

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ NATURAL DA AMAZÔNIA ECO-COMPÓSITOS DE AMIDO COM FIBRAS DE CURAUÁ

Luiz Fernando Gomes dos Santos^{1*}, Lucas Antônio de Souza Formiga¹, Jean da Silva Rodrigues², Cléber Silva e Silva³

1) Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil. Endereço para Correspondência: Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas dos Materiais (LAPPEM), Departamento de Física-Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Campus Morro do Cruzeiro S/N 35400-000 Ouro Preto MG. Correo electrónico: nando1gms@gmail.com

2) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará-Campus Belém. Av. Almirante Barroso, 1155. Departamento de Mecânica, IFPA, 66093-020 Belém, PA, Brasil.

3) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará-Campus Belém. Av. Almirante Barroso, 1155. Departamento de Química, IFPA, 66093-020 Belém, PA, Brasil.

Recibido: Octubre 2015; Aceptado: Abril 2016

RESUMO

Este estudo objetivou a síntese e caracterização de compósitos à base de amido termoplástico reforçado com fibras de *curauá* amazônico, com percentuais de fibra variando de 0 a 20%. As placas foram fabricadas por meio de termoprensagem. Para a caracterização, foram realizados ensaios de tração, absorção de água, termogravimetria, além de análise por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a resistência à tração do material e o módulo de elasticidade aumentam até em 79 e 429%, respectivamente, ao passo que há aumento do teor de fibra, assim como a absorção de água. A máxima resistência à tração obtida foi 5,71 MPa, apresentada pelo material com 20% de fibra. A incorporação de fibras na matriz não alterou a estabilidade térmica dos compósitos, pois se mantiveram estáveis as temperaturas de degradação. As imagens obtidas por microscopia mostraram que o arranjo das fibras foi homogêneo e o percentual de fibra interferiu no modo de falha, o que foi confirmado pela análise visual da superfície de fratura por meio de microscopia.

Palavras-Chave: curauá, eco compósito, fibras naturais, termoprensagem.

ABSTRACT

This study aimed the synthesis and characterization of composites based in thermoplastic starch reinforced with *curaua* fibers from Amazon with percentage of reinforcement ranging from 0 to 20%. The plates were manufactured by termoprensagem. For the characterization, traction tests, water absorption, thermogravimetry were performed, in addition to analysis by scanning electron microscopy. The results showed that the tensile strength and the modulus of elasticity of the materials increase until in 79 and 429%, respectively, with increasing fiber content, and the water absorption. The maximum tensile strength obtained was 5.71 MPa by material with 20% fiber. The incorporation of fibers in the matrix did not change the thermal stability of the composites, because the degradation temperatures remained stable. The images obtained by electron microscopy showed that the fiber arrangement has been smooth and the percentage of fiber interfered in failure mode, which was confirmed by visual examination of the fracture surface by means of microscopy.

Keywords: curaua, eco composite, natural fibers, thermopressing.

INTRODUÇÃO

Os polímeros têm se destacado pelo seu desempenho através de suas propriedades mecânicas e físicas, além da facilidade de conformação que são exigidos por muitos setores industriais [1,2]. Devido ao impacto da eliminação desses materiais no meio ambiente, pesquisas são realizadas afim de desenvolver materiais de fontes alternativas e de melhorar as características dos materiais plásticos usuais [3]. Nesse sentido, este trabalho apresenta o amido termoplástico como material

promissor como possível alternativa em uso como material de engenharia. O amido é um polímero de multi-hidroxila com abundantes pontes de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares.

Sob a ação da alta temperatura, cisalhamento mecânico e a presença de plastificantes (glicerol, água e outros polióis), o amido é transformado em amido termoplástico[4], que por sua vez é obtido a partir de amido nativo pela interrupção de sua estrutura semicristalina para formar um material homogêneo e essencialmente amorfa [5].

