



INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO FÍSICO EM FIBRAS DE CURAUÁ NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS REFORÇADO COM FIBRAS VEGETAIS

Vanessa Z. Kieffer^{1*} e Ruth M. C. Santana¹

1 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil.

vanessa.kieffer@hotmail.com

RESUMO

Nos últimos anos, em busca da sustentabilidade, houve um aumento no interesse por compósitos termoplásticos reforçados com fibras de fontes renováveis, especificamente as fibras vegetais. Porém, devido ao seu caráter hidrofílico, na maioria dos casos, as fibras vegetais precisam passar por tratamentos químicos para obter uma melhor adesão à matriz polimérica. A fim de evitar a necessidade de tratamentos químicos, o presente estudo tem como objetivo analisar a influência do tratamento físico nas fibras de curauá (FC) utilizadas como reforços na matriz polimérica de polietileno de alta densidade pós-consumo (PEADpc) através de propriedades térmicas. Conforme o tratamento recebido, antes da obtenção do material compósito, as fibras de curauá foram separadas em três grupos: fibras in natura (FCn), fibras lavadas em água destilada (FCl) e fibras lavadas e penteadas (FClp). As amostras foram caracterizadas por meio de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados obtidos mostraram que os materiais compósitos de PEADpc/FCl e PEADpc/FClp, onde as fibras passaram por tratamentos superficiais de limpeza, apresentaram maior estabilidade térmica e maior grau de cristalinidade do que os materiais compósitos de PEADpc/FCn, onde as fibras foram utilizadas in natura. Concluindo-se que, a retirada de impurezas, ácidos graxos e óleos presentes nas fibras, favorece a interação fibra-matriz e, conseqüentemente, influencia no desempenho do material compósito.

Palavras-chave: *análises térmicas; tratamento natural; fibra de curauá; polietileno de alta densidade; compósito termoplástico.*

INTRODUÇÃO

Com menos de um século de uso em larga escala, os materiais poliméricos estão cada vez mais presentes em nossas vidas. A cada dia surgem novas aplicações para os polímeros. No entanto, nem sempre os materiais poliméricos possuem as propriedades necessárias para determinada aplicação. Quando empregamos um determinado tipo de polímero em produtos que solicitam uma maior resistência mecânica, surge a necessidade da incorporação de reforços na matriz polimérica. ⁽¹⁾ Muitas das nossas tecnologias modernas exigem materiais com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas por materiais convencionais. Assim, as combinações e propriedades dos materiais foram, e ainda estão sendo, ampliadas através do desenvolvimento de materiais compósitos. ⁽²⁾

Embora muitas vezes não percebemos, boa parte dos artefatos plásticos vendidos, principalmente embalagens e bens não duráveis, tornam-se resíduos em menos de um ano ou após um único uso. Analisando esse cenário, a reutilização de polietileno de alta densidade pós-consumo (PEADpc) apresenta-se como uma alternativa para oferecer um destino mais nobre a diversas embalagens descartadas, evitando uma destinação indevida pelo consumidor. Além da visão ambiental, ressalta-se a face econômica deste processo, visto que os plásticos possuem alto valor agregado, e descartá-los no meio ambiente retrata uma utilização menos eficiente dos recursos empregados em sua cadeia produtiva.

De acordo com Ferreira *et al.*⁽³⁾, as características mais atraentes dos compósitos termoplásticos são o potencial de fabricação de baixo custo, alta resistência à fratura, boa resistência ao impacto e boa resistência à propagação de microtrincas. Ademais, temos a possibilidade de substituir as fibras sintéticas por fibras naturais, tornando-se uma alternativa econômica, promissora e ecologicamente amigável. Entretanto, as propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais descontínuas e aleatórias dependem de diversos fatores que determinam a área superficial capaz de realizar a transferência de tensão da matriz para as fibras.⁽⁴⁾ Entre estes fatores, pode-se destacar a boa ligação na interface fibra-matriz. Na literatura⁽⁵⁾ há relatos que os tratamentos químicos (mercerização, silanização e acetilação) utilizados para modificação da estrutura da fibra mostram-se eficientes para melhorar a interação interfacial entre a fibra e a matriz polimérica, porém os compostos químicos utilizados são tóxicos, provocando grande impacto ambiental.

