

Artigo

Compósitos de Polietileno/Fibra - Caracterização e Degradação**Furtado, J. B. M.;* Furtado Filho, P. A.; Oliveira, T. P.; Caetano, M. R. S.;
Figueiredo, F. C.; Santos Júnior, J. R.***Rev. Virtual Quim.*, 2020, 12 (1), 272-285. Data de publicação na Web: 2 de março de 2020<http://rvq.sbq.org.br>**Polyethylene/Fiber Composite - Characterization and Degradation**

Abstract: The objective of this work was to obtain the physico-chemical characteristics and evaluate the degradation of polymeric composites produced from fiber obtained from the babassu palm tree (*Attalea speciosa*). Babassu stem fibers treated by mercerization were used to obtain the composites. The obtained fiber was used for the preparation of polymer composites in proportions of 5%, 10%, and 20% in a high-density polyethylene matrix. Polymeric composites, were characterized by FTIR, XRD, TG/DTG, SEM, AC impedance and traction test. Traction tests revealed that at a high fiber concentration of 20%, the mechanical resistance of the composites can decrease. After characterization, the materials were subjected to degradation processes via UV radiation. For comparison, a sample of an oxo-biodegradable plastic bag was evaluated under the same conditions. The incorporation of babassu fiber into an HDPE matrix in the formation of a polymeric composite is promising for enhancing photo-oxidation degradation.

Keywords: Matrix polimérica; fibra; propriedades; radiação UV.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi obter as características físico-químicas e avaliar a degradação de compósitos poliméricos produzidos a partir da fibra obtida da palmeira babaçu (*Attalea speciosa*). Fibras do caule de babaçu tratadas por mercerização foram usadas para obter os compósitos. A fibra obtida foi utilizada para a preparação de compósitos poliméricos nas proporções de 5%, 10% e 20% em uma matriz de polietileno de alta densidade. Os compósitos poliméricos foram caracterizados por FTIR, XDR, TG/DTG, SEM, impedância AC e teste de tração. Testes de tração revelaram que em uma alta concentração de fibra de 20%, a resistência mecânica dos compósitos pode diminuir. Após a caracterização, os materiais foram submetidos a processos de degradação via radiação UV. Para comparação, uma amostra de uma sacola plástica oxi-biodegradável foi avaliada nas mesmas condições. A incorporação de fibra de babaçu em uma matriz de PEAD na formação de compósito polimérico é promissora para melhorar a degradação foto-oxidação.

Palavras-chave: Fotocatálise; planejamento experimental; redução seletiva; nitrobenzeno.

* Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Campus Ministro Petrônio Portela, CEP 64049-550, Teresina-PI, Brasil.

 joseliafurtado@gmail.com
DOI: [10.21577/1984-6835.20200021](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200021)

Compósitos de Polietileno/Fibra - Caracterização e Degradação

Josélia Borges de Moura Furtado,^a Paulo Afonso Furtado Filho,^b Thalyta Pereira Oliveira,^a Marlo Rodrigues de Sousa Caetano,^a Francisco Cardoso Figueiredo,^c José Ribeiro dos Santos Júnior,^a

^a Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, CEP 64049-550, Teresina-PI, Brasil.

^b Universidade Federal do Piauí/CEAD, Departamento de Física, CEP 64001-280, Teresina-PI, Brasil.

^c Universidade Federal do Piauí, Colégio Técnico de Teresina, CEP 64049-550, Teresina-PI, Brasil.

*joselifurtado@gmail.com

Recebido em 13 de Maio de 2019. Aceito para publicação em 18 de Fevereiro de 2020

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Mercerização da fibra e obtenção das matrizes poliméricas

2.2. Filmes compósitos

2.3. Testes de tração

2.4. Degradação por radiação ultravioleta

3. Resultados e Discussão

3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

3.3. Difração de Raios-X – XRD

3.4. Análise Termogravimétrica – TG/DTG

3.5. Espectroscopia de Impedância – AC

3.6. Ensaio Mecânicos

3.7. Degradação artificial por radiação UV

4. Conclusões

1. Introdução

Celulose, lignina e hemicelulose são os principais componentes químicos encontrados em uma fibra vegetal. Além desses compostos principais podem ser encontradas também ceras, pectina e outros compostos hidrossolúveis em menores porcentagens.^{1,2,3} As vantagens do uso de fibras vegetais são: boa disponibilidade,

relação massa/volume <1, baixo custo e boas propriedades mecânicas e térmicas. Eles também são biodegradáveis, renováveis, recicláveis, podem ser incinerados e facilmente modificados por agentes químicos.

