

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE POLICLORETO DE VINILA REFORÇADAS COM DIFERENTES FIBRAS NATURAIS

Moura, P.E.V.⁽¹⁾; Batista, M.V.S.⁽¹⁾; Mac Leod, T.C.O.⁽¹⁾

(1) Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL, Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT) – Campus Avançado de Poços de Caldas
tatiana.macleod@unifal-mg.edu.br

RESUMO

O presente trabalho possui como objetivo a síntese de membranas compósitas de policloreto de vinila (PVC), reforçado com fibras vegetais a partir de coco, bagaço de cana-de-açúcar, bucha vegetal e casca de pequi, in natura e submetidos a diferentes tratamentos químicos, tais como: mercerização, acetilação e tratamento com permanganato de potássio, com diferentes teores de fibras (15-45%), bem como a caracterização dos novos materiais utilizando métodos de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e métodos térmicos de análises (TG-DTG-DTA-DSC), bem como determinar o grau de intumescimento das membranas compósitas e avaliar a remoção de Rodamina B. Os estudos de intumescimento e adsorção do corante demonstraram que as membranas biocompósitas apresentam maior permeabilidade quando comparado a membrana de PVC e são dependentes do tipo de fibra e do tratamento químico.

Palavras-Chave: *fibras naturais, tratamentos químicos nas fibras, compósitos poliméricos, policloreto de vinila (PVC), rodamina B.*

INTRODUÇÃO

A junção de dois ou mais materiais de fases distintas, combinados para se obter novo material com propriedades diferentes daquelas que suas fases possuem isoladamente, são denominados compósitos. A fase continua (matriz) é responsável pelas principais características aparentes do material, por separar e proteger o reforço de ataques externos, e a fase dispersa (reforço) podem alterar as propriedades mecânicas e químicas.

Há uma crescente utilização de materiais lignocelulósicos (fibra de coco, bagaço de cana, fibra de sisal) como reforço em compósitos poliméricos, devido ao baixo custo, apresentarem densidade menor que as fibras de vidro, excelente resistência a solventes e à temperatura, não abrasivas, fonte de recurso renovável e facilmente modificadas por agentes químicos⁽¹⁾.

Apesar de todas essas vantagens, os materiais lignocelulósicos são extremamente hidrofílicos e as matrizes poliméricas de PVC apresentam características apolares, limitando a interação entre matriz e reforço. De modo a favorecer a coesão na interface do polímero com as fibras naturais, tratamentos físicos e químicos são utilizados nas fibras para alterar a estrutura e morfologia das fibras⁽²⁾.

No presente trabalho utilizou-se quatro fibras para o reforço do compósito com matriz polimérica de policloreto de vinila (PVC), sendo essas fibras oriundas de coco (*Cocos nucifera*), cana de açúcar (*Saccharum L.*), pequi (*Caryocar brasiliense*) e bucha vegetal (*Luffacylindrica*). As fibras foram submetidas a tratamentos de mercerização, acetilação e por tratamento via permanganato de potássio (KMnO₄). Os biocompósitos e as fibras foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e métodos térmicos de análises (TG-DTG-DTA-DSC). A permeabilidade dos biocompósitos foi estudada através de ensaios de intumescimento e remoção do corante rodamina B para avaliar a influência do tipo de fibra e do tratamento químico.

MATERIAIS E MÉTODOS

A fibra de cana-de-açúcar, pequi e cocos são provenientes de Montes Claros - MG, e a bucha vegetal foi obtida *in natura*. As fibras foram submetidas a um pré-tratamento de secagem, moagem e separação granulométrica e foram utilizadas *in natura* (virgem) ou submetidas aos tratamentos químicos: alcalino ou mercerização, acetilação ou permanganato de potássio de acordo com a metodologia adaptada de Sherely et al. ⁽³⁾.

Síntese das Membranas Biocompósitas

As membranas biocompósitas com matriz de PVC foram sintetizadas com fibras vegetais (cana, coco, pequi e bucha vegetal) previamente tratadas por

mercerização, acetilação, permanganato de potássio e na ausência de tratamento químico (virgem – *in natura*) pelo método *casting*. Foram feitos biocompósitos com três diferentes teores de fibras (15, 30 e 45%) (m/m) em relação ao polímero de PVC. Utilizou-se 2,0 g de PVC solubilizado em 15 mL de tetrahidrofurano (THF), subsequentemente adicionaram-se as respectivas massas de fibra e manteve-se a solução em agitação magnética por 10 min. O conteúdo foi transferido para placas de Petri para cura, por secagem a temperatura ambiente, por 24h. As membranas biocompósitas, fibras naturais e membrana de PVC foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e através de análises térmicas (TG/DTG/DTA/DSC).

