

MODIFICAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL E CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS NATURAIS PARA O DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA: CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS NATURAIS PARA FORMULAÇÃO DE COMPÓSITOS¹

Letícia Soares Monteiro²

Matheus Guillhen Bedin³

Rubén Jesus. Sánchez Rodríguez⁴

Resumo

Foi realizada a caracterização das fibras de coco, sisal e malva desde o ponto de vista de sua estabilidade térmica e comportamento mecânico com vista na sua utilização na formulação de compósitos utilizando polímeros pós-consumo. As fibras foram modificadas extraindo parcialmente a lignina utilizando uma solução de sulfito de sódio (2% m/m) e ultrassom por um período de 4 horas. Após a extração parcial da lignina foram colocadas numa estufa a 60°C por 24 horas. Posteriormente tratadas com ácido esteárico (3% m/m) dissolvido em álcool etílico (ultrassom) por 4 horas e novamente colocadas em estufa a 60°C. As fibras sem tratamento e tratadas foram analisadas utilizando as técnicas de espectroscopia infravermelho para acompanhar as modificações pretendidas e serão realizadas as técnicas de termogravimetria (TGA) e Análise Dinâmico Mecânica (DMA) avaliando o impacto do tratamento em sua estabilidade e propriedades mecânicas. Foi observado com o espectro do infravermelho que o tratamento químico obteve bons resultados, onde a banda de ácido esteárico presente apareceu no espectro.

Palavras-chave: Compósitos; Fibras naturais; Tratamento químico.

SURFACE MODIFICATION AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF NATURAL FIBRE FOR THE DEVELOPMENT OF POLYMERIC MATRIX COMPOSITES: CHARACTERIZATION OF NATURAL FIBER FOR COMPOSITES FORMULATION

Abstract

Characterization was carried out coconut fiber, sisal and mauve from the point of view of their thermal stability and mechanical properties in its use in order to formulate polymer composites utilizing post consumer. The fibers were modified extracting partially the lignin using a solution of sodium sulfite (2% w / w) and ultrasound for a period of 4 hours. After partial extraction of lignin were placed in an oven at 60°C for 24 hours. Subsequently treated with stearic acid (3% w / w) and dissolved to ethanol (ultrasound) for 4 hours and again placed in an oven at 60°C. The untreated and treated fibers were analyzed using the techniques of infrared spectroscopy to monitor the changes desired and will be carried out thermogravimetry (TGA) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA) assessing the impact of treatment on their stability and mechanical properties. Was observed in the infrared spectrum that chemical treatment achieved good results, where the band of stearic acid present appeared in the spectrum.

Key words: Composites; Natural fibers; Chemical treatment.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Estudante de graduação, Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

³ Químico. Estudante de mestrado. Engenharia e Ciência dos Materiais, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

⁴ Químico. Dr. Professor e orientador. Engenharia e Ciência dos Materiais, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A reciclagem de polímeros⁽¹⁻²⁾ e o aproveitamento de resíduos são temas que vêm se tornando cada vez mais importantes tanto pelo interesse ambiental, pelo surgimento de legislações cada vez mais rígidas no sentido de minimizar e/ou disciplinar o descarte dos resíduos sólidos, quanto pelo interesse econômico, considerando que a produção e consumo dos polímeros crescem progressivamente no Brasil e no mundo e, conseqüentemente, a geração de lixo plástico.

Assim, visando reduzir o impacto crescente causado pelo lixo por uso de polímeros que gera o descarte destes reciclados, é estratégico desenvolver aplicações de média e longa vida útil. Isto pode ser feito transformando os polímeros reciclados em materiais compósitos destinados para a construção civil, indústria automobilística e eletroeletrônica. Já na década de noventa, nos EUA, fabricavam-se perfis de plásticos reciclados ou a partir de composições com fibras de madeira. No Brasil também foi desenvolvido uma formulação de um compósito denominado IMAWOOD® que consiste em uma mistura de polietileno reciclado (75% de polietileno de baixa densidade (LDPE) e 25% de polietileno de alta densidade (HDPE), que foi também denominada de madeira plástica.

