

ESTUDO DA APLICAÇÃO DA FIBRA DO CAULE DO *ZEA MAYS* NAS PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO

**Keli Vanessa Salvador Damin^{1*}, Rafael Nuremberg², Luciano da Silva³,
Franciele Boeng Mendes³**

1) Instituto Federal de Santa Catarina, Chapecó, Santa Catarina, Brasil. Correio eletrônico: kelivsd@gmail.com

2) Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, São Paulo, Brasil. Correio eletrônico: rafael_nuernberg@hotmail.com

3) Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, Santa Catarina, Brasil

Departamento do Curso Técnico em Mecânica, Instituto Federal de Santa Catarina, 898130-000, Chapecó, Santa Catarina, Brasil. Correio eletrônico: keli.salvador@ifsc.edu.br

Recibido: Junio 2015; Aceptado: Diciembre 2015

RESUMO

As cargas são uma categoria de aditivos que visam diminuir o custo final ou alterar alguma de suas propriedades mecânicas, atuando como reforços. Um dos materiais comumente utilizados como reforços são as fibras, entre elas as de origem vegetal tem sido atualmente mais utilizada pelo menor custo ambiental, devido a aspectos ligados à recuperação das matérias-primas e reaproveitamento de materiais no final do ciclo de vida produtivo. A atividade agrícola tem forte presença no *Brasil*, onde o cultivo de *Zea mays* (popularmente chamado de milho) se torna presente em praticamente todos os estados. Sendo assim o presente trabalho estudou a incorporação da fibra presente no caule de *Zea mays* no polipropileno formando um compósito. Para isso a fibra foi preparada e caracterizada por ATR. Em seguida foram realizadas três formulações com diferentes percentuais de fibra, os quais foram caracterizados por análise térmica (TGA), análise mecânica e absorção de água.

Palavras-chaves: Polímeros reforçados, fibra do caule de *Zea mays*, polipropileno.

RESUMEN

Las cargas son una categoría de aditivos destinados a reducir el costo final o cambiar algunas de sus propiedades mecánicas, en calidad de refuerzos. Uno de los materiales comúnmente utilizados como refuerzos son las fibras, incluyendo las de origen vegetal que son usadas hoy en día para reducir impacto ambiental debido a problemas relacionados con la recuperación de materias primas y reutilización de los materiales al final del ciclo de vida productivo. La agricultura tiene una fuerte presencia en *Brasil*, donde el cultivo de *Zea mays* (llamado popularmente maíz) se hace presente en casi todos los estados. Así este trabajo estudia la incorporación de la fibra presente en *Zea mays* en lo polipropileno formando un material reforzado. Para esto la fibra fue preparada y caracterizada por ATR. Se realizaron tres formulaciones con diferentes porcentajes de fibra, las que se caracterizaron por análisis térmico (TGA), análisis mecánico y absorción de agua.

Palabras claves: Polímeros reforzados, fibra del tallo de *Zea mays*, polipropileno.

INTRODUÇÃO

Grande parte das propriedades dos polímeros é intrínseca, ou seja, elas são características fundamentais para o polímero específico. Algumas dessas propriedades estão relacionadas e são controladas pela estrutura molecular. No entanto para algumas aplicações torna-se necessário modificar as propriedades mecânicas, físicas e químicas a um nível muito maior do que é possível pela simples alteração dessa estrutura molecular fundamental. Para isto aditivos são introduzidas intencionalmente a fim de melhorar ou modificar muitas dessas propriedades e, dessa forma, tornar um polímero mais útil em serviço; entre os aditivos mais utilizados estão as cargas [1].

Cargas são materiais sólidos, insolúveis, que são adicionados aos polímeros durante o processamento em quantidades suficientes para diminuir o custo final ou para alterar de forma

controlada alguma de suas propriedades mecânicas. A combinação produz um material heterogêneo com duas ou mais fases sólidas distintas, comumente chamado de compósitos. As cargas são divididas de acordo com a forma de atuação. As cargas que alteram as propriedades mecânicas do produto são chamadas de cargas de reforço [2].

O polipropileno (PP) é um plástico comercialmente encontrado com uma grande variedade de massa molar, polidispersão e cristalinidade. As propriedades mecânicas do PP no produto final são funções tanto da estrutura molecular, quanto das condições de processamento. A morfologia final é função da temperatura de fusão, orientação do polímero e das taxas de aquecimento e resfriamento [3,4]. Entre os polímeros, o polipropileno é um dos mais estudados quando se pretende obter polímeros carregados e reforçados [5, 6].

Os materiais compósitos reforçados podem ser enquadrados em dois grandes grupos: os materiais reforçados com partículas e os materiais compósitos reforçados com fibras. Quando a matriz de um compósito reforçado com fibras é fabricada a partir de um material polimérico, o compósito pode ser denominado Polímero Reforçado com Fibras (PRF) [1]. Dependendo do tipo de elemento de reforço e do tipo de polímero que forma a matriz, podem ser obtidos compósitos com propriedades bem diferentes [1].

Os principais fatores que afetam o desempenho físico dos compósitos com fibras são as propriedades mecânicas das fibras, sua orientação, formato e composição, as propriedades mecânicas da matriz e a adesão entre as fibras e a matriz [7].

