

FIBRAS VEGETAIS COM POTENCIAL PARA REFORÇO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS ANALISADOS A PARTIR DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

Autores*: Jesus, M.S.¹
Sousa, T.B.²
Mori, F.A.³
Guimarães, B.M.R.⁴

RESUMO

O processo de mercerização objetiva dotar as fibras de melhores propriedades de resistência e aspecto. Nesse contexto, é importante a utilização de fibras vegetais de matérias-primas geradoras de resíduos - como as da agroindústria -, de modo a agregar valor e fazer do material descartado um coproduto. Isso posto, o objetivo deste trabalho foi o de analisar, mediante microscopia eletrônica de varredura, a diferença entre fibras do pseudocaule da bananeira mercerizadas e não mercerizadas com potencial de uso como reforço ou preenchimento em compósitos poliméricos. As fibras foram moídas e secas antes dos tratamentos químicos com hidróxido de sódio 4%, e a seguir novamente secas em estufa. Foram realizadas caracterizações a partir de microscopia eletrônica de varredura em fibras brutas (não mercerizadas) e tratadas. Os tratamentos foram efetivos na redução dos componentes amorfos das fibras, além de apresentar potencial para produção de nanocelulose e serem posteriormente adicionadas em compostos poliméricos como reforço.

Palavras-chave: mercerização, pseudocaule de bananeira, resíduos.

INTRODUÇÃO

O acelerado desenvolvimento industrial e tecnológico tem contribuído de forma significativa para o aumento das pressões antrópicas sobre o meio ambiente. São variados os impactos negativos gerados não só sobre os recursos naturais, mas também no âmbito social, o que têm instado a humanidade a pensar em meios alternativos de manter o atual ritmo de crescimento econômico de forma sustentável.

Com isso, os estudos florestais têm merecido ainda mais destaque por se tratar de importante fonte de matérias-primas para muitas finalidades. Seus produtos são renováveis e biodegradáveis, e também de baixo custo de obtenção, o que faz com que se constituam em grande incentivo à realização de pesquisas nessa área.

Um dos produtos florestais de grande significação são as fibras celulósicas. No Brasil, particularmente, essas fibras são a principal

fonte de ganho no setor florestal por ser matéria prima na produção de celulose e papel, atividade que, em números, proporciona um saldo comercial de US\$ 4,7 bilhões, 128 mil empregos diretos e 640 mil empregos indiretos (BRACELPA, 2014). Em relação a produção de fibra em si, o Brasil é o maior produtor de fibra curta - fibras de folhosas - do mundo e, com isso, o maior produtor mundial de celulose branqueada de eucalipto (BRACELPA, 2009).

Além de toda a representatividade das fibras no mercado de celulose e papel, seu uso em matrizes poliméricas também vem ganhando destaque. A principal vantagem de se usar esses compósitos é poder incorporar novas propriedades aos materiais, principalmente mecânicas, como aumento de resistência aliada a diminuição de densidade (LEÃO, 2008). Logo, a utilização de fibras vegetais como reforço em artigos poliméricos tem despertado grande interesse em países em desenvolvimento por seu baixo custo, disponibilidade, economia de energia, boa resistência mecânica, baixa abrasividade aos equipamentos de processo, baixa densidade, serem de fonte renovável, não tóxicas e também, no que se refere a questões ambientais, por serem biodegradáveis e não poluentes (MACVICAR *et al.*, 1999).

A interação das fibras naturais com a matriz polimérica torna-se muito importante dada a natureza hidrofóbica da matriz e hidrofílica das fibras. Logo, a modificação química das fibras é necessária para diminuir seu caráter hidrofílico, de modo a favorecer sua interação com a matriz.

A modificação e o tratamento químico das fibras podem ser feitos por vários métodos: acetilação com anidrido acético, esterificação com anidrido maléico, mercerização, plasma, corona e ainda outros (SHALWAN; YOUSIF, 2012).