As fibras vegetais oferecem vantagens no seu uso na formulação de compósitos, uma vez que são recursos renováveis e disponíveis em grande quantidade. As fibras que vêm sendo mais utilizadas são as de curauá, coco, sisal, cana-de-açúcar, banana, piaçava e malva. As fibras de curauá (150 t/ano), sisal (170.000 t/ano), malva (200 t/ano) e cana-de-açúcar (12.000.000 t/ano) entre outras se destacam por serem produzidas largamente no Brasil.

O material em comento tem ganhado cada vez mais espaço no mercado mundial, tendo, inclusive, o ano de 2009 sido declarado o Ano internacional das fibras, tendo em vista as diversas vantagens oferecidas pelas mesmas.

O uso das fibras oferecem benefícios quanto a conservação de energia, grande disponibilidade, baixo custo, não ser prejudicial à saúde, possibilidade de incremento na economia agrícola, baixa densidade, serem biodegradáveis bem como pelo fato de não provir de derivados de petróleo. Contudo, esta apresenta, ainda, algumas desvantagens por apresentar variabilidade de propriedades e fraca adesão em seu estado natural a inúmeras matrizes.

O presente projeto tem como objetivo principal caracterizar diferentes fibras vegetais desde o ponto de vista de sua estabilidade térmica e comportamento mecânico a diferentes temperaturas com vistas a sua posterior utilização na formulação de compósitos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram realizadas coletas e corte de 11 cm de comprimento de diferentes tipos de fibras (curauá, coco, sisal, cana-de-açúcar, piaçava, rami, juta, bananeira, malva) classificando as diferentes frações e obtendo-se o diâmetro médio através do projetor de perfil Pantec.

Para o tratamento químico, inicialmente foram cortadas 0,9319 g de coco, 1,1300 g de malva e 0,5700 g de sisal em no máximo 5 mm de comprimento.

Após o corte das fibras, pode-se dividir o tratamento em duas partes: a primeira consistente em remover a lignina das fibras e a segunda em reduzir o número de OH livres de celulose.

Para a remoção da lignina foram embebidas as fibras de coco, malva e sisal em uma solução a 2% de sulfito de sódio e “sonificada” por 4 horas (intervalos de 2 horas, evitando o aquecimento do banho) num aparato ultrassônico da marca Thornton, onde a lignina é sulfonada. Após esse determinado tempo, as fibras foram lavadas até pH neutro à temperatura de 60°C por meio de uma estufa para esterilização Brasdonto durante 24 horas.

Depois das fibras terem ficado o tempo necessário para a secagem na estufa, foram embebidas numa solução de álcool etílico em ácido esteárico. Esta solução foi preparada com ácido esteárico com 3% em peso, em relação ao peso das fibras, onde o ácido é dissolvido em 1% de álcool etílico (este deve ser acima de 95%) e “sonicada” durante 4 horas (intervalo de 2 horas), e, em seguida, mantida a temperatura ambiente durante 12 horas para permitir uma melhor difusão dos reagentes para dentro do núcleo da fibra. Essas soluções foram preparadas por meio de um agitador magnético de marca Fisston durante 30 min.

Após esse período de 12 horas, as fibras foram novamente “sonicadas” durante 4 horas (intervalos de 2 horas) e, em seguida, mantidas à temperatura ambiente durante 6 horas. As fibras são novamente lavadas até obter pH neutro e secas em estufas a 60°C por 24 horas.

Para a verificação da eficiência do tratamento químico superficial das fibras naturais, foi feito a análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), onde foram feitos pastilhas de Brometo de Potássio (KBr) com as fibras e analisadas no equipamento IR Prestige 21- FTIR- Shimadzu.

3 RESULTADOS

Visando obter frações do diâmetro das fibras naturais de coco, malva, curauá, sisal, cana-de-açúcar, juta, rami, bananeira e piaçava, as mesmas foram coletadas e cortadas em 11 cm para pudessem ser medidas no projetor de perfil Pantec.

