AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO REFORÇADOS COM FIBRAS DA PALMEIRA

[1] M. R. Capri; [1] L. C. Santana [2*]D. R. Mulinari;

[1] Escola de Engenharia de Lorena/EEL/USP, Estrada municipal do Campinho, S/Nº - Lorena /SP

[2] Faculdade de Tecnologia/FAT/UERJ, Rodovia Presidente Dutra km 298 Polo Industrial Resende/RJ

dmulinari@hotmail.com

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar compósitos de polipropileno reforçado com fibras da palmeira. Desta forma, foram estudadas modificações físicas e químicas das fibras in natura, lavadas com água quente e mercerizadas. Compósitos de polipropileno reforçados com 5%, 10% e 20% (m/m) de fibras in natura e mercerizadas foram avaliados termicamente. As fibras foram caracterizadas pelas técnicas de MEV, DRX e TGA/DSC. Os resultados revelaram que as fibras mercerizadas apresentaram maior cristalinidade quando comparadas às demais, bem como aumentou a rugosidade, facilitando o entrelaçamento do reforço com sua matriz. Os estudos térmicos das fibras mostraram que a mercerização provocou deslocamento das curvas para temperaturas superiores. Os compósitos de fibras tratadas apresentaram as maiores temperaturas e entalpias de degradação. O aumento no teor de fibras significou incremento na entalpia de degradação e redução na temperatura de fusão.

Palavras-chave: fibras da palmeira, PP, propriedades térmicas, tratamento químico.

INTRODUÇÃO

A busca por matérias-primas que atendam aos preceitos de uma realidade pautada no respeito ao meio ambiente e às gerações futuras, a incorporação de fibras naturais a polímeros tem ganhado grande importância devido às inúmeras possibilidades de aplicação; ao ganho de propriedades, não percebidas no uso separado destes materiais; à redução no consumo energético; à redução na poluição; à oportunidade de dar uma destinação a resíduos agroindustriais [(1)].

A maioria dos produtos industrializados apresenta problemas quanto à maneira adequada de se fazer o descarte, isto se deve a não biodegradabilidade destes, requerendo elevados gastos energéticos nos processos de degradação da matéria-prima. O uso da fibra da palmeira e de outros insumos agrícolas como reforço em matrizes poliméricas alerta o mercado para uma nova geração de materiais, muito promissores, que permite ganhos qualitativos e quantitativos a produtos e processos, além de atender ao ideal sustentável.

Quanto aos reforços naturais propostos, é importante destacar que o volume produzido é grande, o que torna o projeto muito interessante. No entanto, a compatibilidade entre um material lignocelulósico e uma matriz polimérica possui um papel determinante nas propriedades do compósito final, pois é através da interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra. Quando há incompatibilidade, a interface é a região mais fraca do material, local onde ocorre a falha, que acaba comprometendo o reforço do compósito, devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra/matriz [(2-4)]. A tensão interfacial entre a fibra e a matriz pode ser diminuída submetendo as fibras a modificações [(5-7)].

Diante dos inúmeros avanços nesta área e da crescente aplicação deste tipo de material, o objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar termicamente um compósito de polipropileno (PP) reforçado com fibras de Palmeira Real Australiana, o que agregará valor à matéria-prima, até então tida como resíduo do campo, e permitirá o desenvolvimento de um material com características térmicas, mecânicas e químicas viáveis a inúmeros usos industriais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a confecção dos compósitos foram utilizadas fibras da palmeira real australiana e polipropileno (PP). As fibras da Palmeira Real Australiana utilizadas no trabalho foram cedidas pela Indústria Beira Rio LTDA, localizada em Barra Mansa – RJ. Estas fibras foram inicialmente moídas e peneiradas a 40 mesh. Em seguida, foram secas em estufa, a 80°C.

Modificação química

A modificação química das fibras foi realizada pela imersão destas em uma solução de NaOH a 10%, durante 1 hora e em temperatura ambiente. Em seguida, as fibras foram lavadas exaustivamente com água destilada até atingir o pH da água destilada e secas em estufa a 80°C. As fibras peneiradas também foram lavadas com água quente, a 100°C, até que a água de lavagem não apresentasse mais mudança de coloração. Estas fibras foram separadamente analisadas para que uma comparação intermediária, entre a fibra *in natura* e tratada, pudesse ser realizada.

