



# EFEITO DO TEOR DE FIBRAS DE SISAL NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE ABSORÇÃO DE ÁGUA PARA A MATRIZ DE AMIDO/GLÚTEN/GLICEROL

Elisângela Corradini<sup>1,2\*</sup>, Patrini D. Galiani<sup>3</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>2</sup>, José A. M. Agnelli<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Depto. De Engenharia de Materiais da UFSCar, CP 676, 13560-905 São Carlos/SP – [agnelli@power.ufscar.br](mailto:agnelli@power.ufscar.br),

<sup>2</sup>Embrapa Instrumentação Agropecuária, CP 741, 13560-970 São Carlos/SP – [elisangela@cnpdia.embrapa.br](mailto:elisangela@cnpdia.embrapa.br), [mattoso@cnpdia.embrapa.br](mailto:mattoso@cnpdia.embrapa.br), <sup>3</sup>Universidade Federal de São Carlos UFSCar- [patrinigaliani@yahoo.com.br](mailto:patrinigaliani@yahoo.com.br)

## *Effect of sisal fibers on mechanical and absorption water properties of starch/gluten/glycerol matrix*

Biocomposites using starch/gluten/glycerol as matrix and sisal fibers were produced by melt-mixing in an intensive batch mixer connected to a torque rheometer at 120°C. The samples were compression molded and then characterized by water absorption and mechanical test. The addition of sisal fibers in matrix decreased the water absorption at equilibrium. The diffusion coefficient decreased sharply with 5% addition of fiber and further sisal fiber additions provoked only small variation. In tensile test, the increasing in the Young's modulus and ultimate tensile strength were respectively of approximately 560% and 80%, whereas elongation at break decreased.

## **Introdução**

Uma alternativa viável para a produção de materiais biodegradáveis é a associação de amido com glúten. Ambos são biodegradáveis, provenientes de fontes renováveis e podem ser processados em equipamentos comuns a polímeros sintéticos. O glúten possui grupos polares que podem interagir com grupos hidroxilas do amido, e produzir materiais com melhores propriedades que os polímeros puros. No entanto, materiais produzidos a partir de polímeros naturais são muito sensíveis à umidade e apresentam baixa resistência mecânica. Diversos estudos têm sido feitos para melhorar as propriedades desses materiais, tais como modificação química [1], misturas de polímeros naturais com polímeros sintéticos [2] e uso de cargas inorgânicas [3] e fibras naturais [4]. O emprego das fibras vegetais como reforço em comparação as cargas inorgânicas possui muitas vantagens, tais como: obtenção de materiais de baixa densidade, menor abrasão durante processamento, altos níveis de preenchimento que resultam em aumento na rigidez, elevado módulo específico, aumento na durabilidade [5]. Além disso, as fibras naturais são biodegradáveis, provenientes de fontes renováveis de energia de grande disponibilidade e de baixo custo.

Neste trabalho, as propriedades de absorção de água e mecânicas foram investigadas em função do teor de fibras (sem modificação química) na matriz de amido/glúten/glicerol.

## **Experimental**

### *Materiais*

Os materiais utilizados foram: amido de milho híbrido com aproximadamente 27% de amilose (nome comercial amisol 3408), glúten de milho (60-70% de proteína, 20% de amido, 4% de lipídios), doados pela Corn Products do Brasil e glicerol com grau PA. Fibras de sisal.

### *Processamento da Matriz e dos Compósitos*

A composição da matriz amido/glúten/glicerol foi mantida constante na proporção 40/40/20 (% em peso). Água foi adicionada como um agente de processo na proporção de 10% em relação a matriz. Foram confeccionados compósitos com teores de fibras de 5, 10, 20 e 30% em peso em relação à massa total dos polímeros (amido e glúten). As fibras foram moídas em moinho de faca e passadas em peneira de 16 mesh.