As fibras ainda são classificadas como sintéticas ou naturais, sendo que esta última ainda pode ser divida em fibras vegetais, animais e minerais [8]. As fibras vegetais são uma das variedades de fibras naturais obtidas a partir de caules, folhas, raízes, frutos e sementes de plantas [9]. Recentemente, muitos estudos sobre compósitos de fibras naturais foram realizados [10–14]. As fibras naturais, tais como algodão, bagaço de cana, juta, rami, palma e do cânhamo foram investigadas como reforços para plásticos reforçados com fibras [15]. As vantagens de se utilizar fibras vegetais em relação a materiais de reforço tradicionais, tais como fibras de vidro, talco e mica, são: baixo custo; baixa densidade; alta tenacidade; boas propriedades mecânicas e térmicas; redução do desgaste de máquina; acabamento de superfície melhorada em peças moldadas (comparado aos compósitos de fibra de vidro); facilidade de separação e biodegradabilidade [16–18]. Também deve ser mencionada que a natureza oca, das fibras vegetais, pode transmitir isolamento acústico ou propriedades de amortecimento para alguns tipos de matrizes [19]. Além disso, pode-se combinar um reforço de alta condutividade térmica a uma matriz de baixa condutividade térmica elevando dissipação do fluxo de calor do compósito formado, o que é desejável em sistemas que geram aquecimento indesejável [20]. Outra vantagem

importante de fibras naturais é que elas são relativamente abundantes na natureza e, portanto, podem ser obtidas a partir de recursos renováveis [17]. Contudo a maioria das fibras naturais tem baixas temperaturas de degradação ($\sim 200^{\circ}\text{C}$), o que as tornam incompatíveis com polímeros termo fixos que têm altas temperaturas de cura. Além disso, compósitos de fibras naturais podem apresentar algumas desvantagens, tais como uma menor resistência ao impacto, maior absorção de umidade (que traz mudanças sobre dimensional ocasionando micro-rachaduras) e estabilidade térmica pobre [21]. A hidrofilicidade das fibras naturais, reflete de forma negativa, resultando em uma alta absorção de umidade e fraca adesão a matrizes hidrofóbicas. Por outro lado, essas fibras podem ser tratadas para diminuir a avidez por água e melhorar a aderência à matriz [22].

Por serem materiais considerados “ecologicamente corretos” compósitos com fibras vegetais tem-se mostrado uma alternativa viável em muitas aplicações na substituição de polímeros reforçados com fibra de vidro e outras cargas [10–14, 23]. Um fator importante que favorece o emprego de fibras vegetais como insumos renováveis é o crescente significado que vem assumindo a perspectiva de economia de energia por meio da redução de peso dos componentes, bem como os aspectos ligados à recuperação das matérias-primas e reaproveitamento de materiais no final do ciclo de vida do produto [24].

O *Zea mays* por sua vez é uma atividade agrícola muito presente no Brasil, sendo utilizado para o consumo humano e animal. O caule desta planta é rico em fibras sendo estas envolvidas por uma matriz esponjosa constituída basicamente por lignina.

Atualmente após a colheita, o *Zea mays* possui como única atividade a geração de matéria orgânica para o produtor. Um meio de agregar valor ao *Zea mays* é a utilização da fibra presente no caule de *Zea mays* como fibra de reforço no polipropileno de modo a formar um compósito. O presente estudo avalia o efeito da incorporação da fibra do caule de *Zea mays* no polipropileno em relação às propriedades mecânicas do material final.

MATERIAIS E MÉTODOS

Extração, preparação e caracterização da fibra. A fibra utilizada no presente trabalho foi retirada do caule da planta *Zea mays*. Primeiramente o caule da planta foi cortado em gomos e expostos ao sol por 8 horas durante seis dias. Para a realização do tratamento químico das fibras, o caule, que já estava na forma de gomos, foi cortado em pedaços menores que então foram depositados em um vasilhame e embebidos em solução de NaOH 6% durante 1 hora à 50°C . Após esse período, as fibras se desprenderam do caule e foram lavadas com água para remoção do excesso de NaOH com o auxílio de uma peneira, em seguida as fibras foram lavadas em ácido acético até atingir pH neutro e então lavadas em água, por duas vezes, para retirar o ácido acético

como realizado em [22]. Terminada a etapa de extração, as fibras foram secas numa estufa *Servitec* – CT308, à 50°C por 14 horas.

Após secas as fibras foram trituradas com o auxílio de um moinho granulador *Mecanofar* – *MF* e em seguida moídas com um moinho periquito. Utilizando-se uma peneira, fez-se a homogeneização de modo a obter fibras com 2 mm de comprimento. A caracterização da fibra foi realizada por meio da técnica de Espectroscopia Transformada de *Fourier* com reflexão total atenuada (ATR/FT-IR) da *Shimadzu* modelo *IR Prestige-21* sendo analisadas fibras submetidas ao tratamento químico e fibras que não sofreram o tratamento químico.

