

INFLUÊNCIA DO USO DE PLASTIFICANTES NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DOS BIOCOMPÓSITOS DE ACETATO DE CELULOSE COM FIBRAS NATURAIS

Letícia B. Margonari^{1*}, Giovanna V. Silva¹, Cristiane R. Martins¹

1-Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas - ICAQF, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP, Diadema, SP, Brasil

**e-mail: leticia.borges26@unifesp.br*

RESUMO

Atualmente, o interesse mundial em materiais que geram menos impacto ambiental vem crescendo consideravelmente, e com isso, a busca de tecnologias que permitam que os polímeros se tornem biodegradáveis a partir da incorporação de materiais naturais, principalmente as fibras e/ou uso de plastificantes, crescem como forma de contornar a não biodegradabilidade desses materiais. O uso de plastificantes incorporado ao acetato de celulose (AC) confere um produto final com menor rigidez, facilitando o seu processamento. Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da adição dos plastificantes, trietilcitrate (TEC) e dimetilftalato (DMP), na obtenção de biocompósitos mais sustentáveis. As misturas foram realizadas em extrusora dupla-rosca e a moldagem por injeção. Os efeitos do tratamento químico e da concentração (2-6% em massa) da fibra de sisal (FS) nas propriedades térmicas e mecânicas destes biocompósitos foram avaliados e indicaram uma nova perspectiva de aplicação em produtos com design sustentável. As análises das curvas termogravimétricas (TGA) para os acetatos plastificados mostraram que a temperatura de degradação na presença do DMP é menor que a do TEC. A adição das fibras naturais no acetato plastificado com DMP resultou em uma boa resistência à tração comparados com o acetato puro, já os biocompósitos com TEC apresentaram uma pequena melhora em relação com a utilização do plastificante DMP.

Palavras-chave: *Acetato de celulose, fibras naturais, plastificantes, compósitos, propriedades mecânicas.*

INTRODUÇÃO

Atualmente, o interesse mundial em materiais que gerem um menor impacto ambiental vem crescendo consideravelmente, e um exemplo dessa preocupação é a crescente busca por novas tecnologias que permitam que os polímeros se tornem biodegradáveis, ou seja, que degradem-se pela ação de microorganismos naturais como bactérias, fungos e algas. Nesse sentido, tem sido feito estudos na incorporação de fibras naturais em compósitos poliméricos, os quais obtiveram resultados positivos com relação ao aprimoramento das propriedades dos biopolímeros quando comparado com os polímeros sem a incorporação de fibras. A vantagem da utilização da fibra natural em relação a sintética corresponde ao fato das fibras naturais serem biodegradáveis, consumirem menos energia e serem capazes de gerar renda para diversas famílias. A fibra de sisal, proveniente da folha *Agave Sisalana*, é uma das fibras mais cultivadas do mundo e, em compósitos, essa fibra é capaz de conferir uma ótima resistência ao impacto, à tração e flexão devido à fibra de sisal apresentar um maior módulo de elasticidade e resistência mecânica, quando comparada à outras fibras naturais. ^(2,3)

O acetato de celulose é originado da celulose e possui como principal característica a

biodegradabilidade, além de apresentar alta transparência, brilho e tenacidade, ser de baixo custo e atóxico. Gutiérrez et al. conduziram estudos da produção de compósitos de acetato de celulose utilizando fibras de curauá e perceberam que um balanço ideal na aplicação de dosagem das fibras com o plastificante utilizado apresentaram propriedades mais equilibradas.⁽⁴⁾ Também foram obtidos resultados interessantes visando a incorporação de fibras naturais em outras matrizes poliméricas, como por exemplo, na matriz de poli (ácido láctico) (PLA), em que produziram compósitos com um aumento das propriedades mecânicas de flexão, impacto e tração quando adicionado de 5 a 15% da fibra de sisal na matriz.⁶

A mercerização é um processo químico que gera mudanças estruturais em um material. Gutiérrez et al. mostraram que a mercerização das fibras de curauá quando comparadas com a fibra sem tratamento, resultando em um aumento da rugosidade superficial das fibras tendo um bom resultado como ligamento interfacial em forma de ancoragem com a matriz polimérica, aumentando o processo de adesão e gerando uma melhora no seu módulo elástico.^(1,4)

A utilização do plastificante trietilcitrate (TEC) na obtenção de biocompósitos de acetato de celulose e fibra de sisal (AC/FS) foi motivada pelo fato dele ser um produto biodegradável e ecologicamente correto.⁴ Já o plastificante dimetilftalato (DMP), já vem sendo utilizado pela indústria, porém não foram encontrados relatos acadêmicos sobre a sua utilização.