O processamento da matriz e dos compósitos foi realizado em um reômetro de torque Haake à 120°C, 50 rpm e por 10 minutos. As misturas obtidas foram moldadas por compressão à quente numa prensa hidráulica com placas de aquecimento com controle de temperatura. Entre as placas foi colocado o molde constituído de três placas de aço inox de dimensões 150mm x 120mm x 2.5mm. O material foi transferido para o molde à temperatura de 120°C, permanecendo sem pressão durante dois minutos para que ocorresse sua fusão parcial e, em seguida foi aplicada uma pressão de 5 ton durante 2 minutos. Posteriormente o molde foi resfriado até atingir 80°C e, em seguida, o material moldado foi removido do molde.

### *Caracterização dos materiais processados*

**Absorção de água:** Os ensaios de absorção de água foram realizados em ambientes com 52%±3% e 97% ±3% de umidade relativa, obtidas através do uso de soluções saturadas de sais, que foram respectivamente Mg(NO<sub>3</sub>) e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O procedimento de condicionamento foi realizado de acordo com a norma ASTM E 104 [6]. Os corpos de prova foram cortados com um vazador com 11 mm de diâmetro, a partir de placas moldadas a quente com espessura de aproximadamente de 2mm. Os materiais foram secos a 105°C por 24h e posteriormente condicionados no recipiente hermético, contendo as soluções saturadas. As amostras foram pesadas em sucessivos intervalos de tempo até atingir o equilíbrio ou a absorção máxima.

**Ensaio de tração:** Os corpos de prova para os ensaios de tração foram confeccionados de acordo com as dimensões especificadas pela norma ASTM D638M [7], tipo II. Antes de serem submetidos aos ensaios de tração, os corpos de prova foram condicionados a 52% ± 2 de umidade relativa e pesados em sucessivos intervalos de tempo até que fosse atingido equilíbrio de absorção (peso constate entre as pesagens sucessivas). Os ensaios foram realizados numa máquina Instron modelo 5569 com célula de carga de 5 KN.

## Resultados e Discussão

Absorção de água para a matriz e para os compósitos foram realizados em ambientes de  $52 \pm 3\%$  e  $97 \pm 3\%$  de umidade relativa (u.r.)

A quantidade de água absorvida (AA) foi calculada pela seguinte equação:

$$AA (\%) = \left( \frac{M_t - M_o}{M_o} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde  $M_0$  e  $M_t$  são as massas da amostra após um tempo  $t$  de exposição à água ou a um ambiente com umidade relativa controlada e antes da exposição do referido ambiente, respectivamente.

Os resultados dos experimentos de absorção de água em função do tempo para a matriz de amido/glúten/glicerol e para os compósitos reforçados com 5, 10, 20 e 30% de fibra de sisal condicionados em ambientes de  $52 \pm 3\%$  de umidade relativa, estão apresentados nas Figuras 1. A matriz apresentou absorção de equilíbrio em torno de  $10,5\% \pm 0,2$  e uma pequena diminuição na absorção foi observada com a introdução das fibras na matriz. Os compósitos com 30% de fibra de apresentaram absorção de equilíbrio de  $9,2 \pm 0,6$ . Portanto, a redução máxima da absorção de água com a introdução das fibras de sisal na matriz de amido/glúten/glicerol foi de 12,4%.

