

ESTUDO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLPA KRAFT DE BAMBU COM DIANIDRIDO 3,3',4,4' BENZOFENONA TETRACARBOXÍLICO

Mario Guimarães Junior

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET–MG, Campus Araxá, Araxá–MG. Doutorando em Eng^a de Materiais pela REDEMAT/UFOP–MG.

Email: mgjunior@araxa.cefetmg.br.

Recibido: Mayo 2013; Aceptado: Agosto 2013

RESUMEN

El bambú es reconocido como un material de ingeniería ampliamente usado para construcción en diversos países. Sin embargo, las desventajas asociadas a su utilización están relacionadas a su naturaleza hidrófila. En este sentido, la esterificación de materiales ligno–celulósicos ha sido bastante estudiada. Este trabajo fue realizado con el objetivo de esterificar la pulpa refinada de bambú proveniente de pulpado industrial *kraft*, previamente tratada con NaOH y con disolventes orgánicos para la producción de materiales menos hidrofílicos. Para verificar si ocurrió la reacción, se realizaron ensayos de FTIR, CHNS–O y termogravimetría. Después de la reacción, los espectros de infrarrojo mostraron bandas referentes a grupos ésteres e ácidos carboxílicos evidenciando el cambio de los grupos OH por grupos éster. Estos resultados fueron comprobados debido al aumento en el valor de contenido de carbono, luego de realizar análisis elemental. El análisis termogravimétrico mostró una caída en la temperatura inicial de degradación de la pulpa en relación a los pre–tratamientos utilizados, así como una disminución de humedad, hechos que comprobaron la eficiencia en la modificación utilizando el dianhídrido BTDA.

Palabras–clave: estabilidad térmica, pulpa de bambú, modificación química, dianhídrido benzofenona tetracarboxílico.

ABSTRACT

Bamboo admittedly and engineering material widely used for buildings in several countries. However, the disadvantages associated to their use are related to their hydrophilic nature. In this sense, the esterification of lignocellulosic materials has been extensively studied. The aim of this work was esterify the refined pulp of bamboo came from kraft industrial pulping, treated with NaOH and organic solvents for the production of less hydrophilic materials. In order to verify the occurrence of reaction, essays of FTIR, CHNS–O and thermogravimetry. After the reaction, the infrared spectra presented bands related to the ester and carboxylic acid groups, evidencing the exchange of OH groups. These results were proven by the gain in the value of carbon content. The thermogravimetric analysis also showed a decrease on initial temperature of degradation, as well as decrease in the moisture, facts that proved the efficiency in the modification using dianhydride BTDA.

Key words: thermal stability, bamboo pulp, chemical treatment, Benzophenone Tetracarboxylic dianhydride

INTRODUÇÃO

As demandas por materiais sustentáveis e os crescentes problemas ambientais vem motivando indústrias e universidades a priorizarem pesquisas envolvendo fibras naturais como agentes de reforço em compósitos, notadamente na área de compósitos poliméricos.

As fibras naturais têm sido favorecidas em detrimento as fibras manufaturadas como reforço devido a benefícios ambientais como a utilização de matéria-prima na sua fonte e fácil disponibilidade de fibras biodegradáveis [1–3]. Para além destas vantagens ambientais, as fibras naturais também oferecem vantagens como baixo custo, fácil disponibilidade, baixa densidade, boa tenacidade e resistência específica favorável [4, 5].

As fibras naturais, como cânhamo e kenaf são frequentemente utilizadas como reforço devido às suas propriedades mecânicas. No entanto, o uso destas fibras apresentam alguns inconvenientes

como a pobre compatibilidade com matrizes hidrofóbicas, alta absorção de umidade e menor estabilidade térmica [6, 7]. Neste sentido, *Dhakal et al.* [8] afirmam que a incompatibilidade entre fibra e matriz pode ocorrer tanto química quanto fisicamente, ocasionando, respectivamente, enfraquecimento e perda de aderência da fibra.

Para superar tais contratempos, fibras lignocelulósicas são sujeitas a modificações superficiais através de tratamentos químicos e físicos [9–11].

De acordo com *Kumar et al.* [10] e *Taherzadeh e Karimi* [12] as fibras podem ser modificadas quimicamente através de isocianatos, anidridos e silanos, e, fisicamente, através de plasma e descarga corona. Dentre as reações de modificação química dos materiais lignocelulósicos, o tipo de reação mais importante é aquele que envolve a substituição dos grupos hidroxílicos, por grupos mais hidrofóbicos. Nesse sentido, a esterificação de materiais lignocelulósicos vem sendo bastante estudada.

