

PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DA PALHA DE MILHO COM POLÍMERO BIODEGRADÁVEL E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

A.A. MORANDIM-GIANNETTI¹, B.M. VIGILATO¹, C.A.Y.J. ALVES¹, C. MIZUSAKI¹, T. MORIHAMA¹, B.C. BONSE²

¹ Centro Universitário da FEI, Departamento de Engenharia Química

² Centro Universitário da FEI, Departamento de engenharia de Materiais

E-mail para contato: preamorandim@fei.edu.br

RESUMO – Muitas pesquisas têm sido realizadas visando à utilização de fibras naturais na obtenção de compósitos poliméricos. Neste sentido, o presente trabalho mostra a influência da polpação da palha de milho na obtenção de compósitos com ECOBRAS™ devido à modificação da rugosidade e da composição da fibra em função da condição de polpação. As caracterizações realizadas com a fibra bruta e polpada mostraram que a deslignificação proporcionou um aumento da rugosidade e também a degradação da fibra quando concentrações de soda elevadas foram utilizadas. Através dos testes químicos e de superfícies, verificou-se que a partir de uma concentração de 2% de soda ocorre não só a retirada de lignina, como também a degradação da fibra. Através do ensaio mecânico de tração, verificou-se que a maior resistência à tração foi obtida com 5,52 % de soda e 5,6 horas, condição que proporcionou tanto a deslignificação quanto degradação da fibra e aumento da resistência do material.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, polímeros são amplamente utilizados devido à sua versatilidade, grande aplicabilidade e seu custo relativamente baixo, sendo que o avanço tecnológico tem permitido a descoberta de polímeros, cujas aplicações estendem-se as mais diversas áreas tais como: roupas, embalagens, utensílios domésticos, tintas, revestimentos, borrachas, fibras, construção civil, entre outros (WANG et al, 2011).

Porém, devido à baixa biodegradabilidade de muitos materiais poliméricos, estudos têm sido realizados no intuito de se obter materiais ecologicamente corretos que permitam a redução no tempo de degradação como os obtidos utilizando biopolímeros (IBRAHIM et al, 2014).

Neste contexto, se encaixam os biocompósitos de fibras naturais, como os obtidos utilizando a palha de milho, que permitem essa diminuição do tempo de degradação, principalmente quando utilizadas matrizes poliméricas biodegradáveis bem como o aumento da resistência de tração (IBRAHIM et al, 2014; WANG et al, 2011; PFISTER & LAROCK, 2010).

Dessa forma, o presente trabalho visou estudar o efeito da deslignificação da palha de milho em diferentes condições reacionais e o consequente aumento da rugosidade para melhor compatibilização com o biopolímero ECOBRAS™; avaliando-se as características do compósito obtido através de testes mecânicos e químicos e, assim, encontrar um material industrialmente atrativo e ecologicamente correto.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Durante a realização do presente trabalho, inicialmente foi realizada um polpação em diferentes condições utilizando-se um planejamento experimental fatorial com Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (Tabela 1) (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Tabela 1- Condições de polpação utilizadas.

Variáveis codificadas		Variáveis não codificadas	
Concentração	Tempo	Concentração (%massa)	Tempo (h)
$-\sqrt{2}$	0	0,55	3,50
-1	-1	2,00	2,00
-1	+1	2,00	5,00
0	$-\sqrt{2}$	5,50	1,38
0	0	5,50	3,50
0	0	5,50	3,50
0	$+\sqrt{2}$	5,50	5,62
+1	-1	9,00	2,00
+1	+1	9,00	5,00
$+\sqrt{2}$	0	10,45	3,50

Todas as polpações foram realizadas em um reator de aço inox de capacidade máxima de 5L, sendo utilizados 400 g de fibra e 3L de solução de soda durante o processo. A temperatura foi mantida constante em 137°C e a pressão em 2,5 atm, com rotação de 110 rpm.

