

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
BACHARELADO EM QUÍMICA

Carolina Cristina Rossi

TRATAMENTO DE FIBRAS DE COCO
VISANDO O AUMENTO DA ADESÃO E DA RESISTÊNCIA EM
COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RECICLADO

Santo André

2017

Carolina Cristina Rossi

TRATAMENTO DE FIBRAS DE COCO
VISANDO O AUMENTO DA ADESÃO E DA RESISTÊNCIA EM
COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RECICLADO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Bacharelado em
Química, da Universidade Federal do ABC,
como requisito para obtenção do título de
Graduação em Bacharelado em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Aparecida da Silva Spinacé

Santo André

2017

RESUMO

Os polímeros sintéticos demoram séculos para se decompor causando graves problemas ambientais. A reciclagem é uma solução viável para minimizar o impacto causado à natureza, mas a mistura de diferentes termoplásticos durante o processo pode resultar em materiais com baixa qualidade. Uma forma de aumentar o desempenho dos plásticos reciclados é a combinação multifásica com fibras, formando compósitos poliméricos. O uso de fibras lignocelulósicas em substituição às fibras inorgânicas tem se tornado atrativo dos pontos de vista ambiental, social e econômico. Entretanto, a compatibilidade com a matriz polimérica e a temperatura de degradação das fibras podem se tornar fatores limitantes. As fibras de coco começam a se degradar em temperaturas próximas a 200°C, o que viabiliza o seu uso em polímeros com baixa temperatura de fusão, como o polipropileno. As estruturas moleculares, contudo, apresentam diferentes polaridades, sendo a fibra polar e a poliolefina apolar. Neste trabalho, foram desenvolvidos compósitos poliméricos através da técnica de moldagem por compressão, utilizando polipropileno reciclado (pós-consumo) e 7% em massa de fibras de coco extraídas de rejeitos agroindustriais. Foi avaliada a influência de dois tratamentos químicos na adesão das fibras na matriz polimérica e no reforço mecânico promovido pela adição das fibras tratadas. Os tratamentos, aliados aos princípios da Química Verde, se mostraram eficientes, aumentando a adesão e a resistência máxima à tração dos compósitos confeccionados.

Palavras-chave: polipropileno reciclado, fibra de coco, fibra lignocelulósica, compósito polimérico, moldagem por compressão.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	4
1.1. POLÍMEROS.....	4
1.2. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	4
1.3. POLIPROPILENO.....	5
1.4. FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS	6
1.4.1. FIBRAS DE COCO.....	8
1.5. QUÍMICA VERDE.....	9
2. OBJETIVOS.....	10
3. METODOLOGIA	10
3.1. MATERIAIS.....	10
3.2. TRATAMENTO DAS FIBRAS DE COCO	11
3.2.1. LAVAGEM DAS FIBRAS DE COCO.....	11
3.2.2. PRÉ-TRATAMENTO.....	11
3.2.3. TRATAMENTO EM BANHO DE ULTRASSOM.....	11
3.2.4. TRATAMENTO EM AUTOCLAVE	11
3.2.5. PÓS-TRATAMENTO	11
3.3. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	11
3.4. CARACTERIZAÇÃO	13
3.4.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	13
3.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	13
3.4.3. ENSAIOS DE TRAÇÃO	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
4.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	14
4.3. ENSAIOS DE TRAÇÃO	17
5. CONCLUSÕES.....	18
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	19

1. INTRODUÇÃO

1.1. POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas formadas por unidades químicas ligadas covalentemente que se repetem ao longo da cadeia. Podem ser naturais como a celulose, o algodão e a seda, ou sintéticos como o poli(tereftalato de etileno) (PET), as poliamidas e a baquelite. São classificados como termoplásticos, termofixos, borrachas e fibras. [1,2]

Termoplásticos são polímeros que amolecem quando aquecidos acima da temperatura de “amolecimento” e endurecem quando resfriados, sofrendo um processo reversível e que pode ser repetido. São recicláveis, moldáveis a quente, isolantes (térmico e elétrico), resistentes ao impacto, leves, baratos e apresentam uma larga faixa de aplicações. Alguns exemplos de termoplásticos são o polipropileno (PP), o polietileno (PE) e o PET. [1-3]

Os polímeros sintéticos demoram séculos para se decompor, causando graves problemas ambientais. Em 2015, foram produzidas mundialmente 269 milhões de toneladas de termoplásticos, sendo o Brasil responsável por 2,3% da produção. A reciclagem é uma solução viável para minimizar o impacto causado à natureza, preservando as fontes esgotáveis de matéria-prima, recuperando áreas impactadas pela má disposição dos resíduos, economizando energia, diminuindo gastos com a limpeza pública e aumentando a geração de empregos e renda. [2,4]

Uma das limitações para a reciclagem de materiais termoplásticos é a diversidade comercializada. Os seis polímeros mais utilizados são: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), PP, policloreto de vinila (PVC), PET e poliestireno (PS). A mistura de diferentes tipos de polímeros no processo de reciclagem pode resultar em materiais com baixa qualidade, sem as especificações necessárias para retornar ao mercado como matéria-prima. Uma forma de aumentar o desempenho dos polímeros reciclados é a combinação multifásica com materiais quimicamente diferentes formando compósitos poliméricos. [2,4,5]

1.2. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos são materiais versáteis que apresentam grande variedade de propriedades físicas e químicas, obtida pela combinação de matrizes poliméricas, cerâmicas ou metálicas e de diferentes tipos de cargas. Um compósito polimérico é definido pela fase contínua

representada por um polímero e a fase dispersa por cargas que podem atuar como reforço ou não. [6,7]

A fase contínua é responsável por envolver a fase dispersa, pelas características superficiais do compósito, pelo comportamento térmico e elétrico, pela resistência a agentes químicos e pela transferência das tensões externas para as cargas. A fase dispersa é responsável pelo comportamento mecânico e estabilidade dimensional do compósito. [7]

As fibras são compostos usados como fase dispersa que atuam como os reforços mais eficazes no aumento das propriedades mecânicas devido à sua elevada razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro da fibra). Elas restringem a deformação da matriz, e quando orientadas, podem tornar o produto anisotrópico. As matrizes poliméricas são menos resistentes e rígidas que as fibras usadas como reforço, fazendo com que as tensões de ruptura e as constantes elásticas dos compósitos sejam influenciadas pela orientação e o teor da fase dispersa. [6,7]