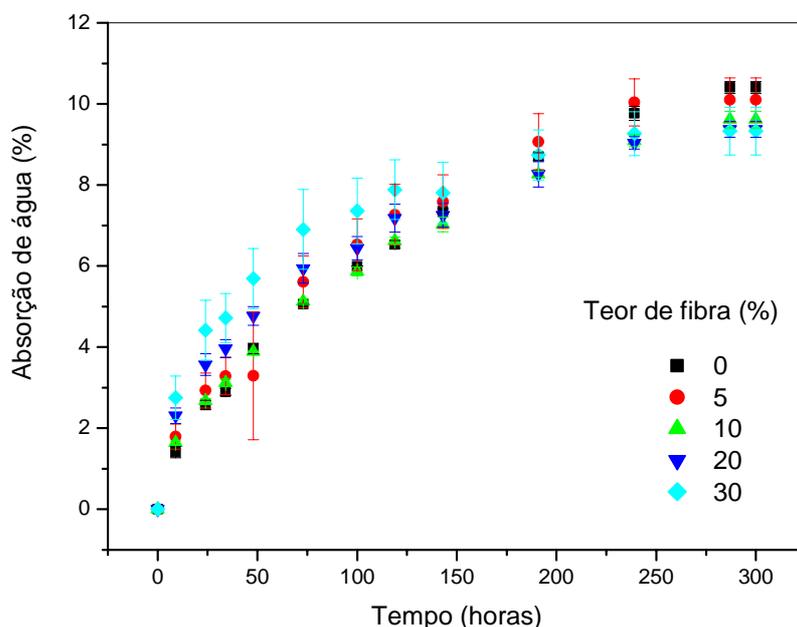
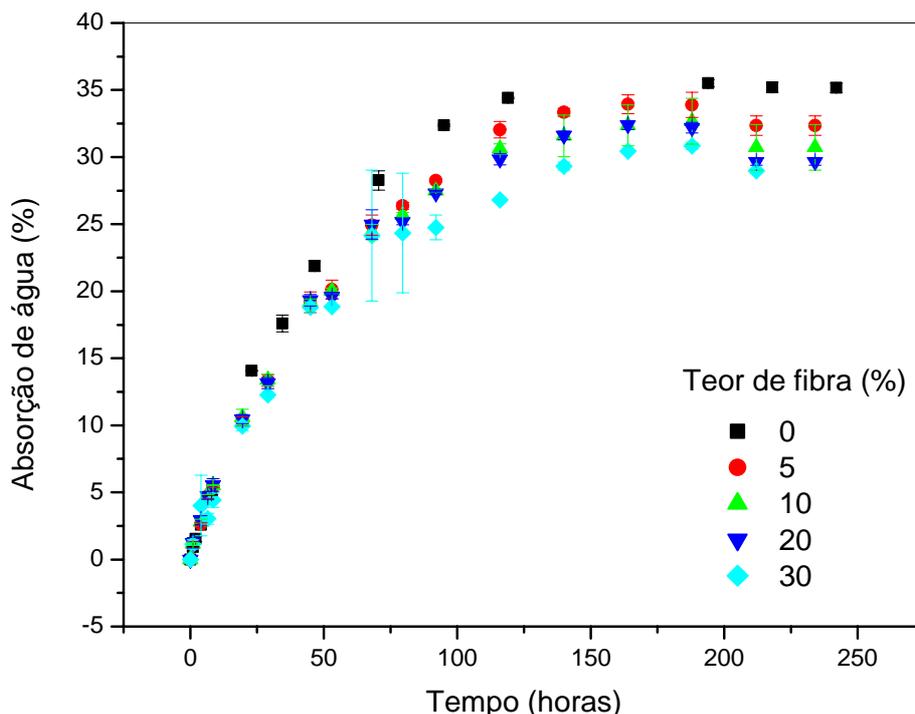


Figura 1 – Absorção de água (%) em função do teor de fibra para a matriz amido/glúten/glicerol e para os compósitos preparados com fibras de sisal em ambiente de  $52\% \pm 3\%$  de umidade relativa.

Os resultados dos ensaios realizados em ambiente com  $97\% \pm 3\%$  u.r. para a matriz de amido/glúten/glicerol e para os compósitos reforçados com fibras de sisal são apresentados nas

Figura 2. É observado que absorção máxima é atingida em torno de 150 horas e após este período, ao invés de ganhar massa ou permanecer constante, o material começa registrar perda de massa. É observado também diminuição da absorção de água com o aumento do teor de fibra. Este resultado esta relacionado a dois fatores: (a) a migração de uma parte do glicerol para as fibras, o que torna a matriz mais pobre em glicerol, contribuindo para uma diminuição de sua absorção de água e (b) efeito de reforço dado pela fibra, que torna a matriz mais estável dimensionamente, limitando o seu inchamento e portanto limitando o absorção de água [8].



**Figura 2** - Absorção de água (%) em função do teor de fibra para a matriz amido/glúten/glicerol e para os compósitos preparados com fibras de sisal em ambiente de 97% de umidade relativa.