Análise das fibras

As fibras *in natura* e modificadas foram morfologicamente analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, em um em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI, disponível no Laboratório de Processamento de Materiais da UniFOA. As amostras foram fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face. As fibras também foram analisadas fisicamente por difratometria de Raios X, com o objetivo de analisar a cristalinidade das fibras *in natura* e modificadas. Para obter os difratogramas, foi utilizado um difratômetro de Raios X da Shimadzu DRX-6000, disponível no Departamento de Materiais da Unifoa, com fonte de radiação CuKα (λ= 1,5418 Å), voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura 0,05 (2θ/ 5s) para valores de 2θ entre 10 e 70º.

O índice de cristalinidade foi calculado pela Equação 1, empregando-se o método desenvolvido por Segal e colaboradores [8]:

$$I_C=1-(I_1/I_2)x100\% \qquad (1)$$

Onde:

I_1: intensidade do mínimo de difração, relacionada à parte amorfa.

I_2: intensidade do máximo de difração relacionada à parte cristalina.

As análises térmicas, TGA e DSC, foram feitas simultaneamente em uma termobalança Netzsch STA 449 F3 Jupter, com uma razão de aquecimento de 10K/min, em fluxo de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 20 a 900°C. Foram analisadas as fibras in natura, lavadas e mercerizadas, assim como, o polímero puro e os compósitos obtidos. As curvas obtidas permitiram análises de temperaturas de fusão e de degradação, da perda de massa ao longo do aquecimento, das entalpias envolvidas e do tempo envolvido em cada mudança sofrida pelo material.

Preparação dos compósitos

Os compósitos (5, 10 e 20% em massa de reforço) foram obtidos em um homogeneizador para plásticos. Inicialmente o reforço e a matriz foram secos em estufas a 50 ºC. Após mistura entre reforço e matriz no homogeneizador “Dryser”, o material foi moído em moinho granulador e novamente seco em estufa a 50 ºC, com diferentes proporções de fibras (Tab. 1). Os compósitos moídos foram injetados em molde contendo cavidades com dimensões específicas para ensaios mecânicos.

Tabela 1. Descrição dos compósitos.

Amostras	Tipo de fibra	Quantidade de PP (% m/m)	Quantidade de reforço (% m/m)
CPN5%	Fibra *in natura*	95	5
CPN10%	Fibra *in natura*	90	10
CPN20%	Fibra *in natura*	80	20
CPT5%	Fibra modificada	95	5
CPT10%	Fibra modificada	90	10
CPT20%	Fibra modificada	80	20

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise das fibras

As microscopias eletrônicas da fibra *in natura* (Figs. 1A e 1B) evidenciam uma estrutura fibrilar com certa desordem, o que está relacionado à presença de material amorfo, hemicelulose e lignina. Os fragmentos observados são cilindrícos e alongados e possuem uma superfície lisa com estrutura rugosa. A homogeneidade da superfície se deve à presença de extrativos, ainda presentes na fibra antes do tratamento, atuando como uma espécie de “cera”.

As fibras lavadas (Figs. 1C e 1D) apresentaram como maior alteração morfológica, quando comparadas às fibras in natura, uma maior rugosidade e uma superfície menos lisa. Isto mostra que a lavagem com água quente removeu parte das impurezas presentes nas fibras, deixando-as com aspecto mais rugoso, o que facilita a adesão matriz-reforço.

Ao analisar as microscopias das fibras tratadas com NaOH (Figs. 1D e 1E), percebe-se uma maior ordem dos fragmentos, o que se deve ao predomínio de fração cristalina nas fibras, ou seja, de celulose. As superfícies das fibras também se mostraram menos homogêneas e mais rugosas, quando comparadas às fibras in natura e lavadas. Esta rugosidade elevada comprova a eficácia do tratamento, pois ela proporcionará um maior entrelaçamento das fibras com a matriz. Pode-se observar ainda que o tamanho dos fragmentos diminuiu, devido à desagregação das fibras em microfibrilas, processo conhecido como desfibrilação. A desfibrilação proporciona uma maior área de contato para interação com a matriz.

Os difratogramas (Fig. 2) obtidos para as fibras *in natura*, lavada e tratadas apresentaram comportamentos típicos de estruturas semicristalinas, os quais evidenciam dois picos bem definidos referentes às fases amorfa e cristalina dos materiais. O pico de menor intensidade (I_1) é referente à fase amorfa e se encontra próximo de $2\Theta=17°$, já, o pico mais elevado (I_2) está relacionado à fração cristalina e está próximo de $2\Theta=21°$.