Por possuírem um amplo espectro de aplicações, os requisitos de desempenho e custo dos materiais compósitos nos segmentos industriais são distintos. Para aplicações aeronáuticas, aeroespaciais e biomédicas, o desempenho estrutural é de vital importância, ao passo que os fatores econômicos são menos relevantes. Na indústria automobilística e na construção civil, por outro lado, o baixo custo passa a ser um parâmetro preponderante. [6]

1.3. POLIPROPILENO

O PP é uma poliolefina, um polímero originário de um monômero de hidrocarboneto alifático insaturado com uma dupla ligação reativa carbono-carbono. Pertence ao grupo dos termoplásticos convencionais (*commodities*), de fácil processamento, alta produção, pouco custo e baixa exigência mecânica. É apolar, de cadeia essencialmente linear e quimicamente resistente. [1] A Figura 1 representa a unidade repetitiva (mero) do PP:

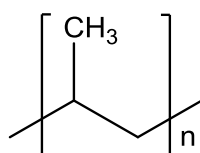


Figura 1: Representação da estrutura química do PP.

A estereorregularidade ou taticidade do PP está relacionada à forma com a qual os grupos metila estão dispostos na cadeia principal do polímero, podendo o PP ser atático, sindiotático ou isotático. No PP atático, os grupos metila estão dispostos aleatoriamente na

cadeia polimérica; no PP sindiotático, estes grupos estão dispostos alternadamente; e, no PP isotático, eles estão dispostos em apenas um lado da cadeia, sendo esta a conformação mais regular. Na Figura 2 estão apresentadas as taticidades do PP, sendo “R” o grupo metila.

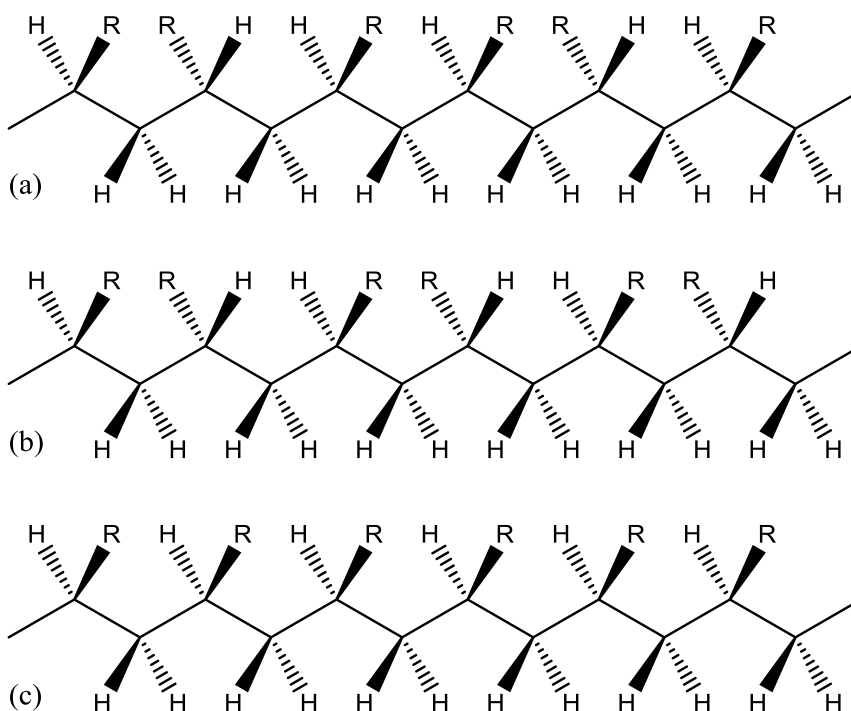


Figura 2: Representação esquemática do PP: (a) atático, (b) sindiotático e (c) isotático.

A estereorregularidade espacial do PP isotático possibilita a cristalização das cadeias, formando domínios cristalinos imersos em um material amorfo não cristalizado. A temperatura de fusão (T_m) do PP depende: (i) da rotação do grupo metila lateral (PP isotático = 176 °C e PP sindiotático = 135 °C), e (ii) da porcentagem de fração cristalina. O PP atático não apresenta T_m , pois não cristaliza. [1,8]

O PP é o segundo polímero mais comercializado no Brasil, sendo o primeiro lugar ocupado pelo PE. Alto consumo e alto descarte fazem com que a reciclagem e a busca por opções de uso do polímero pós-consumo sejam alternativas econômicas e ambientais. [4]

1.4. FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

A substituição das fibras sintéticas, como as fibras de vidro, por fibras naturais tem se tornado atrativa dos pontos de vista ambiental, social e econômico. As fibras naturais apresentam como vantagens: a leveza, o pouco custo, a não toxicidade, a biodegradabilidade, a proveniência de fontes renováveis, a baixa abrasividade, o menor consumo energético na produção, a geração de empregos e a redução de resíduos. As desvantagens e limitações do

uso destas fibras são: a temperatura de processamento (cerca de 200°C), a variabilidade acentuada nas propriedades mecânicas, a geometria complexa e não uniforme das seções transversais, a elevada absorção de umidade e a baixa estabilidade dimensional. [6,9,10]

As fibras naturais são provenientes de diferentes plantas e podem ser retiradas do caule, das folhas, dos frutos ou do tronco. São basicamente constituídas por três componentes: celulose, lignina e hemicelulose, sendo denominadas fibras lignocelulósicas (Figura 3). A estrutura destas fibras é comparável a de um compósito: a lignina e a hemicelulose compõem a matriz, agindo como barreira microbiana, protegendo mecanicamente e mantendo coesas as fibrilas de celulose. O ângulo e o teor das fibrilas de celulose determinam as propriedades mecânicas e o grau de cristalinidade das fibras. [10-12]