No entanto, as desvantagens incluem a absorção de umidade das fibras e a compatibilidade quando unidas em uma matriz polimérica hidrofóbica.^{2,4-13} A natureza hidrofílica, ou seja, a alta absorção de água das fibras vegetais torna-as inerentemente

incompatíveis com os polímeros termoplásticos hidrofóbicos, como o polietileno de alta e baixa densidade, devido à alta massa molecular e à cadeia longa e inerte.⁴ A produção de compósitos (materiais obtidos a partir de dois ou mais materiais com propriedades químicas e físicas diferentes)^{14,15} envolvendo uma matriz polimérica e fibra vegetal pode ser realizada via tratamentos químicos superficiais.

Existem vários tipos de tratamento, entre eles, acetilação, mercerização, tratamento com peróxido de hidrogênio e uso de copolímeros e agentes de acoplamento.^{4,16,17} A mercerização foi utilizada neste estudo para o tratamento químico das fibras de babaçu. O processo de mercerização refina as fibras¹⁸ e produz fibras de alta qualidade.¹⁹ De acordo com Santos et al.¹⁸, Qin et al,⁵ El-Shekeil et al,²⁰ e Ashori et al,²¹ a mercerização envolve o tratamento superficial da fibra com uma solução concentrada de hidróxido de sódio. Consequentemente, as fibras sofrem inchaço suficiente para reduzir sua densidade linear, revelando as fibrilas e permitindo o surgimento de uma topografia rugosa. O número de sítios reativos possíveis também aumenta, melhorando assim a adesão e aumentando a compatibilidade interfacial de fibras naturais com uma matriz polimérica.

A mercerização também tem um efeito sobre a composição química da fibra, grau de polimerização e orientação molecular dos cristais de celulose, devido à remoção de lignina e hemicelulose durante o processo. A estrutura de celulose é desenrolada e as microfibras são realinhadas ao longo da fibra.^{4,6,22} A hemicelulose e a lignina na superfície da fibra são parcialmente removidas, porque estes materiais são solúveis em meio alcalino. Desta maneira, as fibras vegetais são incorporadas na matriz termoplástica durante a formação de compósitos poliméricos.¹⁴

O uso de fibras vegetais em matriz polimérica ganhou considerável atenção devido à sua biodegradabilidade.^{9,16,23,24,25} O polietileno, que é uma matriz polimérica, é um polímero de cadeia longa com baixa polaridade, com moléculas na fase cristalina conferindo proteção de enzimas degradativas; isso resulta em alta resistência à biodegradação. Imperfeições moleculares e contaminação auxiliam na degradação de polímeros termoplásticos, facilitando sua degradação.²⁶

A diferença entre uma sacola plástica e uma sacola oxibiodegradável é que nesta última,

são incluídos aditivos pró-oxidantes, que são catalisadores baseados em sais de metais de transição - Co, Fe, Ni e Mn.^{26,27,28} O mecanismo de ação destes aditivos baseia-se na oxidação plástica na presença de oxigênio atmosférico, que, na presença de luz e calor, promove a fragmentação da estrutura molecular do polímero (degradação abiótica), liberando grupos oxigenados (por exemplo, ácidos carboxílicos, cetonas, álcool). Esses grupos liberados durante a fragmentação da cadeia polimérica as tornam permeáveis à água, promovendo a formação de um biofilme, que permite a ação de fungos e bactérias (degradação biótica). Os produtos de biodegradação de plástico são biomassa microbiana, resíduo do catalisador,^{26,27,28} H₂O e CO₂.

Na tentativa de melhorar o processo de degradação do polietileno, este trabalho propõe o uso de polietileno de alta densidade (PEAD) como matriz polimérica para a formação de compósitos com fibra do caule da palmeira de babaçu, tratada por mercerização, nas proporções de 5%, 10% e 20% em massa de fibra. O processo de degradação desses novos materiais por radiação UV foi estudado para fins de comparação com sacolas plásticas oxi-biodegradáveis comerciais, que são plásticos obtidos a partir de polietileno convencional.

