeitar o limite de espaço deste trabalho, somente algumas curvas serão mostradas.

As curvas da Figura 1 apresentam a variação da resistência mecânica dos compósitos com 30% em peso de fibra de piaçava em função das pressões aplicadas durante a cura para as condições de solução de NaOH 0,1% e 10% e tempo de tratamento de 1 minuto. Vale lembrar que estas condições correspondem às nove combinações de solução de NaOH e tempo de imersão.

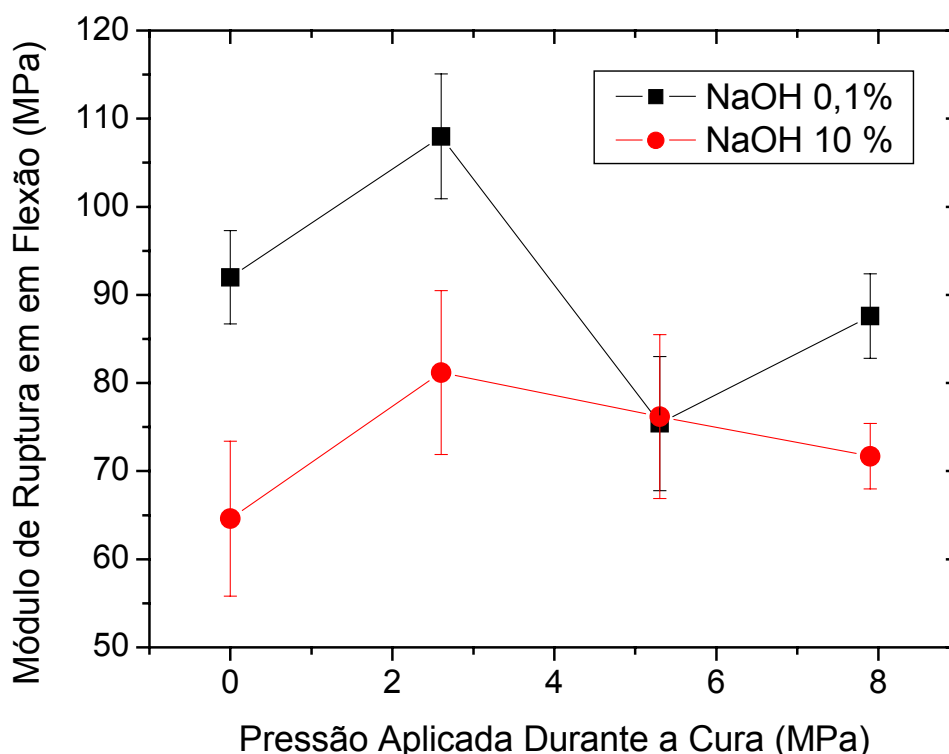


Figura 1 – Variação do módulo de ruptura em flexão para compósitos reforçados com 30% em peso de fibras de piaçava tratadas em soluções de NaOH durante 1 minuto em função da pressão aplicada durante a cura.

Nesta figura observa-se que, dentro do desvio padrão dos pontos, ocorre, uma pequena diminuição na resistência dos compósitos com o aumento da concentração de NaOH. A razão para esta diminuição está aparentemente relacionada à maior degradação da fibra de piaçava, como será visto adiante, para a mercerização em solução cáustica concentrada.

As curvas da Figura 2 são similares às da Fig.1 para compósitos com 30% em peso de fibra, tratados em solução de NaOH 0,1 e 10% porem durante um tempo de 60 minutos. Também neste caso verifica-se um sensível decréscimo na resistência dos compósitos com maior concentração de NaOH no tratamento de mercerização.