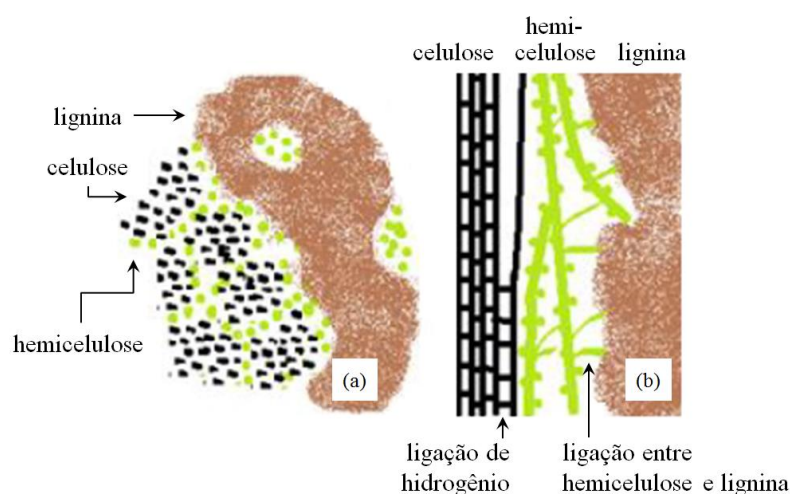


Figura 3: Representação esquemática da estrutura da fibra lignocelulósica: (a) vista de um corte transversal, e (b) vista de um corte tangencial. [12]

A celulose é um polissacarídeo semicristalino de cadeia linear, formado por ligações glicosídicas e de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. É o principal componente das fibras lignocelulósicas, sendo responsável pela resistência mecânica. A unidade de repetição do polímero é a celobiose (Figura 4), que estabelece ligações de hidrogênio intra e intermolecular. [9,11,12]

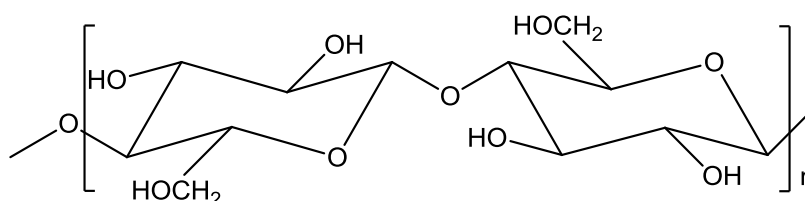


Figura 4: Representação da estrutura da celobiose (unidade de repetição da celulose). [11]

A hemicelulose é uma mistura de polissacarídeos amorfos, de cadeia ramificada e baixa massa molecular, associada à celulose nos tecidos das plantas. Tem a função de promover a flexibilidade nas plantas e ligar a celulose e a lignina. Enquanto a celulose apresenta essencialmente a D-glucose, a hemicelulose pode conter proporções variadas de: β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glucose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-galactourônico e ácido α -D-4-O-metil glucurônico. [9,11]

A lignina é considerada uma classe de materiais amorfos correlatos e pode ser subdividida em lignina guaiacila (contém principalmente unidades guaiacilas) e lignina guaiacila-siringila (contém, aproximadamente, a mesma proporção de unidades guaiacilas e siringila). Ambos os tipos de ligninas apresentam, em menor quantidade, unidades p-hidroxifenila. As unidades estruturais presentes na lignina (Figura 5) são conectadas por ligações do tipo éter ou carbono-carbono. [9,11]

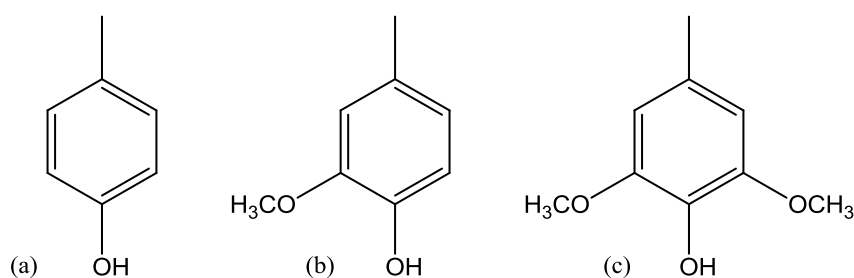


Figura 5: Representação das unidades presentes: (a) p-hidroxifenila, (b) guaiacila, e (c) siringila. [11]

1.4.1. FIBRAS DE COCO

O Coqueiro-da-Bahia (*Cocos nucifera L.*) é uma planta cultivada em regiões de clima tropical, bastante comum no nordeste brasileiro. As cascas do coco correspondem a cerca de 80% da massa do fruto, sendo as fibras retiradas entre a casca interna e a externa (Figura 6). A extração das fibras pode ocorrer de duas formas: por maceração, no coco verde, ou por desfibramento mecânico, no coco seco. [13]

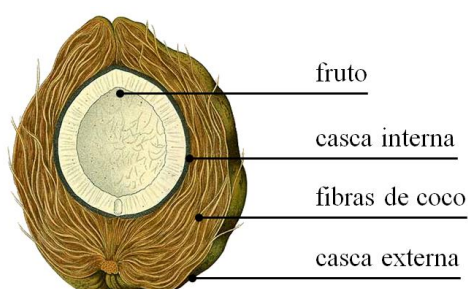


Figura 6: Seção de corte do coco maduro. [11]

As fibras de coco exibem elasticidade superior a outras fibras naturais, são facilmente modificadas com agentes químicos e capazes de resistir a variações nas condições climáticas. São compostas por celulose (36-46% em peso), hemicelulose (0,15-0,25%), lignina (41-45%), pectina (3-4%) e minerais. A pectina é um polissacarídeo que constitui a parede celular e tem função aglutinante, e os minerais são responsáveis pela formação de cinzas após a incineração. [9,13]

No Brasil, são produzidos mais de 8 bilhões de cocos por ano, e apenas uma pequena fração das cascas é aproveitada, tornando importante o desenvolvimento de alternativas para a utilização do resíduo. Uma possibilidade é a substituição das fibras sintéticas por lignocelulósicas em compósitos poliméricos, resultando em crescimento econômico aliado ao desenvolvimento sustentável. Entretanto, a compatibilidade com a matriz polimérica e a temperatura de degradação das fibras podem se tornar fatores limitantes. [9,13]