Os resultados obtidos podem ser mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Diâmetro médio das fibras naturais

Fibra		Piaçava	Sisal	Coco	Malva	Bananeira	Rami	Juta	Cana-de-açúcar	Curauá
1	Média	0,256	0,148	0,322	0,094	1,034	0,075	0,139	0,285	0,089
	Desvio Padrão	0,038	0,102	0,015	0,058	0,514	0,022	0,023	0,066	0,07
2	Média	0,66	0,115	0,238	0,077	0,602	0,046	0,074	0,314	0,09
	Desvio Padrão	0,099	0,036	0,029	0,03	0,005	0,01	0,015	0,036	0,02
3	Média	0,562	0,164	0,383	0,086	0,841	0,048	0,079	0,328	0,134
	Desvio Padrão	0,131	0,041	0,056	0,026	0,337	0,025	0,008	0,046	0,041
4	Média	0,461	0,149	0,326	0,125	0,787	0,059	0,071	0,284	0,128
	Desvio Padrão	0,309	0,046	0,052	0,057	0,454	0,034	0,011	0,075	0,053
5	Média	0,565	0,156	0,315	0,109	1,039	0,108	0,066	0,449	0,145
	Desvio Padrão	0,276	0,047	0,097	0,037	0,306	0,026	0,016	0,089	0,03
6	Média	0,507	0,151	0,388	0,091	0,657	0,065	0,061	0,296	0,132
	Desvio Padrão	0,161	0,03	0,028	0,023	0,055	0,016	0,015	0,015	0,058

Tabela 1. Diâmetro médio das fibras naturais (continuação)

7	Média	0,602	0,086	0,366	0,11	0,862	0,058	0,074	0,249	0,132
	Desvio Padrão	0,155	0,023	0,025	0,015	0,171	0,021	0,022	0,051	0,03
8	Média	0,616	0,107	0,286	0,09	0,708	0,076	0,065	0,246	0,097
	Desvio Padrão	0,335	0,035	0,041	0,023	0,236	0,022	0,017	0,063	0,023
9	Média	0,609	0,145	0,319	0,076	0,584	0,059	0,092	0,23	0,047
	Desvio Padrão	0,139	0,042	0,05	0,016	0,2	0,011	0,026	0,031	0,018
10	Média	0,731	0,156	0,321	0,084	0,847	0,08	0,081	0,292	0,14
	Desvio Padrão	0,097	0,061	0,043	0,017	0,041	0,031	0,03	0,045	0,027
11	Média	0,526	0,109	0,311	0,061	0,723	0,084	0,051	0,332	0,121
	Desvio Padrão	0,233	0,031	0,063	0,01	0,148	0,01	0,022	0,068	0,036
total	Média Total	0,555	0,141	0,325	0,083	0,789	0,069	0,078	0,331	0,114
	Desvio Padrão Total	0,195	0,047	0,044	0,031	0,262	0,021	0,019	0,05	0,038

Com o prosseguimento do projeto foi realizado a análise de infravermelho das fibras de coco, malva e sisal sem tratamento químico superficial, como mostrado nas Figuras 1, 2, 3 para posterior comparação com o espectro das fibras tratadas quimicamente. Como só foram feitos, inicialmente, o tratamento com as fibras de coco, malva e sisal só serão mostrados os espectros de infravermelho das fibras não tratadas destes.