Neste sentido, *Okubo et al.* [13] apresenta o bambu como uma alternativa para ser utilizado, seja na forma de fibra ou na forma e pó, em compósitos poliméricos.

Taj et al. [14] afirmam que o uso do bambu como material estrutural é talvez tão antigo quanto a civilização humana, sendo que nas últimas décadas tem havido um crescente interesse no seu estudo devido ao seu baixo custo, boas propriedades mecânicas e rapidez no crescimento.

Dentre as diversas aplicações para esta gramínea, *Navarro* [15] cita o uso das mesmas, na construção civil, fabricação de laminados e reforço de matrizes cimentícias. Já *Varada Rajulu et al.* [16] desenvolveram e estudaram as propriedades de compósitos utilizando epoxy como matriz e fibras curtas de bambu como agente de reforço. *Das et al.* [17] avaliaram diferentes propriedades de vários compósitos empregando o bambu como fibra, fibra em tecido e na forma de pó. *Lee et al.* [18] pesquisaram o efeito da lisina com base de diisocianato como agente de acoplamento nas propriedades dos biocompósitos de poli ácido lático, poli butileno succinato e fibras de bambu.

Neste trabalho as hidroxilas livres da parede celular das fibras que compõem a polpa de bambu, após pré-tratamentos de polpação, mercerização e solventes orgânicos, foram esterificadas utilizando a trietilamina como catalisador e o dianidrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico (BTDA) como agente reticulador. O objetivo foi a formação de uma estrutura mais hidrofóbica que seja compatível às matrizes poliméricas apolares, a exemplo da poliolefinas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de bambu, fibra e polpas, da espécie *Bambusa vulgaris Schrad* foram fornecidas pela CEPASA – Celulose e Papel de Pernambuco S/A, localizada na cidade de Jaboatão dos Guararapes. Antes de serem submetidas ao processo de refino, as polpas passaram pelo processo de polpação industrial conhecido como *Kraft*, com rendimento depurado em torno de

~46% e número KAPPA entre 45 e 55. Na saída da lavagem, o pH variou de 9 a 10, enquanto o °SR sofreu alterações entre 60 e 70°. O álcali ativo variou entre 16 e 18%.

As amostras foram moídas individualmente em moinhos de rotor e classificadas granulometricamente em uma série de peneiras *Tyler*, seguindo as recomendações da Norma WS *Tyler Standard* e *ASTM* [19]. As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas com as amostras retidas em peneiras de 60 mesh.

O tratamento de extração em solventes orgânicos realizou-se segundo a norma *TAPPI T 264 cm* [20], sendo utilizados o etanol e toluol na proporção de 1:2 (v/v). Logo após, iniciou-se o processo de Mercerização, que consistiu na imersão de uma quantidade de polpa na solução de NaOH na concentração de 2% na proporção de 100 g de polpa para cada litro de solução de NaOH. A amostra ficou em contato com a solução alcalina por 2 h em temperatura de 25°C sob vigorosa agitação mecânica, sendo posteriormente lavada em água destilada até a completa eliminação do álcali. As amostras foram então secas em estufa à 100 ± 5°C. Na sequência, para o processo de esterificação, a polpa refinada foi colocada em um balão de fundo redondo contendo dianidrido benzofenonatetracarboxílico (BTDA), trietilamina como catalisador e acetona como solvente durante 48 horas a 55°C. A proporção entre os reagentes foi de 1,0 g de polpa para 2,5 g de BTDA e 1,5 mL de trietilamina. Depois de concluída a reação a polpa refinada foi lavada em acetona e seca em estufa à 100 ± 5°C até massa constante.

A análise térmica das seis amostras de bambu da família *Bambusa vulgaris* Schrad foi realizada em um aparelho SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA da *TA Instruments*. Os ensaios foram realizados em triplicata, sendo as amostras tratadas com hidróxido de sódio e solventes orgânicos aquecidas em intervalos de temperatura de 10 a 630°C. As amostras refinadas e sem refino bem como as naturais e esterificadas foram submetidas a intervalos de temperatura de 10 a 790°C e 10 a 600°C, respectivamente. Os ensaios foram efetuados sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL·min⁻¹. Aproximadamente 5 mg de amostras foram utilizadas.