O coeficiente de difusão da água foi determinado a partir das medidas de absorção de água a  $97 \pm 3\%$  de umidade relativa, segundo a aproximação de Crank [9] baseada na equação 2:

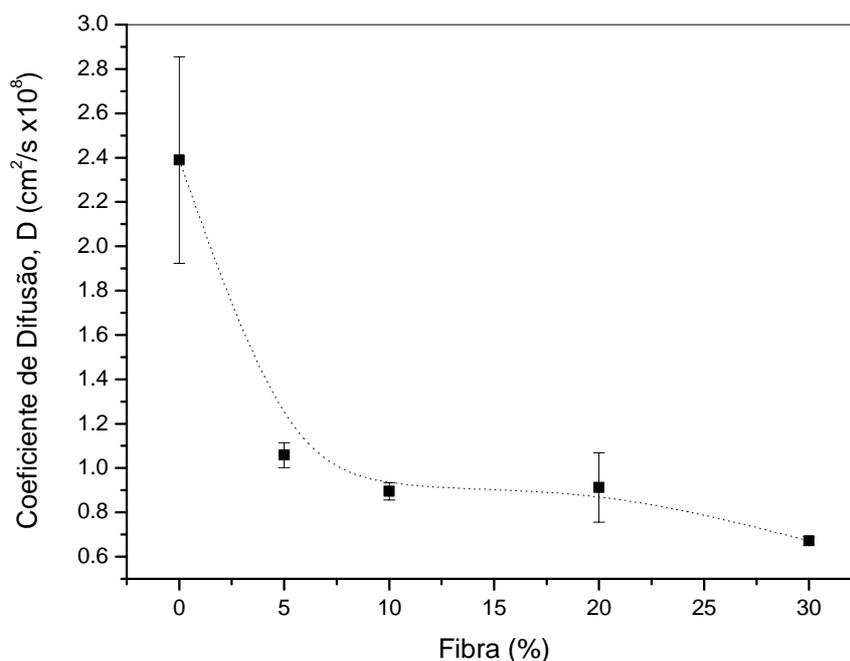
$$\frac{M_t - M_0}{M_\infty} = \frac{2}{L} \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (2)$$

Onde  $M_\infty$  é a massa de água absorvida no equilíbrio,  $L$  é a espessura do filme polimérico e  $D$  é o coeficiente de difusão. A equação 2 é válida somente para curtos períodos de medida, onde  $(M_t - M_0)/M_\infty \leq 0,5$ . O coeficiente de difusão de água foi calculado a partir do coeficiente angular da reta  $(M_t - M_0)/M_\infty$  em função de  $(t^{1/2}/L)$  e pode ser expresso como:

$$D = \frac{(\text{Coef} \cdot \text{ang}) \times \pi}{4} \quad (3)$$

Na Figura 3 é apresentada a dependência do coeficiente de difusão em função do teor de fibra para os compósitos preparados com fibras de sisal. A matriz de amido/glúten/glicerol apresentou maior coeficiente de difusão,  $2,38 \times 10^{-8} \pm 0,47$ , sendo que a adição de apenas 5% de fibra na matriz reduziu significativamente o coeficiente de difusão e não variou significativamente para teores maiores de fibras. A diminuição do coeficiente nos compósitos com relação a matriz é provavelmente devida a “rede” formada pelas fibras, a qual impede a difusão da umidade através da matriz.

