

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DA FOLHA DO MILHO PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITO

T.M. Moreira, E.S.M. Seo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - São Paulo – SP; CEP: 05508-000
e-mails: tatianalda@hotmail.com ou esmiyseo@ipen.br

RESUMO

Há uma tendência mundial em buscar fibras vegetais em substituição às fibras sintéticas para obtenção de compósitos reforçados visando o aproveitamento de recursos renováveis. Neste contexto, o presente trabalho objetiva desenvolver o processo de preparação das fibras da folha de milho, caracterizando-as e adequando-as para aplicações em indústrias de construção civil. As folhas de milho foram secas em temperatura do meio ambiente, tratadas por mercerização; em seguida, neutralizadas com solução ácida e lavadas em água corrente. A caracterização das fibras da folha de milho foi realizada por difratometria de raios X, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura, área de superfície específica, termogravimetria, massa específica e espectrometria de infravermelho. O tratamento por mercerização foi efetivo, pois as fibras de milho possuem características similares às fibras sintéticas, levando a uma possibilidade de novos usos tecnológicos, além da aplicação em fabricação de tubulação de gás.

Palavras chaves: fibras da folha de milho; compósitos reforçados; mercerização; tubulação de gás.

INTRODUÇÃO

No Brasil, o primeiro passo com relação à preocupação ambiental, foi a criação da Secretaria Especial do Meio Ambiente em 1973, numa tentativa de melhorar a imagem criada na Conferência de Estocolmo.⁽¹⁾

Nas últimas duas décadas, a diminuição na geração de resíduos e a preservação ambiental tem sido tópico dos desafios colocados à sociedade, com foco

em reciclagem. Há uma tendência mundial em buscar recursos naturais alternativos em substituição às fibras sintéticas, que sejam ecologicamente corretos, desenvolvendo novos produtos, gerando emprego e renda, utilizando o desenvolvimento de novas tecnologias para a construção civil e em outras áreas onde isto torna-se possível.⁽²⁾

Apesar dos polímeros e seus derivados terem historicamente contribuído imensamente para o desenvolvimento tecnológico mundial, aumentando a qualidade de vida do homem moderno, o uso continuado destes materiais tem trazido preocupações para a sociedade. Isto porque, em sua grande maioria, apresentam baixa reciclabilidade e grande poder cumulativo na biosfera, particularmente devido a sua baixa biodegradabilidade e origem não renovável como, por exemplo, o petróleo.^(3,4)

Neste contexto, a busca por materiais alternativos com alto desempenho técnico, social, ambiental e econômico é cada vez mais necessária e a pesquisa com fibras vegetais torna-se frequente. A substituição das fibras sintéticas, um recurso não renovável (fibra de vidro), por fibras vegetais, um recurso renovável (fibra natural), é uma realidade interessante^(4,6). As fibras vegetais apresentam como vantagens: baixa densidade, boas propriedades mecânicas específicas, não é abrasiva aos equipamentos de processamento e são biodegradáveis.^(5,6)

O estudo embasa-se no uso de resíduos vegetais disponíveis e com possibilidade da geração em volumes consideráveis os quais são, em sua maior parte, descartados como materiais inservíveis.

A relevância da pesquisa dá-se pela oportunidade de gerar mais uma fonte de renda e posto de trabalho, com a exploração de um subproduto, para as pessoas que sobrevivem do cultivo do milho em São Paulo e em outras regiões do Brasil, além dos benefícios econômicos de várias indústrias somadas a reciclagem do resíduo, palha de milho.

Em face do crescente estudo e aplicações das fibras vegetais brasileiras, torna-se fundamental a sustentabilidade deste segmento cultivando o aproveitamento de recursos renováveis na obtenção de novos materiais. Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver o processo de preparação das fibras do milho, caracterizando-as. As fibras obtidas serão fundamentais para preparação de um compósito polimérico para fabricação de tubulações de gás.

MATERIAIS E MÉTODOS

Etapas para extração e preparo das fibras da folha do milho

As folhas utilizadas neste estudo foram as que recobrem a espiga do milho, adquiridas nas feiras livres de São Paulo, elas são previamente secas durante exposição solar. O procedimento experimental é apresentado a seguir:

Rota química com hidróxido de sódio

Vários experimentos foram realizados, otimizando a quantidade mínima de hidróxido de sódio. Verificou-se que a concentração de 3% a 5% (porcentagem em massa) de hidróxido de sódio e tempo de agitação de 4 a 7 dias de imersão, dependendo da espessura da folha, estas condições foram adequadas para maior eficiência de extração de fibras.