A inserção de reforços como fibras lignocelulósicas [6,7] para melhorar as propriedades mecânicas de materiais a base de amido termoplástico é bastante comum. As fibras vegetais, formadas por polímeros naturais, apresentam uma alternativa na produção de novos materiais biodegradáveis. Neste estudo, verifica-se a viabilidade do uso de fibras de curauá (*Ananas erectifolius*) como reforço em placas produzidas a partir de amido de mandioca (*Manihot Esculenta Crantz*) com propriedades termoplásticas [8,9]. Para isso, placas foram fabricadas a partir destas foram retirados corpos-de-prova para as devidas caracterizações, por meio de ensaio de tração, termogravimetria, teste de absorção de água e microscopia eletrônica de varredura.

EXPERIMENTAL

Síntese dos materiais. Compósitos à base de amido termoplástico reforçado com fibras de *Curauá* foram fabricados da seguinte maneira: O amido de mandioca foi previamente seco em estufa durante 4 horas a 60°C para reduzir a umidade. Por conseguinte, o amido seco e glicerina foram pesados e homogeneizados em misturador industrial, com a glicerina numa proporção de 30% em relação à massa de amido[10]. A mistura foi inserida em um molde de aço inoxidável com dimensões de 170·320 mm. Após o fechamento, o molde foi colocado em uma prensa hidráulica com controle de temperatura a 160°C e pressão de 0,2 MPa por 50 minutos [11]. O molde foi resfriado com água para aumentar a taxa de resfriamento, controlando os efeitos de relaxação do material. As fibras de *Curauá* foram primeiramente lavadas, cardadas e desgomadas para a limpeza de impurezas e secas em estufa por 1 hora a temperatura de 60°C para remover a umidade. Logo após, foram cortadas a 10 mm e foram adicionadas à mistura (amido+glicerina) com percentuais de 0, 5, 10, 15, e 20%. A Figura 1 mostra o fluxograma que representa a metodologia utilizada nesse trabalho.

Ensaio de tração. As amostras foram caracterizadas por meio de ensaio de tração. As placas dos compósitos foram seccionadas de acordo com ASTM D638M[12]. As amostras foram cortadas e preparadas para o teste em uma máquina universal de ensaios mecânicos WDW – 100E com célula de carga de 10 kN e velocidade de 5 mm/min.

Ensaio de absorção de água. O amido é um material que absorve grandes quantidades de água, logo se faz necessário o estudo do impacto desse parâmetro. A norma utilizada para o ensaio de absorção de água foi a EN 317[13]. Amostras de dimensões (30x30x3) mm foram cortadas a partir das placas, conforme a Figura 2. As amostras foram colocadas em estufa a 60°C durante 8 horas e depois imersas em água à temperatura ambiente num período de 2 e 24 horas. O material foi pesado antes e após cada período de tempo para determinar a porcentagem de água absorvida. Para a absorção de água, utilizou-se a seguinte fórmula:

$$AA\% = \left(\frac{M_1 - M_0}{M_0} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

onde M_1 é o peso da amostra (gramas), após o tempo de imersão na água e M_0 é o peso antes do teste.



Figura 1. Fluxograma da metodologia para o desenvolvimento da pesquisa.



Figura 2. Amostras utilizadas no teste de absorção de água.

Análise termogravimétrica. A estabilidade térmica dos compósitos foi investigada por meio de análise termogravimétrica. As medições foram realizadas de acordo com ASTM E1131[14] usando uma termobalança *Netzsch*, modelo TG-209. As amostras foram aquecidas de 10 a 800°C em atmosfera de nitrogênio (inerte) com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 20°C/min.

Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura. Para a realização da análise morfológica por MEV, o equipamento utilizado foi o SEM LEO-1430. As amostras foram metalizadas com ouro por 2,0 minutos. As condições de análise para as imagens de elétrons secundários foram: feixe de elétrons atual = 90 uA, aceleração constante tensão = 10 kV, com distância de 15 mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de tração. A Tabela 1 mostra as propriedades mecânicas obtidas experimentalmente por meio de ensaio de tração da matriz e dos compósitos reforçados. Observa-se que a variação do teor de fibra influencia no módulo de elasticidade do material, que por sua vez é associado com a rigidez do material.