Logo, buscando a forma mais natural e sustentável para o beneficiamento das fibras vegetais, o presente estudo tem como objetivo avaliar a influência de tratamentos superficiais de limpeza em fibras de curauá (utilizadas como reforço) nas propriedades térmicas de compósitos termoplásticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para a formulação dos compósitos foi selecionado o polietileno de alta densidade pós-consumo (PEADpc) como matriz polimérica, proveniente de potes/embalagens de manipulados; a fibra de curauá (FC) como reforço e o polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA) como agente de acoplamento. Conforme o tratamento recebido, antes da obtenção do material compósitos, as fibras de curauá foram separadas em três grupos: fibras *in natura* (FCn), fibras lavadas em água destilada a temperatura ambiente (FCI) e fibras lavadas e penteadas (FCIp). As composições, em porcentagem mássica, das amostras são especificadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composições mássicas das amostras.

Amostras	PEADpc (%)	FC (%)	PE-g-MA (%)
PEADpc	100	-	-
PEADpc/FCn	77	20	3
PEADpc/FCI	77	20	3
PEADpc/FCIp	77	20	3

Seguidamente, os materiais foram misturados e homogeneizados na câmara *HAAKE Rheomix OS Polylab*, para a obtenção do material compósito. Esta mistura passou por um processo de redução de granulometria e, posteriormente, os corpos de prova foram confeccionados pelo processo de moldagem por injeção em uma injetora de pistão modelo *Mini-Jet II*.

Métodos de Caracterização

A caracterização térmica das amostras foi realizada utilizando as técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para realizar as análises relacionadas à variação de massa em função da temperatura, foi utilizado um equipamento de TGA, Q50 - *TA Instruments*, programado na faixa de temperatura de 20 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio, conforme estabelecido na norma ASTM E1131. E, para a obtenção das temperaturas de fusão e entalpias de cristalização das amostras, foi utilizado o equipamento de DSC, Q20 - *TA Instruments*, programado na faixa de 25 a 200 °C com rampa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min, sob fluxo de atmosfera inerte de nitrogênio (50 mL/min), de acordo com a norma ASTM D3418.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Termogravimétrica (TGA)

Primeiramente, com o objetivo de definir as possíveis temperaturas de processamento dos compósitos, sem provocar danos à estrutura das fibras, foi analisada a estabilidade térmica das amostras de fibras de curauá *in natura* (FCn). Posteriormente, a fim de avaliar a estabilidade térmica e a degradação dos materiais injetados, foi realizada a análise termogravimétrica na matriz polimérica (PEADpc) e nos materiais compósitos (PEADpc/FCn, PEADpc/FCI, PEADpc/FCIp). Na Figura 1 são apresentadas as curvas termogravimétricas (TGA) e as derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) das amostras analisadas.