A espectroscopia na região do infravermelho (4.000–400 cm⁻¹) foi realizada em um espectrofotômetro *Perkin Elmer GX*, operando na resolução de 16 cm⁻¹ e 32 varreduras utilizando pastilhas de Kbr compactadas a 10–12 kgf·cm⁻². A análise elementar foi realizada em um analisador elementar *EAS VARIO MICRO CHNS-O*, utilizando o gás hélio como gás de transporte a uma temperatura de 1.020°C. Para as análises elementares e espectroscópicas utilizaram-se as amostras retidas na peneira de 270 mesh.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No geral, as fibras apresentaram um comportamento térmico semelhante. As curvas TGA mostradas na Figura 1 apresentaram um decréscimo médio de aproximadamente 9% em massa a

100°C para todas as amostras de *Bambusa vulgaris Schrad* tratadas e não tratadas. Essa perda de massa corresponde a evaporação de água das amostras. Entre as temperaturas de 105 a 275°C, as amostras apresentaram pequena perda de massa, indicando estabilidade térmica até 275°C.

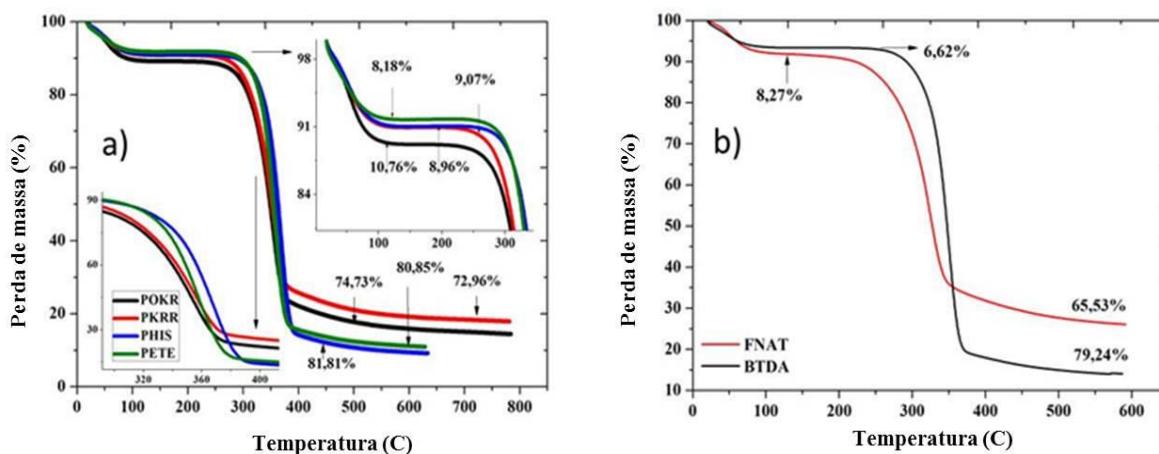


Figura 1. Curvas de DTG das amostras tratadas e não tratadas de *Bambusa vulgaris*. (2a): taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (POKR, PKRR, PHIS and PETE); (2b): taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (FNAT e NETEB). Todas as amostras foram ensaiadas em atmosfera de N_2 sob fluxo de $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. FNAT: fibra natural; POKR: Polpa submetida ao processo industrial de polpação *kraft*; PKRR: polpa refinada após polpação; PHIS: polpa refinada, modificada com hidróxido de sódio; PETE: polpa refinada, modificada com hidróxido de sódio + solventes orgânicos e, NETEB: polpa refinada, modificada com hidróxido de sódio + solventes orgânicos + dianidrido BTDA

Neste contexto, *Asasutjarit* [21] comenta que compósitos que utilizam fibras com maior estabilidade a degradação pela elevação de temperatura, podem ser eficientes retardantes de chama, possibilitando sua utilização no combate e prevenção a incêndios.

Com a ajuda do software *Origin Pro 8.5.1* foi encontrada a faixa de temperatura onde as amostras apresentaram perda de massa, as temperaturas de início de estabilização e degradação, e a temperatura na qual ocorreu 50% de decomposição de massa. Esta última foi mensurada conforme *Canevarolo* [22].

A Tabela 1 mostra que ocorreram aumentos nas faixas de temperatura em que as massas permaneceram constantes. Essa estabilização se iniciou com a fibra natural e terminou na polpa refinada pré-tratada com hidróxido de sódio. Para as amostras modificadas com solventes orgânicos e dianidrido houve queda nos valores destas temperaturas.