Ensaio de Intumescimento

Amostras representativas das membranas biocompósitas foram pesadas (M_i) em uma balança de precisão ($\pm 0,1$ mg) e imersas em água destilada, à temperatura ambiente. Em intervalos de tempo pré-determinados, as amostras foram retiradas do líquido, e novamente pesadas (M_f) em uma balança analítica. Este procedimento foi realizado durante 32 h. Ao final do ensaio foi obtido o perfil com os valores de sorção (%) em função do tempo (h), utilizando-se a equação (A):

$$\text{Sorção (\%)} = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \cdot 100 \quad (A)$$

em que, M_f e M_i correspondem a massa final e inicial, respectivamente.

Testes de adsorção com corante têxtil

As amostras das membranas biocompósitas foram coletadas, pesadas e adicionadas em tubos falcon, de 14 ml, em seguida, transferiu-se 6 ml da solução 10 mg/L de rodamina B para os respectivos tubos. As soluções foram submetidas a varredura espectral região de 200 nm a 800 nm no espectrofotômetro UV-Vis, monitorando especificamente o comprimento de onda de 554 nm, sendo este o comprimento de absorção máxima da rodamina B. A quantidade de corante removida da solução foi determinada utilizando-se a equação (B).

$$\text{Remoção (\%)} = \left(\frac{[]_i - []_f}{[]_i} \right) \times 100 \quad (\text{B})$$

em que, $[]_i$ e $[]_f$ correspondem a concentração inicial e final, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Síntese e Caracterização das Membranas Biocompósitas

As membranas biocompósitas foram preparadas utilizando a matriz polimérica de PVC reforçada com fibras naturais de cana-de-açúcar e bucha vegetal, pequi e coco na presença e ausência de tratamentos químicos de mercerização, acetilação ou via permanganato de potássio. Foram feitos biocompósitos com três diferentes teores de fibras (15, 30 e 45%) (m/m) em relação ao polímero de PVC, sendo que a proporção de 45% (m/m) de fibras apresentou maior homogeneidade, dispersão e coesão na membrana polimérica.

Os tratamentos químicos foram realizados visando a melhoria das propriedades de interface matriz polimérica e fibras: (i) A mercerização ou tratamento alcalino promove a solubilização de hemicelulose e de lignina, além de alterar a cristalinidade da celulose. Esse tratamento aumenta a rugosidade da superfície da fibra e melhora a aderência mecânica; (ii) A acetilação consiste na modificação química das fibras, por meio do emprego de anidrido acético, cuja função é compor a reação de substituição das hidroxilas, localizadas parede celulares das fibras, pelo grupamento acetila. Tal grupo possui caráter apolar e altera a atração da fibra pela água, tornando-a hidrofóbica; (iii) O permanganato de potássio também reage com as hidroxilas da celulose formando grupos celulose–manganato, este tratamento também melhora a adesão com a matriz, reduzindo a natureza hidrofílica da fibra.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das fibras virgens e submetidas a tratamentos químicos são encontrados na Figura 1. Observa-se que devido aos diversos componentes com estruturas complexas presentes na constituição das fibras os espectros aparecem sobrepostos, tornando-os de difícil interpretação.

A banda mais relevante em todas as fibras vegetais *in natura* (virgem) ocorre na região de 3430cm^{-1} , e é referente à vibração axial das hidroxilas e um indicativo da ocorrência de interações intermoleculares de ligação de hidrogênio presente na estrutura da celulose. Comparando-se as fibras que foram submetidas a tratamentos químicos, observou-se uma diminuição na intensidade desta banda, comprovando que houve alteração da estrutura da celulose, e as cadeias foram rearranjadas devido à ruptura parcial das interações intermoleculares presentes nas estruturas das fibras vegetais nos processos de alcalinização e tratamento com permanganato de potássio. No caso da reação de acetilação observou-se a reação de substituição das hidroxilas pelo grupamento acetila. Entre os tratamentos químicos analisados, verificou-se que a acetilação foi o mais eficiente para todas as fibras vegetais e o tratamento de alcalinização apresentou melhores resultados nas fibras de coco e pequi. Já o tratamento com permanganato mostrou-se eficiente apenas com a fibra de pequi.

