

Compósitos de resina poliéster insaturada reforçados com partículas vegetais modificadas com anidrido maleico

Ricardo Gabriel de Almeida Mesquita¹; Lourival Marin Mendes²; Antônia Amanda da Silva César²; Mara Lúcia Agostini Valle¹; Gustavo Henrique Denzin Tonoli²

¹Universidade Federal do Sul da Bahia; ²Universidade Federal de Lavras

Resumo: O objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito do tratamento de partículas de *Eucalyptus*, *Pinus* e bagaço de cana em compósitos de matriz poliéster insaturada. As partículas lignocelulósicas foram misturadas à resina polyester na proporção de 15% (massa) em relação à massa de resina. Os compósitos foram fabricados com fibras sem e com tratamento químico. O tratamento químico foi realizado com NaOH e anidrido maleico. De maneira geral os compósitos de *Eucalyptus* sem tratamento apresentaram desempenho mecânico superior aos demais materiais. O tratamento com anidrido maleico mostrou-se eficaz somente para os compósitos de *Pinus*, com o aumento do módulo de elasticidade.

Palavras-chave: *Eucalyptus*, *Pinus*, Esterificação, Resíduos, Bagaço de cana

Reinforced unsaturated polyester resin composites with plant particles modified with maleic anhydride

Abstract: The objective of this work was to evaluate the effect of the treatment of modified particles from *Eucalyptus*, *Pinus* and sugarcane bagasse on unsaturated polyester matrix composites. The lignocellulosic particles were mixed to the polyester resin in the ratio of 15% (mass) based in the resin mass. The composites were made with fibers without and with chemical treatment. The chemical treatment was carried out with NaOH and maleic anhydride. In general, the untreated *Eucalyptus* composites presented higher mechanical performance than the other materials. The treatment with maleic anhydride was effective only for *Pinus* composites, with increasing modulus of elasticity.

Key-words: *Eucalyptus*, *Pinus*, Esterification, Residues, Sugarcane bagasse

1. INTRODUÇÃO

A escolha dos materiais para reforço em compósitos é bastante complexa, pois existem variações de tipos, formas e tamanhos, além das combinações de materiais (híbridos). Em compósitos poliméricos as fibras são os principais materiais de reforço, como fibras de vidro e fibras/partículas vegetais (Joseph et al., 1999; Mano, 1991).

A modificação química das fibras é necessária para reduzir o seu caráter hidrofílico, aumentando e favorecendo, sua interação/compatibilidade com a matriz (resina) de natureza hidrofóbica. Quando há incompatibilidade, a interface é a região mais fraca, é o local onde ocorre a falha do material (Cantero et al., 2003; Mano, 1991). A modificação química e o tratamento químico das partículas/fibras podem ser realizados utilizando-se diferentes metodologias: acetilação com anidrido acético, esterificação com anidrido maleico (Mesquita et al., 2018), tratamento alcalino (mercerização), plasma, corona (Mesquita et al., 2017) dentre outros (Abreu, 2011; Cantero et al., 2003).

O anidrido maleico como agente esterificante de materiais lignocelulósicos apresenta grandes vantagens em termos de custo e eficiência, além de ser utilizado em larga escala industrial. O tratamento com anidrido maleico proporciona ligações covalentes através da interface e, após o tratamento, a energia de superfície das partículas/fibras aumenta para um nível mais próximo da energia de superfície da matriz, obtendo dessa forma uma melhor molhabilidade e uma melhor adesão interfacial (Abreu, 2011; Bledzki & Gassan, 1999). Diante disso o objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito do tratamento de partículas de *Eucalyptus*, *Pinus* e bagaço de cana, com anidrido maleico em compósitos de matriz poliéster insaturada.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados três tipos de materiais de reforço: partículas de *Pinus oocarpa*, partículas de *Eucalyptus grandis* e partículas de bagaço de cana. Esses materiais lignocelulósicos foram caracterizados quanto a suas propriedades anatômicas (comprimento, largura e diâmetro do lume) e químicas; lignina (ABTCP M70/71, 1974), extrativos (ABTCP M3/69, 1974), cinzas/minerais (ABTCP M11/77, 1974) e holocelulose (por diferença). A mensuração das fibras e traqueídes foi realizada com o auxílio do *software Wincel Regent PRO* e microscópio ótico *Olympus BX41*. Para cada característica anatômica adotou-se uma base amostral de 30 medições e seguiu-se a terminologia recomendada por *International Association of Wood Anatomists - IAWA* (1989). Foram calculadas algumas relações das dimensões das células, coeficiente de flexibilidade e fração

parede (Paula, 1993; Paula & Alves, 1989). O Coeficiente de flexibilidade (CF) é dado pela relação entre o diâmetro do lume e o diâmetro da célula, expresso em porcentagem. Fração parede (FP) é dado pela relação entre a espessura da parede celular e o raio da célula, expresso em porcentagem.