Durante a etapa de imersão, as folhas são submetidas à agitação, provocando a retirada da polpa da folha de milho e obtendo-se as fibras (Figura 1).



Figura 1 – Folhas de milho imersas em solução de hidróxido de sódio e sob agitação.

A figura 2 ilustra as fibras obtidas após o ataque com hidróxido de sódio.



Figura 2 – Fibras obtidas após o ataque alcalino.

Após o ataque alcalino, as fibras são lavadas em água corrente e friccionadas em uma peneira para limpeza. Em seguida, as fibras são submetidas à solução de ácido acético 4% (porcentagem em volume) para neutralização e ficam sob agitação

por 1 hora, na sequência as fibras são novamente lavadas com água corrente, e por fim, levadas para secagem em estufa a aproximadamente 50°C.

A figura 3 ilustra fibras secas e limpas e obtidas por duas rotas. Observa-se que a rota química, as fibras estão isentas de polpa.

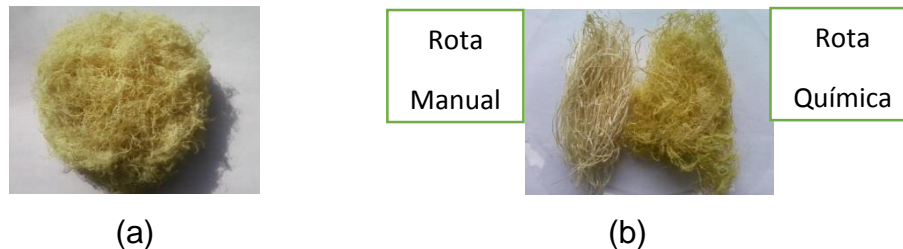


Figura 3 - Fibras limpas e secas (a) e diferença das fibras obtidas por duas rotas (b).

Devido à alta solubilidade da hemicelulose mesmo em baixas concentrações de álcali, o tratamento via hidróxido de sódio promove uma maior rugosidade da superfície da fibra, melhorando a aderência mecânica entre fibra e matriz. Assim, de um modo geral, o tratamento alcalino causa o inchaço das fibras e remoção parcial da hemicelulose e da lignina, o que promove um melhor empacotamento das cadeias de celulose, que são responsáveis pela cristalinidade da fibra. Desta forma, o tratamento causa aumento da cristalinidade e redução do diâmetro e da densidade das fibras.⁽⁶⁾

A análise das composições químicas das fibras foi determinada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), no equipamento da marca Shimadzu, modelo 720.

A massa específica das fibras ou densidade real foi determinada utilizando-se a amostra em pó pela técnica de picnometria a gás hélio. Foi utilizado cilindro de gás hélio 4,5 (99,995% de pureza) com o equipamento da marca Micromeritics Instrument Corporation, modelo Accupyc 1330, de acordo com as seguintes condições de análise: número de purgas 30; pressão de purga: 19,5 psi g; número de repetições (corridas): 30; pressão de preenchimento: 19,5 psi g; taxa de equilíbrio: 0,005 psi g/min; porcentagem de variação: 0,05% temperatura de análise: 20°C; corrida de precisão: utilizada.

A área específica BET foi determinada pelo equipamento BET Surface Area Analyser, versão 3.11, Quanta-Chrome Corporation, Nova 1200. Primeiramente a amostra foi desgaseificada por 12 horas no banho de areia a 150°C para retirada de voláteis e gases interferentes, em seguida houve adsorção de nitrogênio para garantir

a atmosfera inerte, finalmente a determinação foi feita por meio de adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostra de condições da vácuo de 0,1mmHg.

Para verificação da morfologia, as fibras foram colocadas em porta amostra metálico, e pulverizadas com uma fina camada de ouro para torna-las condutoras e gerar uma imagem de melhor resolução. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Jeol modelo JSM – 6010LA – série nº MP11000026.

A análise térmica das fibras determinou a degradação de massa da amostra, foi realizada por Termogravimetria ou análise termogravimétrica com o equipamento de marca Shimadzu modelo TGA – 51, controle de sistema TA – 60WS.