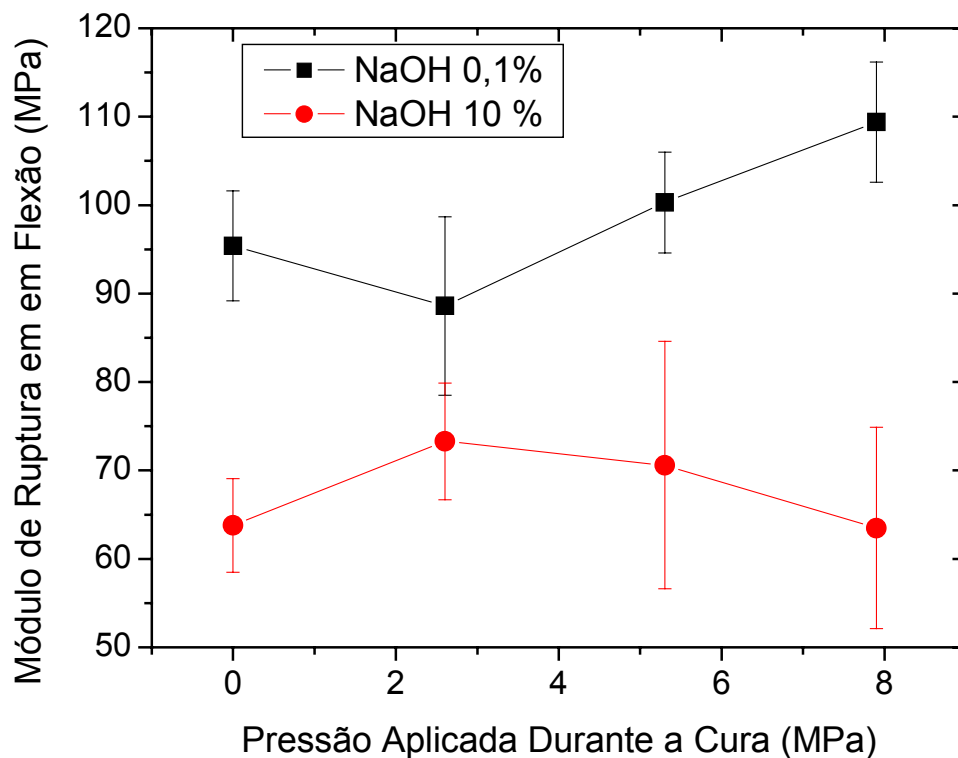


Figura 2 – Variação do módulo de ruptura em flexão para compósitos reforçados com 30% em peso de fibras de piaçava tratadas em soluções de NaOH durante 60 minutos em função da pressão aplicada durante a cura.

As curvas da Figura 3 apresentam a variação da resistência mecânica à flexão dos compósitos com 40% em peso de fibra de piaçava em função das pressões aplicadas durante a cura para as condições de tratamento em soluções de NaOH 0,1 e 10% durante 1 minuto. Nesta figura observa-se também que, dentro do desvio padrão dos pontos, existe uma pequena redução na resistência dos compósitos com maior concentração de NaOH no tratamento de mercerização.

As curvas da Figura 4 são similares às das Figura 3, ou seja, para compósitos com 40% de fibras que sofreram tratamento de mercerização em soluções de NaOH 0,1 e 10%, porém para o tempo de 60 minutos. Nesta figura, semelhantemente ao que foi verificado nas condições anteriores, ocorre pequeno decréscimo na resistência dos compósitos, medida pelo módulo de ruptura em flexão, para maior concentração de NaOH nos tratamentos de mercerização efetuados.

Uma possível razão para esta pequena dependência da resistência mecânica dos compósitos de fibra de piaçava reforçando matriz de poliéster é, aparentemente, a mesma já discutida em outra publicação [9]. Ou seja, os danos causados à fibra pelo ataque de NaOH compensam ou até superam o aumento acarretado pela melhor interação da fibra de piaçava com a resina poliéster decorrente do tratamento. Para verificar esta hipótese, foram observações através de MEV de fibras individuais tratadas e não tratadas.