Este trabalho destaca o método de mercerização, em que ocorre a quebra de ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose, originando superfície mais rugosa, com maior área de contato, o que auxilia a ancoragem mecânica. Nesse processo ocorre, porém, remoção de lignina, de hemiceluloses e de outros componentes da fibra ($\text{Fibra-OH} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{Fibra-O-Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$). Esse processo de

* Referências dos autores:

1. Estudante da pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brasil - Email: eng-marcia@hotmail.com
2. Estudante da pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brasil - Email: thaisbflorestal@gmail.com
3. Doutor em Ciências Florestais, Prof. Depto. Ciências Florestais – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brasil - Email: morif@dcf.fual.br
4. Estudante de Doutorado em Engenharia de Biomateriais – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brasil - Email: bmr2115@yahoo.com.br

quebra também disponibiliza grupos antes inacessíveis a agentes químicos (ABREU, 2011).

Tem sido realizada uma variedade de estudos utilizando a mercerização para a obtenção de valores mais interessantes nas propriedades de fibras destinadas a determinada finalidade. Hoje são várias as fibras utilizadas no Brasil, principalmente aquelas oriundas de resíduos da agroindústria ou de fontes de ampla disponibilidade, como seriam: sisal, em que Marco *et al.* (2010) verificaram a contribuição da mercerização na elevação de propriedades mecânicas dos compósitos estudados de borracha nitrílica/fibra de sisal; coco, em que Rosa *et al.* (2009) comprovaram que as fibras mercerizadas apresentaram aumento considerável na tensão de ruptura e no módulo de elasticidade; bagaço de cana, onde Sanchez *et al.* (2010) afirmaram que a mercerização das fibras melhorou as propriedades de impacto e aumentou o módulo de elasticidade em flexão, o que favoreceu seu uso em chapas de materiais laminados.

Diante disso, sendo o Brasil além de grande produtor agroindustrial também grande gerador de resíduos - inclusive e grandemente na bananicultura -, uma maneira de promover a utilização desses resíduos poderia dar-se através da extração de nanocelulose. Portanto, as fibras do pseudocaule da bananeira, antes descartadas, podem tornar-se coproduto de nanoestruturas de celulose, oferecendo grande potencial para tal fim. Este processo pode ser realizado mediante mercerização, com posterior aplicação como reforço ou preenchimento em compósitos, valorizando material que não seria usado.

Com base no exposto, o objetivo foi analisar, através de microscopia eletrônica de varredura, a diferença entre fibras do pseudocaule da bananeira mercerizadas e não mercerizadas com potencial de uso como reforço ou preenchimento em compósitos poliméricos, uma proposta de agregação de valor, convertendo material descartado em coproduto.

MATERIAL E MÉTODOS

Processo de mercerização

As análises foram feitas no Laboratório de Nanotecnologia vinculado ao Departamento de Ciências Florestais – DCF - da Universidade Federal de Lavras. O pseudocaule foi triturado até pequenas partículas. Foram imersos 20 g do material triturado em 2 litros de solução 4% de hidróxido de sódio (NaOH) durante 1 hora a 50 °C, sob agitação constante. A suspensão resultante desse processo foi filtrada e lavada com água destilada até obtenção de pH igual ao da água usada para a lavagem, sendo então seca em estufa de circulação a 60 °C por 24 horas. Tal procedimento, para remover da superfície da fibra constituintes amorfs solúveis em meio alcalino. Com isso, diminui o grau de agregação das fibras e a superfície resulta mais rugosa.

Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As amostras, depois de mercerizadas, foram levadas ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural – LME

- no Departamento de Fitopatologia – DFP - da Universidade Federal de Lavras para análise em microscopia de varredura. Com auxílio de uma fita de carbono, as amostras foram colocadas sobre porta-amostra de alumínio (*stubs*) revestido por película de papel alumínio e, logo após, coberto com ouro. A visualização da amostra por microscopia eletrônica só foi possível após essa metalização com ouro, para que houvesse um bombardeio de feixe de elétrons altamente energéticos. As imagens são formadas através da emissão de elétrons secundários pela amostra no estado excitado e do retroespalhamento de elétrons primários originados de colisões inelásticas com o sólido em análise. Logo após foram observadas em microscópio eletrônico de varredura LEO Evo 40. Várias imagens das amostras foram registradas digitalmente, em aumentos variáveis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises por microscopia eletrônica de varredura tiveram por objetivo determinar as características das fibras *in natura* e tratadas quimicamente quanto à morfologia e ao aspecto superficial, além de avaliar o efeito dos tratamentos químicos em sua superfície.