Observaram-se diferenças em relação à perda de massa das amostras modificadas e da amostra natural em torno de 330 a 415°C, sendo que todas apresentaram maiores perdas de massa que as amostras naturais. A diferença na porcentagem dos produtos oriundos da pirólise foi atribuída à diferença de composição da fibra natural em relação ao restante das amostras.

Verificou-se ainda aumentos de 12 e 9% nos valores das temperaturas onde aconteceram 50% da perda de massa para PHIS e NETEB, respectivamente, em relação a fibra natural, confirmado a maior estabilidade térmica da polpa refinada tratada com hidróxido de sódio,

ocasionado, principalmente, pela remoção do material amorfó da mesma, uma vez que sua massa foi reduzida em 50% a uma temperatura de 366,63°C.

Tabela 1. Temperatura inicial de estabilização, degradação e de decomposição a 50% de massa das amostras de *Bambusa vulgaris*.

AMOSTRAS	T _i (°C) ¹	T _d (°C) ²	T50% (°C) ³
FNAT⁴	104,95	168,11	327,14
POKR⁵	111,75	238,15	359,02
PKRR⁶	119,46	247,36	363,62
PHIS⁷	120,23	275,92	366,63
PETE⁸	119,75	263,83	364,10
NETEB⁹	115,09	242,26	356,68

¹T_i:Temperatura inicial de estabilização de massa; ²T_d: temperatura de inicial de degradação; ³T50%: temperatura a 50% de decomposição de massa. ⁴fibra natural;

⁵Polpa submetida ao processo industrial de polpação *Kraft*; ⁶polpa refinada após a polpação; ⁷polpa refinada e modificada com hidróxido de sódio; ⁸polpa refinada, modificada com hidróxido de sódio + solventes orgânicos e ⁹polpa refinada, modificada com hidróxido de sódio + solventes orgânicos + dianidrido BTDA.

Vieira [23] estudando compósitos biodegradáveis modificados com cargas e fibras vegetais, encontrou para o amido de milho, casca de mandioca, fibra de coco e farinha de madeira, valores de 240, 209, 206 e 200°C para temperaturas de início de decomposição. *Oliveira e Frollini* [24] pesquisando modificações em fibras para serem utilizadas em compósitos encontraram para fibras de sisal, temperatura de início de decomposição no valor de 250°C. Neste trabalho, tratamento prévio da polpa refinada de bambu com hidróxido de sódio a 2% durante 2 horas, elevou a temperatura inicial de degradação da mesma para 275°C, valor este muito superior ao encontrado na literatura para vários tipos de fibras.

A análise dos resultados de termogravimetria derivada (DTG) mostra com mais clareza a ocorrência de mudança no processo de decomposição das amostras de bambu após os tratamentos realizados. As curvas confirmaram os dados das análises de TGA, sugerindo dois estágios de degradação para todas as amostras analisadas. Em todos os casos ocorreram um pico inicial entre 28 e 90 °C que corresponderam a eliminação de água das amostras. O menor percentual de perda de umidade da polpa esterificada, quando comparada às outras polpas e também a fibra natural, pode ser atribuído ao maior caráter hidrofóbico adquirido pelas fibras modificadas com BTDA em virtude da reação de esterificação. Houve uma queda de aproximadamente 20%, em média, em relação à fibra natural e 28% em relação às polpas.

Os picos principais de perda de massa apresentaram-se com máximo em 365,9°C, com 81,8% de perda de massa para a amostra tratada com NaOH a 2%, e em 360,8°C com 80,7% de perda de

massa, para a amostra tratada com solventes orgânicos.

A amostra modificada com dianidrido apresentou um segundo pico de decomposição em 353,7°C, com 79,2% de perda de massa. A Fig. 2 mostra os resultados encontrados para os ensaios de DTG (primeira derivada da TGA).