Preparação e caracterização dos corpos de prova. As fibras, já preparadas, foram colocadas, juntamente com os pellets virgens (para injeção) de PP, em estufa para a retirada da umidade por três horas. Após esse período, as fibras e os pellets de PP foram homogeneizados de modo a proporcionarem três formulações diferentes: com 5, 10 e 15% de fibra em peso. O material foi processado numa extrusora tipo *Oryzon*, modelo *OZ-E-EXL22*, para a formação dos pellets, havendo sempre uma purga entre cada uma das formulações. Na extrusão utilizou-se as temperaturas de 140°C na zona 1, 150°C na zona 2, 154°C na zona 3 e 170°C na zona 4 e uma rotação de 80 rpm.

Os pellets foram novamente levados à estufa por 2 horas a 100°C para retirada da umidade. Em seguida, o material foi processado em uma injetora *Himaco* modelo *LHS 15080*, obtendo-se 27 amostras. Durante a injeção utilizou-se as temperaturas de 160°C na zona 1, 170°C na zona 2 e 180°C na zona 3.

Os corpos de prova das diferentes composições foram submetidos a ensaio de tração uniaxial, para caracterização das propriedades mecânicas. Para tal, se utilizou de uma máquina universal de ensaios da marca *Emic* modelo *DL10000*. A velocidade de ensaio foi de 50 mm/min.

Os corpos de prova também foram submetidos a ensaio de absorção de água, sendo que o mesmo se procedeu realizando-se a imersão dos corpos de prova em água, onde foram mantidos por intervalos de tempo de 30 minutos, e pesados com balança analítica entre cada intervalo; os corpos de prova foram mantidos nesta condição até a estabilização do peso dos mesmos.

O ensaio de análise termogravimétrica (TGA) foi feito com amostra do material em forma sólida, utilizando-se de equipamento do tipo *TGA Q500* da *TA Instrument* numa taxa de aquecimento de 20°C/min. Os resultados dos ensaios realizados são discutidos a seguir.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização por ATR/FTIR. A Figura 1 mostra o resultado obtido no ensaio de ATR/FTIR para o polipropileno puro. No espectro do polipropileno são observadas as seguintes

bandas: 3.000–2.850 cm⁻¹ – região referente à deformação axial da ligação C–H e 3.600–3.300 cm⁻¹ – região típica da deformação axial da ligação O–H que pode ter sido proveniente da umidade no momento da injeção ou da carga do polímero, já que o PP possui uma estrutura isenta de ligação O–H.

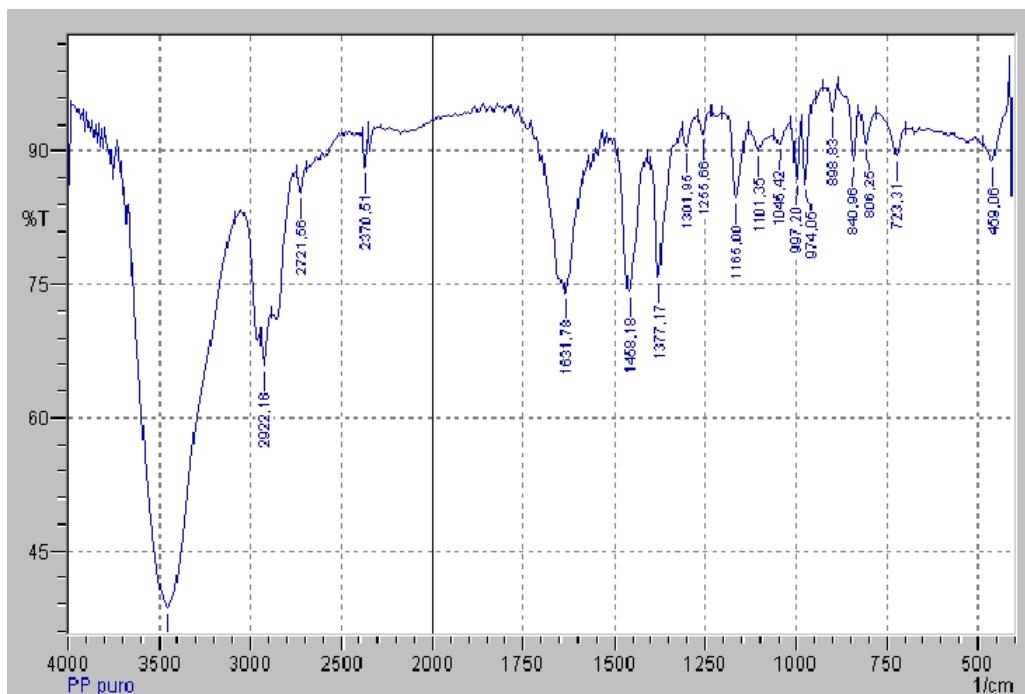


Figura 1. Resultados obtidos por meio de ATR/FTIR para o PP puro.

As Figuras 2 e 3 mostram os resultados obtidos nos ensaios de ATR/FTIR para a fibra de *Zea mays* antes e após o tratamento químico, respectivamente.