2. Parte Experimental

2.1. Mercerização da fibra e obtenção das matrizes poliméricas

A fibra foi extraída manualmente a partir do caule de uma palmeira de babaçu, no Estado do Piauí. A fibra extraída foi imersa numa solução de NaOH a 10%, mantida sob aquecimento a 80 °C durante 2 h. Após o período de aquecimento, a solução foi filtrada e lavada com água destilada para remoção de excesso de solução de NaOH, de impurezas e de substâncias solúveis provenientes do tratamento químico. O tempo de secagem em estufa foi de 24 h a uma temperatura de 60 °C. Após a secagem, foi triturada em um moinho de facas para obtenção de fibra com menor tamanho. Com esse procedimento obteve-se a fibra de babaçu quimicamente tratada, para a formação dos compósitos poliméricos.

A matriz de PEAD utilizada neste trabalho foi fornecida na forma de grânulos pela Companhia

de Processamento de Polímeros - PLASTNOR S/A. O material foi adquirido pela empresa do polo petroquímico de Camaçari – BA. O processo de tratamento químico da fibra e a formação dos compósitos poliméricos foram realizados no Laboratório de Síntese do Departamento de Física da Universidade Federal do Piauí - UFPI.

2.2 Filmes compósitos

Para o preparo dos compósitos, utilizou-se uma massa de 0,30 g para a matriz de PEAD pura. A massa de fibra mercerizada utilizada na preparação dos compósitos correspondeu a uma porcentagem de 5%, 10% e 20% da massa da matriz pura. Antes que os compósitos fossem formados, os materiais (PEAD e fibra do babaçu) passaram por um sistema aglomerador que consistiu em um banho de areia aquecido até uma temperatura de 200 °C, que por meio deste sistema, foi possível misturar os materiais de forma que a fibra ficasse distribuída nas matrizes poliméricas. Depois do banho de areia, a formação dos compósitos ocorreu por meio de uma prensa mecânica, EMIG GIACCIO PHS 15 t, em que os materiais foram prensados nas seguintes condições: T = 180 °C, P = 4 t e t = 15 s. Através deste procedimento obteve-se a matriz pura e os compósitos em diferentes porcentagens em massa de fibra. Assim, foi possível misturar os materiais e produzir os compósitos.

2.3. Testes de tração

Para os ensaios de tração utilizou-se a norma padrão ASTM D638. Para a preparação

dos corpos de prova (Figura 1), utilizou-se uma massa de 10 g para a matriz polimérica. A massa de fibra usada para a preparação dos corpos de prova foi de 5%, 10% e 20% de massa da matriz. Depois que os materiais foram misturados, eles foram prensados, triturados e colocados em um molde nas seguintes condições: 200 °C, 1 ton e 15 s. Os corpos de prova foram desenhados após o molde atingir a temperatura de 60 °C. O equipamento utilizado para os testes foi uma máquina de ensaio universal (Shimadzu Autograph AG-X) a 250 kN. Todos os corpos de prova foram testados a uma velocidade de 5 mm.min⁻¹.

2.4. Degradação por radiação ultravioleta

A degradação em ambiente artificial foi realizada em caixa de degradação com lâmpada fluorescência UV-B a 360 nm, 40 W e 60 cm, por um período de 3072 h (128 d). As amostras utilizadas para os testes de degradação foram: PEAD puro, PEAD/ Fibra tratada 20%. Para efeitos de comparação, utilizou-se uma amostra de sacola plástica oxibiodegradável nas mesmas condições de degradação. As amostras foram monitoradas por Espectroscopia na Região do Infravermelho.

3. Resultados e Discussão

Com as técnicas utilizadas foi possível fazer um estudo da interface do material, verificar os planos cristalográficos das amostras, analisar a morfologia do compósito, investigar as propriedades elétricas, propriedades mecânicas, a degradação térmica e degradação por radiação