Tabela 1 Propriedades mecânicas da matriz de amido termoplástico e de compósitos com diferentes percentuais de fibra de *curauá*.

	<i>E (MPa)</i>	ε (%)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)
Matriz	1,1 ± 0,2	29,16	3,19
ATP/05	2,0 ± 0,4	6,46	2,31
ATP/10	2,6 ± 0,7	6,91	3,36
ATP/15	3,5 ± 0,4	8,66	4,08
ATP/20	5,7 ± 0,9	16,95	5,71

Houve aumento no módulo de elasticidade obtido associado ao aumento percentual de fibra. O menor E foi apresentado pela matriz (1,07±0,23 MPa) e o maior módulo foi o ATP-20% f, como é mostrado na Tabela 1. Esperava-se que o aumento do percentual de fibras influencia o módulo de elasticidade tal que a propriedade aumentaria de acordo com a regra de misturas de materiais compósitos, que por sua vez, indica que o módulo de elasticidade composto é igual à soma dos módulos dos componentes de maneira proporcional a fração de seu peso ou volume. Entretanto, os resultados obtidos mostram que a relação do módulo com a fração de fibra comportou-se de maneira similar a uma função do segundo grau, de maneira diferente do que diz na literatura, como é mostrado na Figura 3.

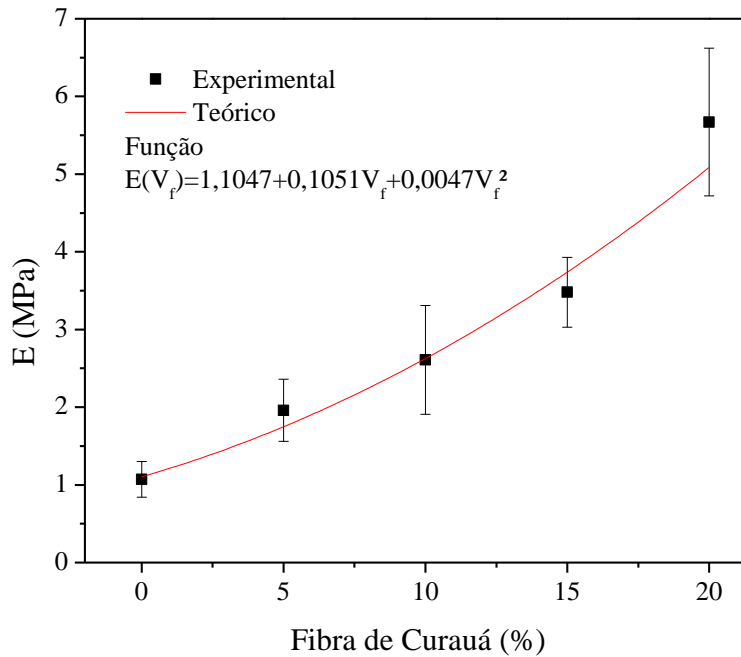


Figura 3. Relação entre módulo de elasticidade e o percentual de fibras de curauá obtida experimentalmente.

Fatores negativos decorrentes do processamento, como a baixa percolação da matriz em meio às fibras, ou positivos, como uma melhor interação fibra/matriz, podem ter sido essenciais para haver essa diferença nos resultados. A porcentagem de fibra também exerce influência sobre a tensão máxima anterior à fratura, quanto maior a porcentagem de fibras, maior a quantidade de tensão absorvida pelo material sem fratura. Quanto à fratura de materiais compósitos, estas apresentam boa resistência à fratura catastrófica, mostrando certo tempo até que a fratura completa do material. Isso foi mais evidente no compósito ATP/20, como mostrado na Figura 4.