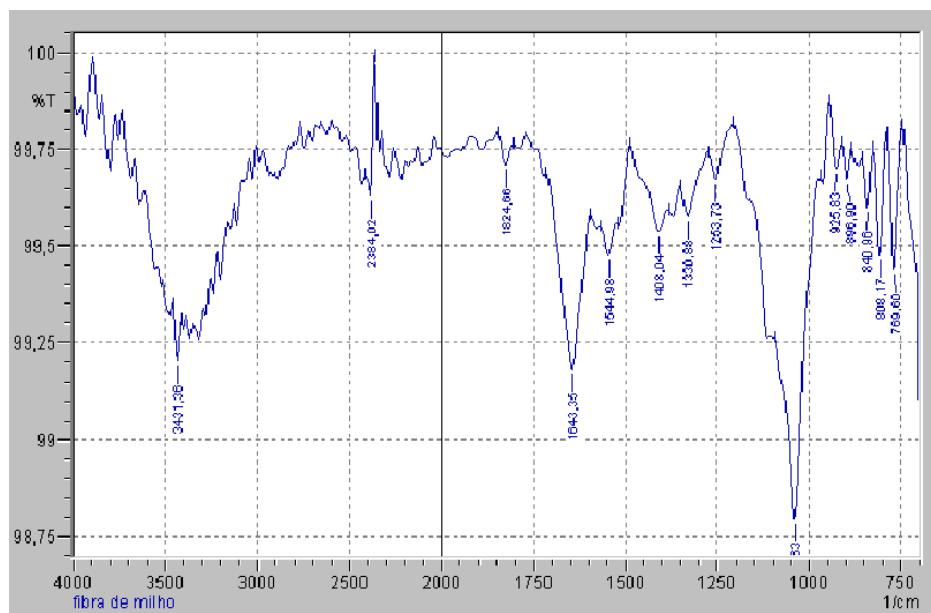


Figura 2. Resultados obtidos por meio de ATR/FTIR para a fibra de *Zea mays* sem tratamento.

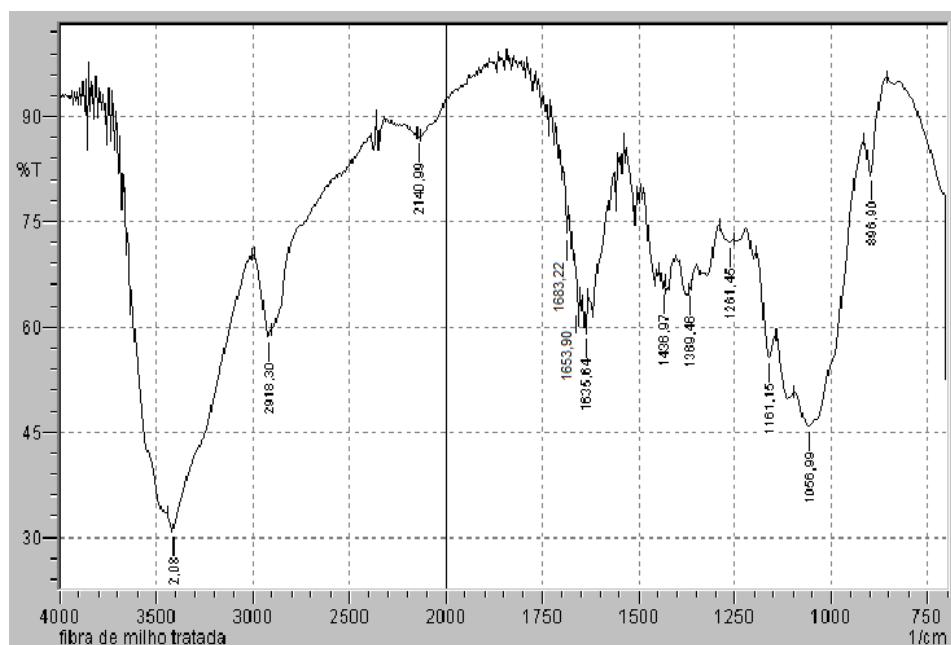


Figura 3. Resultados obtidos por meio de ATR/FT-IR para a fibra de *Zea mays* após o tratamento.

Comparando-se os espectros da fibra de *Zea mays* com e sem tratamento observam-se algumas bandas em comum: 3.550–3.200 cm^{-1} – região característica da deformação axial da ligação O – H, presente na estrutura da lignina e 1.667–1.640 cm^{-1} – região característica da deformação axial da ligação C = C, também presente na estrutura da lignina. Essas duas bandas em ambos os espectros, referentes às ligações O – H e C = C da lignina, indicam que apesar de ter sido realizado um tratamento básico, nem toda a lignina ao redor da fibra foi retirada durante o tratamento, havendo resíduos de lignina na fibra tratada. Já a banda na região de 1.450–1.400 cm^{-1} presente em ambos os espectros é referente à fibra de *Zea mays*. No espectro referente à fibra de *Zea mays* após o tratamento (Figura 3) observa-se ainda uma banda na região de 1.700–1.600 cm^{-1} característica da deformação axial da ligação C = O que supõem-se ser gerada durante a quebra da lignina devido ao processo de limpeza básico.

A Figura 4 apresenta os resultados de ATR/FTIR para o polipropileno com a adição da fibra de *Zea mays* tratada. Comparando esse espectro com os três anteriores, observam-se novamente a presença das bandas: 1.450–1.400 cm^{-1} – região referente à fibra de *Zea mays*; 1.667–1.640 cm^{-1} – característica da deformação axial da ligação C = C, proveniente de resíduos de lignina; 3.000–2.850 cm^{-1} – região referente à deformação axial da ligação C–H do PP e 1.700–1.600 cm^{-1} – região característica da deformação axial da ligação C = O gerada durante a quebra da lignina.