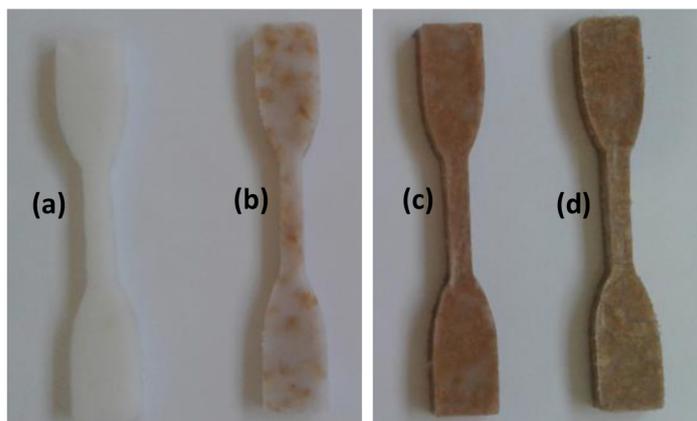


Figura 1. Corpos de prova produzidos com polietileno de alta densidade e fibra de babaçu mercerizada (a) PEAD 100%, (b) PEAD 95%/Fibra 5%, (c) PEAD 90%/Fibra 10% e (d) PEAD 80%/Fibra 20%

ultravioleta em ambiente artificial. De forma rápida pode-se falar que o polímero apresenta cristalinidade, com perda de massa acima de 350 °C e na presença de luz UV mostra bandas características de degradação no infravermelho, os compósitos com fibras diminuem a resistência mecânica e aceleram a degradação.

3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR

Para as análises de Infravermelho foi utilizado um equipamento de marca BRUCKER, modelo VERTEX 70, ATR, com umidade abaixo de 50%, na região de 4000 a 600 cm^{-1} com margem de erro de 4 cm^{-1} e 64 *scan*. O espectro de absorção dos compósitos e da matriz pura é mostrado a seguir (Figura 2).

A metodologia de preparação dos compósitos utilizada permitiu obter amostras com homogeneidade suficiente para que nas análises dos compósitos fossem identificadas características das fibras na matriz polimérica. A presença de Fibra na matriz (Figura 2) é observada pelo surgimento dos picos entre 3200 – 3600 cm^{-1} (estiramento OH), 1724 - 1487 cm^{-1} (estiramento C=O; C=C) e 1438 – 758 cm^{-1} (deformação C-O) que não existia antes da formação dos compósitos poliméricos, pertencentes exclusivamente à Fibra; e estes picos são intensificados com o aumento da quantidade de Fibra adicionada aos compósitos.^{21, 22, 29-31}

O pico em 2934 cm^{-1} , atribuído ao estiramento CH da Fibra é sobreposto pelas matrizes. Os picos

em 1472 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} , 730 cm^{-1} e 719 cm^{-1} , correspondem, respectivamente, à deformação CH_2 (cristalina), deformação CH_2 (amorfa), vibração *rocking* CH_2 (cristalina) e vibração *rocking* CH_2 (amorfo) que continuam revelando a presença da região parafínica das matrizes nos compósitos.^{31,32} A incorporação da Fibra nas matrizes permitiu o surgimento de novas propriedades nos compósitos.

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

A morfologia, a adesão e a distribuição das fibras na matriz foram avaliadas utilizando um equipamento de marca SHIMADZU, modelo SSX- 550 *superscan*. E para a metalização das amostras utilizou-se uma metalizadora de marca Sanyu Electron e modelo Quick Coater SC-701. Os resultados das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais estudados foram analisados (Figuras 3 (a), (b), (c) e (d)).

A matriz pura apresenta uma superfície lisa sem modificações (Figura 3(a)). Com a adição de 5% de Fibra tratada, ocorre uma mudança na superfície, com o aparecimento de um aspecto mais rugoso (Figura 3(b)). Aumentando a porcentagem em massa de Fibra, 10% (Figura 3(c)) e 20% (Figura 3(d)), os compósitos aumentam ainda mais o aspecto rugoso mostrando uma boa combinação interfacial. As interações entre os materiais (polímero/fibra), em função da quantidade, leva a um processo de encapsulação, sem que nas análises realizadas fosse identificado

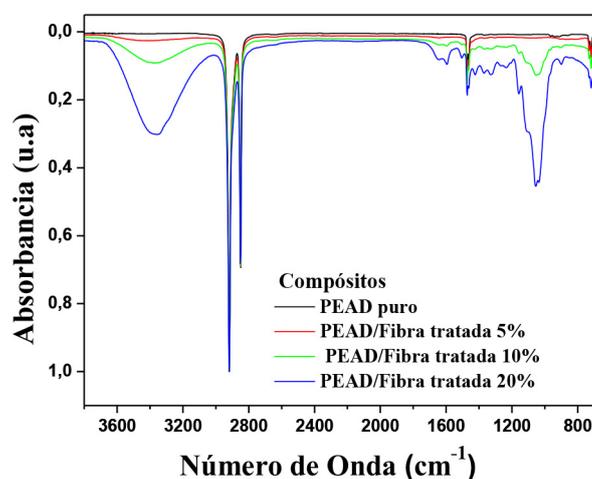


Figura 2. Espectros de absorção FTIR da Matriz de PEAD puro e dos compósitos contendo Fibra tratada em diferentes porcentagens