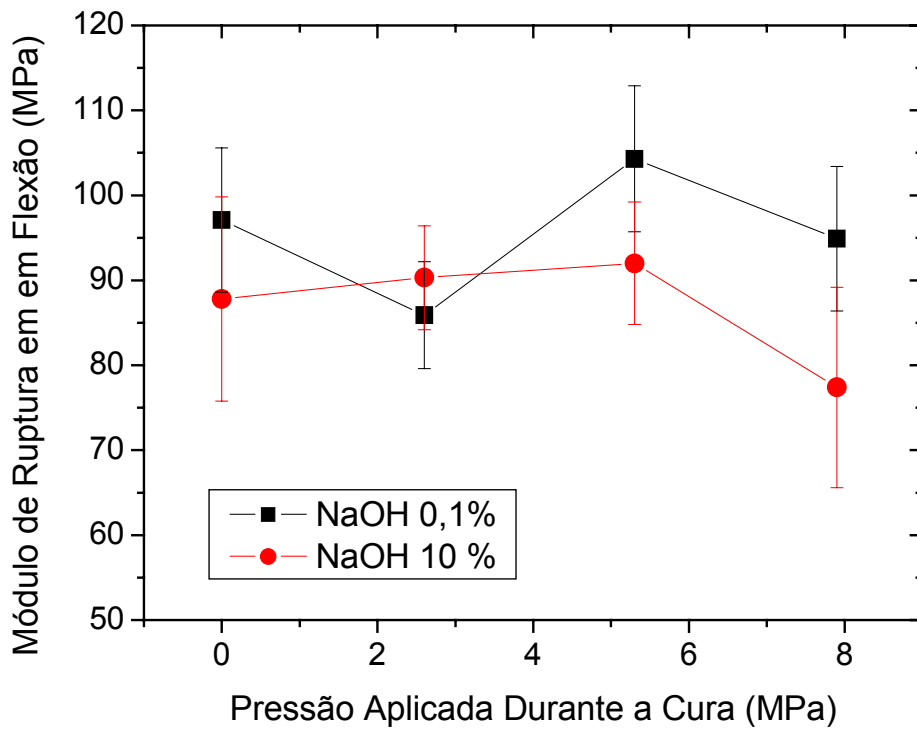


Figura 3 – Variação do módulo de ruptura em flexão para compósitos reforçados com 40% em peso de fibras de piaçava tratadas em soluções de NaOH durante 1 minuto em função da pressão aplicada durante a cura.

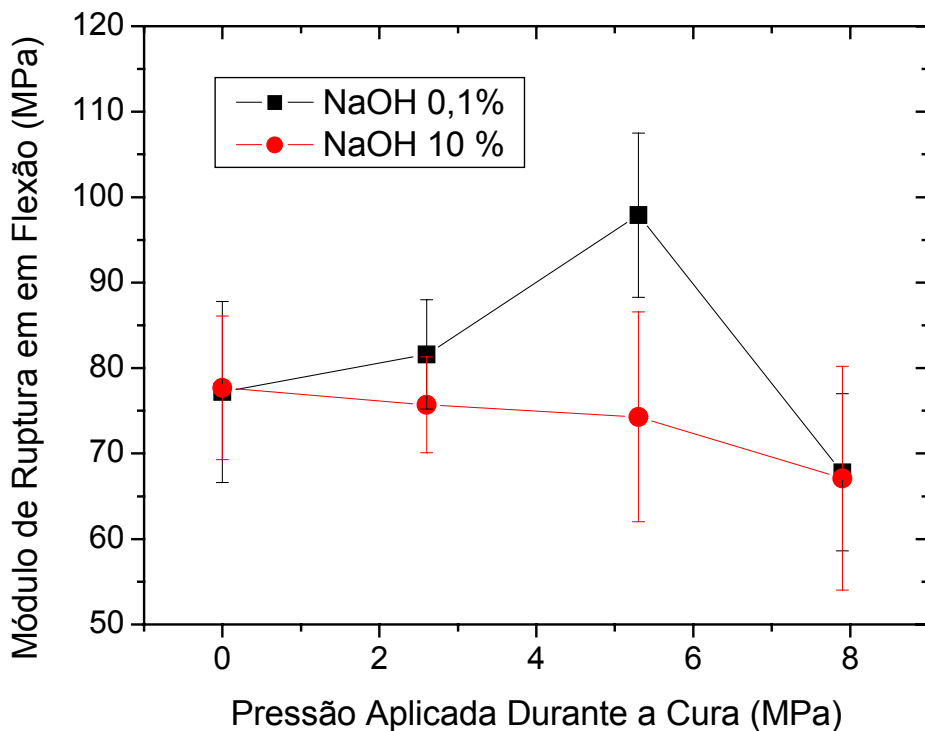


Figura 4 – Variação do módulo de ruptura em flexão para compósitos reforçados com 40% em peso de fibras de piaçava tratadas em soluções de NaOH durante 60 minutos em função da pressão aplicada durante a cura.

A Figura 5 ilustra o aspecto superficial de uma fibra de piaçava sem qualquer tratamento. Nesta figura, é possível observar os detalhes típicos desta fibra, particularmente a presença de nódulos espinhosos, com aspecto protuberante. Esses nódulos são possíveis pontos de ancoragem da matriz poliéster na fibra.