Ao término das polpações, o material foi filtrado, lavado até pH neutro e seco em estufa a 80°C. Após a secagem das amostras de fibra polpadas, as mesmas foram analisadas para determinação do teor de lignina e de holocelulose sendo, posteriormente, obtidos os compósitos pela mistura das mesmas com o biopolímero ECOBRAS™. Os componentes da mistura foram pesados e processados em um reômetro de torque Haake com extrusora de dupla rosca acoplada e, posteriormente, submetidos ao processo de injeção. A rotação das roscas foi de 250 rpm e a alimentação de 3 a 4%, mantendo o torque com um valor abaixo de 70 por questões de segurança do processo. A temperatura utilizada variou entre 190°C na entrada e 140°C na saída.

Após a extrusão, o material processado passou pelo granulador e, em seguida, os mesmos foram mantidos em estufa (T = 60°C) e, após 24 h, realizou-se a injeção, utilizando-se temperaturas entre 200°C na entrada e 175°C na saída da injetora. Dessa forma, foram obtidos os

corpos de provas que foram analisados via Microscopia eletrônica de Varredura e via Ensaios Mecânicos de Tração, utilizando-se velocidade de ensaio de 5mm/m.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a verificação da influência do tratamento químico nas propriedades mecânicas dos compósitos, inicialmente, foi realizada a polpação química com soda, utilizando-se diferentes condições reacionais. Após a realização dessas polpações e caracterização das fibras polpada, verificou-se que tanto o tempo reacional como a concentração de soda influenciou nas características da fibra. O aumento da concentração favoreceu tanto a deslignificação (Tabela 2) como a degradação da celulose, o que justifica a diminuição substancial no teor de holocelulose (Tabela 3) verificada quando foram utilizadas concentrações mais elevadas de soda.

Tabela 2: Análise em duplicata do teor de lignina Klason insolúvel

Concentração (w)	Tempo (h)	% Lignina A	% lignina B	Média
0	0	13,49	13,51	13,50 ± 0,01
0,55	3,5	12,02	14,14	13,08 ± 1,5
2	2	4,16	3,76	3,96 ± 0,28
2	5	2,07	1,71	1,89 ± 0,25
5,5	1,38	2,43	2,54	2,49 ± 0,08
5,5	3,5	1,77	2,00	1,89 ± 0,16
5,50 A	3,5	1,68	0,89	1,29 ± 0,56
5,5	5,62	2,28	1,98	2,13 ± 0,21
9	2	2,09	1,00	1,55 ± 0,77
9	5	2,41	2,40	2,41 ± 0,01
10,45	3,5	1,84	2,03	1,94 ± 0,13

Tabela 3: Análise em duplicata do teor de holocelulose

Concentração (w)	Tempo (h)	% R _{holo} A	% R _{holo} B	% R _{holo} Média	Desvio
0,00	0,00	80,95	80,98	80,96	0,04
0,55	3,50	84,91	84,21	84,56	0,82
2,00	2,00	94,77	94,81	94,79	0,04
2,00	5,00	94,93	93,36	94,15	1,66
5,50	1,38	94,81	95,71	95,26	0,95
5,50	3,50	94,32	96,53	95,42	2,32
5,50 A	3,50	95,76	96,75	96,26	1,03
5,50	5,62	97,40	98,00	97,70	0,61
9,00	2,00	95,96	95,62	95,79	0,36
9,00	5,00	99,18	95,48	97,33	3,80
10,45	3,50	96,23	96,21	96,22	0,02

Após a realização das análises químicas da fibra polpada, as mesmas foram misturadas com o biopolímero ECOBRAS™ na proporção de 20/80 (m/m) e submetidas ao processo de extrusão seguida da injeção para a obtenção dos corpos de provas que foram analisados via MEV e via Ensaio Mecânico de Tração (Tabela 4).

Tabela 4: Dados obtidos para o teste de tração dos compósitos

Condições de Polpação		Módulo - E (MPa)		Resistência à Tração – RT (MPa)		Deformação (%)	
Conc.(%)	Tempo (h)	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.
0	0	499,6	45,4	7,93	0,59	9,496	0,887
0,55	3,5	991,9	87,7	10,5	1,2	2,090	0,240
2	2	865,1	29,8	11,8	0,8	3,030	0,180
2	5	1218,1	31,7	14,2	0,9	2,555	0,205
5,5	1,38	1164,6	97,8	18,1	0,7	3,570	0,170
5,5	3,5 (A)	1362,9	47,5	19,3	0,8	3,210	0,480
5,5	3,5 (B)	1150,6	20,9	17,2	0,5	3,630	0,220
5,5	5,62	1275,4	43,3	19,1	1,1	3,420	0,550
9	2	1264,3	79,2	19,6	1,6	3,610	0,237
9	5	1168,2	64,3	20,3	0,8	3,930	0,370
10,45	3,5	1130,5	65,0	15,5	2,0	2,710	0,390
Polímero Puro	-	569,7	39,0	12,1	0,4	7,915	0,928