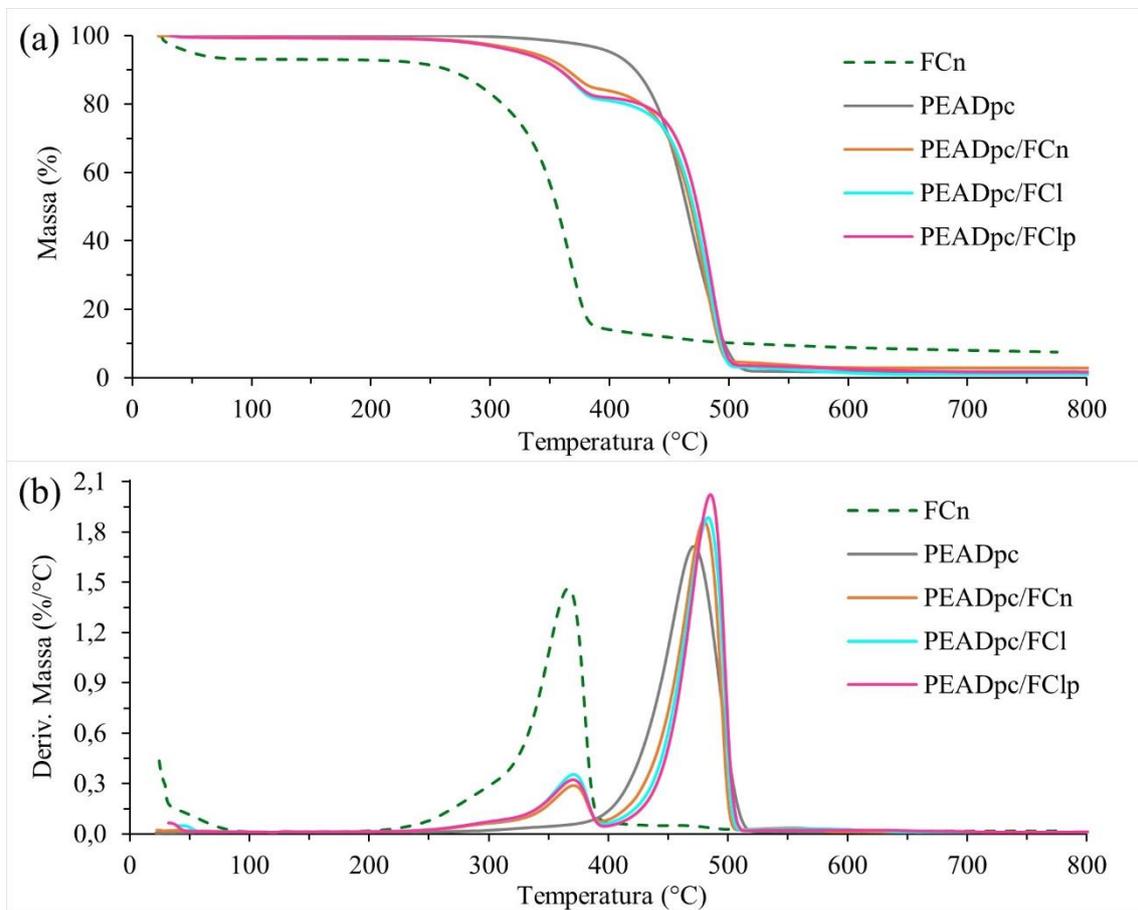


Figura 1: Curvas termogravimétricas das amostras analisadas: (a) TGA e (b) DTG.

Nesta análise comparativa entre as curvas TGA (Figura 1.a), observa-se que a FCn apresenta quatro estágios de perda de massa, o primeiro corresponde à umidade (devido seu caráter hidrofílico), o segundo a hemicelulose, o terceiro em maior proporção mássica a celulose e o quarto a lignina. Em contrapartida, para a amostra de PEADpc injetado, há apenas um estágio de decomposição, correspondente à matriz polimérica. Por sua vez, para as amostras dos materiais compósitos, pode-se observar dois estágios de decomposição. O primeiro estágio, entre 270 e 380 °C, corresponde à degradação da fibra (hemicelulose e celulose, respectivamente). O segundo estágio, entre 400 e 520 °C, ocorre a maior perda de massa, correspondendo à decomposição da matriz polimérica. E, por fim, segue uma degradação lenta, podendo ser correspondente a lignina e resíduos/cinzas presentes nas amostras.

Na Figura 1.b, as curvas de DTG complementam e comprovam as informações obtidas nas curvas de TGA. Nestas curvas, pode-se observar um pico de temperatura com máxima velocidade de decomposição, correspondente ao PEADpc. Já os compósitos apresentam um ombro e dois picos, sendo o ombro e o pico de menor intensidade (entre 270 e 380 °C) correspondente aos componentes da fibra de curauá e o pico de maior intensidade (entre 400 e 520 °C), correspondente à matriz polimérica, PEADpc. Os resultados obtidos através das análises das curvas TGA/DTG das amostras, encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades térmicas (TGA/DTG) das amostras analisadas.