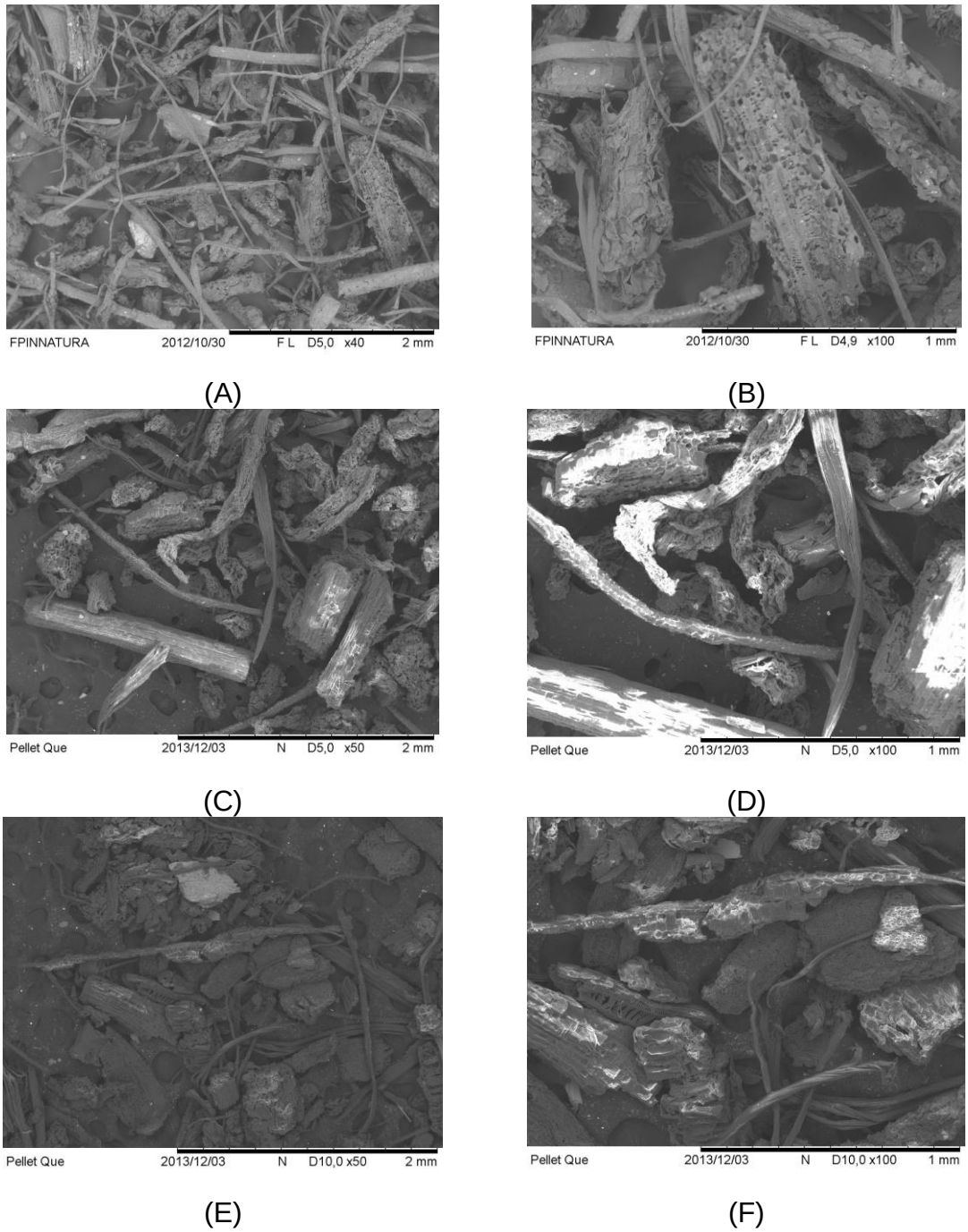

Figura 1- MEV das fibras: in natura (A e B); lavadas (C e D); tratadas (E e F).

As análises de DRX das três diferentes fibras foram comparadas quanto ao índice de cristalinidade, através do método desenvolvido por Segal e colaboradores e os resultados obtidos estão apresentados na Tab. 2.