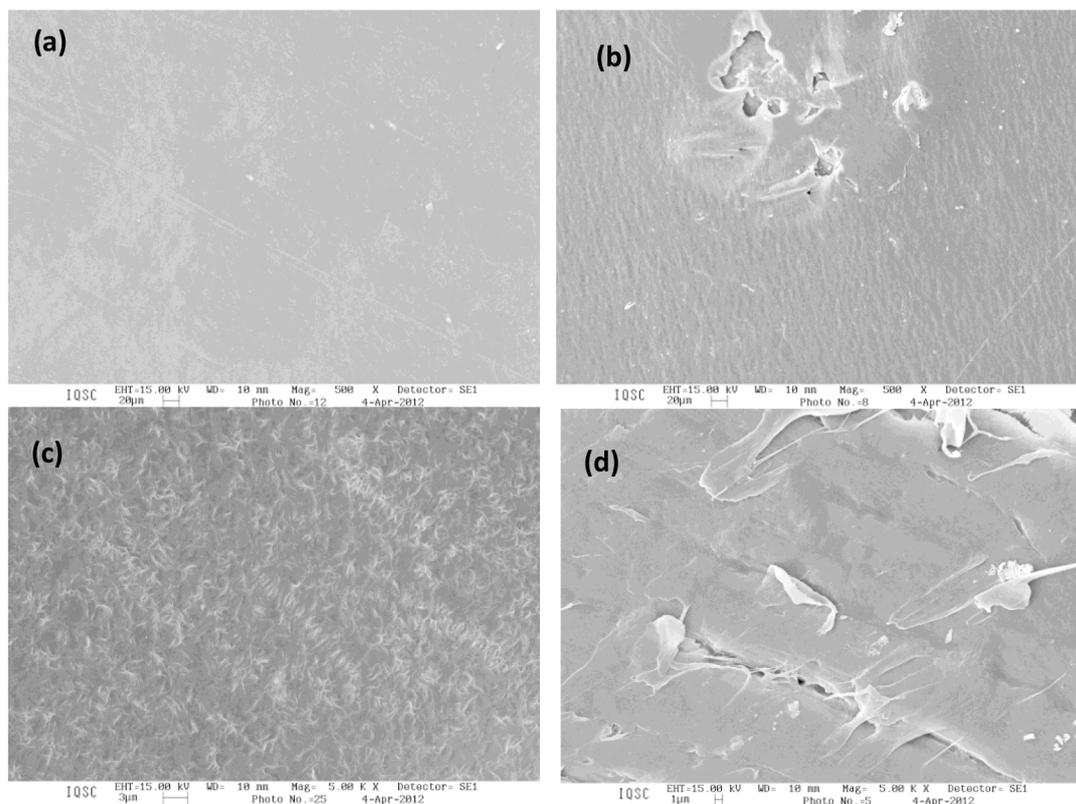


Figura 3. Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de PEAD/fibra tratada em diferentes porcentagens (a) PEAD 100%, ampliação 500 x; (b) PEAD 95%/Fibra 5%, ampliação 500 x; (c) PEAD 90%/Fibra 10% ampliação 5.000 x e (d) PEAD 80%/Fibra 20% ampliação 5.000 x

mudanças nos materiais. Devido ao processo de envolvimento das fibras pelo material polimérico a análise de superfície mostra-se rugosa e com irregularidades, mas com características do polímero. Essa é uma situação que pode facilitar o processo de degradação uma vez que as fibras são mais susceptíveis a ação de UV e oxigênio e etc.