Amostras	TGA					DTG	
	T (°C) 10%	T (°C) 30%	PEADpc (%)	FC* (%)	Cinzas (%)	1° T _p (°C)	2° T _p (°C)
FCn	264,81	333,49	-	92,48	7,52	366,60	-
PEADpc	421,42	449,69	98,12	-	1,88	-	471,40
PEADpc/FCn	364,29	449,58	81,68	15,60	2,72	371,05	479,94
PEADpc/FCI	357,67	450,74	80,68	18,41	0,91	371,03	483,47
PEADpc/FCIp	357,88	455,82	80,26	17,87	0,87	370,57	485,37

* incluso a perda de massa da umidade e extrativos da fibra.

Inicialmente, a amostra de PEADpc/FCn, apresentou maior estabilidade térmica, podendo ser devido a influência de impurezas e outros extrativos mais resistentes à decomposição térmica. Porém, após 30% de perda de massa os compósitos com as fibras que receberam uma limpeza superficial adquiriram maior estabilidade térmica.

É relevante, também, observar os teores de cinzas das amostras. O PEADpc apresenta 1,88% de cinzas, sugerindo que os frascos de PEAD possuem algum pigmento ou carga inorgânica como o dióxido de titânio (TiO₂). Por sua vez, para as amostras de materiais compósitos, nota-se que houve uma redução no teor de cinzas dos compósitos PEADpc/FCI e PEADpc/FCIp. De acordo com estudos ⁽⁶⁾, o tratamento superficial da fibra com água é de grande relevância, pois apresenta resultados satisfatórios quando o objetivo do seu uso é a remoção de lignina e componentes superficiais da fibra não estruturais. Ou seja, devido a lavagem, no final da decomposição das amostras há um menor teor de lignina e, conseqüentemente, um menor teor de resíduos/cinzas.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para o presente estudo, a análise térmica por DSC foi realizada através de três varreduras, onde o primeiro aquecimento tem a finalidade de eliminar a história térmica prévia das amostras, seguida de um resfriamento e um segundo aquecimento para obter os dados de temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f) das amostras. Na Figura 2 são

apresentadas as curvas obtidas através do 2º aquecimento da técnica de DSC, a fim de comparar o comportamento térmico da matriz polimérica e dos materiais compósitos.

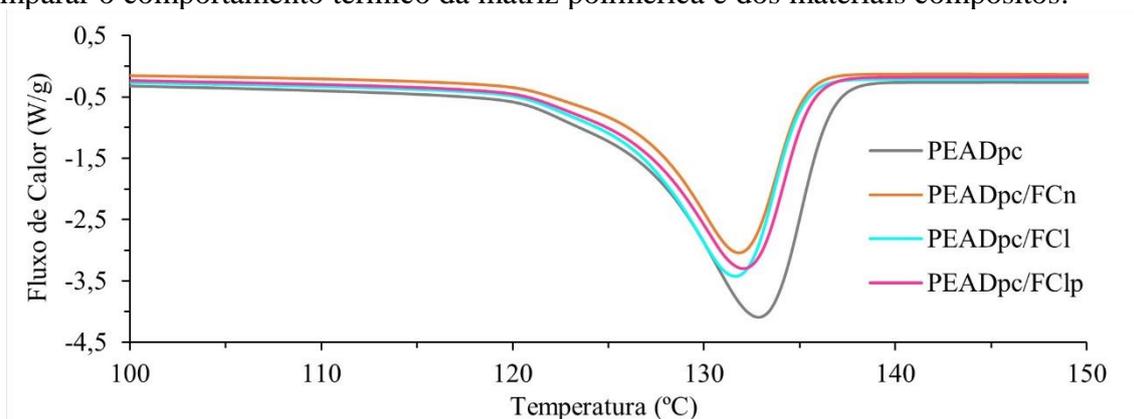


Figura 2: Curvas do 2º aquecimento de DSC para as amostras de PEADpc e materiais compósitos de PEADpc/20FC com diferentes tratamentos superficiais nas fibras de curauá.

