

## REFERÊNCIAS

- Belibi, P. C. et al. Tensile and water barrier properties of cassava starch composite films reinforced by synthetic zeolite and beidellite. *Journal of Food Engineering*, v. 115, n. 3, p. 339-346, 2013.
- MONTE, M. B. M. M. et al. Nutrient release by a Brazilian sedimentary zeolite. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 2009. p.641-653.
- Nascimento, T. A.; Calado, V.; Carvalho, C. W. P. Development and characterization of flexible film based on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles. *Food Research International*, v. 49, n. 1, p. 588-595, Nov 2012.
- Rodriguez-Marin, M. L. et al. Nanocomposites of rice and banana flours blend with montmorillonite: Partial characterization. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, v. 33, n. 7, p. 3903-3908, Oct 2013.
- Sinha Ray, S.; Bousmina, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, v. 50, n. 8, p. 962-1079, 2005.
- Souza, A. C. et al. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT - Food Science and Technology*, v. 46, n. 1, p. 110-117, 2012.
- Tapia-Blácido, D. R. Filmes a base de derivados do amaranto para uso em alimentos. 2006. 351 Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Vicentini, N. M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. 2003. 198 p. (botucatu). Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista

---

## COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) E FIBRA DE CURAUÁ: TRATAMENTO E COMPATIBILIZAÇÃO DAS FIBRAS.

\*Alfredo R. Sena Neto<sup>1</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>2</sup>, José M. Marconcini<sup>2</sup>

<sup>1</sup>PPGCEM, Universidade Federal de São Carlos. <sup>2</sup>EMBRAPA Instrumentação - CNPDIA.

\*alfredosena@yahoo.com.br

**Classificação:** Bionanocompósitos.

### Resumo

Este trabalho apresenta diferentes tratamentos e compatibilizações para fibras de curauá adicionadas ao poli(ácido lático) (PLA), com objetivo de se conseguir compósitos totalmente biodegradáveis com módulo elástico e resistência à tração superiores ao polímero puro. O tratamento das fibras das folhas de curauá com solução 1% (massa/volume) de NaOH proporcionou um aumento na resistência à tração e no módulo de elasticidade utilizando materiais menos agressivo ao ambiente e com uma geração minimizada de resíduos.

**Palavras-chave:** Fibras lignocelulósicas; Compósitos poliméricos; Propriedades mecânicas; Tratamento alcalino; Compatibilização.

### BIODEGRADABLE COMPOSITES OF POLY (LACTIC ACID) AND CURAUÁ FIBER: FIBER TREATMENT AND COMPATIBILIZATION.

#### Abstract

This study presents different treatments and compatibilizations to curauá fibers added into poly (lactic acid) (PLA), with the aim of achieving fully biodegradable composites with increments values of elas-

tic modulus and tensile strength. The treatment of the leaf fibers curauá with solution of 1% (weight / volume) NaOH provided an increase in tensile strength and elastic modulus using less environment aggressive materials and a minimized waste generation.

**Keywords:** Lignocellulosic fibers; Polymer composites; Mechanical properties; alkali treatment; compatibilization.

### Publicações relacionadas:

- Curaua leaf fiber (*Ananas comosus var. erectifolius*) reinforcing poly (lactic acid) biocomposites: Formulation and performance. Polymer Composites, 2014. DOI: 10.1002/pc.23059.

## 1 INTRODUÇÃO

Fibras lignocelulósicas apresentam altos módulos elásticos e resistências à tração. E apesar de vários polímeros não possui afinidade com fibras vegetais, existem diversos estudos com objetivo de utilizá-las em compósitos poliméricos (Araújo et al 2014; Campos et al, 2012; Huda et al, 2008; Kim et al, 2011; Plackett 2004). Com intuito de reforçamento efetivo em compósitos, tratamentos superficiais e/ou compatibilização dos componentes se faz necessário para aumentar a interação. Podendo ser obtido através de limpeza e modificações superficiais da fibra como tratamento alcalino, aplicação de silanos (Huda et al, 2008), ou resinas que façam a função de adesivos entre a fibra e o polímero com maior fração, como o poli(álcool vinílico) (PVA) (Kim et al, 2011) ou poli(caprolactona) (PCL) (Campos et al, 2012), e polímeros enxertados com substâncias bifuncionais como o anidrido maléico (Plackett 2004).