Analisando-se os resultados obtidos, verifica-se que a polpação influencia significativamente nas propriedades mecânicas e que, embora a diminuição no módulo (E) seja pequena, observa-se uma diminuição expressiva na resistência a tração (RT), de 12 para 8 MPa, ou seja em torno de 30%. Uma explicação da diminuição nesta propriedade é a falta de adesão adequada na interface entre as fibras e a matriz polimérica.

Assim, durante o tensionamento do material, a transferência de tensões é prejudicada e as fibras atuam como concentradores de tensão, resultando em fragilização do compósito. Observa-se ainda, pela tabela 4 que o tratamento superficial resultou em aumentos expressivos nas duas propriedades, indicando que os tratamentos resultaram em uma melhora na adesão interfacial entre fibra e matriz, ou seja, na compatibilização. Essa melhora pode ser observada na comparação das micrografias da superfície fraturada, em que se observa a melhor compatibilização entre a fibra e o biopolímero (Figura 1).

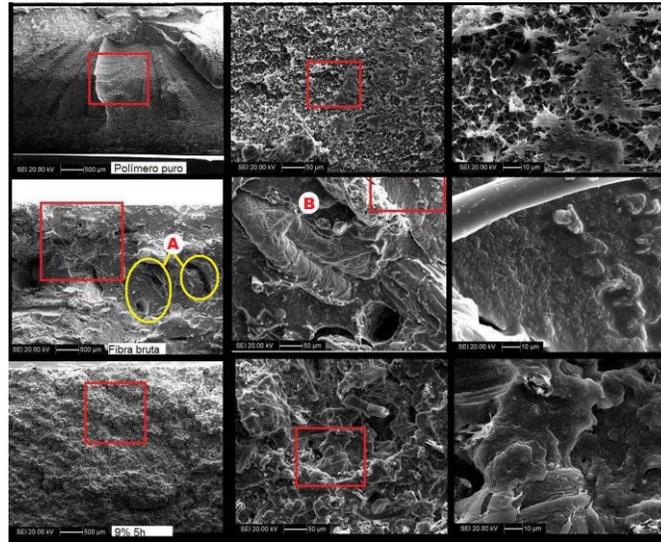


Figura 1: Comparativo das superfícies de ruptura de tração dos compósitos.

Ao realizar-se um estudo estatístico utilizando-se os valores do módulo de tração e da resistência à tração, utilizando-se a função de desejabilidade (Figura 2), verifica-se que concentrações mais baixas influenciam positivamente nos parâmetros analisados comprovando, assim, o benefício do aumento da rugosidade na compatibilização da fibra, uma vez que foram observadas melhoras na resistência do material obtido. Com relação ao tempo, verifica-se uma menor influência do mesmo no aumento da resistência do material.