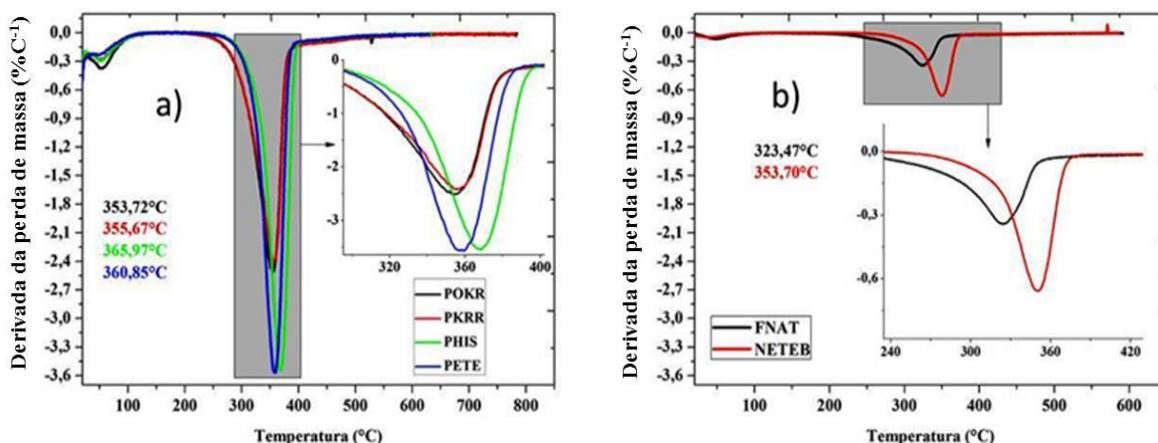


Figura 2. Curvas de DTG das amostras tratadas e não tratadas de *Bambusa vulgaris*. (2a): taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (POKR, PKRR, PHIS and PETE); (2b): taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (FNAT e NETEB). Todas as amostras foram ensaiadas em atmosfera de N_2 sob fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. FNAT: fibra natural; POKR: Polpa submetida ao processo industrial de polpação *Kraft*; PKRR: polpa refinada após polpação; PHIS: polpa refinada, modificada com hidróxido de sódio; PETE: polpa refinada, modificada com hidróxido de sódio + solventes orgânicos e, NETEB: polpa refinada, modificada com hidróxido de sódio + solventes orgânicos + dianidrido BTDA

As mudanças na composição das amostras após modificações químicas em relação a fibra natural levou a um aumento da temperatura principal de decomposição de 323,47 para 365,97°C (aumento de 13%) atribuídas aos processos de polpação *Kraft* e refino, seguido de um tratamento com hidróxido de sódio a 2%, os quais eliminaram grande parte da hemiceluloses e lignina (parte amorfa) existentes nas amostras.

Esta eliminação tornou as amostras termodinamicamente mais estáveis e mais puras, uma vez que suas temperaturas de decomposição foram retardadas em função das modificações realizadas.

Como resultado desta remoção, as fibras extraídas se degradaram a temperaturas mais altas com perda de massa de 81,81%. Após o tratamento com solventes orgânicos e modificação com dianidrido, o pico principal foi deslocado para 360,8 e 353,7°C devido a um provável aumento na reatividade, explicada pela maior intensidade das ligações de hidrogênio, que contribuiu para degradação da fibra da celulose, facilitando o processo de perda e o deslocamento do pico para temperaturas mais baixas.

Este processo também foi facilitado pela reação de esterificação, a qual aumenta a parte amorfa das fibras com consumo das partes cristalinas. A diminuição nas ligações de C–C e o

aumento nas ligações C–O também podem ter colaborado. Neste sentido, *Gurgel et al.* [25] comentam que a diminuição na estabilidade térmica é devido ao menor grau de organização das fibras de celulose após os tratamentos mencionados.

Em seus estudos a respeito de Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina, *Karnitz Junior et al.* [26] encontraram para o bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de cana-de-açúcar mercerizado e bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes, valores de 320, 347 e 376°C, para picos de degradação ocorridos no segundo estágio, respectivamente.

Comparando-se os valores à perda de água na forma de umidade encontrados para a polpa modificada quimicamente com os valores observados para as amostras naturais, sem refino, refinadas e pré-tratadas com NaOH (2%) e com solventes (etanol e toluol + etanol), verificou-se que a polpa refinada modificada com BTDA se apresentou menos hidrofílica.

A tabela 2 mostra o resultado do teste de análise elementar realizado nas amostras de bambu. Pode-se observar claramente um aumento nos teores de carbono e hidrogênio da polpa refinada modificada com o dianidrido BTDA, comprovando assim a eficiência na modificação da superfície da polpa, tornando-a menos hidrofílica. A modificação acarretou um aumento na massa molecular das paredes das fibras que compõe a polpa em função da reação de esterificação, a qual foi causada pelo aumento no teor de carbono tornando-se mais compatível com as matrizes poliméricas de caráter hidrofóbico. Neste sentido, *Gatenholm & Gellerstedt* [27] comenta que, além de reagir com as hidroxilas (OH) das cadeias de celulose, sugere-se também que as reações de esterificação das fibras lignocelulósicas possam ocorrer com as hidroxilas (OH) das moléculas de hemicelulose e das moléculas de lignina, presentes nas fibras que compõe a polpa de bambu formando derivados ésteres. O pesquisador ainda observa que os grupos (OH) destas moléculas (lignina e hemicelulose) também estariam disponíveis para participar da esterificação. Estima-se que o aumento ocorrido no teor de nitrogênio esteja relacionado a trietilamina, que apesar de ter sido utilizada apenas como catalisadora no processo acabou fazendo parte da reação devido ao caráter básico da amina e ácido do hidrogênio no produto final