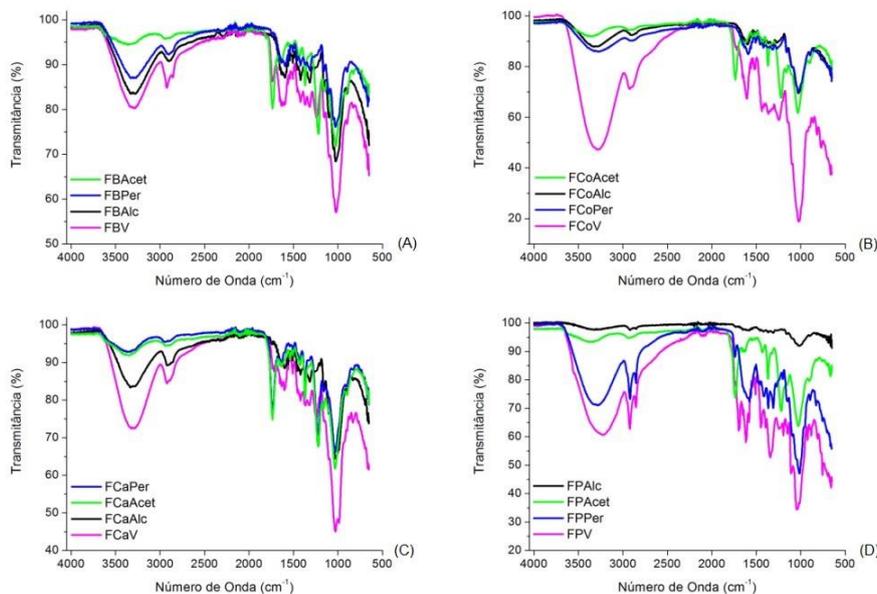


Fig. 1: Espectros de FTIR; A) FB: fibra de bucha vegetal; B) FCo: fibra de coco; C) FCa: fibra bagaço de Cana; D) FP: fibra de Pequi; os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilada, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Observa-se também bandas na região de 2920 cm^{-1} e 2858 cm^{-1} que podem ser atribuídas às oscilações referentes às absorções causadas pelas deformações axiais nas ligações C-H alifáticas e aos grupos $-\text{CH}_2$ que são associados à celulose e hemicelulose ⁽⁴⁾. Há uma diminuição na intensidade

dessas bandas nas fibras tratadas, sendo o mais evidente no processo de acetilação.

O estiramento em 1736 cm^{-1} é atribuído à carbonila na ligação éster (C=O) presente na hemicelulose, e a banda em 1254 cm^{-1} referente ao grupo (C-O) relacionada à lignina. No tratamento alcalino essas duas bandas desaparecem devido à dissolução de parte do grupo xilano presente na hemicelulose e lixiviação parcial de lignina em baixas concentrações de álcalis, resultando na ausência da banda em 1254 cm^{-1} juntamente com a redução da banda em 1436 cm^{-1} , atribuída a vibrações (C-H) da lignina. O estiramento em 1512 cm^{-1} referente à vibração do anel benzênico da lignina também desaparece em todos os tratamentos químicos. Por outro lado, há um aumento na intensidade da banda em 1736 cm^{-1} nos espectros de absorção das fibras acetiladas, correspondente à carbonila (C=O) de um éster, confirmando a ocorrência da reação de acetilação das fibras, com substituição das hidroxilas. Para todos os tratamentos observou-se diminuição das bandas em 1053 cm^{-1} e 1161 cm^{-1} que são características da celulose, lignina e hemicelulose⁽³⁾.

Na Figura 2 observa-se a comparação entre a membrana de PVC (MPVC) e as demais membranas biocompósitas constituídas de PVC e fibras vegetais. Pode observar que os biocompósitos apresentam vibrações características da matriz polimérica de PVC e dos principais constituintes das fibras (celulose, hemicelulose e lignina). Assim como as fibras vegetais, as membranas biocompósitas preparadas com fibras *in natura* apresentam uma banda na região de 3430 cm^{-1} atribuída à vibração axial das ligações (O-H). Entretanto nas membranas com reforço de fibras tratadas quimicamente ocorre à diminuição dessa banda e também de outras bandas relacionadas à lignina e hemicelulose, confirmando que membranas sintetizadas com fibras vegetais tratadas tornam os materiais menos higroscópicos e aumentam a interação entre a fibra e o polímero, resultando em melhores propriedades mecânicas.