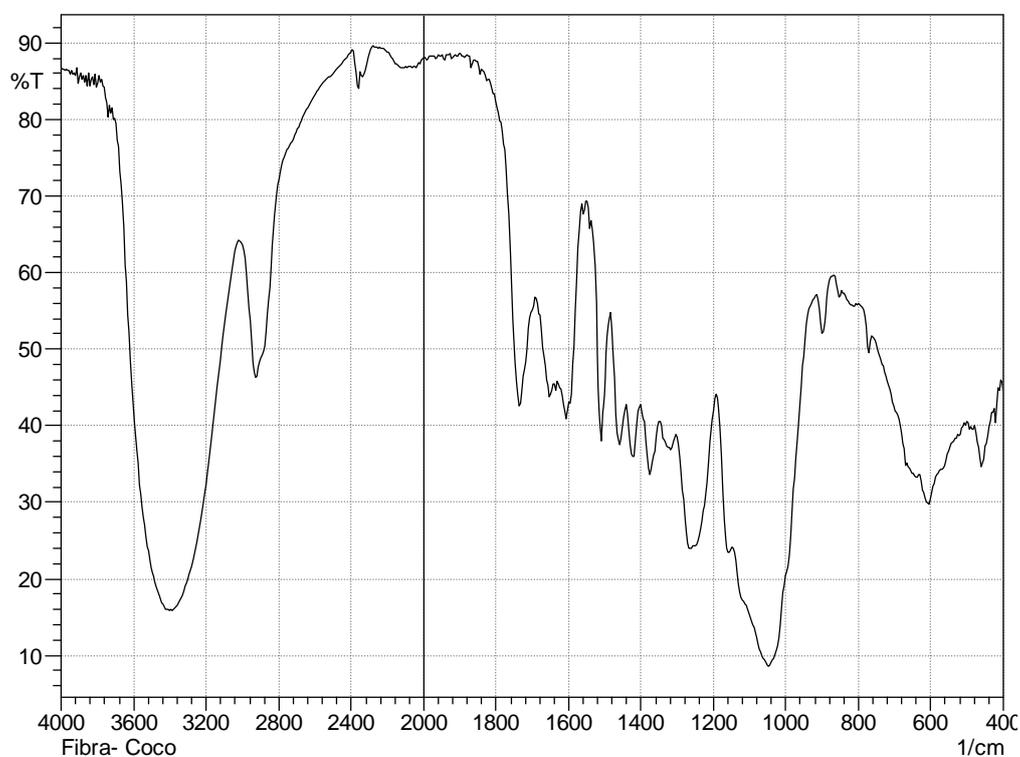


Figura 1. Espectro de Infravermelho da fibra de Coco não tratada.

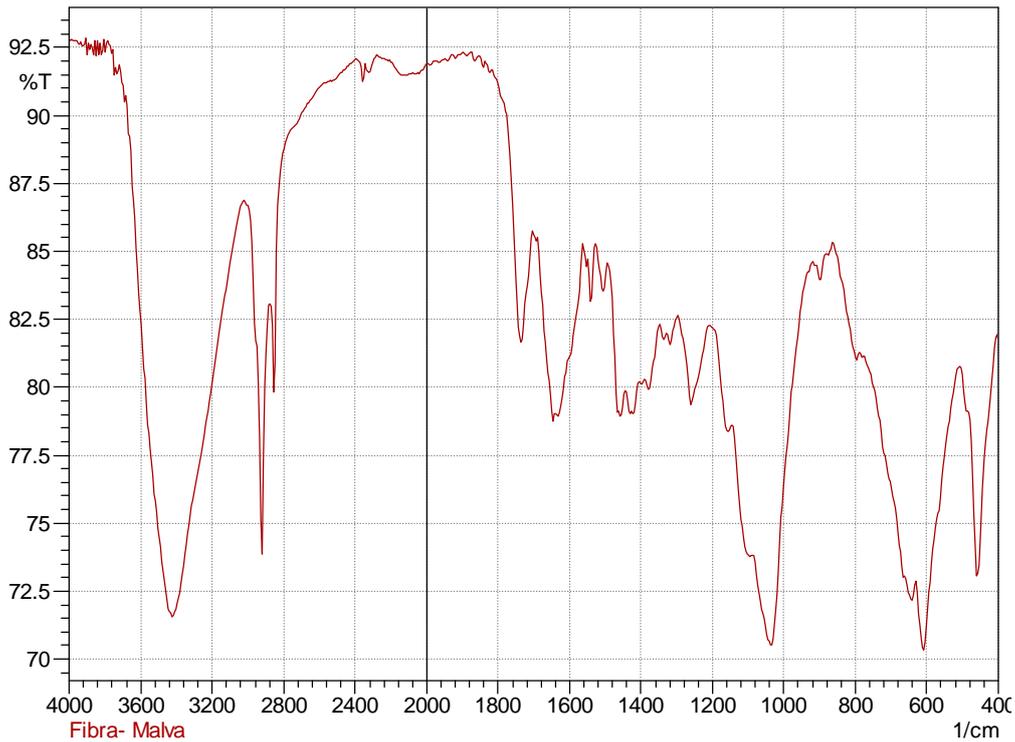


Figura 2. Espectro de Infravermelho da Fibra de Malva não tratada.