Pode-se observar também um aumento de cerca de 2,1% na porcentagem de carbono para a polpa modificada com dianidrido em relação a polpa tratada com solventes orgânicos. Esse resultado confirma a elevação na porcentagem de carbono na polpa esterificada. Outra observação importante é quanto ao teor de hidrogênio da polpa refinada tratada com hidróxido de sódio, de 42,41%. Observa-se que, em relação ao tratamento anterior, houve uma redução de aproximadamente 1,5%. Estima-se que o tratamento tenha rompido as extensas ligações de hidrogênio da estrutura lignocelulósica, tornando mais acessível os grupos hidroxílicos para que as reações de esterificação viessem a ocorrer.

Tabela 2. Análise elementar da fibra, polpas sem refino e refinadas de *Bambusa vulgaris Schrad* tratadas quimicamente e livres de tratamento (valores médios).

Caracterização Elementar da Polpa de <i>Bambusa vulgaris Schrad</i> (valores médios)								
Tratamentos	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	C/N	C/H	C/O
FNAT	0,04 (9,75)	45,63 (3,55)	6,75 (4,64)	0,04 (20,15)	47,54 (1,21)	1178,7 (8,75)	6,76 (0,82)	0,96 (0,99)
POKR	0,03 (9,52)	44,25 (3,17)	6,57 (3,79)	0,03 (23,63)	49,12 (1,15)	1235,5 (8,53)	6,72 (1,15)	0,90 (1,19)
PKRR	0,03 (9,20)	43,02 (3,65)	6,44 (4,22)	0,04 (25,6)	50,47 (1,12)	1291,50 (8,24)	6,68 (0,15)	0,85 (1,18)
PHIS	0,02 (9,49)	42,41 (3,73)	6,39 (4,34)	0,09 (23,07)	51,09 (0,92)	1589,2 (8,59)	6,63 (0,97)	0,83 (1,16)
PETE	0,02 (9,32)	42,14 (3,49)	6,37 (4,63)	0,08 (21,36)	51,39 (1,36)	1685,8 (10,15)	6,61 (1,06)	0,82 (0,98)
NETEB	0,05 (8,40)	43,02 (3,94)	6,44 (4,04)	0,07 (20,31)	50,42 (1,26)	481,08 (8,31)	6,67 (0,78)	0,85 (1,03)

N(%): Teor de Nitrogênio; C(%): Teor de Carbono; H(%): Teor de Hidrogênio; S(%): Teor de Enxofre; O(%): Teor de Oxigênio; C/N: Relação Carbono/Nitrogênio; C/H: Relação Carbono/Hidrogênio; C/O: Relação Carbono/Oxigênio. **NOTA:** Os valores entre parênteses referem-se aos coeficientes de variação CV (%). **FNAT:** fibra natural; **POKR:** polpa sem refino; **PKRR:** polpa refinada; **PHIS:** polpa refinada tratada com NaOH a 2%; **PETE:** polpa refinada tratada com NaOH a 2% e submetida a extração com solventes orgânicos; **NETEB:** polpa refinada tratada com NaOH a 2% + extração com solventes orgânicos + esterificação com dianidrido.

A Figura 3, referente ao espectro de absorção da região do IV, mostra o pico de 1.734 cm^{-1} , referente ao grupo acetil e carboxílicos das xilanas, que desaparece com os tratamentos de polpação, refino, mercerização e extração com solventes orgânicos, confirmando a extração de lignina e extractivos da amostra, mas que, reaparece durante o tratamento de esterificação, indica a incorporação de grupos ésteres na polpa. A detecção de uma deformação axial do grupo C=O, indicando incorporação do grupo carbonila na superfície da polpa, mostra que o BTDA foi efetivo na reação de esterificação. A diminuição da banda de 3.422 cm^{-1} também indica o sucesso da reação de esterificação na amostra, bem como na diminuição de umidade. Já o aumento da banda de 1.162 cm^{-1} indica incorporação do grupo éster à polpa. Esta banda é atribuída ao estiramento C=O de grupo éster saturado incorporado após tratamento com dianidrido. O desaparecimento da banda 1.252 cm^{-1} durante os tratamentos de polpação e mercerização, bem como o reaparecimento da mesma durante a modificação com o dianidrido é outro exemplo incontestável do sucesso da modificação química da superfície da polpa tornando-a mais compatível com os polímeros de caráter hidrofóbico *Botaro et al.* [28]. A mesma reaparece porque ocorre a incorporação dos grupos =C–O–C na superfície das fibras que compõe a polpa *Botaro et al.* [28].