A cristalinidade das fibras foi identificada por Difração de Raios X. A amostra compactada de fibras em pó foi colocada em porta amostra de aço inoxidável e analisada em difratômetro de raios-x Rigaku, modelo Multiflex com monocromador e com radiação Cu K- α , gerada a 40 kV e 20mA. A velocidade de varredura era de 0,5º/min e variou de 10 a 90º 2 θ . A identificação das fases cristalinas se fez com auxílio dos padrões disponíveis no Sistema Internacional Centre for Diffraction Data / Joint Committee on Powder Diffraction Standards (ICDD/JCPDS).

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR) foi utilizada para identificar as características principais das fibras e as principais modificações entre o processo de extração das rotas manual e química. Os espectros em KBr foram feitos no espectrofotômetro Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet usando a técnica de disco prensado.

RESULTADO E DISCUSSÃO

Após extração das fibras das folhas de milho, estas foram caracterizadas semi quantitativamente por técnica de fluorescência de raios X visando a obtenção dos elementos químicos presentes nesta matéria prima (figura 4).

Os resultados antes do tratamento químico, mostram alta porcentagem de potássio e cálcio, quantidade de silício chega a atingir em torno de 45% em massa presente nas fibras das folhas de milho e elementos químicos tais como: cobre, ferro, enxofre e zinco em quantidades menores.

A composição química das fibras da folha de milho após tratamento químico destaca a presença do cálcio como elemento em maior concentração (47,8 %), seguidos do Silício (19,2%), Ferro (17,2%), Cobre (9,2%) e Enxofre (6,9%).

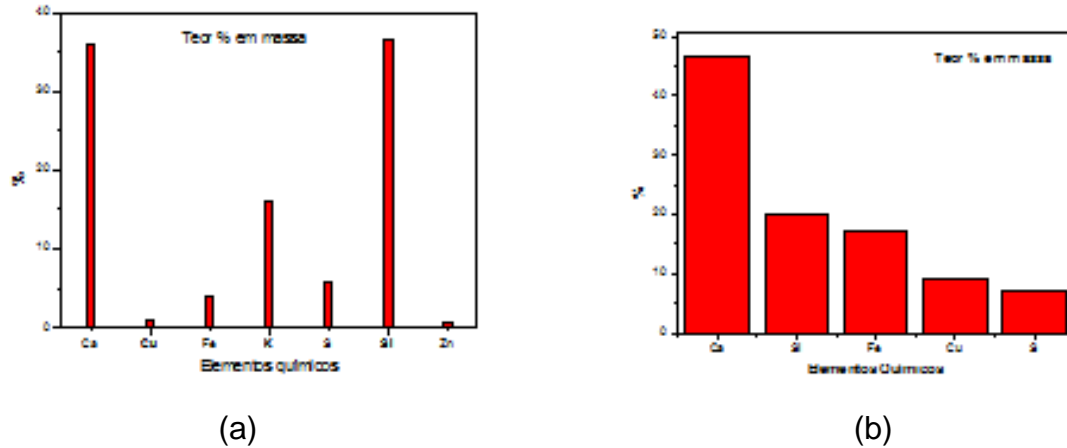


Figura 4 – Composição química das fibras de folhas de milho antes (a) e depois (b) do tratamento superficial com ataque químico.

Comparando-se com o resultado das fibras da folha de milho sem o tratamento com ataque químico, verifica-se que os elementos Cálcio e Silício prevalecem em maior quantidade.

Outras características das fibras são fundamentais para preparação de compósitos tais como densidade (tabela 1) e área de superfície específica (tabela 2).

Tabela 1 – Densidades das fibras das folhas de milho.

Fibras da folha do milho antes do tratamento superficial com ataque químico
(1,3607 ± 0,0037) g/cm ³
Fibras da folha do milho após tratamento superficial com ataque químico
(1,5219 ± 0,0476) g/cm ³

Tabela 2 – Área de superfície específica das fibras das folhas de milho.

Fibras da folha do milho antes do tratamento superficial com ataque químico
0,9823 m ² /g
Fibras da folha do milho após tratamento superficial com ataque químico
16,2691 m ² /g

A densidade está dentro dos parâmetros semelhantes às fibras vegetais utilizadas em compósitos. O tratamento químico via hidróxido de sódio promove maior rugosidade da fibra, aumentando a área de superfície específica e melhorando a aderência mecânica entre fibra e matriz.

A microscopia eletrônica por varredura permitiu a caracterização morfológica das fibras das folhas de milho. As micrografias das figuras 5 e 6 mostram os detalhes das fibras das folhas de milho antes e depois do tratamento químico.