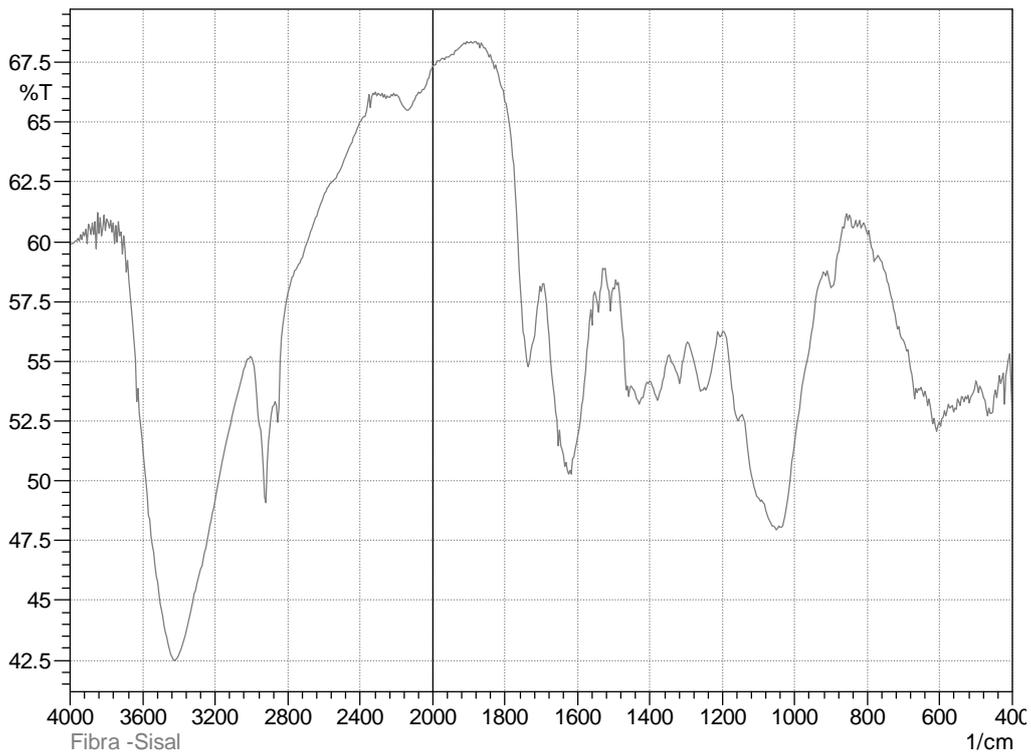


Figura 3. Espectro de Infravermelho da fibra de Sisal não tratada.

Para uma caracterização inicial das fibras naturais tratadas com ácido esteárico, foi feita uma análise de Infravermelho (FTIR) da fibra de sisal (Figura 4), a qual nos mostra o pico relativo ao grupo carboxila, que gera um grande incentivo para a continuação do projeto e tratamento das demais fibras, para posteriormente concluir

para qual fibra o tratamento químico foi mais eficiente, para o desenvolvimento de compósitos de matriz polimérica de pós-consumo e de resíduos vegetais.