O agente catalisador utilizado foi o peróxido de metil-etil-cetona (iniciador da reação), 2% (massa) em relação à massa de resina, conforme sugerido em trabalhos prévios (Joseph et al., 1999; Mesquita et al., 2017; Mesquita et al., 2018; Sanchez et al., 2010).

Foi realizado um pré-tratamento no material lignocelulósico com intuito de facilitar a modificação com anidrido maleico. O pré-tratamento foi realizado com NaOH (pH = 12) por 2 horas conforme trabalho prévio de Abreu (2011).

Reações de esterificação das matérias-primas lignocelulósicas com anidrido maleico, também foram realizadas conforme trabalhos prévios (Abreu, 2011; Cantero et al., 2003) para melhorar a compatibilização do reforço vegetal com a matriz polimérica hidrofóbica.

As partículas de bagaço de cana, o *Eucalyptus* e o *Pinus* foram misturadas à resina e posteriormente vertidos sobre moldes de ferro. A proporção de partículas (secas) utilizadas foi de 15% (massa) em relação à massa de resina.

Os ensaios de flexão estática de três pontos para módulo de ruptura (MOR) e módulo elástico (MOE) foram conduzidos conforme ASTM D790 (ASTM, 2000). Os corpos-de-prova foram produzidos com 12,1 x 1,2 x 0,32 cm (comprimento, largura e espessura, respectivamente). O ensaio de resistência ao impacto (I) foi avaliado seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM D256 (ASTM, 2010). Os corpos-de-prova foram produzidos com 6,1 x 1,2 x 0,32 cm (comprimento, largura e espessura, respectivamente).

Os dados dos ensaios mecânicos foram analisados segundo um delineamento inteiramente casualizado onde as médias foram comparadas por meio do teste de *Scott-Knott* a 5% de significância. A análise estatística foi realizada com o auxílio do *software SISVAR*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As fibras de *Eucalyptus* apresentaram os maiores valores de fração parede, enquanto que os traqueídes de *Pinus* apresentaram os maiores valores de coeficiente de flexibilidade (Tabela 1).

Tabela 1. Caracterização anatômica

Material	Comprimento da fibra	Diâmetro do lume	Espessura da parede	Diâmetro da fibra	Coeficiente de flexibilidade	Fração parede
----------	----------------------	------------------	---------------------	-------------------	------------------------------	---------------



<i>Eucalyptus</i>	988,8 µm	8,4 µm	5,7 µm	18,5 µm	45,4%	55,9%
<i>Pinus</i>	3154,3 µm	44,2 µm	6,9 µm	51,4 µm	86,0%	26,7%
Bagaço	2133,5 µm	13,9 µm	6,5 µm	27,4 µm	50,8%	47,3%

Os compósitos fabricados com bagaço obtiveram desempenho inferior para a resistência ao impacto e isso pode estar relacionado à degradação mecânica das fibras no processo de moagem e a constituição química (Tabela 2). Segundo Sanchez et al. (2010) comparadas com outras fibras vegetais, as de bagaço de cana apresentam menor resistência à tração, menor módulo de elasticidade e maior absorção de água devido ao seu maior teor de hemiceluloses e lignina. Como os resultados dos compósitos são altamente dependentes do reforço (partículas/fibras) isso ajuda a explicar os valores mais baixos das propriedades de resistência ao impacto dos compósitos de bagaço de cana (Tabela 3). O alto teor de cinzas também pode ter contribuído para o menor desempenho desses compósitos, pois altos teores de cinzas, diminuem as propriedades mecânicas dos compósitos, por prejudicar a aderência partícula/matriz e interferem na cura das matrizes (Guimarães Junior et al., 2012).

Tabela 2. Análise química dos materiais

Material	Extrativos	Lignina	Cinzas	Holocelulose
Bagaço	2,74%	28,59%	7,49%	61,18%
<i>Pinus</i>	2,71%	29,31%	0,16%	67,82%
<i>Eucalyptus</i>	3,17%	26,55%	0,35%	69,93%

Os maiores valores médios para as propriedades mecânicas dos compósitos de *Eucalyptus* (sem tratamento), estão relacionados com a fração parede (FP) apresentadas pelas fibras que os constituem, uma vez que, a FP está relacionada com a rigidez das células. Outro fator importante que contribuiu para o bom desempenho dos compósitos de *Eucalyptus* (sem tratamento) é a quantidade de celulose que é responsável pela resistência das fibras. Esses compósitos foram os que apresentaram maior teor de holocelulose. Os menores valores de MOE para *Pinus* (sem tratamento) e bagaço (sem tratamento) podem estar relacionados aos menores valores de FP e aos maiores valores de coeficiente de flexibilidade.