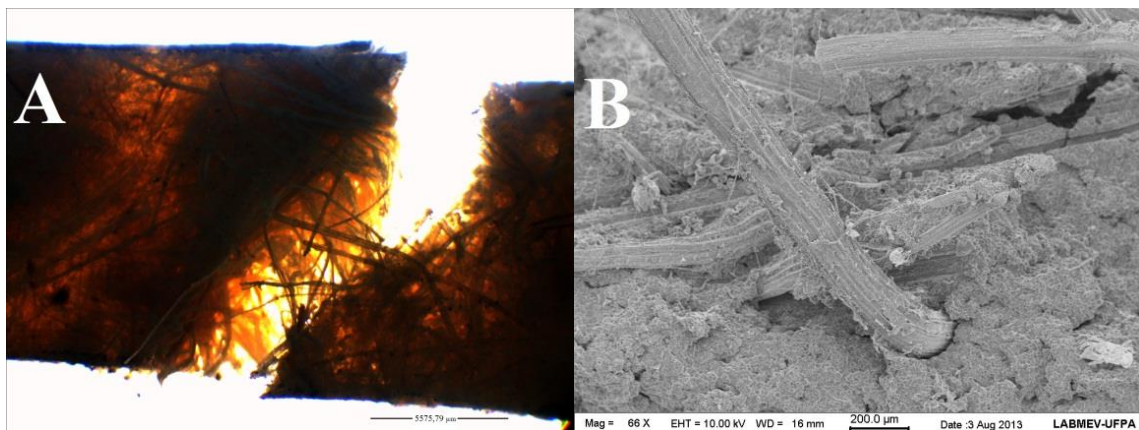


Figura 4. (A) Fotografia de estereoscópico trinocular da superfície de fratura de amostra de ensaio de tração e micrografia de MEV (B) da superfície de fratura do compósito ATP/20.

A grande quantidade de reforço no material fez com que houvessem regiões conhecidas como “pontes de fibra”. Essas regiões funcionam como agentes que dificultam a propagação da fratura e fazem com que a mesma não seja abrupta. Isso é importante em aplicações dependem deste parâmetro. A maior deformação percentual do ATP/20, cerca de 17%, somado à imagem mostrada na Figura 4-a, comprovam que a presença das pontes garante ao material maior tenacidade à fratura.

Teste de absorção de água. Absorção de água de materiais formado por amido termoplástico é um parâmetro muito importante porque influencia diretamente nas aplicações destes materiais. Sua importância reside no fato de observar a integridade dimensional do material quando submetido a um ambiente com umidade ou água [15]. A Figura 5 mostra a absorção de água em 2 e 24 horas na matriz e nos compósitos com conteúdo diferentes teores de fibra. Pode ser ver avaliando o gráfico que a porcentagem de absorção de água aumenta ao aumentar a porcentagem de fibra na matriz. Este aumento é evidente nas amostras após imersão 24 horas.

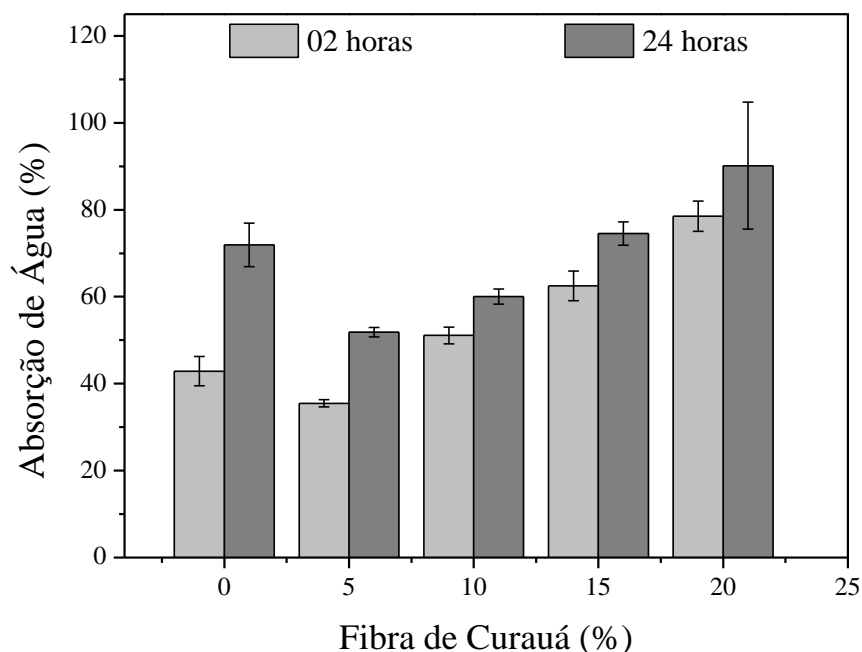


Figura 5. Absorção de água dos compósitos com tempos de 2 a 24 horas de imersão em água.