Este trabalho teve como objetivo realizar diferentes tratamentos da fibra de curauá e compatibilizações com PLA, e sob caracterização mecânica avaliou a eficiência do reforço no compósito com fibra de curauá e PLA.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas fibras de curauá, fornecidas pela Pematec. O PLA Ingeo3251D foi utilizado como matriz. O PCL foi o CAPA 6500. Clorofórmio, anidrido maléico, peróxido de benzoíla, hidróxido de sódio e PVA (Mw 31000 a 50000g/mol), foram utilizados com pureza PA. O peróxido de hidrogênio estava em solução, sendo a quantidade corrigida em acordo com a metodologia.

Antes da utilização, as fibras e o PLA foram secos em estufa Marconi MA 035 com circulação de ar a 40°C por 24 horas. Para preparação dos compósitos, as fibras foram moídas em moinho de facas Solab, com peneira de malha 18 mesh.

Foram realizados testes com tratamentos alcalinos, sob agitação e temperatura de 70°C, durante 1 hora, utilizando 25 ml de cada solução, conforme a Tabela 1. Depois, foram lavadas em água até neutralização e secas a 40°C por 24 horas. Finalmente, foram moídas com peneira de malha 30 mesh para análises FTIR e DRX.

**Tabela 1.** Formulações do tratamento alcalino e Ic.

Código	Concentração NaOH (%m/v)	Ic (%)
Bruta	0	67%
1%	1	77%
2%	2	79%
5%	5	87%
10%	10	89%

Uma difração de raios X foi realizada para caracterizar o índice de cristalinidade de celulose (Ic). Foi utilizado difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600 com radiação Cu-K $\alpha$  (comprimento de onda: 1,54x10<sup>-10</sup>m). As condições de medidas foram: 30KV, 30mA com taxa de varredura de 2°/min., variando de 5 a 40°. O índice de cristalinidade de celulose (Ic) foi calculado pela subtração da área amorfa da área total das curvas ((1-Aa)/At)\*100%.

Espectroscopia de FTIR foi realizada em um Spectrum 1000 (Perkin Elmer), na faixa de 400–

4000 cm<sup>-1</sup>.

Conforme citado por Plackett (2004), cada molécula de anidrido maléico irá se ligar a uma unidade do PLA (mero), portanto tem-se a relação mássica de 98,06 de anidrido maléico para cada 72,065 de PLA. O peróxido entra com iniciador e catalisador da reação, sendo adicionado 5% em massa seca de peróxido (peróxido de benzoíla ou peróxido de hidrogênio), em relação à massa da mistura PLA/anidrido maléico. O PLA foi criomiconizado; o anidrido maléico e peróxido de benzoíla foram peneirados em malha de 355µm, para se evitar aglomerados. Mistura-se o PLA e anidrido maléico, adiciona-se clorofórmio, até obter uma solução de 30% massa/volume, por fim o peróxido. Todo o processo sob agitação até o material formar um gel espesso (aproximadamente 10 minutos), levado para secar em estufa à 40°C por 24 horas.

**Tabela 2.** Nomenclaturas dos compósitos.

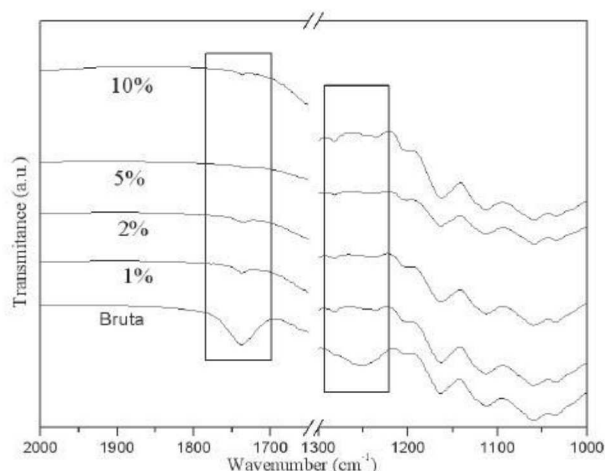
<b>Materiais Processados</b>	<b>Nomenclatura Compósitos</b>
PLA sem adição de fibra, compatibilizante ou outro polímero	PLA Puro
PLA com 15% de fibra em massa	PLA 15%Fibra NC
80%PLA+5%PVA+15%fibra de curauá	PLA PVA 15%Fibra
85% de PLA/PCL (80%PLA+20%PCL)+15% de fibra de curauá	PLA PCL 15%Fibra
80%PLA+15%fibra de curauá+ 5%PLA-g-MA catalisado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PLA 15% Fibra 5% MaH
80%PLA+15%fibra de curauá+5%PLA-g-MA catalisado com peróxido de benzoíla	PLA 15% Fibra 5% MaB
PLA com 15% de fibra em massa, previamente tratada com NaOH (solução 1% <i>m/v</i> )	PLA 15% Fibra NaOH