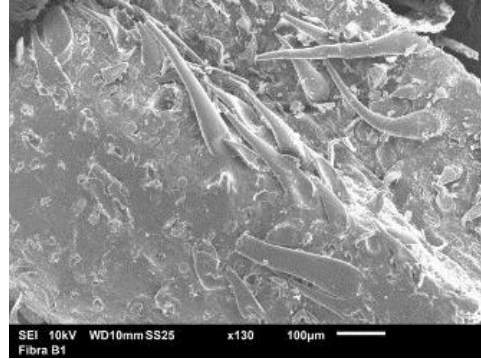
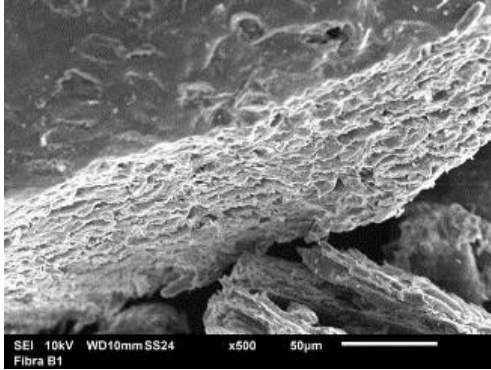


Figura 5 – Fibra da folha de milho antes do tratamento químico.

Micrografias das fibras após o tratamento químico (figura 6), verifica-se que a cobertura ou polpa da folha aderida a fibra foi removida, expondo diretamente as fibras. Esse resíduo eliminado, proporciona melhor aderência entre fibra e matriz.

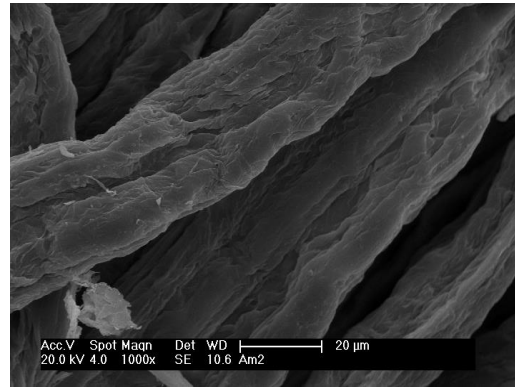
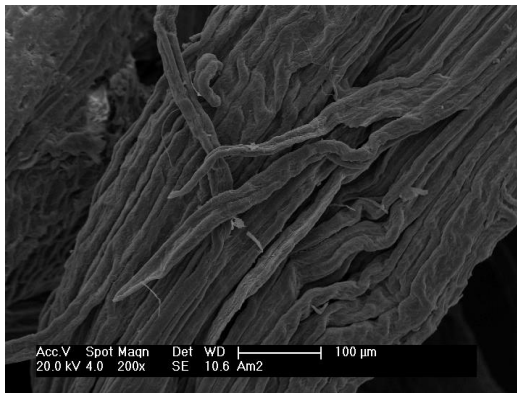


Figura 6 – Fibra da folha de milho após o tratamento químico

Comparando-se as micrografias das fibras de sisal, curauá e abacaxi com as fibras das folhas de milho, observam-se características semelhantes, comuns na maioria das fibras vegetais provenientes de folhas.

A figura 7 mostra as análises termogravimétricas das fibras das folhas de milho, antes e depois do tratamento superficial com ataque químico.

Os resultados mostram que tanto antes quanto depois do tratamento químico, a temperatura de início de termo oxidação das fibras da folha de milho é de aproximadamente 300°C.