As fibras têm maior taxa de absorção nas primeiras horas de testes de estabilidade e mesmo depois de um dia de imersão de água. Fibras de *Curauá* absorvem grandes quantidades de água, porque as hemiceluloses presentes são responsáveis pela absorção de umidade além da lignina e da celulose amorfa também contribuem em menor escala para esse processo [16]. A água é responsável para a expansão da parede celular da fibra e inchaço até a parede celular está saturada. Além disso, a umidade que existe como água livre nos espaços vazios da fibra e a fibra adicional não

contribuem para o inchamento. Com base nos resultados obtidos, pode-se dizer que estes materiais podem ser usados em aplicações fora do contato com a água como isso afeta a qualidade dimensional e, por conseguinte, os produtos obtidos com estes materiais, ou podem-se apontar aplicações nas quais a absorção de água é um parâmetro requerido.

Análise termogravimétrica. Análise termogravimétrica é uma técnica adequada para o estudo da estabilidade térmica dos polímeros e também ajuda a determinar a temperatura de processamento máxima que pode ser usada sem a decomposição do material [17,18]. A análise de TG permite avaliar com precisão a presença de umidade e outros voláteis em materiais poliméricos [19,20]. A Figura 6 mostra as curvas TG para os compósitos de matriz de amido de mandioca, bem como a matriz.

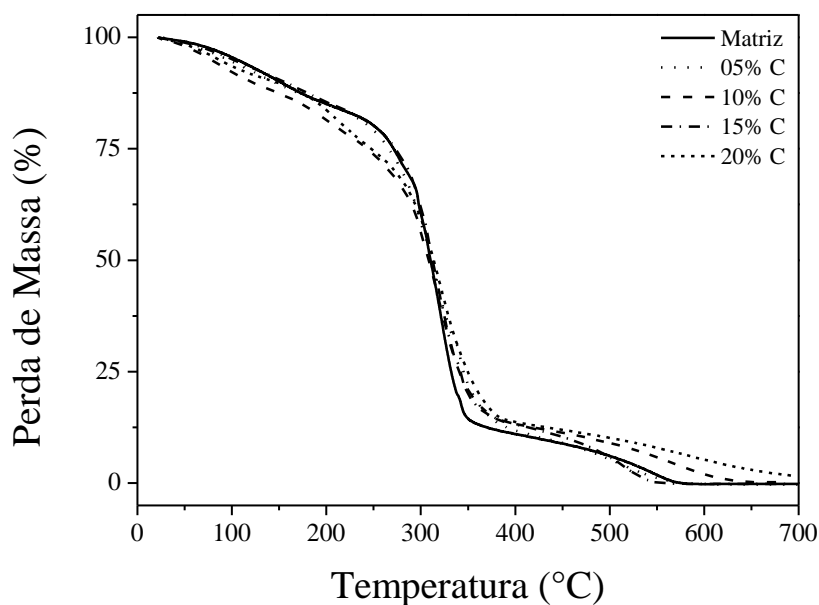


Figura 6. As curvas TG obtidas para compósitos e matriz de amido de mandioca.

Observam-se três faixas principais de degradação térmica. A primeira, que inicia próximo a temperatura ambiente e vai até cerca de 250°C, corresponde à liberação de umidade e glicerol presentes no material. A taxa de degradação foi gradual, diferentemente da segunda região de perda de massa, que foi de 260 até 350°C. Esta região corresponde à pirólise das estruturas lignocelulósicas presentes nas fibras [21]. A taxa de degradação dos materiais nessa faixa de temperatura foi bem alta, mostrando a mudança de fase tanto no reforço quanto na matriz, indicando que a variação do teor de fibra não influenciou na temperatura ou nas taxas de degradação dos compósitos. A última faixa de degradação vai até cerca de 550°C, onde todo material resultante corresponde a cinzas derivadas das fibras de *curauá*. Em termos de aplicações

podemos sugerir aplicações destes materiais até 200°C, qual é a temperatura máxima na qual a estabilidade dimensional do material é garantida.