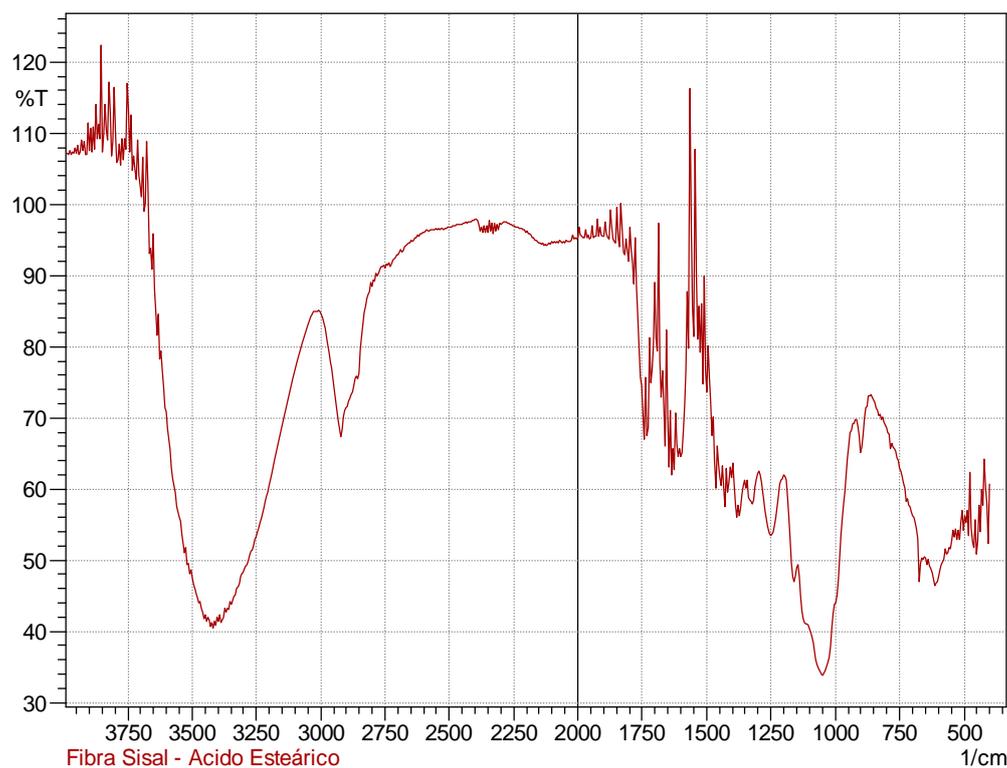


Figura 4. Espectro de Infravermelho da fibra de sisal tratada.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Inicialmente, foi calculado o diâmetro das fibras visando obter uma fibra que tivesse um menor diâmetro a fim de permitir uma maior interação com a matriz polimérica, uma vez que menor o diâmetro, maior é a adesão com a matriz, já que o tratamento é superficial. Mullinari et al.⁽³⁾ entende que as propriedades mecânicas do compósito estão relacionadas diretamente com a superfície das fibras, de maneira que quanto menor o comprimento e diâmetro, melhor as fibras irão aderir à matriz polimérica.

Assim, de acordo com a Tabela 1, a fibra de menor diâmetro seria a de rami e a de maior diâmetro seria a de bananeira. Portanto, a mais indicada para a realização do compósito seria a de rami. Entretanto, devemos enfatizar que, assim como qualquer outro equipamento, o Projetor de Perfil Pantec também apresenta erros, com isso podemos apenas obter uma média do diâmetro das fibras e não com acurácia.

A realização do tratamento consistiu, primeiramente, em cortar as fibras em no máximo 5 milímetros para que o tratamento fosse mais eficaz. Doan, Gao e Mäder⁽⁴⁾ descreve que “O processamento dos compósitos é facilitado com a utilização de fibras curtas, devido ao fato de que podem ser empregados processos que são comumente utilizados para as matrizes. Quanto menor o comprimento das fibras, menores são os efeitos da redução de tamanho causados pela quebra durante o processamento, como realizado por extrusão. As fibras curtas também são utilizadas em estudos que visam avaliar a adesão interfacial em compósitos.” Assim, foi verificado, por meio do tratamento, que quanto menor fosse o tamanho das fibras ao se realizar o tratamento, melhor será a retirada de lignina por meio do contato da fibra com a solução de sulfito de sódio e também pode se verificar que a redução de

OH livres por meio do contato das fibras com uma solução de ácido esteárico também será mais eficiente.