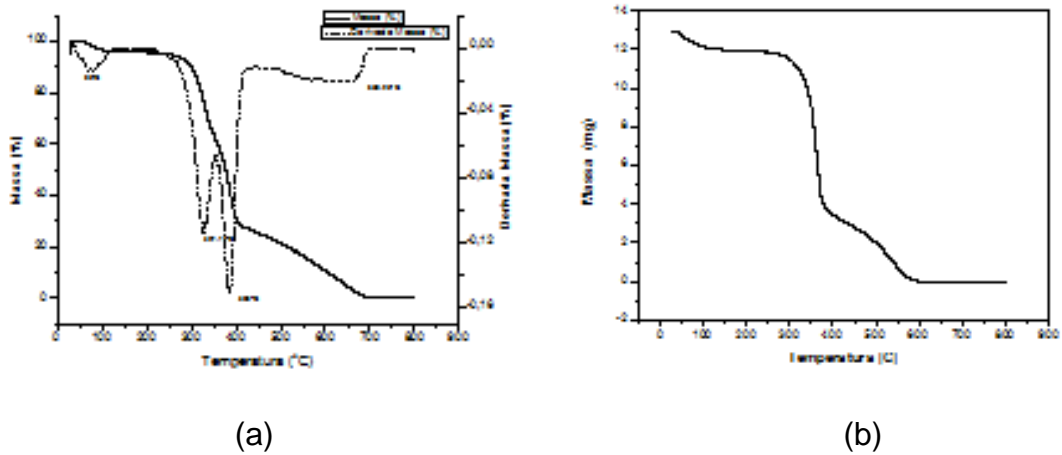


Figura 7 – Análise termogravimétrica da fibra da folha de milho antes (a) e depois (b) do tratamento superficial com ataque químico.

Em ambas as figuras 8 (a e b) observa-se a cristalinidade das fibras, verificando-se aumento após o tratamento químico. Através da técnica de difração de Raios X identifica-se um aumento da cristalinidade das fibras após a realização da modificação com solução alcalina, em consequência ocorre o aumento da adesão entre fibra/matriz na formação do compósito⁽⁶⁾.

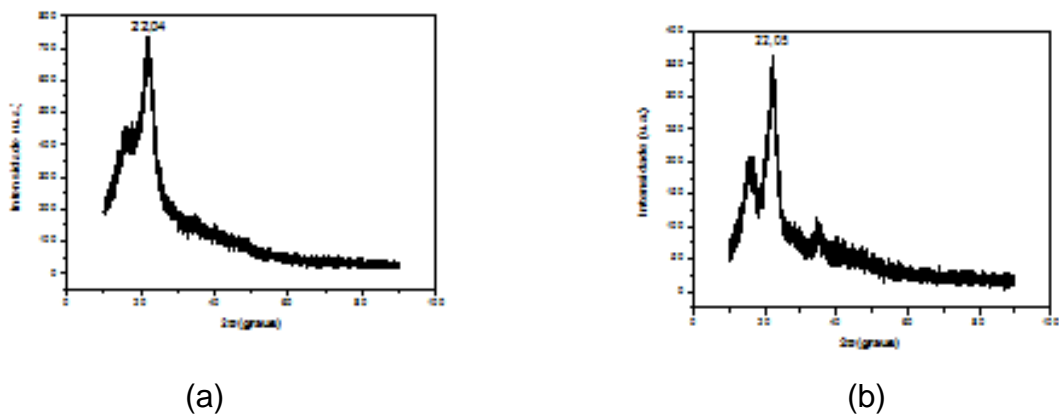


Figura 8 – Difratomogramas de raios X das fibras das folhas de milho antes (a) e depois (b) do tratamento superficial com ataque químico.

As fibras das folhas do milho foram caracterizadas por análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier visando a identificação dos espectros de fibra natural celulose (-OH), hemicelulose (C+O) e lignina (metoxila O-CH₃) (figuras 9a e 9b).

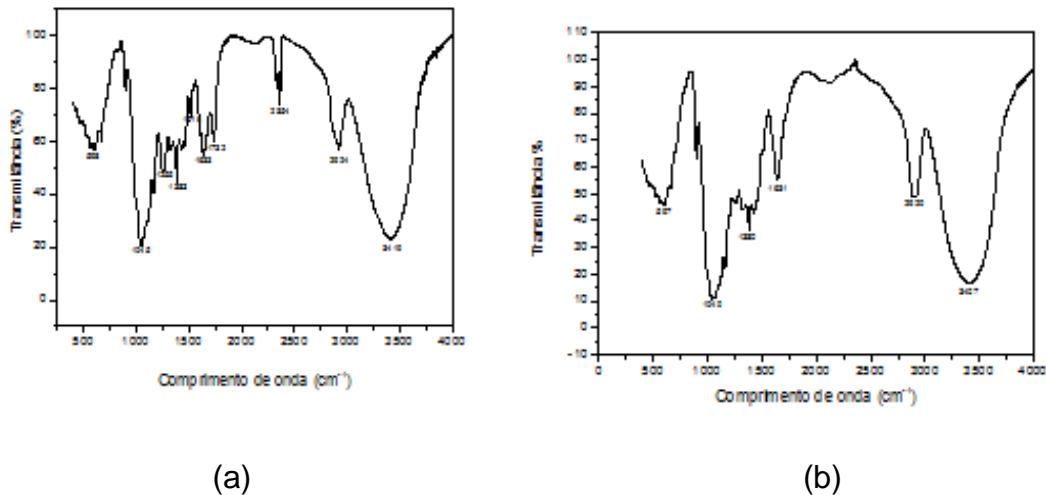


Figura 9 – Espectrometria de infravermelho das fibras das folhas de milho antes (a) e depois (b) do tratamento superficial com ataque químico.