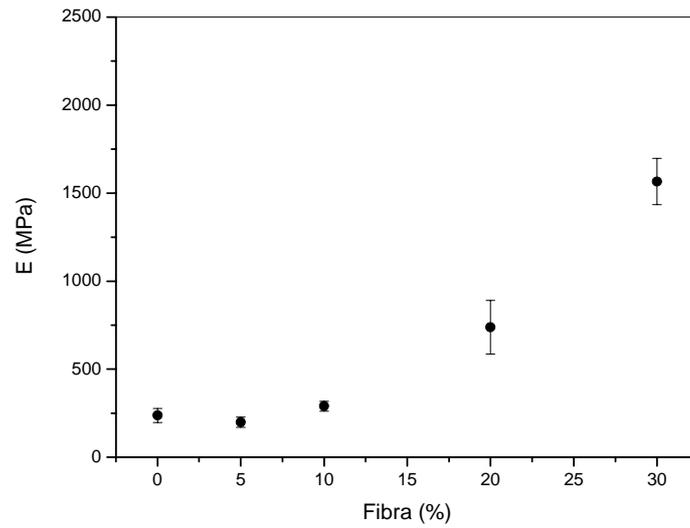
Alvarez et al [10] estudaram as propriedades de absorção de água de compósitos biodegradáveis preparados a partir de uma matriz de MaterBi-Y (uma blenda biodegradável comercial sintetizada a partir do amido, derivados de celulose e aditivos) e fibras de sisal. Os resultados mostraram que a absorção máxima diminuiu de 28% para 22% com a introdução de 15% de fibra na matriz, os valores de coeficiente de difusão foram  $9,94 \times 10^{-8} \pm 2,8 \times 10^{-9}$  e  $8,56 \times 10^{-8} \pm 1,0 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s para a matriz e para o compósito com 15% de fibra de sisal, respectivamente. Comparando esses valores com os resultados apresentados para os compósitos de amido/glúten/glicerol reforçados com fibras de sisal, observa-se que a absorção de água é cerca de 10% maior que compósitos MaterBi-Y embora o coeficiente de difusão seja menor. Estas diferenças são em parte devidas às diferenças de constituição química da matriz polimérica e das interações entre água (espécie permeante) e os constituintes da matriz. Outros fatores tais como a microestrutura e cristalinidade pode afetar as propriedades de absorção e de difusão em polímeros [11].



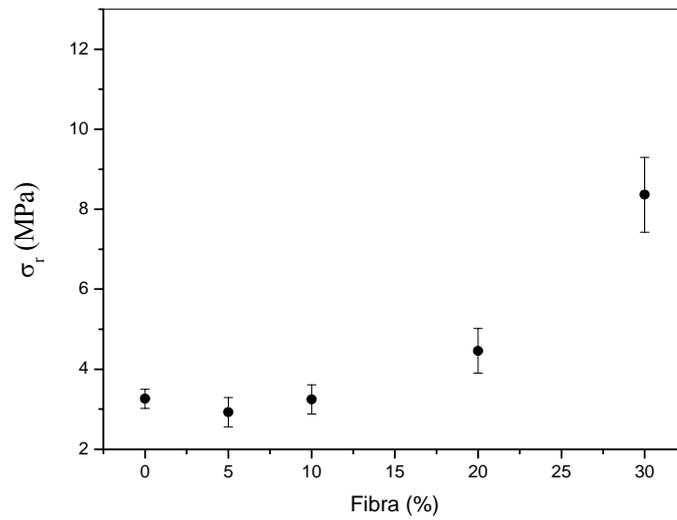
**Figura 3** - Coeficiente de difusão de água em função do teor fibra para a matriz amido/glúten/glicerol e para os compósitos reforçados com fibras de sisal.

Nas Figuras 4-6 são apresentados os valores de módulo de elasticidade ( $E$ ), tensão na ruptura ( $\sigma_r$ ) e alongação na ruptura ( $\epsilon_r$ ) em função do teor de fibra. Como esperado, os valores de  $E$  e  $\sigma_r$  aumentaram com o aumento do teor de fibras e os valores de  $\epsilon$  diminuíram com a introdução da fibra na matriz. Comparando os valores de  $E$ ,  $\sigma_r$  e  $\epsilon_r$  obtidos para matriz com os mesmos valores para os compósitos reforçados com 30% de fibras, observa-se que  $E$  exibiu aumento de 560% para os compósitos reforçados com fibras de sisal,  $\sigma_b$  exibiu aumento de 162% e a diminuição nos valores de  $\epsilon$  foi de 81%. Essas variações nas propriedades mecânicas indicam que a incorporação das fibras lignocelulósicas na matriz de amido/glúten/glicerol resultou em forte interação entre a matriz e as fibras.