Microscopia eletrônica de varredura. Nas Figura 7 e 8 estão as micrografias de MEV da superfície dos compósitos com diferentes percentuais de fibra. A microscopia eletrônica se faz necessária para a análise morfológica dos materiais fabricados por termoprensagem. Para compósitos com baixos percentuais de fibras houve uma boa dispersão das fibras curtas no interior da matriz, ocupando completamente os vazios, logo o material apresenta boa homogeneização. Na Figura 7a e 7b estão compósitos com fração volumétrica de 5 e 10%. Toda a região fibrosa dos materiais foi encoberta, mostrando apenas a matriz de amido termoplástico.

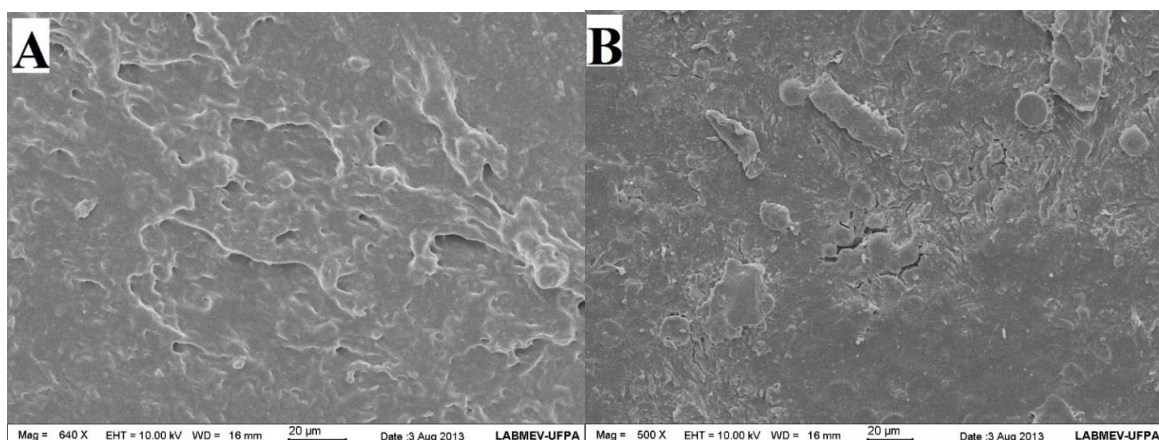


Figura 7. Micrografias de MEV dos compósitos de amido com (a) 5%, e (b) 10% de teor de fibra.

Isso era esperado devido a quantidade de matriz em relação à de reforço. O amido, desestruturado pela ação da pressão em conjunto com a temperatura, torna-se plástico, ocupando as áreas livres e ligando-se às fibras, que por sua vez assumem papel de receptores de tensões mecânicas. A resistência mecânica do material depende das resistências individuais dos componentes e da interface entre os componentes. Uma vez que a matriz ocupa todos os espaços disponíveis, a interface torna-se mais resistente. Quanto maior o percentual de fibra então maior a quantidade de regiões pobres em matriz, fato que poderia diminuir algumas propriedades do compósito particularmente mecânica (desde que a matriz é responsável pela transmissão das tensões às fibras e dar-lhe coesão) e agir como uma área de concentração de stress que poderia facilitar a ruptura do material quando solicitado. Isso aconteceu com os compósitos com 15 e 20% de fibra. Estes apresentaram regiões pobres em matriz, o que contribuiu para estes não apresentarem propriedades mecânicas ainda melhores. A Figura 8 mostra as regiões de falta de penetração da matriz na rede de fibras dos compósitos.