As **Figuras 1 e 2** mostram a superfície das fibras brutas - ou *in natura* - e mercerizadas em diferentes aumentos.

Na Figura 1 (c, d) nota-se uma camada lisa superficial, o que está provavelmente relacionado principalmente à presença de componentes amorfs da fibra, como parênquimas, extrativos, ceras e outros resíduos graxos.

Já a Figura 1 (a, b) mostra a superfície das fibras tratadas após a mercerização, onde é notado que a maior parte do conteúdo sólido e liso visualizado nas fibras da amostra bruta não está presente nas fibras mercerizadas, deixando a superfície com aspecto mais poroso e com maior número de reentrâncias.

De acordo com Zimmermann *et al.* (2013), que estudaram a influência do NaOH sobre fibras de bananeira, o tratamento alcalino proporcionou extração de componentes menos estáveis, como a he-

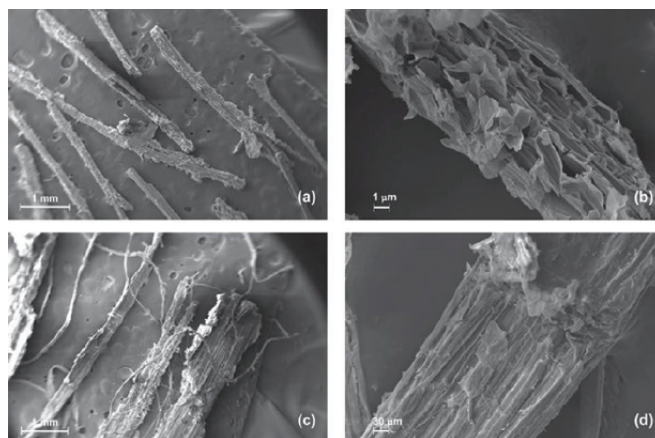


Figura 1. Eletromicrografia de varredura de fibras do pseudocaule de bananeira: mercerizadas com aumento de 52x (a) e 547x (b) e não mercerizadas (ou fibras brutas) com aumento de 52x (c) e 547x (d)

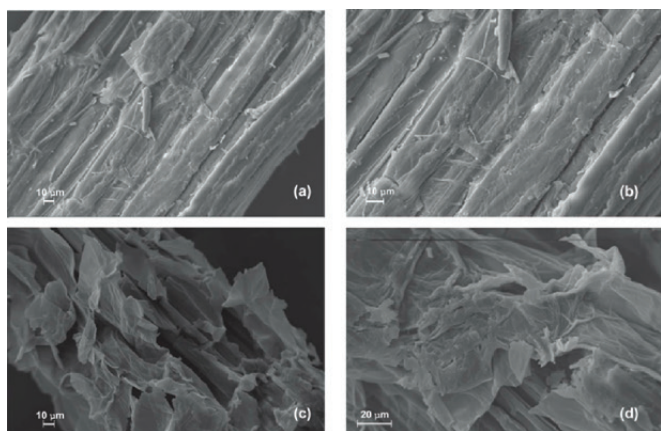


Figura 2. Eletromicrografia de varredura de fibras do pseudocaulo de bananeira: não mercerizadas (fibras brutas) com aumento de 1.110x (a) e 1.830x (b); mercerizadas com aumento de 1.110x (c) e 1.830x (d)

micelulose, lignina, ceras e óleos de baixo peso molecular, conforme resultados encontrados neste trabalho. Para Pereira *et al.* (2011) as fibras extraídas do pseudocaulo da bananeira exibem um alto conteúdo de extrativos e cinzas que são removidos na mercerização, o que resulta na agregação de valor ao material obtido após esse processo. No entanto, segundo os autores, altas concentrações podem causar efeitos deteriorantes na fibra.