Os compósitos foram processados com fração de 15% em massa de fibras de curauá (Tabela 2), em um misturador interno HAAKE Rheomix 600 conectado a um reômetro de torque, 50 rpm, temperatura de 185 °C e tempo de mistura de 4 minutos.

As formulações foram prensadas à 185°C, com cargas de 3 e 6 toneladas, com intervalos de aplicação e relaxação de 15 segundos cada. Desses filmes prensados, foram retiradas amostras com larguras médias de 10 mm, e comprimentos superiores a 100 mm. As amostras foram tracionadas em uma máquina de ensaios mecânicos universal Emic, modelo DL 3000, a taxa de 5mm/min. do travessão.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tratamento alcalino é realizado com intuito de limpar a superfície das fibras, retirar hemicelulose e lignina, como desprender as unidades celulares entre si, aumentando a área superficial, para maior interação das fibras com a matriz polimérica. Ao se retirar a lignina e hemicelulose, como outros materiais amorfos presentes, espera-se um aumento do *I<sub>c</sub>*, mas ataques muito severos podem levar a obtenção de celulose do tipo II, que apresentam valores mecânicos inferiores; como pode conduzir para uma redução do *I<sub>c</sub>* (Correa, 2010; Huda et al, 2008). O tratamento alcalino aumentou o *I<sub>c</sub>* conforme aumentou a concentração de NaOH (Tabela 1). Para constatar qualitativamente a presença de lignina e hemicelulose, as fibras sob os diversos tratamentos alcalinos foram avaliadas por espectroscopia FTIR. Os espectros FTIR das fibras tratadas com NaOH são apresentados na Figura 1. Os picos presentes na fibra “Bruta” na faixa de 1724 e 1229 cm<sup>-1</sup>são atribuídos a hemicelulose e a lignina, respectivamente. Observa-se que o tratamento alcalino “1%” já foi suficiente reduzir os picos da lignina e hemicelulose, não observado uma maior variação para os outros tratamentos com maiores concentrações de NaOH. Ao final do ensaio foi medido o pH de todas as soluções: a solução “1%” apresentava pH 13, as demais já estavam na faixa de pH 14; gerando resíduo, consumindo tempo e água para neutralizar as fibras das soluções. Considerou-se o tratamento com solução “1%” de NaOH satisfatório para retirar constituintes indesejados às fibras. Foi tratada massa suficiente de fibras de curauá em “1%” de NaOH e produzidos compósitos (Tabela 2).



**Figura 1.** Espectros FTIR das fibras tratadas com diferentes tratamentos alcalinos (NaOH).

Os resultados dos ensaios mecânicos são apresentados na Tabela 3. Os compósitos reforçados com fibras tratadas com NaOH apresentaram os maiores resultados de resistência à tração e módulo elástico, sendo o único que apresentou incrementos na resistência à tração em relação à matriz pura. Conforme trabalho prévio com compósitos de PLA e frações de 5 a 40% com fibras de curauá sem tratamento ou compatibilização (Araújo et al 2014), a fração com 15% em massa de fibras apresentou a maior resistência à tração dos compósitos, mas seu valor foi 4% inferior em relação a matriz de PLA pura. O tratamento alcalino preparou a fibra para atuar como reforço mecânico efetivamente. Os compósitos com adição de PLA-g-MA apresentaram valores superiores de módulo elástico, em relação ao PLA puro, sendo o catalisado com peróxido de hidrogênio o maior valor (2,24GPa). Os demais compósitos apresentaram valores inferiores de resistência à tração e módulo elástico.