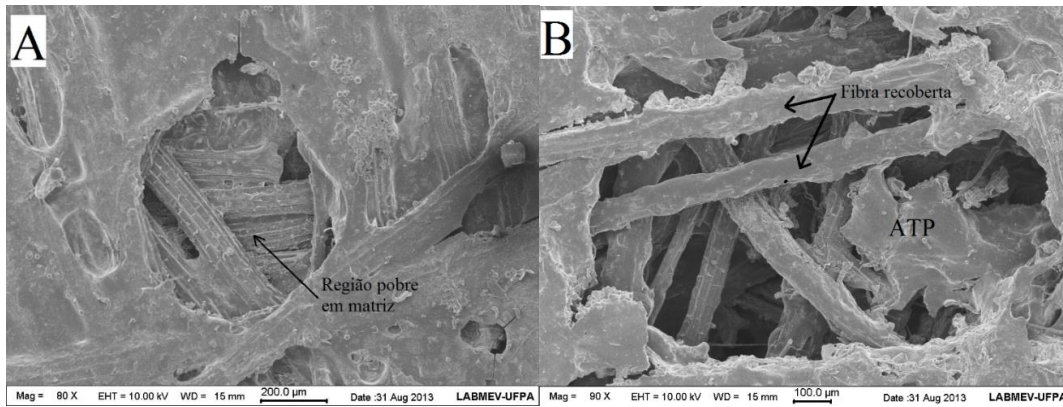


Figura 7. Micrografias de MEV da superfície de compósitos com (a) 15%, e (b) 20% de fibra, mostrando a falta de penetração da matriz.

Apesar das falhas superficiais encontradas nos compósitos com 15 e 20% de fibra de *curauá*, estes mostraram propriedades mecânicas superiores em comparação com os outros, o que torna esses materiais promissores para aplicações estruturais com consumo de carga maior do que obtido experimentalmente, uma vez que melhorias no processo de fabricação forem realizadas, como o despejamento da matriz após a inserção do reforço no molde. A grande quantidade de pontes de fibras encontradas nas estruturas desses materiais causa um fenômeno de fratura não-catastrófica dos materiais sob tensão trativa, o que pode sugerir o uso em aplicações com maior deformação antes da fratura.

CONCLUSÕES

A partir do processo manual de *Termoprensagem* foi possível o desenvolvimento de compósitos de amido de mandioca termoplástico reforçados com fibras de *curauá*. As placas desenvolvidas por meio do processo apresentaram propriedades que variam de acordo com o percentual de reforço presente. Os resultados da análise mecânica mostraram que o módulo de elasticidade e a resistência máxima à tração aumentaram significativamente com o aumento do teor de reforço. O mesmo aconteceu para os testes de absorção de água, mostrando dependência da fração volumétrica. Por outro lado, o aumento do teor de reforço não influenciou de maneira que a estabilidade térmica do material fosse alterada. A análise morfológica por meio de MEV permitiu a observação da distribuição de fibras no interior da matriz e as falhas decorrentes do processo, enfatizando no modo de falha do material e a dependência com a fração de reforço.

Agradecimentos. Os autores agradecem às agências fomentadoras de pesquisa CAPES e FAPESPA, além de agradecer à UFOP e ao IFPA.

REFERÊNCIAS

- [1] Canevarolo Jr SV “Ciência dos Polímeros”. São Paulo, 2002. Artliber Editora Ltda.
- [2] Billmeyer FW “Textbook of polymer science”. John Wiley & Sons, 1984