Outro fato também importante ao as fibras estarem em contato com a solução a 2% de sulfito de sódio e em um aparato ultrassônico, é de além da redução da lignina, ocorre o mesmo com outros componentes como ceras e óleos. As fibras são acetiladas para a remoção dos grupos hidroxila visando reduzir a hidrofobicidade, já que o tratamento químico com o ácido esteárico consiste em um tratamento onde o grupo carboxila do ácido esteárico reage com os grupos hidroxila das fibras tornando-as menos hidrofílicas e também há remoção de constituintes não cristalinos tais como pectina, cera e ligninas da estrutura de fibra.

Segundo Paul,⁽⁵⁾ a banda do espectro de infravermelho referente ao grupo carboxila presente no ácido esteárico aparece por volta de 1735 cm^{-1} , comparando com o espectro mostrado na Figura 4 ao tratamento químico da fibra de sisal, é possível observar o pico por volta dessa mesma faixa presente na literatura, o que corrobora a considerar que o tratamento químico foi eficiente e a continuação das modificações químicas das demais fibras citadas no trabalho.

É possível perceber que o infravermelho da fibra de sisal tratada, presente na Figura 4, apresentou alguns ruídos devido à presença de umidade elevada. Contudo, foi verificado que, mesmo com a presença de ruídos, a banda do espectro de infravermelho referente ao grupo carboxila pode ser observada. O infravermelho das fibras de coco e malva também foram realizados, entretanto por razões de o tratamento não ter sido tão eficiente para tais fibras não foi ilustrado.

É importante falar também que os equipamentos utilizados durante o tratamento apresentam erros podendo interferir nos resultados apresentados, o que pode ter ocorrido com o tratamento das fibras de coco e malva.

Futuramente também serão realizadas as técnicas de termogravimetria (TGA) e Análise Dinâmica Mecânica (DMA) avaliando o impacto do tratamento em sua estabilidade e propriedades mecânicas.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho visa tratar diferentes fibras tendo em vista sua formação de compósitos a partir de uma matriz polimérica para sua futura utilização na construção civil.

Ao decorrer do trabalho foi possível constatar que a fibra de rami, por apresentar um menor diâmetro apresenta uma maior inclinação para a formação de um compósito de maior estabilidade por apresentar um diâmetro menor em relação às outras fibras analisadas, já a fibra de bananeira, por apresentar um maior diâmetro seria a menos indicada. Entretanto, o diâmetro das fibras apresentado na tabela acima é uma média podendo apresentar erros tanto humanos como do próprio equipamento.

Também foi possível constatar por meio do infravermelho realizado com a fibra de sisal tratada que esta apresentou uma boa aderência ao tratamento realizado apesar dos ruídos presentes, já as fibras de coco e malva necessitam de estudos mais detalhados para verificar se o tratamento se aplica a elas.

É necessário ressaltar que além do infravermelho também serão realizadas a Análise Dinâmica Mecânica das fibras (DMA) e termogravimetria (TGA) para uma maior verificação do tratamento realizado.

Através do presente trabalho é possível concluir que a partir de tais resultados preliminares, o tratamento químico superficial das fibras com sulfito de sódio e em seguida ácido esteárico foi eficiente, o que incentiva a continuação do tratamento

das demais fibras e a escolha da fibra que foi mais efetiva no tratamento para posterior desenvolvimento de compósitos com matriz polimérica pós-consumo e resíduos vegetais, fazendo assim materiais com um ótimo custo-benefício e ambientalmente sustentáveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a UENF pelo apoio financeiro permitindo o desenvolvimento do projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 MATHUR V.K. Composite materials from local resources. *Construction and Building Materials*, v.20, p.470-477, 2006.
- 2 SPINACÉ M.A.S., PAOLI de.M.A. Revisão-A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*. v.28, n.1, p.65-72, 2005.
- 3 MULINARI, D. R. et al. Preparation and Properties of HDPE/Sugarcane Bagasse Cellulose Composites Obtained for Thermokinetic Mixer. *Carbohydrate Polymer*, v.75, p. 317-321, 2009.
- 4 DOAN T.T.L., Gao S.L., Mäder E. *Comp. Sci. Tech*; v.66, p.952-963, 2006.
- 5 PAUL, S.A., et al. Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fibre and short banana fibre. *Compos: Part A – Appl Sci Manuf*, v.41, p.1380–1387, 2010.