É importante ressaltar que a ausência, no espectro de PP com as fibras de *Zea mays*, da banda proveniente da ligação O–H, presente no espectro PP puro, é devido ao fato de que houve a troca do lote da matéria prima (PP) devido ao término do material que então se fez necessária a abertura de um novo saco de pellets.

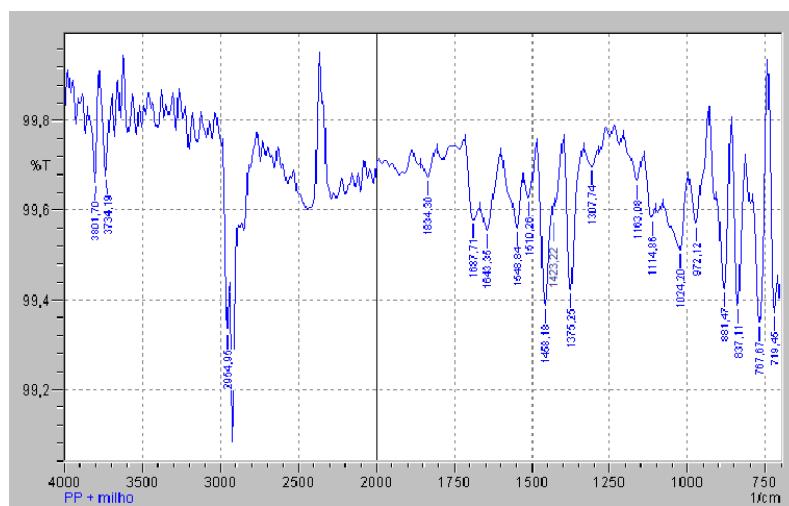
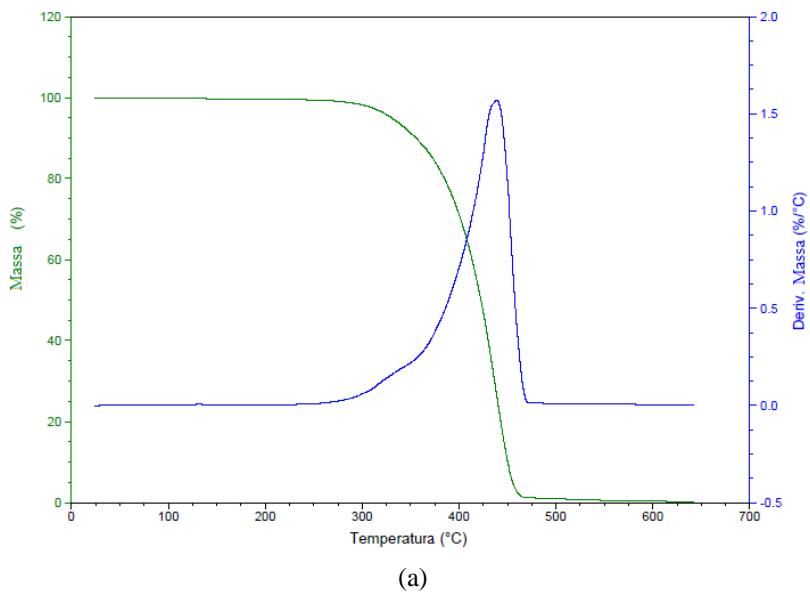
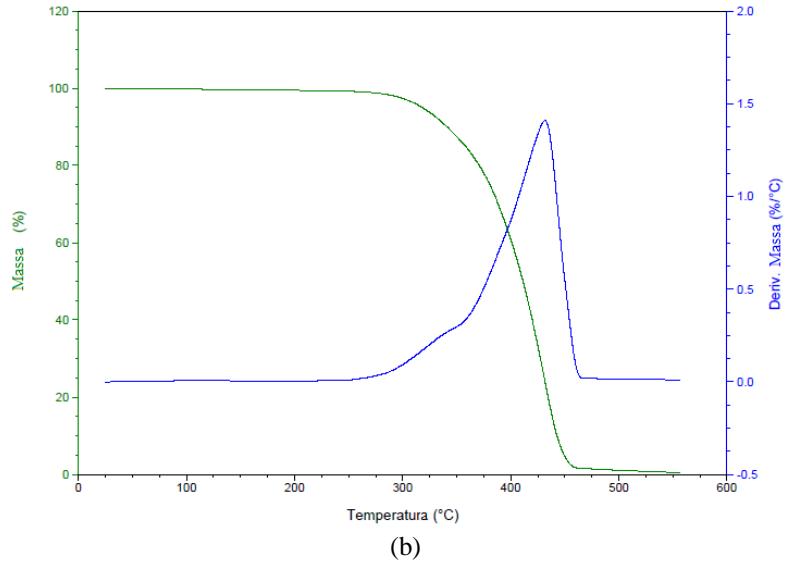


Figura 4. Resultados obtidos por meio de ATR/FTIR para o polímero (PP) com a adição da fibra de *Zea mays* tratada.