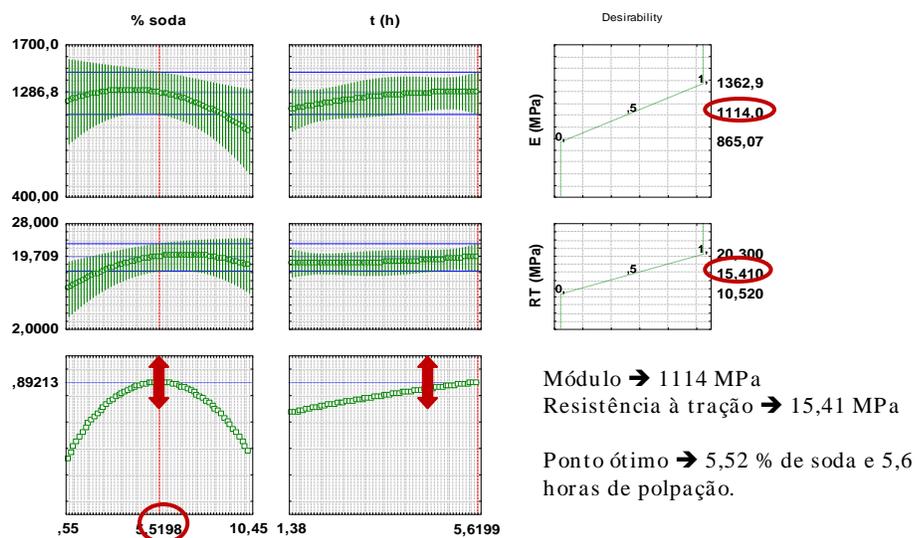


Figura 2: Análise estatística para os dados para o módulo de tração e para a resistência a tração utilizando a função desirability.

Estatisticamente, tem-se um aumento percentual de 123% no módulo de tração, que aumenta de 500 MPa (fibra bruta) para 1114 MPa (fibra polpada no ponto ótimo). Experimentalmente, obteve-se 173% de aumento no módulo comparando-se fibra bruta com o compósito de fibra polpada com 5,5% de soda e 5,62 horas de reação. Em paralelo, para a resistência à tração, tem-se um aumento de 19,55 % no ponto ótimo. Sendo que, o melhor resultado obtido, aumentou 57,49 % em relação à fibra bruta.

Esses dados puderam ser confirmados pela análise da superfície de contorno, que ilustra a variação dos dados de tração em função da condição de polpação (Figura 3). Através da análise da mesma, confirma-se o aumento da resistência a tração com o aumento da deslignificação e da rugosidade do material. Porém, verifica-se também o efeito negativo com o aumento da degradação da fibra, provocado pelo aumento excessivo da concentração de soda utilizada no processo de polpação.

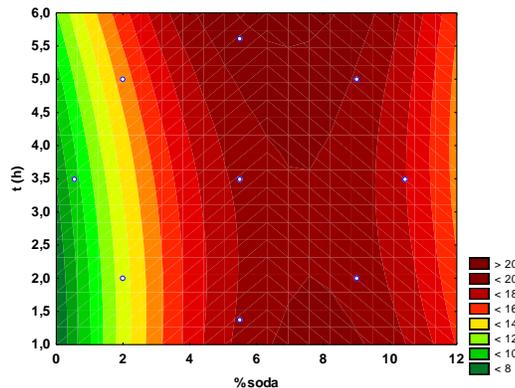


Figura 3: Superfície de contorno obtida após a análise dos dados de resistência à tração

$$RT = 7,0359 + 3,2456 * [soda] - 0,2015 * [soda]^2 - 0,2109 * t + 0,1443 * t^2 - 0,0798 * [soda] * t \quad (R^2 = 0,9112)$$

4. CONCLUSÃO

Através das análises químicas foi possível verificar que a deslignificação ocorre intensamente até a concentração de 2% de soda, responsável pela grande variação na massa final. A partir desse ponto, a variação na deslignificação é baixa e, a perda de massa no processo de polpação se deve a degradação da fibra sendo que, através da análise via MEV da superfície de ruptura dos corpos de prova dos ensaios de tração, comprovou-se a boa compatibilização da fibra polpada com o biopolímero ECOBRSTM.

Verifica-se também que o compósito de fibra bruta apresentou, em sua superfície de ruptura, fraca adesão na interface matriz e elemento de reforço, e as fibras polpadas boa compatibilização, comprovado pela ruptura das fibras na superfície.

5. REFERÊNCIAS

NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como Fazer Experimentos. 4 ed. São Paulo: Bookman, 2010.

IBRAHIM, H.; FARAG, M.; MEGAHED, H.; MEHANNY, S. Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 11–19.

PFISTER, D.P.; LAROCK, R.C. Thermophysical properties of conjugated soybean oil/corn stover biocomposites. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 6200–6206.

KU, H.; WANG, H.; PATTARACHAIYAKOOP, N.; TRADA, M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites: Part B*, 2011, 42: 856–873.