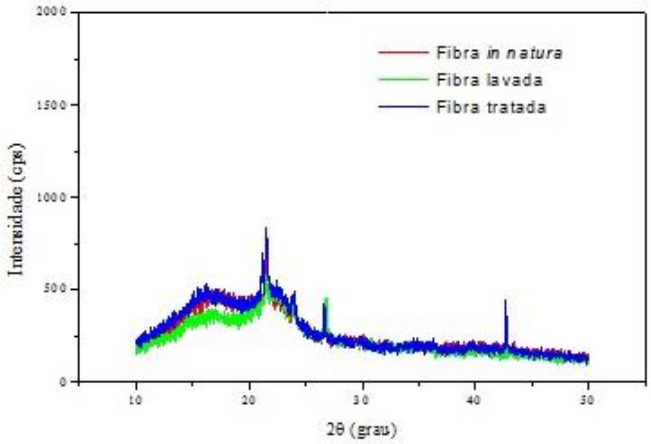

Figura 2. Difratogramas de raios X das fibras.

Tabela 1. Índice de cristalinidade das fibras.

MATERIAL	I_1	I_2	I_C
FIBRA IN NATURA	504	686	26,5%
FIBRA LAVADA	398	582	31,6%
FIBRA TRATADA	528	832	36,5%

Os dados da tabela comprovam a eficácia do tratamento alcalino, devido ao aumento de 10% do índice de cristalinidade nas fibras tratadas, quando comparadas às *in natura*. Percebe-se, ainda, que o processo de lavagem também proporcionou um ganho de 5,1% na cristalinidade do material. Estes incrementos se devem à remoção de material amorfo, proporcionando um maior empacotamento das cadeias celulósicas.

Pela análise das curvas de TGA e DSC da Figs. 3 e 4, referente à fibra *in natura*, observou-se uma perda inicial de massa, entre 75-100°C, correspondente à desidratação das fibras, que, mesmo tendo sido secas, possuem caráter hidrofílico, o que dificulta a total eliminação da água. Em seguida, de 180-250°C, percebe-se a degradação da hemicelulose, por um processo exotérmico. De 250-380°C, houve uma perda considerável de massa, cerca de 56%, que, certamente, está relacionada à decomposição da celulose,

em um processo endotérmico, com pico em 350°C. Um quarto estágio, que se inicia em 380°C, pode ser atribuído à decomposição da lignina.

A análise das curvas da fibra tratada (Fig. 3 e 4) evidencia que entre 60-100°C houve redução de massa devido à evaporação de água das fibras, o que corresponde à primeira endoterma do gráfico de DSC, com pico em, aproximadamente, 75°C; a decomposição da hemicelulose e celulose ocorreu entre 130-375°C; a decomposição da lignina aconteceu a partir de 375°C.

As curvas de TGA e DSC das fibras tratadas (Fig. 3 e 4) mostram a existência de uma endoterma, entre 50-100°C, referente à evaporação de água. Em seguida, notou-se um pico exotérmico, aproximadamente em 350°C, referente ao início da degradação da hemicelulose. A endoterma, com pico em 400°C, provavelmente, está relacionada à degradação da celulose. O 4° estágio observado na curva de DSC, em temperaturas acima de 400°C e pico exotérmico em 470°C, o qual está relacionado à degradação da lignina.

Assim, pode-se afirmar que a mercerização provocou deslocamento das curvas para temperaturas superiores, quando comparadas às fibras anteriores.

Notou-se também que as fibras lavadas e tratadas têm inclinações semelhantes e bastante diferentes da fibra *in natura*. Isto pode ser explicado pela eliminação de lignina com os tratamentos. O considerável incremento na temperatura de decomposição da lignina na fibra mercerizada pode ser explicado da mesma forma.

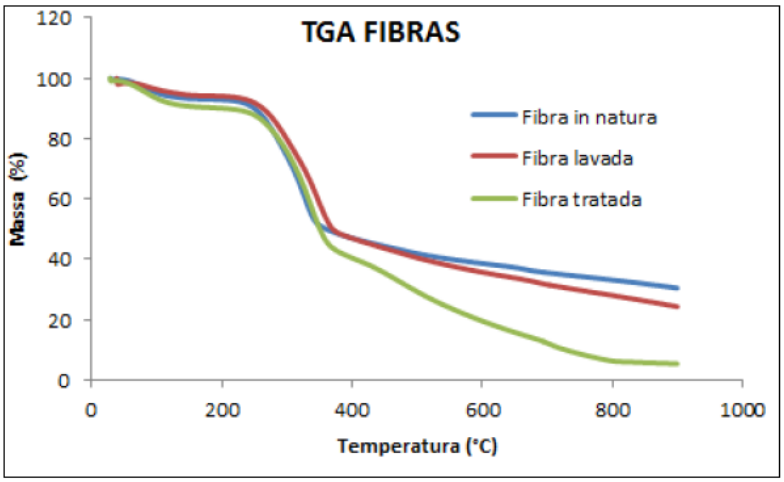

Figura 3. Curvas TGA das fibras.