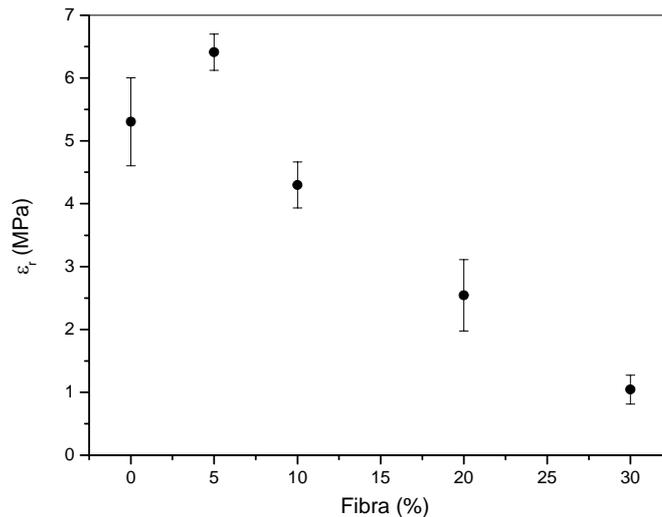
Wu et al 2003 [12] verificaram um aumento na tensão de ruptura de 20% com a introdução de 30% de pó de madeira em uma matriz de glúten plasticificada com glicerol, enquanto que o aumento de tensão na ruptura foi em torno de 80% para os compósitos reforçados com 30% fibras de sisal. Isto mostra que as fibras apresentam uma eficiência maior como reforço do que o pó de madeira para este tipo de matriz.



**Figura 4.** Módulo de elasticidade (E) em função do teor de fibra (% massa/massa) para os compósitos de amido:glúten:glicerol reforçados com fibras de juta, sisal e coco.



**Figura 5.** Tensão na ruptura em função do teor de fibra (% massa/massa) para os compósitos de amido:glúten:glicerol reforçados com fibras de juta, sisal e coco.



**Figura 6.** Elongação na ruptura em função do teor de fibra (% massa/massa) para os compósitos de amido:glúten:glicerol reforçados com fibras de sisal .

## Conclusões

A absorção de água diminui com a introdução da fibra na matriz e o coeficiente de difusão sofreu uma diminuição acentuada com a adição de apenas 5% de fibra e permaneceu praticamente constante para maiores teores de fibra. A incorporação da fibra na matriz favoreceu a uma melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos com relação à matriz. O aumento do conteúdo de fibra provocou aumento no módulo de elasticidade e resistência à tração e diminuição da deformação

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Corn Products do Brasil pela doação das amostras de amido e glúten, ao DEMA/UFSCar, à FAPESP, CNPq e à Embrapa/CNPDIa pelo apoio técnico e financeiro.

## Referências Bibliográficas

- [1] D. Demirgoz; C. Elvira; J.F. Mano; A.M. Cunha; E. Piskin; R.L. Reis, *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, 70, 161.
- [2] I.M. Thakore; S. Desai; B.D. Sarawade; S. Devi; *Eur. Polym. J.*, 2001, 37, 151.
- [3] M. F. Huang; H.Y. Wang; J.G. YU, *Polym. Composite*, 2006, 27 309
- [4] E. Corradini, L. C. Morais, M. F. Rosa, S. E. Mazzeto, J.A..M Agnelli, L.H.C. Mattoso. A *Macromolecular Symposia*, 2006, 245-246, 558.
- [5] M.A.S. Azizi Samir; F. Alloin; J-Y. Sanches; A. Dufresne, *Polymer*, 2004, 45, 41.
- [6] American Society of Testing Materials (ASTM), ASTM E-104. (1985). Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 1985.
- [7] American Society of Testing Materials (ASTM), ASTM D 638M-96: Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 1996.
- [8] A.J.F Carvalho. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2002.
- [9] Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*, pp.203-253. Oxford:Clarendon Press.
- [10] V.A. Alvarez; R.A. Ruscekaite; A. Vázquez, *Journal of Composite Materials*, 2003, 37, 1575.

- [11] J.Comny, 1985. In Polymer Permeability, Ed. J. Comny, Elsevier Applied Science, New York.
- [12] S.E.Vidotti 2001. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2001.  
, 221, 104.