3.3. Difração de Raios-X – XRD

Os difratogramas foram obtidos utilizando um equipamento de marca SHIMADZU, modelo XDR 6000, com radiação α Cu, tensão de 40 kv, corrente 30 mA, varredura 2θ entre 5° - 75° , velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Entre os componentes das fibras vegetais, somente a celulose é cristalina. A hemicelulose e a lignina constituem a porção amorfa.^{22,33}

Os resultados para a matriz pura de PEAD (Figura 4) revelam que esse polímero apresenta um caráter cristalino como consequência de sua linearidade de cadeia, o que explica a presença dos 3 picos característicos em $2\theta = 21,7^\circ$; $23,8^\circ$ e $36,4^\circ$;

que estão relacionados aos planos (110), (200) e (020), respectivamente, em uma região cristalina do polietileno, sendo o mais intenso em $21,7^\circ$.

Com a adição de 5%, 10% e 20% de fibra na matriz de PEAD, ocorre uma diminuição da intensidade dos picos, ou seja, uma queda no índice de cristalinidade da matriz de PEAD como consequência da interação da matriz com a fibra. Nas medidas de raios-x, quando a fibra é adicionada, ocorre uma mudança na intensidade da cristalinidade em função da distribuição cristalográfica dentro da matriz polimérica. Apesar de a fibra apresentar um índice de cristalinidade, a mistura não indica uma soma de sinais e sim uma diminuição, provavelmente porque a dispersão da fibra na matriz provoque uma nova distribuição dos micros cristais do polímero levando a diminuição do sinal. Isso indica que ocorre dispersão da fibra e provável encapsulamento das fibras na matriz polimérica. Essa distribuição pode levar ao aumento da degradação levando-se em consideração os diversos fatores ambientais (temperatura, radiação, oxidação e etc.).

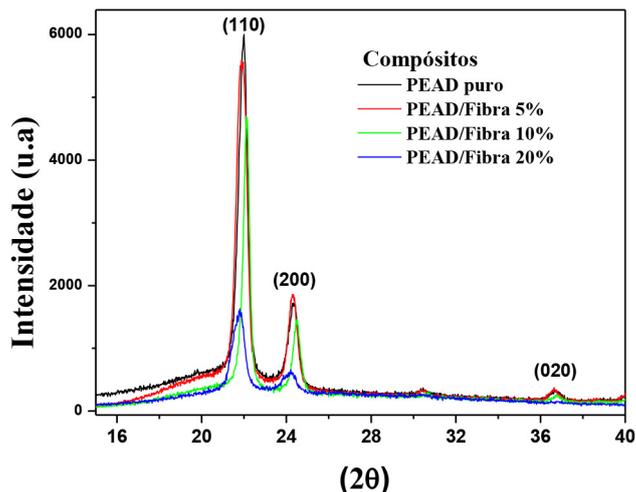


Figura 4. DRX dos compósitos de PEAD com Fibra tratada em diferentes concentrações

3.4. Análise Termogravimétrica – TG/DTG

As análises foram realizadas no módulo TG/DTG-DTA Q600 da *TA Instruments*, em atmosfera inerte, de 25 - 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esta técnica foi utilizada para avaliar a perda de massa dos materiais em cada intervalo de temperatura programada. Os resultados para a matriz pura e combinada (Figuras 5 (a) e (b)) juntamente com os valores de perda de massa (Tabela 1) são mostrados.

Devido à ausência de água, a matriz de PEAD não apresenta perda de massa entre 30 - 200 °C (Figura 5 (a)). A sua degradação acontece em um único estágio, de 350- 500 °C, com temperatura máxima de 434 °C, como é mostrado na DTG (Figura 5 (b)). Com a adição de 20% de Fibra na matriz, não foi possível observar perda de massa associada à perda de água da celulose nem na Termogravimetria e

nem na derivada correspondente, entre 30-200 °C. A degradação do compósito, diferente da matriz pura, aconteceu em dois estágios. O primeiro estágio entre 220-365 °C, com pico máximo em 308 °C corresponde à decomposição da Fibra e o segundo estágio entre 358-500 °C, com pico máximo em 434 °C é a degradação da matriz polimérica. A degradação do compósito aconteceu em menor intensidade como consequência da mistura dos materiais. A matriz polimérica pura iniciou a sua degradação térmica a 350 °C, esse valor é menor que o da degradação da matriz com a adição de 20% de fibra. No compósito com 20% houve um aumento de temperatura de 8 °C. A presença de fibra é a responsável para que o início da perda de massa no polímero esteja em maior temperatura, no entanto o máximo da perda de massa se manteve na mesma temperatura, com uma intensidade menor provocada pela presença da fibra.

