

COMPÓSITOS DE POLIACRILONITRILA/FIBRA DE BANANEIRA PREPARADOS *IN SITU*

Luanda Silva de Moraes*, Juliana M.F. da Silva, Daniele C. Bastos

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste-UEZO, Rio de Janeiro (Brasil). Correo electrónico: luandamoraes@uezo.rj.gov.br, luandasmoraes@yahoo.com.br

Recibido: Diciembre 2014; Aceptado: Julio 2015

RESUMEN

As fibras naturais são atualmente muito aplicadas em compósitos poliméricos devido a sua abundância e biodegradabilidade. Compósitos poliméricos preparados *in situ* é uma forma de obter um material com boa dispersão da carga na matriz. Neste trabalho, a fibra de bananeira foi submetida a um tratamento químico que teve por finalidade propiciar uma melhor interação fibra/matriz. Os compósitos de PAN/fibra foram sintetizados *in situ*. Os resultados de microscopia ilustraram que a fibra apresentou boa interação com o polímero. Esse comportamento foi confirmado no ensaio de dureza, o qual informou uma tendência de aumento da propriedade mecânica com o aumento do teor de fibra no compósito.

Palavras-chave: Polimerização *in situ*, Poliacrilonitrila, Fibra natural, Compósitos poliméricos

ABSTRACT

Natural fibers are now widely applied in polymer composites for its abundance and biodegradability. Polymeric composites prepared *in situ* polymerization is a way to obtain a material with good dispersion of load in the matrix. In this work, banana fiber was subjected to a chemical treatment that aimed to provide a better interaction of the fiber/matrix. The PAN/fiber composites were synthesized *in situ* polymerization. The results illustrate that the microscopy of the composite showed good interaction with the polymer. This behavior was confirmed in the test of hardness which has registered a tendency for the mechanical properties with increasing fiber content in the composite.

Keywords: Situ polymerization, Polyacrylonitrile, Natural fiber, Polymeric composites

INTRODUÇÃO

Atualmente os compósitos poliméricos têm sido amplamente estudados buscando uma melhora nas propriedades dos materiais. A síntese *in situ* de um compósito com fibras naturais vem para buscar uma melhoria em suas propriedades mecânicas e térmicas. A técnica de polimerização *in situ* de compósitos poliméricos consiste em agregar uma carga orgânica ou inorgânica ao polímero durante o crescimento das cadeias. Os materiais preparados segundo esta estratégia geralmente, resultam em materiais híbridos mais homogêneos [1].

As fibras naturais são cada vez mais utilizadas como reforços para termoplásticos, pelas boas propriedades mecânicas que confere ao material, a sua biodegradabilidade e por ser uma matéria prima de baixo custo. Desta forma o desenvolvimento de compósitos poliméricos sintéticos com fibras naturais contribui para a redução da poluição ambiental [2].

Nos compósitos poliméricos a dispersão das fibras naturais na matriz do polímero é um dos mais importantes parâmetros para alcançar estabilidade no material final. Materiais compósitos exibem boas propriedades mecânicas, entretanto o percentual de carga deve ser observado para que não ocorra diminuição das propriedades [3].

Segundo Sanchez e colaboradores, para melhorar a adesão na interface fibra/matriz, as fibras naturais precisam ser submetidas a tratamentos químicos, para que possam interagir com a matriz

polimérica. O tratamento alcalino (mercerização) das fibras é uma das possibilidades de baixo custo [4]. A definição de mercerização proposta pela ASTM D1695 considera este um processo no qual as fibras vegetais são submetidas a uma interação com solução aquosa de uma base forte, para produzir grande intumescimento, resultando em mudanças na estrutura, nas dimensões, na morfologia e nas propriedades mecânicas das fibras [5].

A Poliacrilonitrila (PAN) é uma poliolefina caracterizada principalmente por ser muito resistente térmica e mecanicamente. Podendo assumir três diferentes transições térmicas (fases amorfa, paracristalina e cristalina). A PAN pode facilmente atingir a sua temperatura de ciclização de anéis e tornar-se um material insolúvel e infusível. Esta característica é desfavorável para conformação termoplástica do polímero, porém é aproveitada com o propósito de obtenção de um material de alto valor agregado e tecnológico, conhecido como fibra de carbono [6–8].