Desta forma, neste trabalho são apresentados os resultados obtidos para estudos sobre a influência da concentração e tratamento da fibra de sisal, bem como o tipo de plastificante empregado no processamento em extrusora dupla-rosca e avaliação das propriedades térmicas e mecânicas de biocompósitos acetato/fibra de sisal.

MATERIAIS E MÉTODOS

A fibra de sisal (FS) na forma de fibras curtas com dimensão de 3,5 mm foi adquirida por meio de doação da empresa Hamilton Rio. A FS foi lavada com água para retirar qualquer tipo de impurezas durante 2 horas e secas em uma estufa de circulação por 5 horas a 80°C. Os plastificantes utilizados foram o citrato de trietila (TEC) da marca Neon e o dimetilftalato (DMP). O acetato de celulose (AC) foi obtido por meio de doação da Metalzilo e oriunda da linha M49@bioplastics (Mazzuchelli). O AC foi seco na estufa de circulação durante 7 horas em uma temperatura de 85°C com a finalidade de remover a umidade.

Primeiramente, foi feito o tratamento da fibra natural, em que foi separado e pesado uma quantidade de sisal para que realizassem os tratamentos de limpeza das fibras por mercerização. O tratamento de mercerização foi feito com o hidróxido de sódio (NaOH) em uma solução de 10% de NaOH por um período de 2 horas. Após esse período foram realizadas sucessivas lavagem com água para ser retirado todo NaOH. Depois de lavar, a secagem foi feita em uma estufa de circulação de ar por um período de 5 horas.

Após a pré-mistura, conforme a Tabela 1, as formulações foram submetidas ao processamento termomecânico em extrusora dupla rosca (Rheomex 600) acoplado ao reômetro de torque (Polylab OS) da Haake-Thermo Scientific. Este processo foi conduzido em dez zonas de temperatura, variando de 180 a 190°C (zonas de alimentação, compressão, dosagem e matriz) e velocidade de rotação de 300 rpm. Os biocompósitos extrudados foram resfriados à temperatura ambiente e peletizados.

Tabela 1: Nomenclatura das formulações dos compósitos

AMOSTRAS (%)	PROPORÇÃO EM MASSA DE ACETATO/FIBRA (%)	PLASTIFICANTE (1,2%)	FIBRA DE SISAL (%)	TRATAMENTO DA FIBRA
AC	100	-	-	-
AC2FSN/T	96,8/2	TEC	2	Natural
AC2FSM/T	96,8/2	TEC	2	Mercerização
AC2FSN/D	96,8/2	DMP	2	Natural

AC2FSM/D	96,8/2	DMP	2	Mercerização
AC4FSN/T	94,8/4	TEC	4	Natural
AC4FSM/T	94,8/4	TEC	4	Mercerização
AC4FSN/D	94,8/4	DMP	4	Natural
AC4FSM/D	94,8/4	DMP	4	Mercerização
AC6FSN/T	92,8/6	TEC	6	Natural
AC6FSM/T	92,8/6	TEC	6	Mercerização
AC6FSN/D	92,8/6	DMP	6	Natural
AC6FSM/D	92,8/6	DMP	6	Mercerização

Após a peletização, as amostras foram submetidas à secagem em estufa com circulação de ar e armazenadas para os ensaios de caracterização por análise termogravimétrica (TGA) e ensaio de tração. Os corpos-de-provas para os ensaios mecânicos foram obtidos através da moldagem por injeção na mini injetora de bancada (Haake MiniJet Pro da Thermo Fisher), conforme ilustrado na Figura 1. Os testes de resistência à tração foram realizados em uma máquina Universal de Ensaios Mecânicos da marca Monsanto operando segundo a Norma ASTM D638. Utilizou-se corpos-de-provas do tipo V e velocidade de 25mm/min.