Tabela 3. Propriedades mecânicas dos compósitos

Material	MOE (MPa)	MOR (MPa)	Impacto (KJ. m ⁻²)
PI	3606±156 C	34,7±3,7 B	1,35±0,20 B
PI-A	3865±298 D	33,9±2,8 B	1,31±0,27 B

EU-A	3144±238 B	28,9±3,8 A	1,51±0,22 B
BA	3493±227 C	33,5±2,7 B	1,15±0,11 A
BA-A	2494±237 A	28,0±3,9 A	1,01±0,14 A

Valores médios para módulo de elasticidade na flexão (MOE), módulo de ruptura na flexão (MOR) e resistência ao impacto. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ($\alpha = 0,05$). Onde: PI: compósitos de partículas de *Pinus*; PI-A: compósitos de partículas de *Pinus* modificadas com anidrido; EU: compósitos de partículas de *Eucalyptus*; EU-A: compósitos de partículas de *Eucalyptus* tratadas com anidrido; BA: compósitos de partículas de bagaço de cana; BA-A: compósitos de partículas de bagaço de cana tratadas com anidrido.

A modificação química não alterou ou provocou uma redução no desempenho dos compósitos para as propriedades mecânicas, com exceção dos compósitos de *Pinus* para a propriedade de MOE, onde observou-se um aumento nos valores médios. Sanchez et al. (2010) utilizando a mesma resina, proporção de 15% de bagaço e modificação química com apenas NaOH encontraram que as propriedades MOE e resistência ao impacto aumentavam em compósitos confeccionados com bagaço de cana tratado com NaOH. Os autores encontraram para MOE valores de 3400 MPa sem modificação e 4041 MPa com modificação. Para a resistência ao impacto foram encontrados valores de 1820 J.m⁻² sem modificação e 2558 J.m⁻² com modificação. Porém, diferente do estudo desses autores, neste trabalho, as partículas além do pré-tratamento com NaOH, passaram por tratamento com anidrido maleico que pode ter causado algum tipo de degradação às fibras.

4. CONCLUSÕES

De maneira geral os compósitos de *Eucalyptus* sem tratamento apresentam desempenho mecânico superior aos demais materiais (*Pinus* e Bagaço de cana) para MOE na flexão e resistência ao impacto. O tratamento com anidrido maleico mostrou-se eficaz somente para os compósitos de *Pinus*, com o aumento do módulo de elasticidade.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, Fapemig, CNPq, RELIGAR, Embrapa Instrumentação, Universidade Federal de Lavras (UFLA).

6. REFERÊNCIAS

Abreu, AL. Modificação química de resíduo lignocelulósico para preparação de compósito [dissertação]. Lavras: Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

American Society for Testing and Materials. ASTM D 256. Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics. West Conshohocken, 2010.

American Society for Testing and Materials. ASTM D 790. Standart test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulaling materials. West Conshohocken, 2000.

Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Normas técnicas ABCP. São Paulo, 1974.

Bledzki AK, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in Polymer Science 1999; 24:221–274.

Cantero, G, Arbelaiz A, Llano-Ponte R, Mondragon I. Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behavior of flax/polypropylene composites. Composites Science and Technology 2003; 63(9): 1247-1254.

Guimarães Junior M, Novack KM, Botaro VR, Protásio TP. Caracterização de polpas de bambu modificadas quimicamente visando melhorias em suas interações interfaciais para aplicações em compósitos. Revista Iberoamericana de Polímeros 2012; 13(3):89-102.

International Association of Wood Anatomists. IWAA list of microscopic features for hardwood identification. Boletim IAWA 1989; 10(3):221-259.

Joseph K, Medeiros ES, Carvalho LH. Compósitos de matriz poliéster reforçado por fibras curtas de sisal. Polímeros: Ciência e Tecnologia 1999; 136-141.

Mano EB. Polímeros como materiais de engenharia. E. Blucher, 1991.

Mesquita RGA, César AAS, Mendes LM, Marconcini JM, Tonoli GHD. Polyester composites reinforced with maleic anhydride-treated filaments from mauve. Cerne 2018; 24:1-8.

Mesquita RGA, César AAS, Mendes RF, Mendes LM, Marconicni JM, Glenn G, Tonoli GHD. Polyester Composites Reinforced with Corona-Treated Fibers from Pine, Eucalyptus and Sugarcane Bagasse. *Journal of Polymers and the Environment* 2017; 25:800-811.

Paula, J. E.; Alvez, J. L. H. Estudo Anatômico de madeiras indígenas para produção de energia e papel. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 1989; 24(12):1461-1471.

Paula, J. E. Madeira da caatinga úteis para produção de energia. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 1993; 28(2):153-165.

Sanchez EMS, Cavani CS, Leal CV, Sanchez CG. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. *Polímeros* 2010; 20(3):194-200.