A partir do gráfico obtido pela análise de DSC, é possível observar que os picos de fusão correspondentes aos compósitos são menos intensos quando comparados ao pico do PEADpc, corroborando com os estudos que indicam que a fibra dificulta a cristalização do material compósito. Porém, nota-se que houve uma melhora na interação fibra-matriz nos compósitos em que as fibras receberam tratamento superficial de limpeza e, conseqüentemente, ocorreu um aumento no grau de cristalinidade destes materiais, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade para as amostras de PEADpc e compósitos de PEADpc/20FC com diferentes tratamentos superficiais nas fibras de curauá.

Amostras	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PEADpc	132,87	165,30	56,33
PEADpc/FCn	131,81	115,60	49,31
PEADpc/FCI	131,65	129,00	55,03
PEADpc/FClp	132,04	129,70	55,33

Analisando os dados obtidos, pode-se observar que não houve diferença significativa nas temperaturas de fusão das amostras. Porém, as entalpias de fusão dos compósitos apresentaram uma redução quando comparadas com a da matriz polimérica, PEADpc. Segundo estudos ⁽⁷⁾, esta redução no valor da entalpia de fusão pode estar relacionada à presença da carga vegetal, pois as fibras dificultam o empacotamento das macromoléculas.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que os materiais compósitos de PEADpc/FCI e PEADpc/FClp, onde as fibras passaram por tratamentos superficiais de limpeza, apresentaram maior estabilidade térmica e maior grau de cristalinidade do que os materiais compósitos de PEADpc/FCn, onde as fibras foram utilizadas *in natura*. Concluindo-se que, a retirada de impurezas, ácidos graxos e óleos presentes nas fibras, favorece a interação fibra-matriz e, conseqüentemente, influencia no desempenho do material compósito.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), por todo o apoio à elaboração desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. CORDEBELLO, F. S. Polímeros do futuro: tendências e oportunidades. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 4-43, 2003.
2. CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
3. FERREIRA, J. A. M.; COSTA, J. D. M.; REIS, P. N. B.; RICHARDSON, M. O. W. Analysis of fatigue and damage in glass-fiber-reinforced polypropylene composite materials. *Composites Science and Technology*, v. 59, n.10, p. 1461-1467, 1999.
4. ZHANG, G.; THOMPSON, M. R. Reduced fibre breakage in a glass-fibre reinforced thermoplastic through foaming. *Composites Science and Technology*, v. 65, n. 14, p. 2240-2249, 2005.
5. ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.
6. CASTRO, D. O.; RUVOLLO-FILHO, A.; FROLLINI, E. Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. *Polymer Testing*, v. 31, n. 7, p. 880-888, 2012.
7. CORREA, C.; FONSECA, C.; NEVES, S. Compósitos termoplásticos com madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.

INFLUENCE OF PHYSICAL TREATMENT OF CURAUÁ FIBERS ON THE THERMAL PROPERTIES OF THERMOPLASTIC COMPOSITES REINFORCED WITH VEGETABLE FIBERS

ABSTRACT

In recent years, in pursuit of sustainability, there has been an increase in interest in thermoplastic composites reinforced with fibers from renewable sources, specifically plant fibers. However, due to its hydrophilic character, in most cases, plant fibers need to undergo chemical treatments to obtain better adhesion to the polymer matrix. To avoid the need for chemical treatments, the present study aims to analyze the influence of physical treatment on curauá fibers (FC) used as reinforcements in the polymer matrix of post-consumer high-density polyethylene (HDPEpc) through thermal properties. According to the treatment received, before obtaining the composite material, curauá fibers were separated into three groups: in natura fibers (FCn), fibers washed in distilled water (FCw) and washed and brushed fibers (FCwb). The samples were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. The results obtained showed that the composite materials of HDPEpc/FCw and HDPEpc/Cwb, where the fibers underwent surface cleaning treatments, showed greater thermal stability and a higher degree of crystallinity than the composite materials of HDPEpc/FCn, where the fibers were used in natura. In conclusion, the removal of impurities, fatty acids and oils present in the fibers, favors the fiber-matrix interaction and, consequently, influences the performance of the composite material.

Keywords: *thermal analysis; natural treatment; curaua fiber; high density polyethylene; thermoplastic composite.*