(a)



(b)

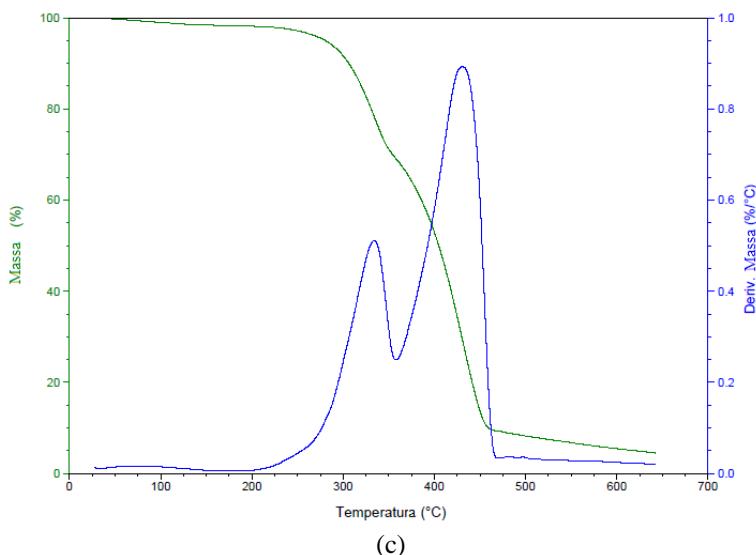


Figura 5. TGA das amostras e suas respectivas derivadas: a) 5% em massa de fibra, b) 10% em massa de fibra, e c) 15% em massa de fibra.

Caracterização por análise termogravimétrica (TGA). Com a análise termogravimétrica obteve-se a derivada da curva da perda de massa em relação à temperatura, que é vista na Figura 5. Os resultados mostram que para as amostras com 5, 10, e 15% de fibra há o aparecimento de um primeiro pico por volta de 325°C. Este pico ocorreu de forma mais evidente para amostra com 15% em massa de fibra e indica a temperatura de degradação da fibra (325°C).

A temperatura de degradação da matriz polimérica que é a temperatura no qual ocorre a perda máxima de massa também foi evidenciada nas três amostras e ocorreu por volta dos 435°C.

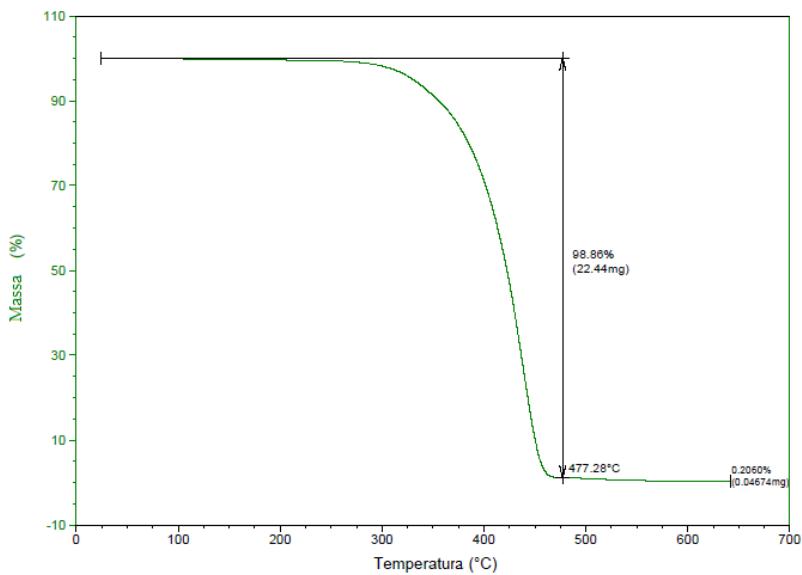


Figura 6. TGA da amostra com 5% em massa de fibra.

Como pode ser visto na Figura 6 a degradação da fibra na amostra com 5% foi imperceptível na curva real. Tal fato pode ser explicado pela baixa quantidade de fibras e a taxa de aquecimento elevada a que foi conduzido o ensaio. Outra hipótese pode ser a forte interação da fibra com a

matriz, resistindo à degradação e desencadeando a degradação da matriz logo em seguida, não sendo assim detectada pelo equipamento nenhuma diferença de comportamento na curva real.

Já o resultado de TGA para a amostra com 10% de fibra (Figura 7) apresentou duas regiões distintas de perda de massa. Inicialmente a amostra perde 13% de sua massa devido à degradação da fibra e posteriormente inicia a degradação da matriz perdendo o restante da massa.