O objetivo deste trabalho é preparar *in situ* compósitos de poliacrilonitrila/fibra de bananeira para posterior caracterização, visando à melhoria das propriedades mecânicas e obtenção de placas com alta resistência mecânica.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Reagentes. Neste trabalho foram utilizados acrilonitrila (Vetec), fibra de bananeira (RJ, Brasil); sulfato ferroso amoniacal; persulfato de potássio; metabissulfito de sódio; ácido sulfúrico, ácido fosfórico, etanol.

Métodos

Tratamento da fibra. Cerca de 20 g de fibra moída e seca foi triturada em um moinho de facas analítico. Posteriormente, o material foi selecionado em um peneirador granulométrico. A granulometria escolhida foi de 100 mesh.

Mercerização (Tratamento alcalino – NaOH). Previamente ao tratamento alcalino a fibra foi lavada com água destilada e seca à 60°C até massa constante. A mercerização foi realizada com solução de NaOH 1 % m/v à temperatura ambiente durante 1 hora. Posteriormente as fibras foram lavadas com água destilada até alcançar pH neutro e seca em estufa a 60°C por 24 horas.

Acetilação. A fibra mercerizada foi submetida ao tratamento de acetilação. Foram transferidos para um bêquer 200 mL de solução de ácido acético/anidrido acético na razão 1:1,5 m/m e 20 gotas de ácido sulfúrico, utilizado como catalisador. A fibra foi transferida para o bêquer e a suspensão foi submetida a um banho ultrassônico por 3 horas. Após permanecer em repouso por 24 horas na solução ácida, a fibra foi então lavada com água destilada até atingir pH em torno de 5. A fibra foi seca em estufa a 60°C até massa constante.

Polimerização. O sistema para a polimerização foi montado com um balão de fundo redondo

de três bocas com capacidade de 500 mL, acoplado a um condensador de bolas, placa de aquecimento, banho termostático, agitador mecânico e um termômetro conforme Figura 1. Para a polimerização da Poliacrilonitrila pura (PAN pura) foram transferidos para o balão 100 mL de água destilada, 3 gotas de ácido fosfórico e ácido sulfúrico até atingir pH 3. Posteriormente, foi adicionada a solução de sulfato ferroso amoniacial, 25 mL de acrilonitrila, solução de metabissulfito de sódio e a solução de persulfato de potássio. O sistema reacional foi mantido em agitação de 230 rpm por 3 horas.

Após o período de reação o polímero obtido foi precipitado em etanol e purificado com água destilada/etanol e filtrado em funil de *Büchner* com auxílio da bomba de vácuo. A seguir o polímero foi seco em estufa a 60°C até massa constante. Para a síntese dos compósitos, a rota reacional foi a mesma da síntese da PAN pura. Nesse caso, a fibra foi adicionada ao balão juntamente com os 100 ml de água destilada, foi mantida a agitação por 1 hora antes da adição dos demais reagentes (monômero e sistema iniciador).



Figura 1. Sistema de polimerização.

CARACTERIZAÇÃO

Análise térmica (DSC e TGA). A Calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada no equipamento *Netzsch* DSC 200 F3, em atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 50 mL/min, na faixa de temperatura de 50 a 400°C.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento SDT-Q600 da *TA Instruments* sob atmosfera de N₂ com fluxo de 20 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C por minuto e varredura de temperatura de 20 a 700°C.

Análise microestrutural (MEV e DRX). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no equipamento *Scanning Electron Microscope JOEL* modelo JSM-6490LV, com aceleração de 20 kV. Para a metalização das amostras equipamento *Bal-Tec*, modelo: SCD050 – *Sputter Coater*, a atmosfera utilizada foi de argônio e as condições foram: 15 minutos para preparação do vácuo; 2 minutos para metalização à 40 mA com temperatura da bancada de 22°C.