As fibras de coco começam a se degradar em temperaturas próximas a 200°C, o que viabiliza o uso de matrizes poliméricas com baixa temperatura de fusão como o PP. No entanto, as fibras são polares e hidrofílicas e o PP é apolar e hidrofóbico, e esta diferença de polaridade pode resultar em uma diminuição do desempenho mecânico do compósito devido à falta de adesão entre as fases. Estudos têm sido realizados visando aumentar a adesão e, consequentemente, a resistência mecânica dos compósitos usando compatibilizantes, como os anidridos maleico e propiônico, ou tratamentos físico-químicos, com o uso de ácidos e bases, variação na temperatura e na pressão. O uso de polímeros reciclados também é uma alternativa, pois eles podem conter grupos carbonila em sua cadeia polimérica formados durante o processo de reciclagem, tornando-os menos hidrofóbicos. [9]

1.5. QUÍMICA VERDE

A Química Verde pode ser definida como “a criação, o desenvolvimento e a implementação de produtos químicos e/ou processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente”. Os produtos ou processos podem ser divididos em: (i) usar matéria-prima reciclada ou de fontes renováveis, (ii) buscar a eficiência energética, e (iii) evitar o uso de substâncias tóxicas, bioacumulativas e persistentes. [14,15]

Os trabalhos na área de compósitos poliméricos buscam a preservação ambiental por meio da aplicação de recursos naturais e matérias-primas recicladas na criação de novos produtos. As fibras lignocelulósicas, que possuem alta disponibilidade, aliadas aos polímeros,

reciclados que apresentam propriedades inferiores, possibilitam o uso industrial dos compósitos e reduzem a quantidade de resíduos descartados. [10]

Por outro lado, também devem ser considerados os tratamentos físico-químicos realizados para aumentar a adesão das fibras nas matrizes poliméricas. O uso de ultrassom e temperaturas moderadas de aplicação combinadas com a utilização, em menor quantidade, de soluções mais diluídas e não tóxicas, são técnicas verdes que podem ser aplicadas. [16]

2. OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo geral o tratamento físico-químico de fibras longas de coco utilizadas como fase dispersa em compósitos poliméricos moldados por compressão, tendo como matriz o polipropileno reciclado (resíduos de polipropileno pós-consumo) e a fase dispersa alinhada de modo unidirecional. Este trabalho tem como diferencial o modo de preparo do compósito, oferecendo uma alternativa aos materiais confeccionados por extrusão e com fibras curtas dispostas aleatoriamente.

Como objetivo específico, busca-se analisar a influência de dois tratamentos químicos na adesão das fibras na matriz polimérica e no reforço mecânico promovido pela adição das fibras tratadas.

3. METODOLOGIA

3.1. MATERIAIS

Como matriz polimérica, foram utilizados resíduos de polipropileno pós-consumo (pcPP) fornecidos pela empresa INOVA PLÁS, São Paulo. Como fase dispersa, foram utilizadas Fibras de coco (FC) da espécie *Cocos nucifera*, provenientes de resíduos agroindustriais, fornecidas pela empresa Bello Verde.

Para o tratamento das FC, foram usados: água deionizada, etanol (P.A., Synth), hidróxido de sódio (*pellet*, Synth) e solução de peróxido de hidrogênio (30 %, Sigma-Aldrich).

3.2. TRATAMENTO DAS FIBRAS DE COCO

3.2.1. LAVAGEM DAS FIBRAS DE COCO

As FC foram fisicamente separadas em fibras longas (comprimento maior que 12 cm), lavadas com detergente neutro (1 %, v/v), para remoção de óleos, graxas e partículas suspensas, e enxaguadas com água deionizada (Deionizador Sppencer 50 L/h). A seguir, as fibras foram secas em estufa (NOVA Instruments NI 1512) a 100 °C por 24 h. [16]

3.2.2. PRÉ-TRATAMENTO

As FC foram imersas em 300 mL de etanol e levadas ao banho de ultrassom (UNIQUE USC-1400A) a 40 kHz por 30 min. Em seguida, foram lavadas com água deionizada, até a completa remoção do etanol, imersas em 250 mL de solução de NaOH 2 % (m/v) e levadas ao agitador magnético (IKA C-MAG HS 7) por 30 min. A seguir, foram adicionados 250 mL de solução de H₂O₂ 2 % (v/v) e manteve-se a agitação por mais 5 min. [16]

3.2.3. TRATAMENTO EM BANHO DE ULTRASSOM

O recipiente contendo as soluções de NaOH 2 % (m/v), de H₂O₂ 2 % (v/v) e as FC pré-tratadas foi levado ao banho de ultrassom (UNIQUE USC-1400A) a 40 kHz por 1 h. [16]

3.2.4. TRATAMENTO EM AUTOCLAVE

As FC pré-tratadas em banho de ultrassom foram retiradas das soluções de NaOH 2 % (m/v) e H₂O₂ 2 % (v/v), envolvidas em papel alumínio e levadas à Autoclave (Prismatec Autoclave Vertical CS) à 121 °C e 1,5 bar por 1 h. [17]

3.2.5. PÓS-TRATAMENTO

As FC tratadas foram lavadas com água deionizada até a água de lavagem apresentar pH próximo ao neutro e secas em estufa (NOVA Instruments NI 1512) a 100 °C por 24 h. [16]

3.3. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

FC foram orientadas verticalmente (espaçamento de 20 mm) em um molde de zinco vazado (Figura 7.a) e presas com fitas dupla-face e adesiva (Figura 7.b).

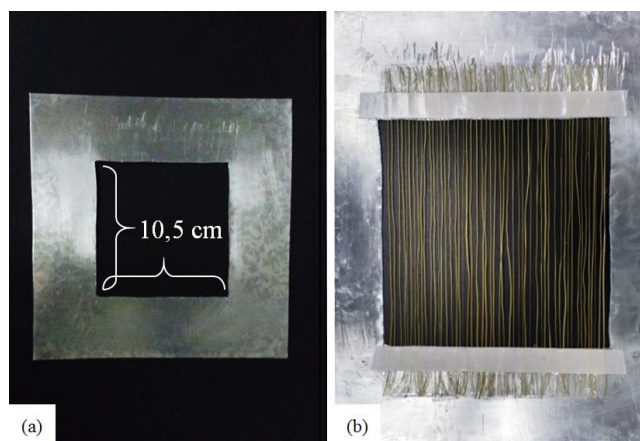


Figura 7: (a) Molde de zinco e (b) FC orientadas no molde.