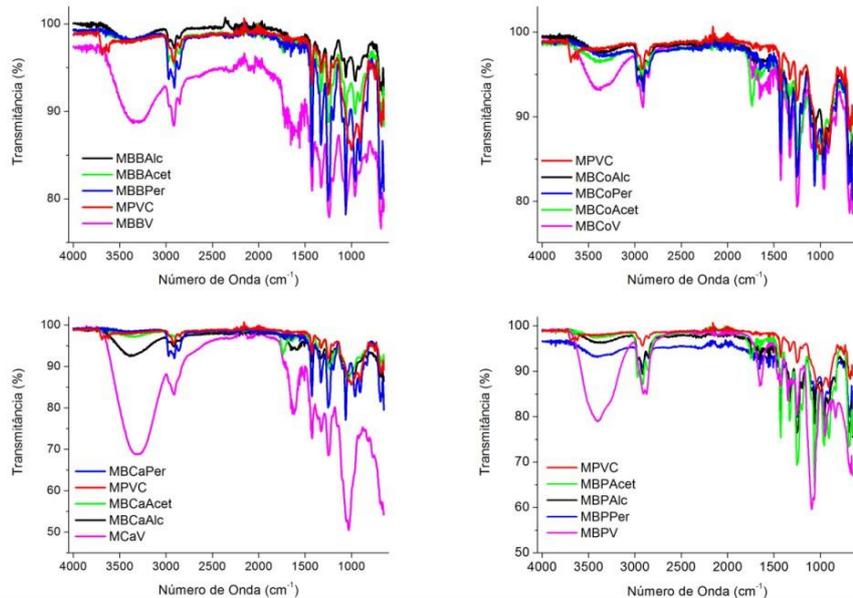


Fig. 2: Espectros de FTIR A) MBB: Membrana biocompósita de bucha vegetal; B) MBCo: membrana biocompósita de coco; C) MBCa: membrana biocompósita de cana; D) MBP: membrana biocompósita de pequi; os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilada, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

A Figura 3 apresenta as curvas termogravimétricas (TG) das fibras, das membranas biocompósitas constituídas de PVC com 45% de fibras vegetais e da membrana de PVC. Nos ensaios térmicos foram utilizadas as fibras *in natura*, sem qualquer tipo de tratamento químico.

Observou-se que os biocompósitos (PVC-fibras naturais) apresentaram comportamentos térmicos muito semelhantes à membrana de PVC puro, entretanto, a membrana de PVC apresenta maior estabilidade térmica quando comparado as membranas biocompósitas, devido à perda de água desses materiais. Essa umidade é resultante da estrutura das fibras, em função das moléculas de água adsorvidas na superfície das fibras. Similar comportamento foi observado em outros trabalhos sobre compósitos de PVC/fibras vegetais ⁽⁵⁾. Isso indica que as fibras não introduzem um processo adicional de degradação devido à sobreposição dos estágios de degradação típicos das fibras naturais e do polímero de PVC e à fraca interação fibra/matriz.

Na faixa de degradação de 210°C a 390°C, ocorre sobreposição da decomposição dos componentes das fibras naturais (hemicelulose e celulose) ⁽¹⁵⁾, com a degradação do PVC, correspondendo a desidro-halogenação ⁽⁶⁾. Essas ocorrências correspondem à maior porcentagem de decomposição das membranas sintetizadas, gerando perdas de massas de 50% para os

biocompósitos de bucha e pequi, 58% para a membrana de cana, 54% e 55% para as membranas de coco e PVC, respectivamente.