- [3] Zhang Z, Ortiz O, Goyal R, Kohn J. (2014). 13 – Biodegradable Polymers. (303-335). Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices. doi: [10.1016/B978-0-323-22805-3.00013-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-22805-3.00013-X).
- [4] Corradini E, Lotti C, Medeiros ES, Carvalho AJF, Curvelo AAS, Mattoso LHC. "Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **15(4)**, 268 (2005). doi: 10.1590/S0104-14282005000400011.
- [5] Plotegher F, Ribeiro C "Preparação e caracterização de compósitos poliméricos baseados em amido termoplástico e materiais de alta área superficial: Zeólita ZSM-5 e sílica coloidal", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **23(2)**, 236 (2013). doi:10.4322/polimeros.2013.078.
- [6] Campos A, Teodoro KBR, Marconcini JM, Mattoso LHC, Martins SM "Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **21(3)**, 217 (2011). doi:10.1590/S0104-14282011005000039.
- [7] Tomczak F, Satyanarayana KG, Sydenstricker THD "Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III–Morphology and properties of Brazilian curauá fibers", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **38(10)**, 2227 (2007). doi:10.1016/j.compositesa.2007.06.005.
- [8] Silva RV, Aquino EMF "Curaua fiber: A new alternative to polymeric composites", *J. Reinforced Plastics and Composites*, **27(1)**, 103 (2008). doi:10.1177/0731684411428916.
- [9] Zainuddin SYZ, Ahmad I, Kargarzadeh H, Abdullah I, Dufresne A "Potential of using multiscale kenaf fibers as reinforcing filler in cassava starch-kenaf biocomposites", *Carbohydrate Polymers*: **92(2)**, 2299 (2013). doi:[10.1016/j.carbpol.2012.11.106](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.106).
- [10] Da Roz AL, Carvalho AJF, Gandini A, Curvelo AAS "The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing", *Carbohydrate Polymers*, **63**, 417 (2006). doi:[10.1016/j.carbpol.2005.09.017](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.09.017).
- [11] Ramírez MGL, Satyanarayana GK, González RM, Iwakiri S, Muniz GB, Sahagun TSF "Biocomposites of cassava starch-green coconut fiber: Part II – Structure and properties", *Carbohydrate Polymers*, **102(15)**, 576 (2014). doi: [10.1016/j.carbpol.2013.11.020](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.020).
- [12] ASTM D638M. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. American Society for Testing and Materials, (2000).
- [13]. European Standard EN 317–Particleboards and Fiberboards–Determination of swelling in thickness after immersion in water (1993). European Committee for Standardization. Bruxelas.
- [14] ASTM E1131-08. (2014). Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. American Society for Testing and Materials.
- [15] Vallejos ME, Curvelo, AAS, Teixeira EM, Mendes FM, Carvalho AJF, Felissia FE, Area MC "Composite materials of thermoplastic starch and fibers from the ethanol-water fractionation of bagasse", *Industrial Crops and Products*, **33(3)**, 739 (2011). doi: 10.1016/j.indcrop.2011.01.014.
- [16] Spinacé MAS, Lambert CS, Femoselli KKG, De Paoli M-A "Characterization of lignocellulosic curauá fibers. *Carbohydrate Polymers*", **77(1)**, 47 (2009). doi:[10.1016/j.carbpol.2008.12.005](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.12.005).
- [17] Simkovic I, Jakab E "Thermogravimetry/mass spectrometry study of weakly basic starch-based ion exchanger", *Carbohydrate Polymers*, **45(1)**, 53(2001). doi:10.1016/S0144-8617(00)00230-7.
- [18] Oliveira GH, Guimarães VA, Botelho EC "Influence from the temperature on the mechanical behavior of PEI/glass fiber composites", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **19(4)**, 305 (2009). doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000400010>.
- [19] Thiewes HJ, Steeneken PAM "The glass transition and the sub-Tg endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content", *Carbohydrate Polymers*, **32(2)**, 123(1997). doi: 10.1016/S0144-8617(96)00133-6.
- [20] Karlsson ME, Eliasson A-C (2003) "Gelatinization and retrogradation of potato (*Solanum tuberosum*) starch in situ as assessed by differential scanning calorimetry (DSC)", *LWT – Food Science and Technology*, **36(8)**, 735–741. doi: 10.1016/S0023-6438(03)00093-8
- [21] Beninca C, Colmana TAD, Lacerdab LG, Carvalho Filho MAS, Bannache G, Schnitzler E (2013). "The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures", *Thermochimica Acta*, **552(20)**, 65(2013). doi: 10.1016/j.tca.2012.10.020.