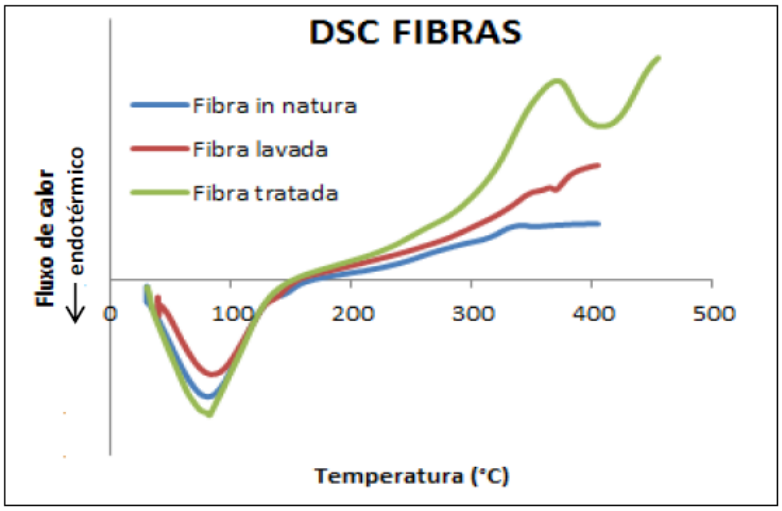

Figura 4. Curvas DSC das fibras.

A análise das curvas de TGA e DSC (Figs. 5 e 6) evidenciou que compósitos reforçados com fibras tratadas apresentaram entalpias e temperaturas de degradação superiores quando comparadas aos compósitos reforçados com fibras *in natura*. A quantidade de reforço inserido à matriz levou a entalpias de degradação maiores e diminuiu as temperaturas de fusão. As curvas térmicas dos compósitos evidenciaram inicialmente uma perda de massa, correspondente à evaporação de água. Notou-se um pico endotérmico, correspondente à fusão do material. Também foi observado um segundo pico endotérmico obtido, em 450°C, o qual está relacionado à degradação do compósito.

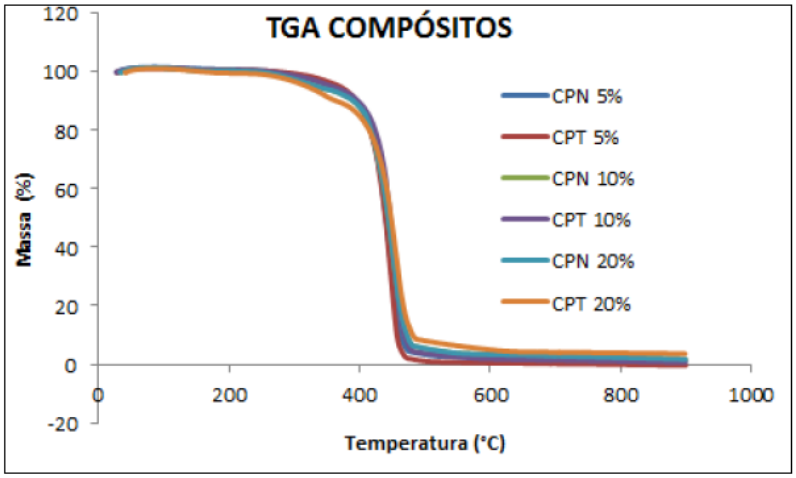

Figura 5. Curvas TGA dos compósitos.