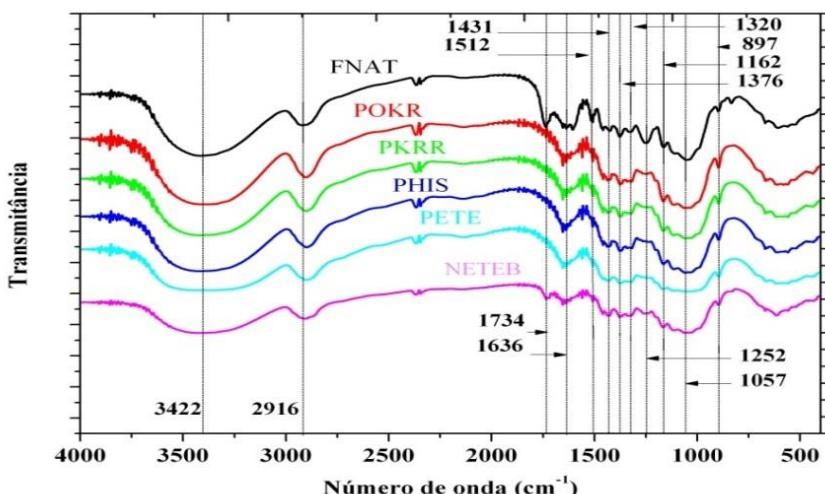


Figura 3. Espectro de absorção na região do IV, de 4.100 a 400 cm^{-1} , das amostras de fibra natural (FNAT), polpa 204onse industrial sem refino (POKR), polpa 204onse industrial refinada (PKRR), polpa 204onse industrial refinada e modificada quimicamente com hidróxido de sódio (PHIS), polpa *Kraft* industrial refinada e modificada quimicamente com hidróxido de sódio + etanol/toluol + etanol (PETE) e polpa *kraft* industrial refinada e modificada quimicamente com hidróxido de sódio + etanol/toluol + etanol + dianidrido (NETEB)

CONCLUSÃO

A modificação química utilizando o dianidrido reduziu em 20% a absorção de água da polpa refinada em relação a fibra natural. A temperatura inicial de decomposição também foi diminuída devido a incorporação do grupo éster, que por sua vez, provocou um incremento no teor de carbono na estrutura final do material lignocelulósico. Espectros de infravermelho mostraram bandas referentes aos grupos éster e ácidos carboxílicos evidenciando a troca de grupos OH por grupos éster na parede celular do material. Os resultados da pesquisa mostraram a eficiência do uso do dianidrido benzofenona tetracarboxílico como agente reticulador na mudança da composição química superficial da polpa refinada de bambu, tornando-a menos hidrofílica e mais adequada para ser utilizada como agente de reforço em polímeros de natureza apolar, a exemplo do que já vem sendo feito com o anidrido acético no processo conhecido como acetilação.

Agradecimentos. Os autores agradecem ao CEFET-MG, a CEPASA S/A pelo envio das amostras de bambu, aos Departamentos de Ciências Florestal e Química, da UFLA-MG, a FAPEMIG, a REDEMAT e a Fundação Gorceix.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Oza S, Wang R, Lu N “Thermal and Mechanical Properties of Recycled High Density Polyethylene/hemp Fiber Composites”, *International J. Applied Science and Technology*, **1** (5), 31 (2011)
- [2] Kabir MM, Wang H, Lau KT, Cardona F, Aravinthan T “Mechanical properties of chemically-treated hemp fibre reinforced sandwich composites”, *Composites Part B: Engineering*, **43**(2), 159 (2012)
- [3] Singha AS, Thakur VK “Mechanical Properties of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites”, *Bull. Mater. Sci.*, **31**(5), 791 (2008)
- [4] Chandramohan D, Marimuthu KA “Review on Natural Fibers”, *International J. Research and Reviews in Applied Sciences*, **8** (2), 194 (2011)
- [5] Martins MA, Joekes I “Tire rubber-sisal composites: effect of mercerization and acetylation on reinforcement”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**(9), 2507 (2003)
- [6] Li X, Tabil LG, Panigrahi S “Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review”, *J. Polymers and the Environment*, **15**(1), 25 (2007).
- [7] Habibi Y, El-Zawaway WK, Ibrahim MM, Dufresne A “Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues”, *Composites Science and Technology*, **68** (6-7), 1877 (2008)