O pcPP, moído no moinho de facas tipo Willye (Fortinox STAR FT 50, com peneira de 20 mesh), e pesado (8,5 g) em balança analítica (SHIMADZU AUY220), foi uniformemente distribuído em um molde vazado sobre um pedaço de papel alumínio. Outro papel alumínio foi colocado em cima do molde e o conjunto foi moldado usando a prensa hidráulica (Marconi MA098/A) a 180°C nas seguintes condições: 0,2 t/5 min, 0,8 t/5 min e 1,6 t/10 min.

Para a moldagem dos compósitos, o pcPP moído também foi adicionado ao molde vazado (Figura 8.a) e as fibras orientadas foram colocadas sobre este (Figura 8.b). A seguir, outra chapa metálica revestida de papel alumínio foi colocada por cima do conjunto (Figura 8.c) envolvido por papel alumínio (Figura 8.d). As condições de prensagem foram as mesmas da placa do pcPP.

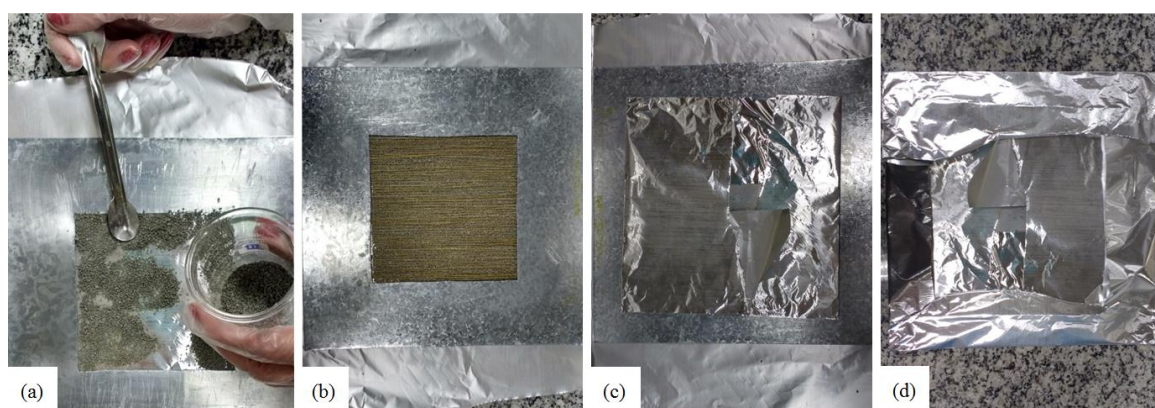


Figura 8: (a) Distribuição do pcPP em pó no molde; (b) molde com as FC orientadas colocado por cima; (c) chapa metálica revestida de papel alumínio; e (d) conjunto envolto em papel alumínio.

Os compósitos foram preparados utilizando 93 % em massa de pcPP e cerca de 7 % em massa de FC Natural (93pcPP/7FC-1), de FC Lavada (93pcPP/7FC-2), de FC Tratada em Ultrassom (93pcPP/7FC-3) e de FC Tratada em Autoclave (93pcPP/7FC-4). Também foi preparada uma chapa de pcPP com espessura similar à dos compósitos (100pcPP). Os compósitos e a chapa estão apresentados na Figura 9.

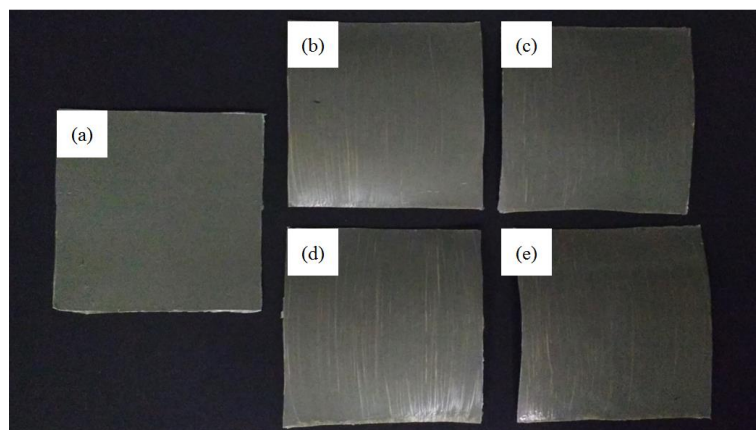


Figura 9: (a) 100pcPP; (b) 93pcPP/7FC-1; (c) 93pcPP/7FC-2; (d) 93pcPP/7FC-3; e (e) 93pcPP/7FC-4.

3.4. CARACTERIZAÇÃO

3.4.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As medidas de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) foram realizadas no Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, PerkinElmer FT-IR Spectrometer Frontier) no modo Reflexão Total Atenuada (ATR), de 4000 a 650 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Foram analisadas as FC Natural, Lavada, Pré-Tratada, Tratada em Ultrassom e Tratada em Autoclave.

3.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A caracterização morfológica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL Compacto JSM-6010LA), com tensão de aceleração de 10 kV. Foram analisadas as superfícies das FC Natural, Lavada, Tratada em Ultrassom e Tratada em Autoclave e as micrografias de fraturas em nitrogênio líquido dos compósitos: 93pcPP/7FC-1, 93pcPP/7FC-2, 93pcPP/7FC-3 e 93pcPP/7FC-4. As superfícies das amostras foram previamente recobertas com uma camada de ouro, de 10 nm no modo difuso, pela evaporadora à vácuo (Leica EM ACE200).

3.4.3. ENSAIOS DE TRAÇÃO

A caracterização mecânica foi obtida por meio de ensaios de tração na Máquina Universal de Ensaio (Instron 3369), com taxa de 5 mm/min e célula de carga de 50 kN, realizadas de acordo com a norma ASTM D 882 [18]. Foram analisados os compósitos (93pcPP/7FC-1, 93pcPP/7FC-2, 93pcPP/7FC-3 e 93pcPP/7FC-4) e a chapa de pcPP (100pcPP). Foram usados 5 corpos de prova de cada amostra, com dimensões de 80 mm de comprimento, 15 mm de largura e aproximadamente 0,80 mm de espessura. Para diminuir a tensão gerada pelas garras do equipamento nas amostras, foram colados pedaços de aproximadamente 20 mm de fita crepe nas pontas, mantendo a separação de 40 mm entre garras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro de FTIR das FC (Figura 10) apresenta bandas de absorção dos grupos químicos característicos dos constituintes das fibras lignocelulósicas. Todos os componentes possuem ligações O–H, C–O e C–H. A celulose é majoritária e a principal responsável pelos grupos hidroxila; a hemicelulose exibe grupos carbonila (C=O) presentes nos ácidos carboxílicos; e a lignina tem como diferencial os anéis aromáticos. [19,20]