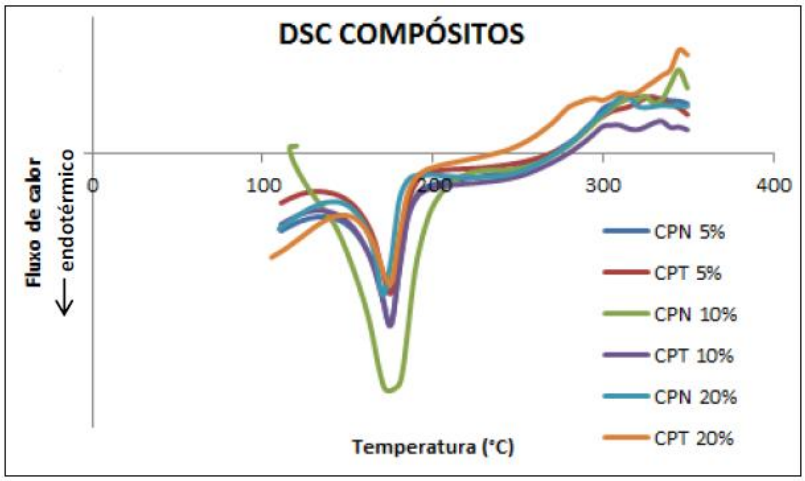

Figura 6. Curvas DSC dos compósitos.

CONCLUSÃO

As análises dos resultados obtidos permitiram avaliar as propriedades térmicas dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras da palmeira, bem como o efeito do tratamento das fibras. A morfologia das fibras lavadas apresentaram maior rugosidade e superfícies menos lisas, devido à remoção de impurezas no processo de lavagem. As fibras mercerizadas mostraram fragmentos mais ordenados e menores, superfícies menos homogêneas e mais rugosas, comprovando a eficácia do tratamento. Por meio da análise de DRX

comprovou-se o aumento do índice de cristalinidade das fibras. A mercerização e a lavagem provocaram aumento na temperatura de degradação das fibras. As análises térmicas dos compósitos com fibras tratadas apresentaram temperaturas de degradação e de fusão maiores do que os compósitos com fibras *in natura* e o aumento na quantidade de fibras levou aos maiores incrementos.

REFERÊNCIAS

1. SHALWAN, A.; YOUSIF, B. F. Investigation on interfacial adhesion of date palm/epoxy using fragmentation technique. Mater. Design, v.53, p.928-937, 2014.
2. IBRAHIMA, H., FARAG, M., MEGAHED, M., MEHANNY, S. Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. Carbohyd. Polym., v.101, 11-19, 2014.
3. JEENCHAM, R., SUPPAKARN, N., JARUKUMJORN, K. Effect of flame retardants on flame retardant, mechanical, and thermal properties of sisal fiber/polypropylene composites. Compos. Part B, v.56, 249-253, 2014.
4. HIDALGO-SALAZAR, M. A.; MINA, J. H.; HERRERA-FRANCO, P. J. The effect of interfacial adhesion on the creep behaviour of LDPE–Al–Fique composite materials. Compos. Part B, v.55, p.345-351, 2013
5. EL-SABBAGH, A. Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behaviour. Compos. Part B, v.57, p.126-135, 2014.
6. MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; ROCHA, G. J. M., DA SILVA, M. L. P. Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/ HDPE composites. BioResources, v.5(2), p.661-671, 2010.
7. PRACHAYAWARAKORN, J.; POMDAGE, W. Effect of carrageenan on properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/low-density

polyethylene composites reinforced by cotton fibers. Mater. Design, v.61, p.264-269, 2014.

8. SEGAL, L.; CREELY, J.; MARTIN JR., A. E; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. Textile Research J., v.29, p.786–794, 1959.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERJ pelo apoio financeiro (Processo E26/010.002016/2014).

EVALUATION OF THE THERMAL PROPERTIES OF TPOLYPROPLYLENE REINFORCED WITH PALM FIBERS COMPOSITES

The aim of this study was to characterize polypropylene reinforced with palm composites. Of this form, it was studied physical and chemical modifications of the in nature fibers, washed with hot water and mercerized. The composites of polypropylene reinforced with 5%, 10% and 20% (wt /wt) in nature fibers and mercerized were evaluated thermally. The fibers were characterized by SEM XRD and TGA / DSC techniques. Results revealed that the mercerized fibers presented higher crystallinity when compared to others, as well as increased roughness, facilitating interlacing with the reinforcement matrix. Thermal studies of the fibers showed that the mercerization caused displacement curves paragraph higher temperatures. The composites reinforced with treated fibers presented largest temperatures and enthalpies of degradation. The content of fiber influenced in enthalpy degradation and reduction in fusion temperature.

Key-words: palm fibers; PP; thermal properties, chemical treatment.