A difratometria de raios X (DRX) foi realizada em difratômetro de raios X *Rigaku*, modelo *Ultima IV*, com varredura em 2θ na faixa de 2 a 40°, potência de 40 kV e corrente de 20 mA.

Análise de dureza Shore. O ensaio de dureza foi realizado segundo a norma ASTM D2240-02 com corpos de prova em forma de filmes empilhados até atingir a espessura de 6 mm. O *Durômetro Shore D* utilizado da marca *Bareiss*, atende as normas DIN ISO 7619, DIN EM ISO 868, DIN 53505 e ASTM D2240. Foram realizadas 7 aferições e descartadas a maior e a menor. Foram determinados então a média e desvio padrão para as 5 aferições restantes.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das quatro reações de polimerização são apresentados na Tabela 1.

É possível observar que as polimerizações tiveram rendimentos satisfatórios, contudo a amostra JS05 com 0,1 g de fibra de bananeira obteve o menor rendimento em relação às demais polimerizações.

Tabela 1. Polimerizações.

Amostra	Rendimento (%)	Fibra (adic.) (%)
JS04	58	0
JS05	53	1
JS07	74	3
JS08	70	7

De acordo com os resultados obtidos através da análise termogravimétrica (TGA), na Tabela 2 é possível observar as temperaturas de degradação térmica bem como as temperaturas de fusão dos polímeros. A fibra apresentou duas perdas de massa, a primeira em 71°C, que provavelmente pode ser atribuída à presença de água e produtos residuais do tratamento químico. A segunda perda de massa foi observada em 352°C característica da fibra de bananeira [7]. De um modo geral, as temperaturas de degradação térmica dos compósitos estão bem próximas a do polímero puro.

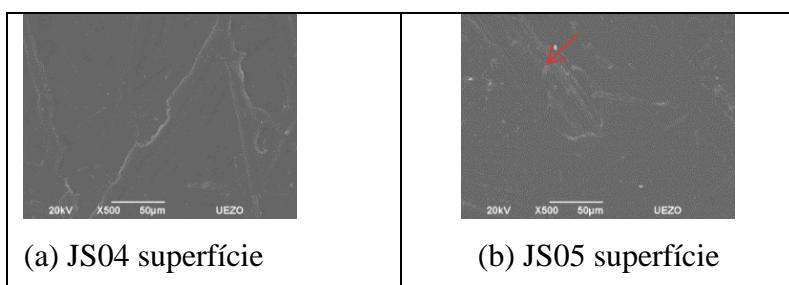
Tabela 2. Temperaturas de perda mássica (T_G) e fusão cristalina (T_m) obtida a partir das análises térmicas.

Amostra	$1^a T_G$ (°C)	$2^a T_G$	$3^a T_G$	T_m	

			(°C)	(°C)		(°C)	
Fibra	71		352	-		-	
JS04	293		-	444		279	
JS05	300		352	434		284	
JS07	292		360	442		278	
JS08	291		361	444		277	

O fato das fibras apresentarem um tamanho médio de partícula relativamente elevado, na ordem de 100 mesh, colabora para uma interação superficial do polímero com a fibra. Dessa forma, propriedades microscópicas, isto é, a nível molecular não são incrementadas. Isso pode justificar os valores de T_m e T_g (temperaturas de degradação térmica).