- [8] Dhakal H, Zhang Z, Richardson M “Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites”, *Composites Science and Technololy*, **67**(7-8), 1674 (2007)
- [9] Xie YJ, Hill CAS, Xiao ZF, Militz H, Mai C “Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review”, *Composites Part a—Applied Science and Manufacturing*, **41**(7), 806 (2010)
- [10] Kumar P, Barret DM, Delwiche MJ, Stroeve P “Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production”, *Ind. Eng. Chem. Res*, **48**(8), 3713 (2009)
- [11] Mukhopadhyay S, Fangueiro R. Physical Modification of Natural Fibers and Thermoplastic Films for Composites – A Review, *J. Thermoplastic Composite Materials*, **22**(2), 135 (2009)
- [12] Taherzadeh MJ, Karimi K “Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review”, *Int. J. Mol. Sci.*, **9**, 1621 (2008)
- [13] Okubo K, Fujii T, Yamamoto Y “Development of bamboo-based polymer composites and their mechanical properties”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **35** (3), 377 (2004)
- [14] Taj S, Munamar AM, Khan S “Natural Fiber–Reinforced Polymer Composites 2”, *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences*, **44** (2), 129 (2007)
- [15] Navarro EHA “Estudo teórico experimental a flexão de lajes de concreto reforçadas com bambu”. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro, Brasil. Pontifícia Universidade Católica, 2002
- [16] Varada Rajulu A, Narasimha Chary K, Ramachandra Reddy G, Meng YZ “Void Content, Density and Weight Reduction Studies on Short Bamboo Fiber–Epoxy Composites”, *J. Plastics Composites Reinforced*, **23**(2), 127 (2004)
- [17] Das M, Chakrabarty D “Influence of Alkali Treatment on the Fine Structure and Morphology of Bamboo Fibres”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102** (5), 6489 (2006)
- [18] Lee SH, Wang S, Chakrabarty D “Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **37**(1), 80 (2006).
- [19] ASTM D 1921, *Standards Test Methods for Particle Size (Sieve Analylis) of Plastic Materials*, Philadelphia (EUA): American Society For Testing And Material Standards, 2001.
- [20] TAPPI – Standard Method T264 om-93 – *Tappi Test Methods, Technical Association of Pulp and Paper Industry*, 1993
- [21] Asasutjarit C “Development of coconut coir-based lightweight cement board”, *Construction and Building Materials*, **21**, 277 (2007)
- [22] Canevarolo Junior SV “Técnicas de caracterização de polímeros”, São Paulo: Artliber Editora, 2004.
- [23] Vieira MMG “Desenvolvimento de compósitos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais”. Dissertação de Mestrado. São Carlos, São Paulo, Brasil. Universidade Federal de São Carlos, 2010
- [24] Oliveira F, Frollini E “Sisal fibers modified with sodium lignosulphonate: improvement of adhesion between fibers and phenolic type matrices”, en 26th Polymer Processing Society, 2010, Banff. 26th Polymer processing society, 1–8 (2010)
- [25] Gurgel LVA, Freitas RP, Gil LF “Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydrid”, *Carbohydrate Polymers*, **77**(3), 653 (2009)
- [26] Karnitz Junior O, Gurgel LVA, Perin de Melo JC, Botaro VR, Melo TMS, Gil, RPF, Gil LF “Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution single metal solution by chemically sugarcane bagasse”, *Bioresource Technology*, **98** (6), 1291 (2007)
- [27] Gatenholm P, Gellerstedt F “Surface properties of lignocellulosic fibers bearing carboxylic groups”, *Cellulose*, **6** (2), 103 (1999)
- [28] Botaro VR, Siqueira G, Megiatto Junior JD, Frollini E “Sisal Fibers Treated with NaOH and Benzophenone Tetracarboxylic Dianhydride as Reinforcement of Phenolic Matrix”, *Inc. J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 229 (2010)