O tempo de injeção e recalque foi de segundos, respectivamente, com uma pressão de injeção de 800 bar. A temperatura do molde foi programada em 50°C enquanto a temperatura de injeção foi programada com 190°C.

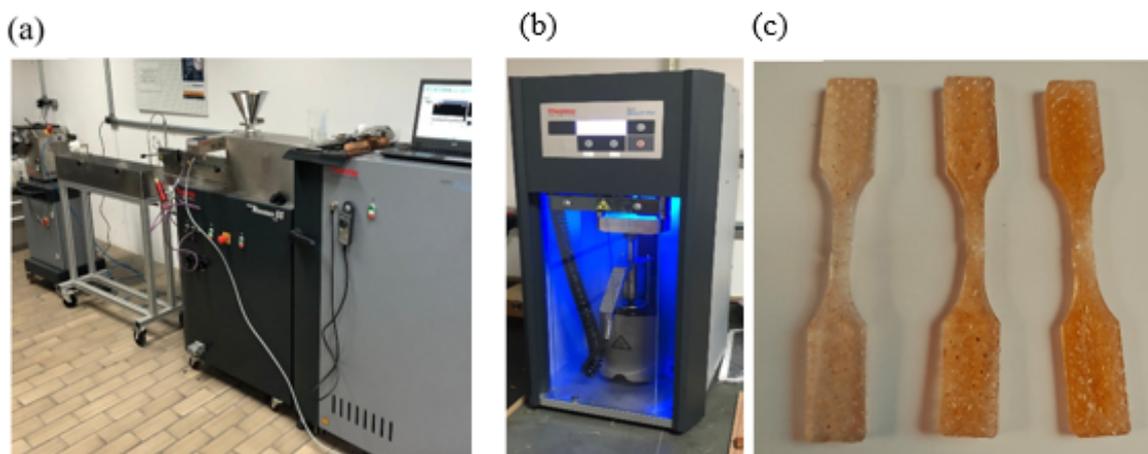


Figura 1: (a) Extrusora dupla-rosca; (b) Injetora Haake MiniJet; (c) Corpos de prova injetados (cunho V).

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento marca Shimadzu modelo DTG-60H e os parâmetros de análise corresponderam a um aquecimento sob atmosfera de nitrogênio desde a temperatura ambiente até 700°C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Notou-se que a mercerização modificou o aspecto visual das fibras de sisal e dos compósitos AC/FST quando comparado com os compósitos obtidos com a fibra sem tratamento. O hidróxido de sódio modificou o compósito mais claro mesmo nas maiores concentrações de fibras pelo fato de terem retirado sujeiras e ceras da corda de sisal.

Foi possível perceber, por meio da análise termogravimétrica, que não houve uma variação significativa com relação à utilização de plastificante e porcentagem de fibra, uma vez que as curvas obtidas apresentaram resultados similares (Figura 2). Aos 150°C foi obtida a primeira etapa de decomposição térmica das fibras de sisal e entre 180 e 220°C a perda de massa referente a condensação dos grupos acetoxi do acetato de celulose. A segunda etapa da decomposição térmica da fibra de sisal é atribuída à degradação das hemiceluloses da fibra de sisal, que ocorreu entre

200°C e 300°C, enquanto que a terceira etapa de decomposição térmica da fibra de sisal ocorre entre 300°C e 400°C, que é atribuída à degradação da celulose em que há uma estabilização da perda final até os 480°C, resultados que corroboram com o estudo de Samouh, Z. (2019). Ademais, foi possível identificar que a perda total de massa foi de 98%.