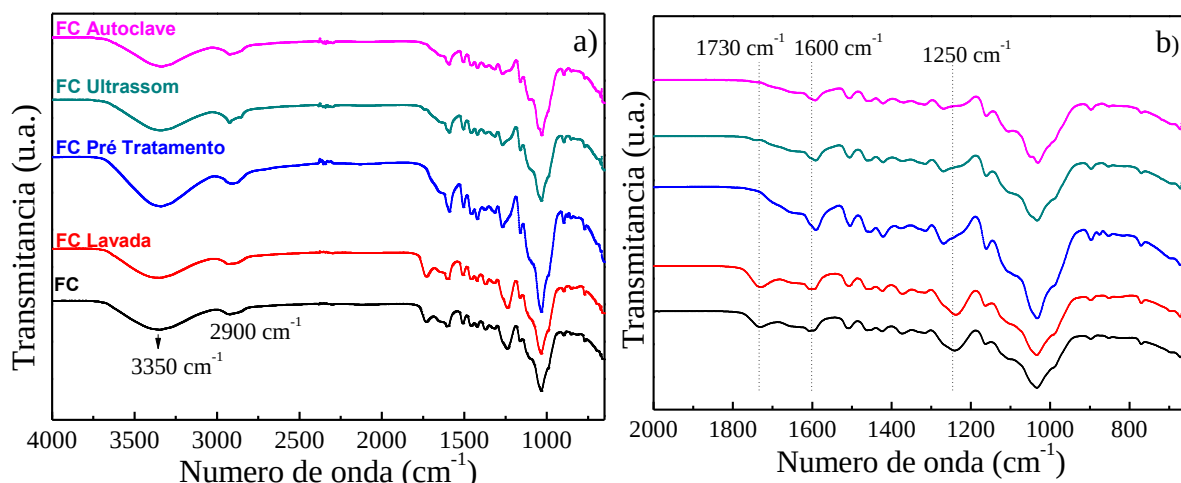


Figura 10: Espectro de FTIR-ATR de: (a) de 4000 cm⁻¹ e (b) 2000 a 650 cm⁻¹, das FC Natural, Lavada, Pré-Tratada, Tratada em Ultrassom e Tratada em Autoclave.

Em 3350 cm^{-1} , a banda larga e intensa representa as ligações de hidrogênio O–H; em 2900 cm^{-1} , é possível observar o estiramento C–H; em cerca de 1730 cm^{-1} , o pico é correspondente ao estiramento C=O característico dos ácidos carboxílicos; em 1600 e 1475 cm^{-1} , encontra-se o par do estiramento C=C relacionado aos anéis aromáticos; em 1250 , 1165 e 1025 cm^{-1} , estão as vibrações de deformação C–O dos éteres; e entre 900 e 650 cm^{-1} , as bandas de absorção =C–H são atribuídas a deformações fora do plano de anéis aromáticos. [19-21]

A ausência do pico 1730 cm^{-1} após a etapa de pré-tratamento indica a remoção parcial da hemicelulose presente na fibra, o que pode contribuir para a adesão do compósito. Também é possível verificar uma diminuição na intensidade do pico em 1250 cm^{-1} , correspondente à remoção parcial da lignina. A hemicelulose e a lignina apresentam caráter hidrofílico e reduzem a compatibilidade com a matriz polimérica hidrofóbica. [20]

4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia das fibras lignocelulósicas foi avaliada usando a Microscopia Eletrônica de Varredura. A Figura 11 mostra as micrografias das superfícies das FC Natural, Lavada, Pré-Tratada, Tratada em Ultrassom e Tratada em Autoclave.

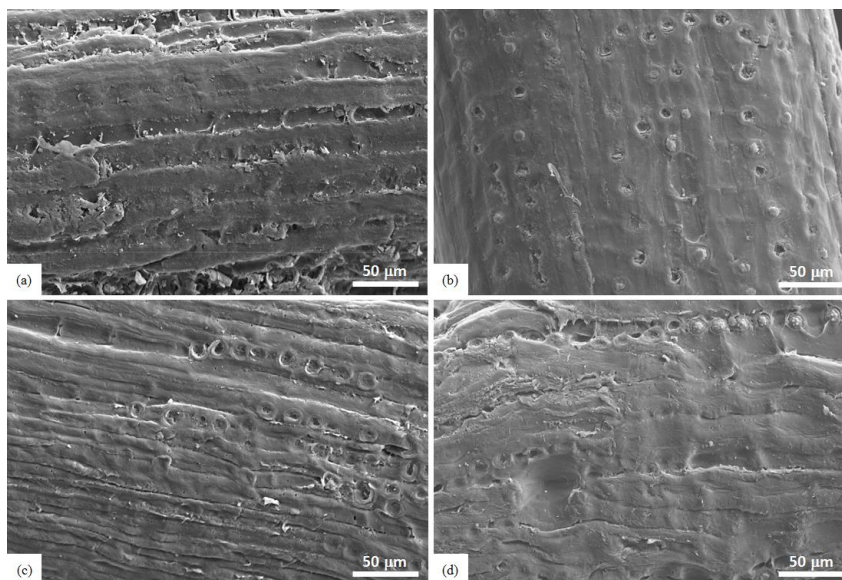


Figura 11: MEV das superfícies das FC: (a) Natural; (b) Lavada, (c) Tratada em Ultrassom; e (d) Tratada em Autoclave (barra de escala $50\text{ }\mu\text{m}$).

A superfície da FC Lavada possui rugosidades (Figura 10), podendo propiciar a adesão por intertravamento mecânico entre as fases dispersa e contínua de um compósito

polimérico. Pode-se notar que a lavagem com detergente neutro e água deionizada retirou parcialmente as partículas aderidas à superfície da fibra.