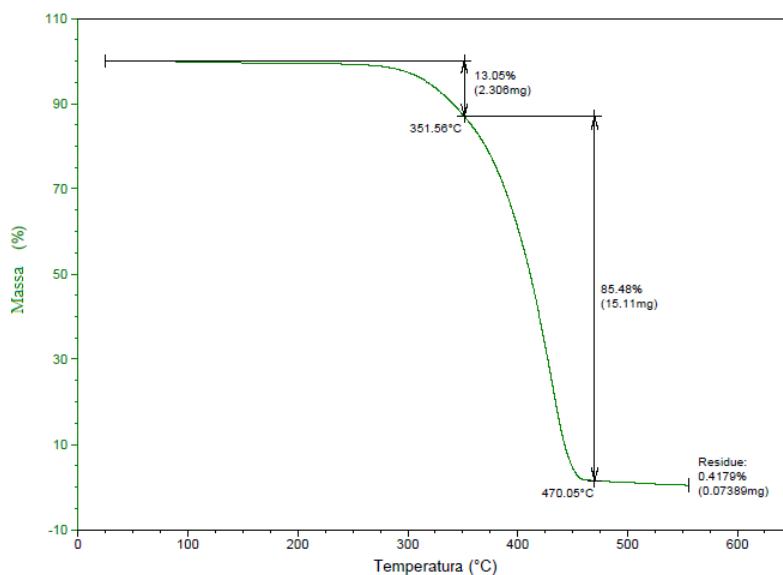


Figura 7. TGA da amostra com 10% em massa de fibra.

Já a amostra com 15% de fibra apresentou inicialmente uma perda de muito maior do que o percentual real de fibra presente na amostra. Como pode ser visto na Figura 8 a amostra perde cerca de 30% de sua massa até a temperatura de 350°C. Uma explicação para isso seria a degradação localizada da matriz ocasionada pela reação exotérmica de degradação da fibra. Como nessa amostra o percentual de fibra é relativamente maior, a quantidade de calor liberado dessa reação poderia ser significativo ocasionando a degradação localizada da matriz.

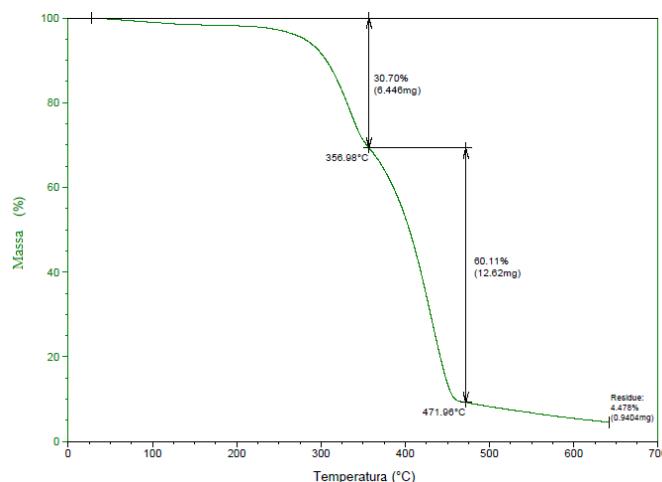


Figura 8. TGA da amostra com 15% em massa de fibra.

Ensaio de tração. Os ensaios mecânicos foram realizados com o intuito de avaliar a influência do teor de reforço adicionado ao polímero, para tal, compararam-se os resultados do ensaio de tração do material virgem e com reforço. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Comparando-se os resultados de tensão máxima e tensão de escoamento, pode-se afirmar que a inclusão dos reforços não alterou significativamente os valores de tensão do polímero para as diversas amostras, sendo que a composição que apresentou o pior resultado de tensão máxima foi aquela com 15% de fibra.

Tabela 1. Valores do módulo de elasticidade e tensão máxima.

Material	Tensão de escoamento kgf/mm ²	Tensão máxima kgf/mm ²	Módulo de elasticidade kgf/mm ²	Deformação total mm
PP virgem	2,02 \pm 0,03	3,87 \pm 0,22	144 \pm 36	70 \pm 59
5% fibra	2,04 \pm 0,04	3,56 \pm 0,46	155 \pm 78	13 \pm 8
10% fibra	1,98 \pm 0,04	3,53 \pm 0,47	179 \pm 70	6 \pm 3
15% fibra	1,82 \pm 0,16	3,02 \pm 0,38	51 \pm 94	4 \pm 1

Em contrapartida, a deformação do polímero para as amostras com inclusão da fibra diminuiu, apresentando os menores valores para a amostra com maior percentual de inclusão da fibra, conforme pode ser visto na Tabela 1.

Os valores de módulo de elasticidade aumentaram para as amostras que tiveram a adição de até 10% em fibra, sendo que o melhor resultado foi encontrado para a composição de 90% PP e 10% fibra e o pior a composição 85% PP e 15% fibra.

Ao se estabelecer um comparativo entre os resultados da Tabela 1, pode-se concluir que a adição de percentuais superiores a 10% do reforço estudado acabam por prejudicar as propriedades mecânicas do polímero. Tal fato pode se dar por falta de interação entre a fibra e o polímero, visto que com maiores percentuais de reforço as fibras sofrem interação entre si, o que faz com que a fibra se comporte como pontos de fragilização na estrutura do polímero.

Absorção de água. Os resultados presentes na Figura 9 mostram que o maior percentual de fibra incorporada ao polímero causa a absorção de maior quantidade de água pelo polímero. Esse fato se dá pelo crescimento do número de vazios presentes na matriz polimérica com o aumento do percentual de carga, fazendo com que a água seja absorvida mais facilmente.

Valores elevados de água absorvida devem ser evitados porque causam a destruição da estrutura da fibra, conduzindo ao inchamento e a estabilidade dimensional. Além disso, a água atua como um agente de separação entre a interface polímero/fibra.