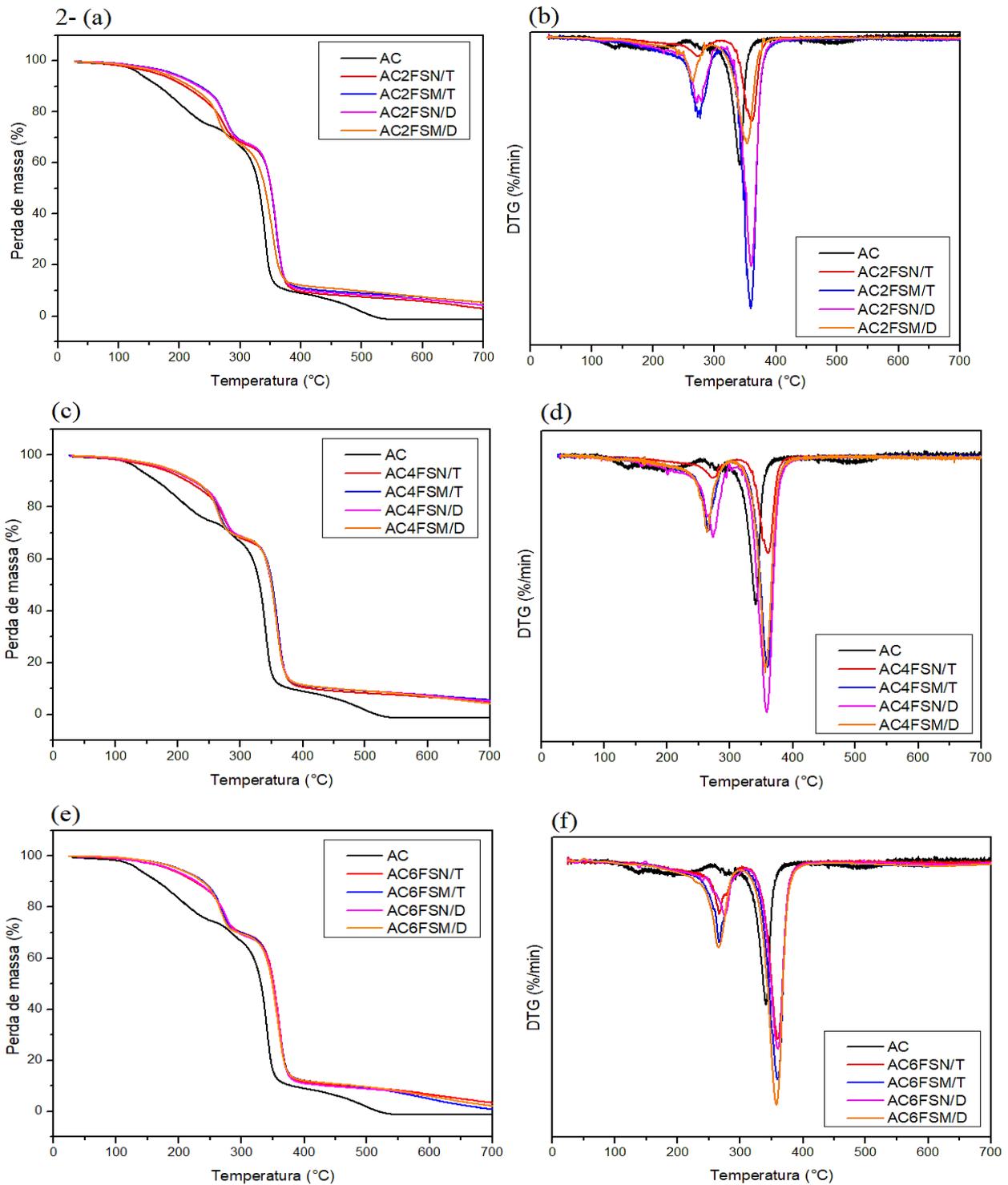


Figura 2: (a), (c) e (e) Curvas de TGA dos biocompósitos AC/FS com 2, 4 e 6% de fibra; (b), (d) e (f) Curvas de DTG dos biocompósitos com 2, 4 e 6% de fibra.

As propriedades mecânicas, como resistência à tração e alongamento, foram apresentados na Tabela 2. A amostra que apresentou maior resistência à tração foi o composto AC4FSM/T, obtendo um

valor de 30MPa. Já o melhor resultado referente ao alongamento foi o composto AC2FSN/T, o qual apresentou 11% de alongamento.