**Tabela 3.** Propriedades mecânicas dos compósitos.

Compósitos Processados	Módulo Elástico (GPa)	Resistência à Tração (MPa)
PLA Puro	1,89	34,62
PLA 15%Fibra NC	1,66	28,60
PLA PVA 15%Fibra	1,70	27,58
PLA PCL 15%Fibra	1,64	25,60
PLA 15%Fibra 5% MaH	2,24	31,14
PLA 15%Fibra 5% MaB	2,16	15,76
PLA 15%Fibra NaOH	2,74	37,49

#### 4 CONCLUSÃO

Pela análise do DRX e FTIR, o tratamento alcalino com 1% de NaOH em solução (m/v), foi satisfatório para preparar as fibras para utilização como reforço mecânico. Dentre os compósitos processados de PLA com fibras de curauá, o compósito com adição de fibras previamente tratadas com solução com 1% de NaOH apresentou incrementos de resistência à tração e módulo elástico. Confirmando a utilização de tratamento alcalino em fibra de folhas de curauá para emprego efetivo como reforço mecânico em compósitos poliméricos com PLA.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (CNPq/PIBIC processo 152866/2010-8), FINEP, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano.

## REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, M. A. M. D. et al. Curaua leaf fiber (*Ananas comosus var. erectifolius*) reinforcing poly (lactic acid) biocomposites: Formulation and performance. *Polymer Composites*, 2014. (Publicação somente online ao momento) DOI: 10.1002/pc.23059.
- CAMPOS, A.; MARCONCINI, J.M.; IMAM, S.H.; KLAMCZYNSKI, A.; ORTIS, W.J.; WOOD, D.H.; WILLIAMS, T.G.; MARTINS-FRANCHETTI, S.M.; MATTOSO, LHC. Morphological, mechanical properties and biodegradability of biocomposite thermoplastic starch and polycaprolactone reinforced with sisal fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 31, 2012, p. 573-581.
- CORREA, A. C. Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. Tese, UFSCar, São Carlos. 2010.
- HUDA, M.S.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Effect of chemical modifications of the pineapple leaf fiber surfaces on the interfacial and mechanical properties of laminated biocomposites. *Composite Interfaces*, v. 15, 2008, p. 169-191.
- KIM, H.J.; MIYAMOTO, S.; TAKADA, Y.; TAKEMURA, K. Effect of surface modification on flexural properties of jute fiber green composites. In: 18TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS - Jeju Korea, 2011 Disponível em: <http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM18proceedings/data/2.%20Oral%20Presentation/Aug24%28Wednesday%29/W05%20Research%20and%20Development%20of%20Green%20Composites/W5-2-AF0848.pdf>
- PLACKETT, D. Maleated Polylactide as an Interfacial Compatibilizer in Biocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 12, n. 3, 2004, p. 131-138

---

## ESTUDO DE FIBRAS DE FOLHAS DE ABACAXIS VISANDO PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

\*Alfredo R. Sena Neto<sup>1</sup>, Marco A.M. Araujo<sup>1</sup>, Fernanda V. D. Souza<sup>2</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>3</sup>, José M. Marconcini<sup>3</sup>

<sup>1</sup>PPGCEM, Universidade Federal de São Carlos. <sup>2</sup>EMBRAPA Mandioca e Fruticultura - CNPMF.

<sup>3</sup>EMBRAPA Instrumentação Agropecuária - CNPDIA.

\*alfredosena@yahoo.com.br

**Classificação:** Bionanocompósitos.

### Resumo

Foram estudadas 18 fibras de folhas de abacaxis (PALF) provenientes dos acessos do Banco Ativo de Germoplasma de Abacaxi (BAG) da Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, demonstrando que o índice de cristalinidade da celulose presente nas fibras apresenta relação direta com propriedades mecânicas e térmicas. Este estudo fornecerá indicadores para seleção e programa de melhoramento genético do gênero *Ananas*, com intuito de se desenvolver plantas para utilização de suas fibras como reforço mecânico em compósitos poliméricos.

**Palavras-chave:** Fibras lignocelulósicas; Abacaxi; Compósitos poliméricos; Propriedades mecânicas; propriedades térmicas.

### STUDY ON PINEAPPLE LEAF FIBERS FOR POLYMER COMPOSITES PRODUCTION

#### Abstract

18 varieties of pineapples leaf fibers (PALF) from the Active Germplasm Bank of Pineapples of Embrapa Cassava and Tropical Fruits were studied, showing that the crystallinity index of the cellulose present in the fibers is directly related with mechanical and thermal properties. This study will provide indicators for choosing and selective breeding of a genus *Ananas* program, which aims to develop the use of its fibers as mechanical reinforcement in polymer composites.