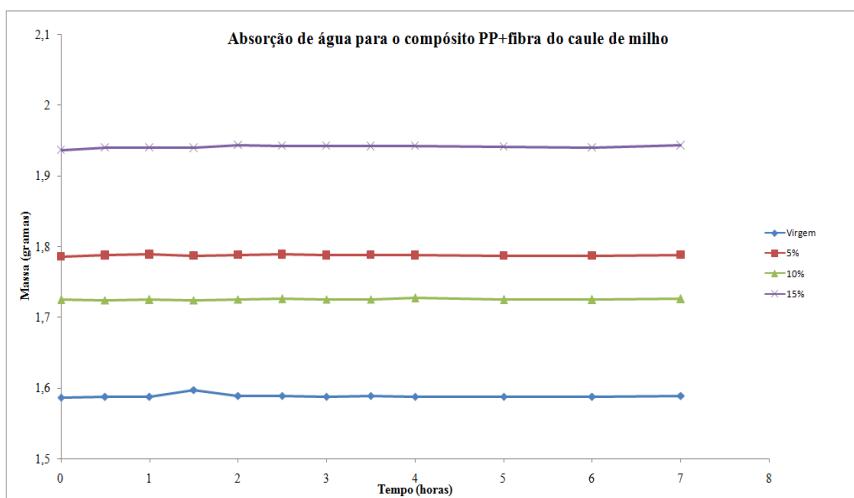


Figura 9. Absorção de água para as diferentes composições estudadas.

CONCLUSÃO

Pode-se afirmar que a composição com melhor desempenho é aquela de 95% PP/5% de fibra, entretanto, os valores de tensão de ruptura e módulo de elasticidade se mostraram mais satisfatórios para a composição 90% PP/10% fibra. A lignina não foi retirada totalmente pelo processo de ataque básico visto que ligações típicas desse composto foram verificadas no espectro da fibra após o tratamento. Os resultados de TGA demonstraram que o polímero compósito é termicamente estável até temperaturas próximas à 325°C, acima dessa temperatura inicia o processo de degradação da fibra.

A adição de fibra ao polímero aumentou a quantidade de água absorvida pelo polímero, o que compromete sua aplicação em produtos que necessitam de estabilidade dimensional, além disso, a degradação da fibra devido à absorção de água pode causar fragilização do material.

Desta forma o uso da fibra presente no caule de *Zeas Mays* como aditivo no polipropileno deve ser usado avaliando o custo-benefício entre disponibilidade e custo da fibra com as propriedades do compósito formado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Callister WD “Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais, uma abordagem integrada”. 7^a edición. Rio de Janeiro: LTC. 2008.
- [2] Wang K et al., *Composites Science and Technology*, 95(1), 2014
- [3] Masson TJ “Desenvolvimento e reciclagem do polipropileno modificado pela presença de cargas híbridas”, Tese de Doutorado. São Paulo, Brasil. Universidade Mackenzie, 1998
- [4] McCrum NG et al. “Principles of Polymer Engineering”, Oxford (Inglaterra), University Press Inc. 1994
- [5] Gatchter R, Muller H “Plastics Additives Handbook”. Hanser Publishers, Munich 1990
- [6] Richardson TL “Composites: a Design Guide”, New York, Industrial Press Inc. 1987
- [7] Garcez MR “Alternativas para melhoria no desempenho de estruturas de concreto armado reforçadas pela colagem de polímeros reforçados com fibras”, Tese de doutorado. Porto Alegre, Brasil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007
- [8] Finkler M et al., *Pol.: Cien. e Tecn.*, 15(9) (2005)
- [9] Rao KNM, Rao KM, *Compos. Struct.*, 77(3) (2007)

- [10] Gao LL et al., *J. Appl Polym Sci.*, **116** (3), (2010)
- [11] Fornasieri M et al., *Compos Parte A.: Appl S.*, **42**(2), (2011)
- [12] Ribeiro da Silva V et al., *Polym. teste*, **32**(4), (2013)
- [13] Chen SH et al., *Carbohydr. Polym.*, **88**(4), (2012)
- [14] Lee BH et al., *Compos Sci Technol*, **69**(15) (2009)
- [15] Shibata S, Cao Y, Fukumoto I, *Polym. Test.*, **24**(6) (2005)
- [16] Krishnan M, Narayan R, *Mat. Res. Process.*, **266** (93) (1992)
- [17] Torres FG, Cubillas ML, *Polym. Test.*, **24**(694) (2005)
- [18] Behzad T, Sain M, *Compos. Sci. Technol.*, **67**(7-8) (2007)
- [19] Herrera-Franco PJ, Valadez-González A, *Compos.*, **35**(3), (2004)
- [20] Idicula M et al., *Compos. Sci. Technol.*, **66**(15), (2006)
- [21] Athijayamani MA, Thiruchitrambalam U, Pazhanivel NB, *Mater. Sci. Engin.*, **517**(1) (2009)
- [22] Paul SA et al., *Composites: Part A*, **39**(113) (2008)
- [23] Shang S et al., *Composites Ciência e Tecnologia*, **93**(18), (2014)
- [24] Zabold J, Kleba I, *Plas. Ind.*, **11**(47) (2004)