O pré-tratamento (Figura 10.c e 10.d) promoveu a remoção parcial da hemicelulose e do revestimento de cera, deixando as fibras mais expostas. A irradiação de alta energia do ultrassom somada à ação do etanol, do hidróxido de sódio e do peróxido de hidrogênio modificou a textura rígida da fibra de coco, resultando em microfissuras na sua superfície (Figura 11). Os tratamentos em ultrassom e autoclave tornaram a superfície mais rugosa e porosa, como pode ser visto nas micrografias da Figura 12, expondo as fibrilas de celulose devido à remoção parcial de hemicelulose e lignina. [16,17]

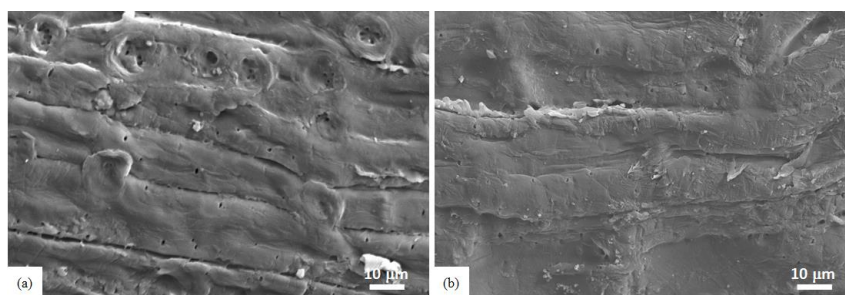


Figura 12: MEV das superfícies das FC tratadas (a) no ultrassom e (b) na autoclave (barra de escala 10 µm).

A Figura 13 apresenta as micrografias das fraturas dos compósitos: 93pcPP/7FC-1, 93pcPP/7FC-2, 93pcPP/7FC-3 e 93pcPP/7FC-4.

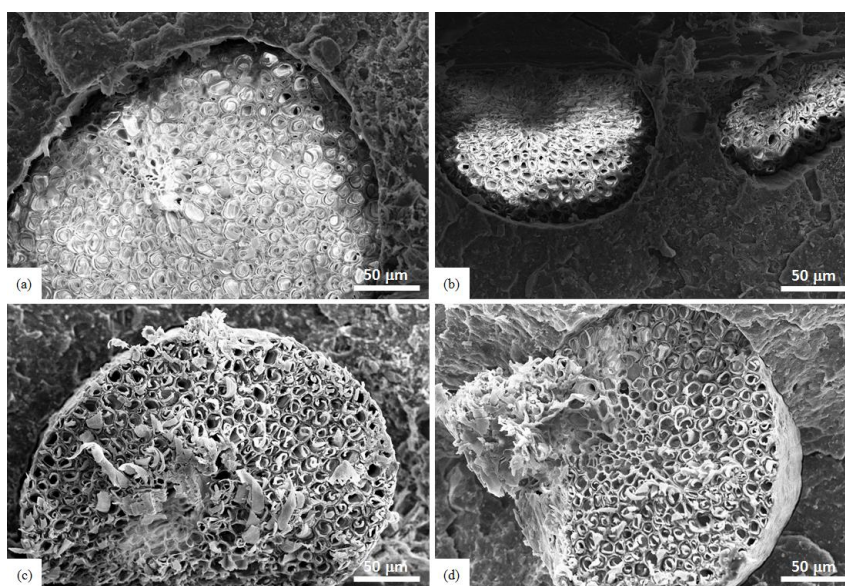


Figura 13: MEV de fraturas dos compósitos: (a) 93pcPP/7FC-1; (b) 93pcPP/7FC-2; (c) 93pcPP/7FC-3; e (d) 93pcPP/7FC-4 (barra de escala 50 µm).

É possível observar uma menor adesão entre a fibra e a matriz nas micrografias dos compósitos 93pcPP/7FC-1 e 93pcPP/7FC-2 em comparação aos compósitos 93pcPP/7FC-3 e 93pcPP/7FC-4. O compósito 93pcPP/7FC-1 foi confeccionado com a FC em seu estado Natural e o 93pcPP/7FC-2, com a FC lavada, sendo a interação mecânica o único tipo de interação existente entre as fases constituintes destes compósitos. Os compósitos 93pcPP/7FC-3 e 93pcPP/7FC-4 que foram usadas as FC tratadas apresentaram uma maior adesão, que pode ser devido a um intertravamento mecânico mais pronunciado, por conta das cavitações, fissuras e porosidades geradas pelos tratamentos, e maior interação entre as fibrilas de celulose e a matriz polimérica, pela remoção parcial de hemicelulose e lignina. A Figura 14 mostra as micrografias das fraturas dos compósitos usando FC tratadas como reforço.

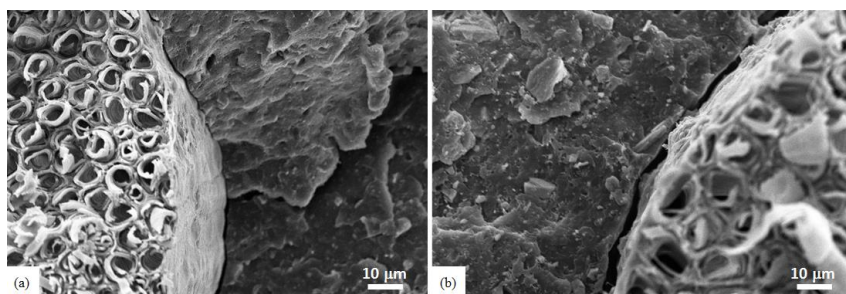


Figura 14: MEV das fraturas dos compósitos (a) 93pcPP/7FC-3 e (b) 93pcPP/7FC-4 (barra de escala 10 µm).

As micrografias da Figura 14 indicam que o tratamento em ultrassom promoveu uma maior adesão entre a fibra e a matriz polimérica em relação ao tratamento em autoclave.

4.3. ENSAIOS DE TRAÇÃO

Os valores médios do Módulo de Young, da deformação e da resistência à tração obtidos para o pcPP e para os compósitos e o valor de referência para a FC estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de Módulo de Young, Deformação e Resistência à Tração para a FC, o pcPP e os compósitos.