Com o tratamento de mercerização as fibras mais externas exibiram superfície mais rugosa. Segundo Benini (2011), esse tratamento atua também na remoção da lignina, que é considerada o ligante natural entre as fibrilas de celulose. Sendo assim, a sua retirada causa o processo de fibrilação, deixando-as mais soltas.

De acordo com Oliveira e Mulinari (2014), após tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) ocorre a desagregação das fibras em microfibrilas, que visualmente torna as fibrilas mais expostas, promovendo o processo de fibrilação.

As fibras mercerizadas tendem a melhorar a interface nos compósitos. Segundo Benini (2011), a superfície rugosa das fibras, quando mercerizadas, pode ser um indício do efeito do tratamento na remoção da lignina, o que deixa a superfície mais reativa com a matriz polimérica. El Seoud *et al.* (2008) dizem que o tratamento químico provoca alterações morfológicas irreversíveis dos materiais, o que pode ser comprovado neste trabalho a partir das imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

CONCLUSÕES

O tratamento químico provoca alteração na superfície das fibras, removendo impurezas e constituintes amorfos.

A modificação superficial das fibras gera potencial para produção de nanocelulose e posterior adição em compostos poliméricos como reforço, além de incorporar novas propriedades aos materiais. ■

REFERENCES

- ABREU, A. L. *Modificação química de resíduo lignocelulósico para preparação de compósito*. 110 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, 2011.
- BRACELPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. *Informativo Estatístico - Setor Florestal - 2009*. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra/index.html>>. Acesso em: 15 de abril 2015.
- BRACELPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. *Dados do setor - Março 2014*. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em: 15 de abril 2015.
- BENINI, K.C.C.C. *Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: hips/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar*. Dissertação - Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais, 125 p., 2011.
- ELSEOUD, O.A. *Cellulose swelling by protic solvents: which properties, of the biopolymer and the solvent matter*. Cellulose, Bucharest, v.15, n.3, p.371-392, 2008.
- LEÃO, M. A. *Fibras de licuri: um reforço alternativo de compósitos poliméricos*. 2008. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- MACVICAR, R.; MATUANA, L.M.; BALATINECZ, J.J. *Aging mechanism in cellulose fiber reinforced cement composites*. Cement and Concrete Composites, v. 21, p. 189-96, 1999.
- MARCO, A. I.; MARTINS, G. S.; MARTINS, M. A.; FERREIRA, F. C.; JOB, A. E.; MATTOSO, L. H. C. *Estudo da Influência de Tratamentos Químicos da Fibra de Sisal nas Propriedades de Compósitos com Borracha Nitrílica*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.20, n. 1, p. 25-32, 2010
- OLIVEIRA, N.; MULINARI, D.R. *Avaliação do uso de agente compatibilizante em compósitos poliméricos*. Cadernos UniFOA-Edição Especial do Curso de Mestrado Profissional em Materiais - Junho/2014.
- PEREIRA, A.L.S.; CORDEIRO, E.M.S.; NASCIMENTO, D.M.; MORAIS, J.P.S.; SOUSA, M.S.M.; ROSA, M.F. *Extração e caracterização de nanocelulose de fibras do pseudocaulo da bananeira*. Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação - V CONNEPI, 2011.
- ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; IMAM, S. H.; MATTOSO, L. H. C. *Compósitos biodegradáveis reforçados com fibras de coco imaturo* In: V WORKSHOP DE REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, São Carlos, 2009
- SANCHEZ, E.M.S.; CAVANI, C.S.; LEAL, C.V.; SANCHEZ, C.G. *Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana de açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades*. Polímeros, v.20, p.194, 2010.
- SHALWAN, A.; YOUSIF, B. F. *In state of art: mechanical and tribological behavior of polymeric composites based on natural fibres*. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306912004669>>. Acesso em: 11 abril 2015.
- ZIMMERMANN, M.V.G.; TURELLA, T.C.; ZATTERA, A.J. *Influência do tratamento químico da fibra de bananeira em compósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem Agente de Expansão*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 71, 2013.