Observa-se na figura 9 as fibras da folha de milho antes de depois do processo químico possuem características semelhantes, mostrando bandas de absorção típicas de materiais lignocelulósicos.

Destacam-se os comprimentos de onda:

- 600-500: atribuído aos compostos de iodo alifático C-I;
- 1100-1000: grupo funcional íon fosfato;
- 1270-1 230: atribuídos aos éteres aromáticos ϕ -O-H;
- 1385-1380: grupo funcional metil (-CH₃) iso-dimetil;
- 1680-1620: atribuído ao grupo Aquenil C=C;
- 1740-1725 corresponde ao grupo funcional Aldeído;
- 2935-2915: banda intensa típica de C-H simétrico e assimétrico;
- 3570–3200: banda que corresponde ao OH da celulose e da água.

Araújo⁽⁵⁾ demonstra os espectros das fibras de Curauá, comparando-se com as do milho, apresentam grandes semelhanças nas bandas de absorção.⁽⁵⁾

CONCLUSÃO

Novos usos de resíduos agrícolas são importantes para o meio ambiente e na redução da dependência de matérias primas provenientes do petróleo.

A caracterização destes materiais abre perspectivas de usos mais nobres de um produto considerado resíduo agrícola, valorizando a produção em pequenas comunidades e promovendo o desenvolvimento sustentável.

Foram extraídas e caracterizadas as fibras provenientes das folhas de milho e avaliadas técnicas diferentes de extração, obtendo-se resultados preliminares que comparados a outros estudos científicos nessa área, concluiu-se que as fibras de milho possuem características semelhantes às fibras vegetais utilizadas para reforço de materiais compósitos poliméricos.

Os resultados encontrados até o momento são promissores, levando a uma possibilidade de novos usos tecnológicos para as fibras da folha de milho.

REFERÊNCIAS

- (1) COSTA, N. A. J., Avaliação ambiental inicial e identificação dos aspectos ambientais na indústria química fundamentos na NBR ISO 14001. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
- (2) FOO, K. Y., HAMEED, B. H., Value-added utilization of oil palm ash: A superior recycling of the industrial agricultural waste, *Journal of Hazardous Material*, 2009, 172, 523-531p.
- (3) GUIMARAES, J.L., SATYANARAYANA K.G., WYPYCH F., RAMOS L.P., Preparo de Compósitos Biodegradáveis a Partir de Fibras de Bananeira Plastificadas com Amido e Glicerina Bruta Derivada da Alcoólise de Óleos Vegetais, <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Co-Produtos/PreparoCompositos6.pdf>, Acesso em 12/06/2014.
- (4) DRUSZCZ, M. T., Avaliação dos aspectos ambientais dos materiais de construção civil - uma revisão bibliográfica com estudo de caso do bloco cerâmico. 2002.

Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2002.

(5) ARAÚJO, J. R., Compósitos de Polietileno de Alta Densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química, Campinas, 2009.

(6) PIRES, E. N., Efeito do Tratamento de Superfície em Fibras de Juta no Comportamento Mecânico de Compósitos de Matriz Epóx. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION CORN LEAF FIBER TO OBTAIN COMPOSITE

ABSTRACT

There is a global trend to seek plant fibers to replace the synthetic fibers to obtain reinforced composites aimed at the use of renewable resources. In this context, this study aims to develop the preparation of corn leaf fibers, characterizing them and adapting them for applications in the construction industry. Corn leaves were dried in environmental temperature, treated by mercerization; then neutralized with acid solution and washed in water. The characterization of the corn leaf fibers was carried out by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, specific surface area, thermogravimetry, density and infrared spectrometry. The mercerizing treatment was effective, as maize fibers have characteristics similar to synthetic fibers, leading to a possibility of new technological uses, in addition to applying gas pipe manufacturing.

Key words: Corn leaf fibers; reinforced composites; mercerizing; gas pipe.