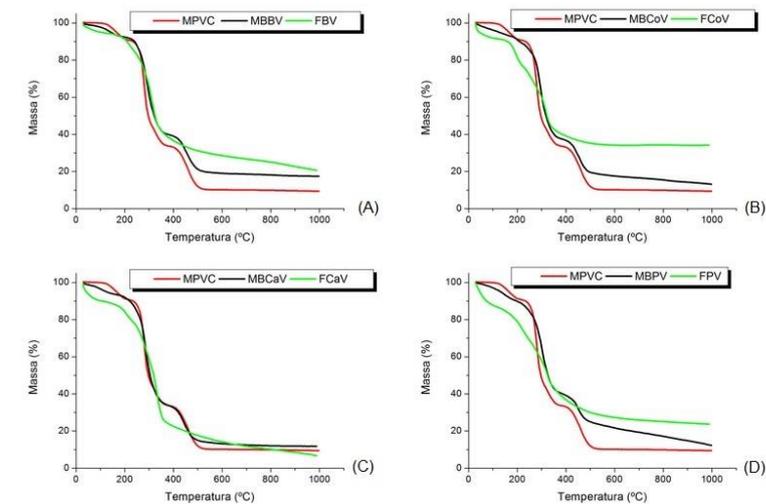


Fig. 3: Curvas de TG da membrana de PVC (MPVC), das membranas biocompósitas e suas respectivas fibras; A) MBBV: membrana biocompósita de bucha virgem, FBV: fibra de bucha virgem (B) MBCoV: membrana biocompósita de coco virgem, FCoV: fibra de coco virgem; (C) MBCaV: membrana biocompósita de cana virgem, FCaV: fibra de cana virgem; (D) MBPV: membrana biocompósita de pequi virgem, FPV: fibra de pequi virgem.

O terceiro estágio de degradação tem início próximo a 390°C e corresponde à degradação das ligações da cadeia principal do polímero de PVC, com a formação de hidrocarbonetos aromáticos e grupos funcionais alquilo ⁽¹⁾. As perdas de massas neste evento foram de 13% na membrana de PVC, 18%, 19%, 26% e 22% nas membranas com coco, cana, pequi e bucha, respectivamente. Após 400 °C observa-se também uma contínua perda de massa nas membranas biocompósitas, principalmente nas membranas de coco e pequi e em todas as fibras vegetais, associado à degradação da lignina, que é um processo complexo, principalmente por envolver muitos componentes com diferentes vias de decomposição, o que também pode incluir consecutivas reações. Um dos motivos da lignina ter uma faixa tão ampla de degradação deve-se a diferentes estabilidades térmicas dos vários grupos funcionais de oxigênio presentes em sua estrutura, fazendo com que suas cisões ocorram em diferentes temperaturas ⁽¹⁾.

Ensaio de intumescimento

O intumescimento corresponde à quantidade de substância que a membrana é capaz de sorver num determinado tempo e é denominado valor de

sorção. A Figura 4 apresenta a taxa de sorção de água das membranas compósitas reforçadas com fibras vegetais submetidas a diferentes tratamentos químicos e da membrana de PVC monitoradas em função do tempo.