Nome	Módulo de Young (GPa)	Deformação (%)	Resistência à Tração (MPa)	Aumento da Resistência (%)
FC [22]	$2,3 \pm 0,7$	$29,9 \pm 12,1$	$128,7 \pm 47,4$	-
100pcPP	$1,8 \pm 0,2$	$7,0 \pm 2,4$	$19,8 \pm 1,5$	-
93pcPP/7FC-1	$1,9 \pm 0,5$	$4,7 \pm 2,9$	$21,2 \pm 1,1$	7,1
93pcPP/7FC-2	$1,9 \pm 0,4$	$4,3 \pm 1,8$	$21,0 \pm 1,6$	6,1
93pcPP/7FC-3	$1,7 \pm 0,2$	$7,4 \pm 1,7$	$22,6 \pm 1,1$	14,1
93pcPP/7FC-4	$1,8 \pm 0,3$	$4,9 \pm 2,9$	$22,5 \pm 1,6$	13,6

Os valores de resistência à tração para os compósitos foram superiores ao pcPP (100pcPP), indicando adesão entre as fases contínua e dispersa. O reforço pela adição de FC também foi observado para os compósitos sem tratamento (93pcPP/7FC-1 e 93pcPP/7FC-2), o que mostra que as rugosidades já existentes nas fibras auxiliaram no intertravamento mecânico e o alinhamento das fibras na matriz melhorou a resistência no sentido da solicitação.

Os tratamentos promoveram estruturas mais rugosas, permitindo a fusão do polímero nos poros e nas fissuras das fibras, aumentando a resistência à tração. Apesar das micrografias mostradas na Figura 14 sugerirem que o tratamento em ultrassom proporcionou maior adesão entre a fibra e a matriz polimérica em relação ao tratamento em autoclave, os valores de resistência à tração observados para os compósitos usando fibras tratadas foram muito semelhantes. Nestes compósitos as fibras estão bem aderidas à matriz, recebendo a transferência de cargas no material.

5. CONCLUSÕES

Os tratamentos das fibras em ultrassom e autoclave podem se classificar como processamentos verdes por fazerem uso de produtos químicos com baixa periculosidade e condições moderadas de temperatura e pressão, sendo econômicos e ambientalmente amigáveis.

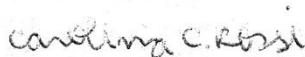
Os compósitos produzidos com 7 % em massa de fibras tratadas apresentaram adesão e um aumento de até 14 % da resistência à tração comparado ao polímero puro, com potencial aplicação nos setores automotivo e de construção como eco-compósitos. As técnicas de

tratamento das fibras e a moldagem do compósito mostraram-se bem-sucedidas em ambiente de laboratório, sendo necessária uma análise custo-benefício para determinar a adequação do processamento em grande escala e se as características finais do produto atendem ou não aos padrões e requisitos industriais.

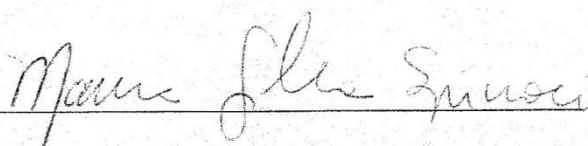
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. 2ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- [2] SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. **A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros**. Quím. Nova, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005.
- [3] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [4] Abiplast: **Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico**. Perfil – 2016. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/file/download/2017/Perfil_2016_Abiplast_web.pdf> Acessado em outubro de 2017.
- [5] Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE), **Fichas Técnicas: Plástico**, São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/4/plasticos>> Acessado em outubro de 2017.
- [6] LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- [7] RABELLO, M. S. **Aditivção de Polímeros**. São Paulo: Artliber Ed., 2000.
- [8] ROSÁRIO, F. et al. **Resíduos de Sisal como Reforço em Compósitos de Polipropileno Virgem e Reciclado**. Polímeros, Vol. 21, 90-97, 2011.
- [9] MORAES, D. V. O. **Avaliação de Propriedades de Fadiga de Compósitos de Polipropileno Reforçado com Fibras de Coco**. 2013. 221 f. Dissertação de Mestrado – Centro Universitário da FEI, São Bernardo, 2013.
- [10] SILVA, R. et al. **Aplicações de Fibras Lignocelulósicas na Química de Polímeros e em Compósitos**. Quím. Nova, Vol. 32, No. 3, 661-671, 2009.
- [11] RAZERA, I. A. T. **Fibras Lignocelulósicas como Agente de Reforço de Compósitos de Matriz Fenólica e Lignofenólica**. 2006. 189 f. Tese de Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [12] SILVA, R. L. **Influência dos Agentes de Acoplamento na Degradação Ambiental de Compósitos de Polipropileno-Fibra de Curauá**. 2014. 93 f. Dissertação de Mestrado - Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, 2014.
- [13] CASTILHOS, L. F. F. **Aproveitamento da Fibra de Coco**. Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR Ago/2011. Disponível em: <<http://www.sbri.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/NTY0MA==>>> Acessado em outubro de 2017.

- [14] ANASTAS, P. T.; WARNER, J. **Green Chemistry: Theory and Practice**. Oxford University Press: Oxford, 1998.
- [15] LENARDÃO, E. J. et al. "Green Chemistry" – Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. Quím. Nova, Vol. 26, No. 1, 123-129, 2003.
- [16] ABDULLAH, M. A. **Autoclave and Ultra-Sonication Treatments of Oil Palm Fruit Bunch Fibers for Celulose Extraction and its Polypropilene Composite Properties**. Journal of Cleaner Production 126, 686-697, 2016.
- [17] NAZIR, M. S. et al. **Eco-Friendly Extraction and Characterization of Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunches**. BioResources 8(2), 2161-2172, 2013.
- [18] American Society for Testing and Materials. ASTM D 882-12: **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- [19] SPINACÉ, M. A. S. et al. **Characterization of Lignocellulosic Curaua Fibres**. Carbohydrate Polymers 77, 47-53, 2009.
- [20] PRADO, K. S.; SPINACÉ, M. A. S. **Characterization of Fibers from Pineapple's Crown, Rice Husks and Cotton Textile Residues**. Materials Research 18(3), 530-537, 2015.
- [21] PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 4th Ed. United States of America: Brooks/Cole Cengage Learning, 2009.
- [22] TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. **Studies on Lignocellulosic Fibers of Brazil. Part II: Morphology and Properties of Brazilian Coconut Fibers**. Composites: Part A, 38, 1710-1721, 2007.



Carolina Cristina Rossi



Prof. Dra. Márcia Aparecida da Silva Spinacé