Conforme pode ser avaliado, o compósito JS05 contendo 1% de fibra é o que apresentou as melhores temperaturas de perda de massa, já que começa a degradar a uma temperatura maior que a PAN pura e a dos demais compósitos. A primeira perda de massa da PAN pura ocorre em 293°C enquanto a do compósito ocorre a 300°C. Para os compósitos JS07 com 3% de fibra natural e JS08 com 7% é possível observar que a primeira perda de massa ocorre a uma temperatura levemente inferior que a do polímero puro, o que pode ser resultado dos maiores percentuais de fibra natural adicionado aos compósitos. Em relação à temperatura de fusão cristalina, se observa que a T_m do compósito JS05 é superior a da PAN pura sugerindo que a adição de fibra de bananeira possa ter auxiliado na cristalização do polímero. Já a presença de fibra em altas concentrações (3 e 7%) pode ter dificultado o alinhamento das cadeias e reduzido a estabilidade dos cristais, uma vez que essa fibra tem a característica de ser muito volumosa. Dessa forma, a partir de concentrações mais elevadas de fibra, as T_m dos compósitos foram próxima a do polímero puro, tendendo à diminuição. A Figura 2 apresenta as micrografias da PAN pura (JS04) e a do compósito com 1% de fibra de bananeira (JS05) que apresentou os melhores resultados nas análises térmicas. Foram realizadas micrografias de superfície e de fratura criogênica. Pode-se observar que houve uma boa interação entre a matriz polimérica e a fibra assinalada na imagem, uma vez que as fibras estão completamente aderidas na matriz polimérica.



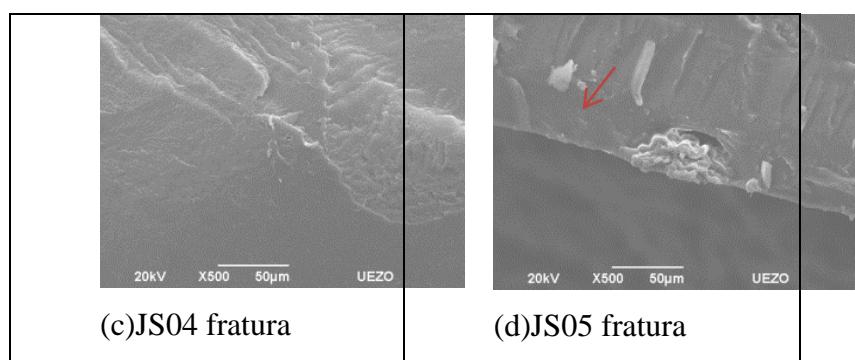


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV. (a) JS04 superfície, (b) JS05 superfície, (c) JS04 fratura e (d) JS05 fratura.

É possível observar na Figura 2-d que a fibra foi totalmente envolta pelo polímero o que pode sugerir uma boa interação matriz fibra.

Os resultados da análise de difração de raios X (DRX) são apresentados na Figura 3. Os difratogramas ilustram uma tendência à diminuição da intensidade dos picos característicos da PAN pura ($2\theta = 17$ e 29°) quando o teor de fibra aumenta no compósito.

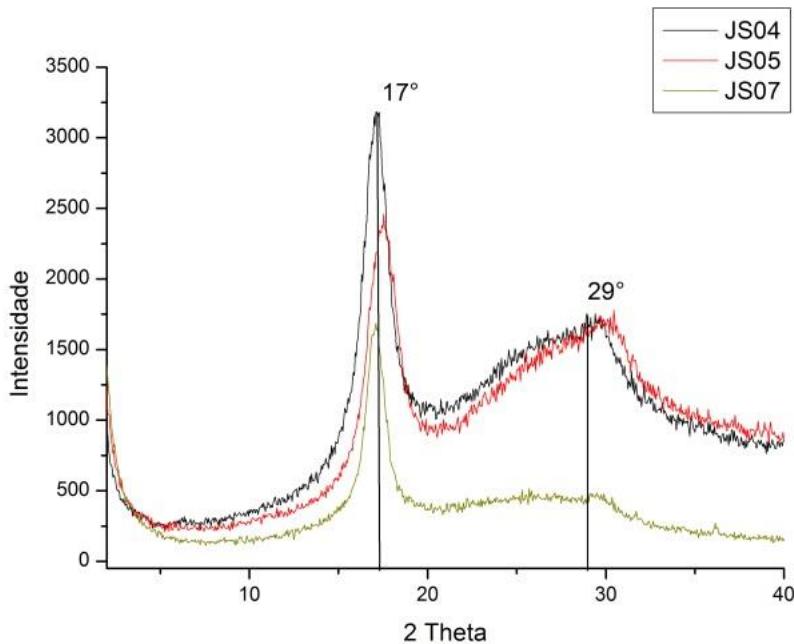


Figura 3. Difratogramas de Raios X da PAN pura e dos compósitos PAN/fibra 1 e 3% .