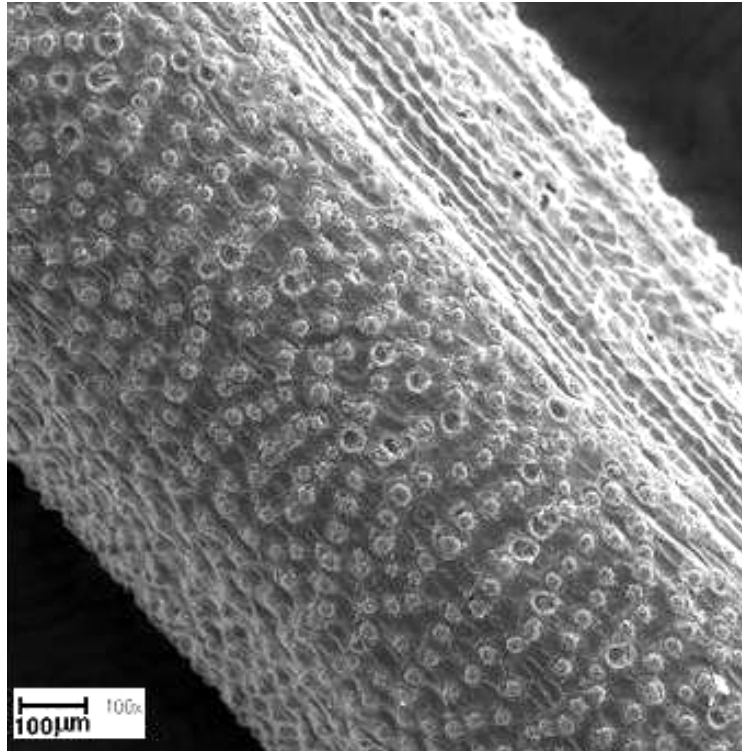


Figura 5 – Micrografia por MEV da superfície de uma fibra de piaçava sem tratamento.

A Figura 6 mostra o aspecto superficial de uma fibra de piaçava tratada com NaOH 10% por 60 minutos. Verifica-se que a superfície da fibra apresenta sinais de intensa degradação de sua estrutura típica. Em especial, os nódulos espinhosos foram arrancados e, em seu lugar, foram deixados vazios que comprometem a interação da fibra com a matriz poliéster no compósito.

Um último aspecto a ser discutido é que, diferente de outras fibras lignocelulósicas, nas quais o tratamento de mercerização melhora o desempenho do compósito,^[7,12] este tratamento causou pequena redução na resistência mecânica dos compósitos, conforme verificado nas Figuras 1 a 4. Na prática, como foi sugerido anteriormente, isto implica em dispensar-se o tratamento, o qual acarreta maior custo ao processamento do compósito. Em princípio, no caso de fibras de piaçava, uma simples limpeza e secagem em estufa para retirar o excesso de umidade parece ser suficiente para garantir o bom desempenho das fibras de piaçava como reforço de compósitos com matriz poliéster.

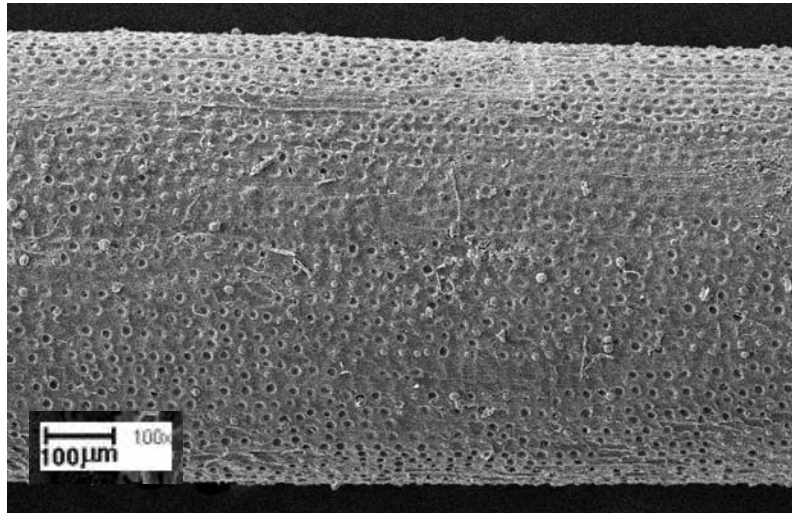


Figura 6 – Micrografia por MEV da superfície de uma fibra de piaçava mercerizada em NaOH 10% 60 minutos.