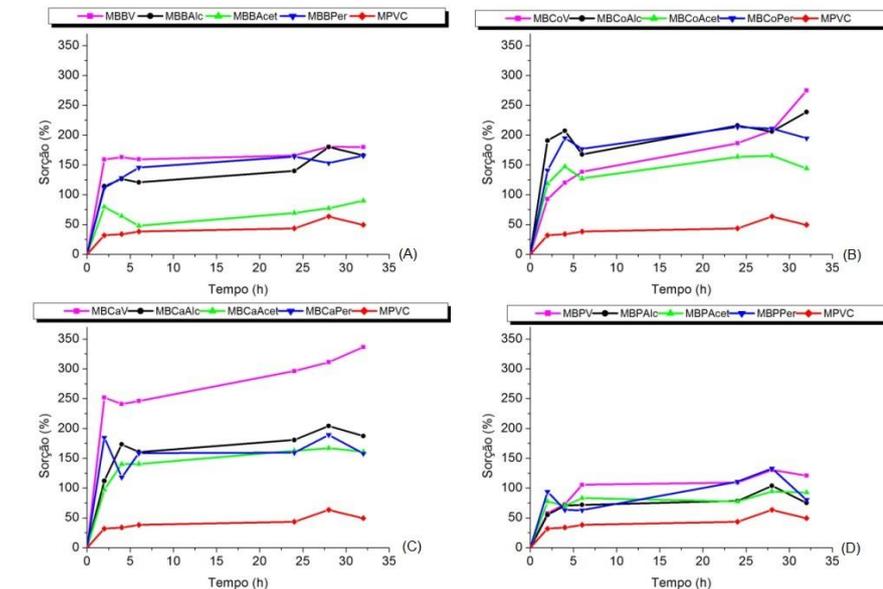


Fig. 4: Sorção da membrana de PVC (MPVC) e dos biocompósitos em função do tempo; A) Espectros de FTIR A) MBB: Membrana biocompósita de bucha vegetal; B) MBCo: membrana biocompósita de coco; C) MBCa: membrana biocompósita de cana; D) MBP: membrana biocompósita de pequi; os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilada, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Na Figura 4, observa-se que as membranas compósitas reforçadas com fibras vegetais independente do tratamento, demonstram maior sorção de água quando comparadas à membrana de PVC, devido à grande quantidade de grupos hidroxilas dos constituintes das fibras naturais, propiciando uma característica hidrofílica à matriz hidrofóbica do PVC. Dentre as membranas analisadas, os biocompósitos com cana apresentaram maior taxa de sorção e as membranas reforçadas com pequi são os materiais com menor permeabilidade à água.

Todas as membranas compósitas reforçadas com fibras virgens apresentaram maior sorção de água nos ensaios de intumescimento após 32 h, o que confirma que os tratamentos químicos realizados conseguem diminuir a polaridade e a permeabilidade das membranas. Comparando-se a sorção das membranas biocompósitas com diferentes tratamentos químicos observa-se que, em geral, as membranas que foram reforçadas com fibras tratadas com permanganato de potássio e alcalinização apresentam maior taxa de sorção que as fibras submetidas ao processo de acetilação. De acordo com Li

ecolaboradores⁽⁸⁾a acetilação pode reduzir a natureza higroscópica das fibras naturais, devido à mesma substituir os grupos hidroxilas presentes na superfície da fibra por grupos acetil, modificando as propriedades destas fibras tornando-as mais hidrofóbicas.

Adsorção do corante Rodamina B

A Figura 5 apresenta a remoção da rodamina B utilizando as membranas biocompósitas e a membrana de PVC. Os biocompósitos reforçados com fibras *in natura* e com tratamentos químicos foram capazes de promover a remoção do corante rodamina B com eficiência, enquanto a membrana de PVC não apresenta propriedades adsorptivas significativas e, portanto, é impermeável ao corante. Este resultado comprova que a presença das fibras vegetais altera o comportamento de permeabilidade dos compósitos.

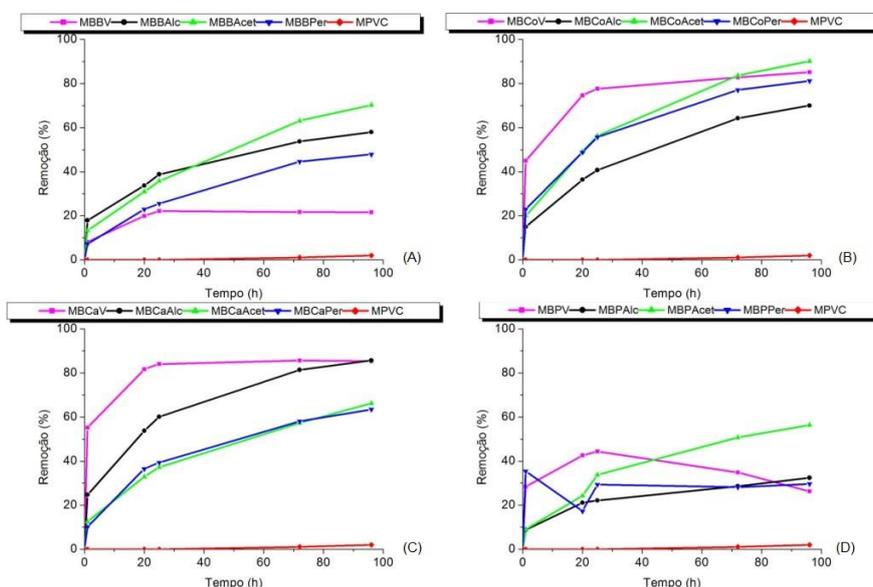


Fig. 5: Remoção da rodamina B pelas membranas biocompósitas; A) MBB: Membrana biocompósita de bucha vegetal; B) MBCo: membrana biocompósita de coco; C) MBCa: membrana biocompósita de cana; D) MBP: membrana biocompósita de pequi; os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilada, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

É possível observar que os biocompósitos *in natura* de cana, coco e bucha vegetal apresentam uma cinética de remoção de corante mais rápida, atingindo o equilíbrio nas primeiras 20 horas de ensaio (Figura 5).