Tabela 2: Resultados do ensaio mecânico de tração dos compósitos de AC/FS

AMOSTRAS (%)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo Elástico (MPa)
AC	20 ± 1	6 ± 1	402 ± 30
AC2FSN/T	23 ± 1	11 ± 1	485 ± 25
AC2FSM/T	26 ± 1	6 ± 1	513 ± 20
AC2FSN/D	27 ± 2	9 ± 1	501 ± 17
AC2FSM/D	22 ± 2	8 ± 1	492 ± 15
AC4FSN/T	22 ± 1	8 ± 1	440 ± 28
AC4FSM/T	30 ± 2	6 ± 1	434 ± 10
AC4FSN/D	27 ± 2	7 ± 1	438 ± 25
AC4FSM/D	25 ± 2	8 ± 1	451 ± 20
AC6FSN/T	26 ± 1	5 ± 1	410 ± 15
AC6FSM/T	28 ± 1	6 ± 1	422 ± 17
AC6FSN/D	26 ± 1	6 ± 1	413 ± 30
AC6FSM/D	25 ± 1	7 ± 2	421 ± 19

Utilizando 6% de fibra, pode-se perceber que os resultados foram similares aos de 4%, não gerando uma melhora significativa no resultado de resistência à tração. Já para alongamento, quando o acetato plastificado com TEC e a fibra natural, podemos perceber que o aumento da fibra conferiu maior propriedade ao composto, enquanto o uso de outros plastificantes com fibra natural e NaOH não demonstraram influência na propriedade de alongamento. Com a presença de 2% de fibra de sisal nota-se um discreto aumento no módulo de elasticidade. O discreto aumento no módulo elástico pode estar associado à adição do plastificante, porém percebe-se que com 4 e 6% ocorre uma diminuição em decorrência da sobrecarga de fibra. Contudo, os resultados podem ter sido influenciados pela maneira de como a fibra estava dispersa na matriz polimérica.

CONCLUSÃO

Foi possível obter compósitos AC/FS com os dois tipos de plastificantes e avaliar o seu desempenho mecânico e a performance do processamento. Os resultados obtidos não apresentaram diferença significativa com a adição de maiores quantidades de fibra e tratamento químico da fibra. Com relação às propriedades mecânicas, o plastificante TEC proporcionou uma melhora na resistência à tração e alongamento, tendo um aprimoramento significativo somente até 4% de adição da fibra de sisal. Já nas amostras com 6% de fibra, a resistência à tração não obteve resultados favoráveis devido a uma possível saturação de fibra no compósito. Os biocompósitos com 6% de fibra apresentaram um aspecto visual menos interessante quando comparado com as outras porcentagens. Sendo assim, fica a sugestão de se utilizar os compostos com o plastificante TEC, uma vez que ele é biodegradável e torna o compósito mais sustentável, bem como utilizar os compósitos contendo 4% de fibra, pela melhor apresentação visual, para a confecção de novos produtos.

AGRADECIMENTOS

Ao programa MAI-CNPq pela bolsa concedida, à Universidade Federal de São Paulo - Núcleo de

Instrumentação para Pesquisa e Ensino (NIPE) pela análise de TGA, a Plataforma Multiusuária de Processamento de Materiais Poliméricos (PMPMPol) e Laboratório de Engenharia e Controle Ambiental (LENCA) pela infraestrutura. Às empresas Metalzilo e Halmilton Rios pela doação do acetato de celulose e das fibras de sisal, respectivamente, e à empresa Flexlab Consultoria pela realização dos ensaios de tração.

REFERÊNCIAS

1. BELTRAMI, L. Efeito do Tratamento Alcalino de Fibras de Curauá sobre as Propriedades de Compósitos de Matriz Biodegradável. *Polímeros*. vol. 24, n. 3, p. 388-394, 2014.
2. CERQUEIRA, R. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar por 1 H-RMN. *SciELO*, p. 85-91, 2010.
3. GONÇALVES, F. A. DE C. et al. Fibras vegetais: Aspectos gerais, aproveitamento, inovação tecnológica e uso em compósitos. *Espacios*, vol. 39, n. 6, p. 12, 2018.
4. GUTIÉRREZ, C. M., et al. Biocompósitos de acetato de celulose e fibras curtas de Curauá Tratadas com CO2 Supercrítico. *Polímeros*, vol. 22, n. 3, p. 295-302, 2012.
5. LEAL, G. B.; ROSSATO, J. H. H.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MANTOVANI, G. L. Processamento e estudo das propriedades mecânicas e da morfologia de biocompósitos de acetato de celulose reforçados com fibra de coco. IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, São Carlos/ SP, 2017. Embrapa, 307-310.
6. SAMOUH, Z. et al. Mechanical and thermal characterization of sisal fiber reinforced polylactic acid composites. *Polym Adv Technol* .vol.30, p. 529–537, 2019.