CONCLUSÕES

- Tratamentos de mercerização de fibras de piaçava por imersão em soluções de NaOH em concentrações de 0,1 a 10% por períodos de 1 minuto a 1 hora causaram pequeno decréscimo na resistência mecânica de compósitos de matriz poliéster reforçada com 30 e 40% em peso destas fibras.
- Observações da superfície de fibras individuais de piaçava, com e sem tratamento de mercerização, revelaram uma significativa degradação dos detalhes microestruturais que ajudam na interação fibra/matriz.
- Os resultados deste trabalho reforçam a hipótese de que a mercerização, se por um lado é responsável por melhorar quimicamente a interação fibra/matriz, por outro lado deteriora fisicamente esta ligação resultando, em média, em uma menor resistência mecânica do compósito.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ, CNPq, Capes e FENORTE/TECNORTE. É também motivo de agradecimento a permissão para uso do MEV do PEMM da COPPE/UFRJ.

REFERÊNCIAS

- 1 D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N. Compósitos reforçados com fibras naturais – Oportunidades e desafios. In: 58º CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, julho de 2003, Rio de Janeiro, p. 1725-1734.
- 2 BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J., Composites Reinforced with Cellulose-Based Fibres. **Progr. in Polym. Sci.**, v. 24, p. 221-274, 1999.
- 3 MONTEIRO, S.N.; TERRONES, L.A.H.; CARVALHO, E.A.; D'ALMEIDA, J.R.M. Efeito de interface fibra/matriz sobre a resistência de compósitos poliméricos reforçados com fibras de coco, **Revista Matéria**, v. 11, n. 4, p. 395-402, 2006.

- 4 BOYNARD, C.A.; MONTEIRO, S.N.; D'ALMEIDA, J.R.M. Aspects of Alkali Treatment of Sponge Gourd (*Luffa cylindrica*) Fibers on the Flexural Properties of Polyester Matrix Composites. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 87 p.1927-1932, 2003.
- 5 MONTEIRO, S.N.; AQUINO, R.C.M.P.; LOPES, F.P.D.; CARVALHO, E.A.; D'ALMEIDA, J.R.M. Comportamento mecânico e características estruturais de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas e alinhadas de curauá. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 197-203, 2006.
- 6 MONTEIRO, S.N.; AQUINO, R.C.M.P.; LOPES, F.P.D.; CARVALHO, E.A.; D'ALMEIDA, J.R.M. Tenacidade ao entalhe por impacto Charpy de compósitos de poliéster reforçados com fibras de piaçava. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 204-210, 2006.
- 7 MOHANTY, A.K.; KHAN, M.A.; HINRICHSEN, G. Influence. of Chemical Surface Modification on the Properties of Biodegradable Jute Fabrics-Polyester Amide Composites. **Composites: Part A**, v.31, p. 143-150, 2000.
- 8 KUMAR, A.P.; SINGH, R.P.; SARWADE, B.D. Degradability of Composites, Prepared from Ethylene-Propylene Copolymer and Jute Fiber under Accelerated Aging and Biotic Environments. **Mat. Chemistry and Physics**, v. 92, p. 458-469, 2005.
- 9 MONTEIRO, S. N. ; D'ALMEIDA, J.R.M.; DE DEUS, J.F.; TERRONES, L.A.H.; AQUINO, R.C.M.P. Influencia do tratamento das fibras na resistência mecânica de compósitos piaçava/poliéster. In: 60^o CONGRESSO ANUAL DA ABM, julho de 2005, Belo Horizonte. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005. p. 1659-1667.
- 10 AQUINO, R.C.M.P.; D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N. Flexural Mechanical Properties of Piassava Fibers (*Attalea funifera*)-Resin Matrix Composites. **J. Mater. Sci. Letters**, v. 20, p. 1017-1019, 2001.
- 11 AQUINO, R.C.M.P.; MONTEIRO, S.N.; D'ALMEIDA, J.R.M. Evaluation of the Critical Fiber Length of Piassava (*Attalea funifera*) Fibers using the Pullout Test. **J. Mater. Sci. Letters**, v. 22, p. 1495-1497, 2003.
- 12 VALADEZ-GONZALEZ, A.; CERVANTES-UC, J.M.; OLAYO, R.; HERRERA-FRANCO, P.J. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. **Composites: Part B**, v. 30, p. 309-320, 1999.