A remoção da rodamina B depende do tipo de fibra e do tratamento químico no qual as fibras foram submetidas, sendo que os biocompósitos com coco e cana apresentaram melhores propriedades adsorptivas, alcançando remoção de corante superior a 90%. Em relação aos tratamentos químicos,

conclui-se que os biocompósitos reforçados com fibras acetiladas foram mais eficientes, resultando em uma capacidade de remoção entre 60 a 90% para todas as fibras utilizadas, exceto para biocompósitos com cana *in natura* e mercerizada. A importância do tratamento de acetilação é comprovada especialmente nas membranas com fibras de bucha e pequi que apresentam baixa permeabilidade na ausência de tratamento químico (Figuras 5A e 5C).

CONCLUSÃO

A eficiência dos efeitos dos tratamentos sobre as fibras foi comprovada pelos espectros de FTIR e nos ensaios de intumescimento, uma vez que os tratamentos visam remover constituintes polares das fibras deixando-as menos hidrofílicas, facilitando assim a interação entre matriz e reforço. A inserção de fibras vegetais na matriz polimérica de PVC alterou o comportamento térmico e de permeabilidade das membranas, com os biocompósitos de cana apresentando maior taxa de sorção e as membranas reforçadas com pequi são os materiais com menor permeabilidade à água. A remoção de rodamina B foi eficaz, tanto para os biocompósitos reforçados com fibras submetidas a tratamentos químicos como utilizando-se as fibras *in natura*. Os biocompósitos possuem maior afinidade pelo corante rodamina B e aumentam sua capacidade de remoção do corante na presença de reforço de fibras tratadas por acetilação, exceto para a fibra de cana, que apresentou melhores resultados com o biocompósito *in natura*. As membranas preparadas com as fibras de cana e coco foram as mais eficientes na adsorção do corante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, CNPq e CAPES pelo apoio recebido nas pesquisas.

REFERÊNCIAS

- [1] TANOBE, V.O.A.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; MUNARO, M.; AMICA, S. C.; Polymer Testing, vol. 24, 474–482, 2005.
- [2] MOHANTY, A.K.; KHAN, M.A.; HINRICHSEN, G.; Composites Science and Technology, vol.60, pp. 1115±1124, 2000.

- [3] SHERELY, A.P.; KURUVILLA, J.; GEM, M.G.D.; LALY, A.P.; SABU T.;Composites: Part A 41 (2010) 1380–1387.
- [4] PASTORE, T.C.M.; OLIVEIRA, C.C.K.; RUBIM, J.C.; SANTOS, K.O.;Quim. Nova, vol. 31, nº. 8, pp. 2071-2075, 2008.
- [5] MARTINS, G.S.; IOZZI, M.A.; MARTINS, M.A.; MATTOSO, L.H.C.; FERREIRA, F. C.;Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, nº 5, pp. 326-333, 2004.
- [6] OGAH, A.O.; AFIUKWA, J.N.; ENGLUND, K.;J. Chem. Eng. Chem. Res., vol. 1, nº.2, 2014, pp. 84-93.
- [7] SILVA, A. L.; SILVA, L. R. R.; CAMARGO, I. A.;AGOSTINI, D. L. S., ROSA, D. S.; OLIVEIRA, D. L. V.; FECHINE, P. B. A.; MAZZETTO, S. E.;Polímeros, vol. 26(1), pp. 21-29, 2016.
- (8) LI, X.; TABIL, L.G.; PANIGRANI, S.; Journal Polymer Environmental. v.15, pp.25-33, Jan. 2007.

STUDY OF THE PROPERTIES OF NATURAL FIBER REINFORCED POLY(VINYL CHLORIDE) COMPOSITES

ABSTRACT: In this work were synthesized composite membranes by polivinyllchloride (PVC), reinforced by natural fibers, from coconuts, sugarcane, loofah sponge and pequi peel, with different content by fibers (15-45%). Chemical treatments, like mercerizing, acetylation and permanganate treatment of vegetal fiber were performed to enhance the interface adhesion with the polymeric matrix. The new materials were characterized through the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis methods (TG-DTG-DTA-DSC). The degree of swelling and the removal Rhodamine B dye were also determined. The studies of the swelling and adsorption shown that biocomposite membrane have a greater permeability compared to the PVC membrane. The effective adsorption of composites with vegetal fibers is dependent on the fiber type and chemical treatment.

Keywords: natural fibers, chemical treatment of fiber, polymeric composites, polivinyllchloride (PVC), Rhodamine B.