Os picos foram levemente deslocados, formando um halo amorfo, indicando assim uma alteração na estrutura cristalina da PAN. A Figura 4 ilustra o comportamento mecânico em relação à dureza dos polímeros sintetizados. A dureza dos compósitos PAN/fibra aumentou com o teor de fibra alimentado na polimerização *in situ*. Esse fato corrobora com os resultados das análises térmicas e microscópicas.

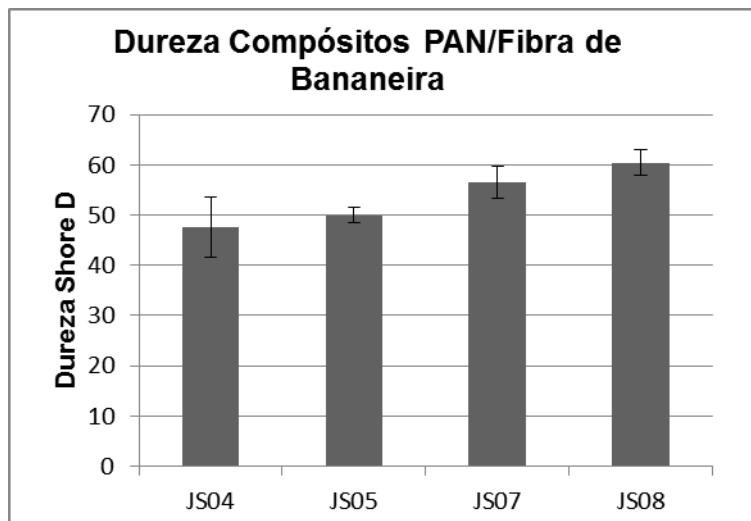


Figura 4. Dureza dos polímeros sintetizados.

CONCLUSÕES

A síntese *in situ* dos compósitos originou materiais com uma boa dispersão da fibra de bananeira na matriz polimérica conforme ilustrado nas micrografias. Foi possível observar que com baixo teor de fibra o compósito apresenta melhores propriedades térmicas. Enquanto que com maiores percentuais de fibra a cristalinidade do material diminui.

Agradecimentos. Ao CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] Esteves ACC, Barros-Timmons A, Trindade T “Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos”, *Química Nova* **27** (5), 798 (2004)
- [2] Bonelli CMC, Elzubair E, Miguez Suarez JC “Comportamento Térmico, Mecânico e Morfológico de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reciclado com Fibra de Piaçava”, *Polímeros* **15**, 256 (2005)
- [3] JOG JP, Nabi Saheb D “Natural Fiber Polymer Composites: A Review”, *Advances in Polymer Technology* **18**, 351 (1999)
- [4] Sanchez EMS, Cavani CS, Leal CV, Sanchez CG “Compósito de Resina de Poliéster Insaturado com Bagaço de Cana-de-Açúcar: Influência do Tratamento das Fibras nas Propriedades”, *Polímeros* **20**, 194 (2010)
- [5] Bledzki AK, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres, *Progress Polymer Science* 24, 1999, p. 221–274.
- [6] Motta C “Preparação e caracterização de hidrogéis superabsorventes a partir de quitosana e poliacrilonitrila”, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil 2009
- [7] Yang-Jin Kim, Do-Hwan Kim, Bon-Cheol Ku, Han-Ik Joh, “Synthesis and properties of thermally reduced graphene oxide/polyacrylonitrile composites”, *J. Phys. and Chem. Solids*, **73**, 741 (2012)
- [8] Guimarães Junior M, K. Monteiro Novack, V. R. Botaro, Thiago de Paula Protásio, “Caracterização de polpas de bambu modificadas visando melhorias em suas interações interfaciais para aplicações em compósitos”, *Revista Iberoamericana de polímeros* **13**(3), 89 (2012)