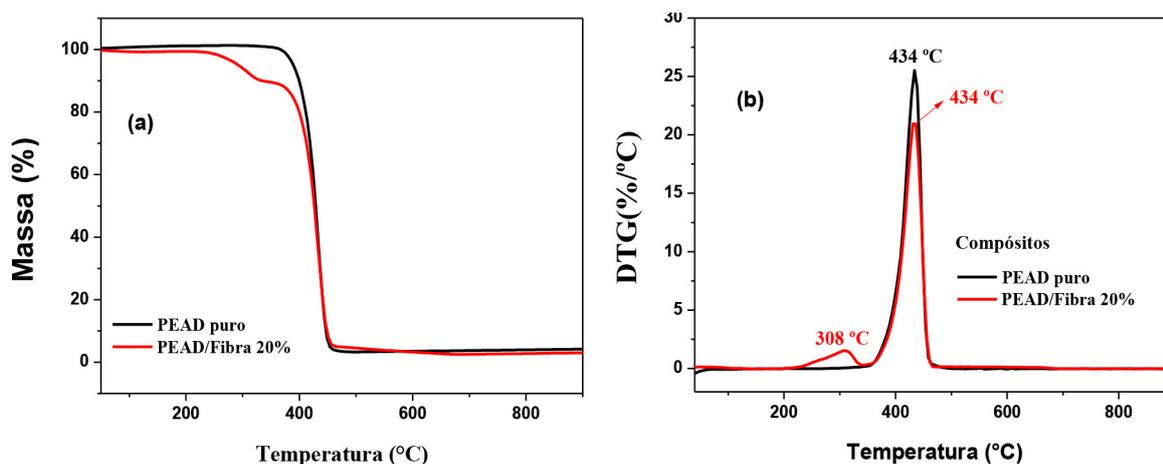


Figura 5. Degradação térmica dos compósitos estudados (a) TG e (b) DTG

Tabela 1. Resultados da degradação térmica das amostras estudadas

Amostra	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
PEAD puro	350-500	97,16
PEAD/ Fibra 20%	220-365	9,02
	358-500	83,57

3.5. Espectroscopia de Impedância – AC

As medidas em regime de corrente elétricas AC foram realizadas utilizando Espectroscopia de Impedância, SOLARTRON, modelo *Impedance / Gain – phase Analyser SI 1260* e uma placa, SOLARTRON, modelo *Dielectric Interface 1296*, com AC 1V e DC 0V. Esta caracterização permitiu o estudo do comportamento elétrico dos compósitos e conseqüentemente, contribuiu para a investigação das propriedades elétricas dos mesmos. Nos polímeros comumente designados por isolantes, os carbonos de suas cadeias poliméricas principais são de uma forma geral, completamente saturados. Isto implica em uma estrutura na qual os carbonos que constituem a cadeia principal fazem unicamente ligações σ com seus vizinhos. Um exemplo típico de tal estrutura é o polietileno $(CH_2)_n$, no qual cada carbono faz uma ligação simples com os dois átomos de carbono vizinhos e com mais dois átomos de hidrogênio.^{35,36}

O polietileno é um excelente isolante elétrico, com fator de dissipação na ordem de 10^{-4} , apresentando uma pequena condução iônica e eletrônica. A iônica é atribuída a

impurezas introduzidas durante o processo de polimerização, já a eletrônica é atribuída ao alto campo elétrico que faz com que cargas migrem do eletrodo para dentro do polietileno. Sendo um material apolar, a condução eletrônica predomina sob a ação de campos elétricos moderados, o que leva a uma constante dielétrica pequena e quase independente da temperatura e da frequência do campo elétrico. Logo, as propriedades eletrônicas no campo dos materiais poliméricos se reduzem àqueles que têm estrutura conjugada.^{35,37} O estudo das propriedades elétricas das matrizes de PEAD foram avaliadas com a adição de Fibra de babaçu. A resposta em regime de corrente alternada (AC) do PEAD puro e com diferentes proporções em massa de Fibra é mostrado a seguir (Figura 6).

O diagrama de Argand ou cole-cole (Figura 6) informa que a matriz polimérica de PEAD apresenta uma alta resistividade, mostrando-se um material bastante isolante. Com adição de 5% de Fibra, não ocorre alterações no processo de condução do compósito. Com adição de 10% de Fibra, ocorre um deslocamento bem acentuado, no sentido de formação de um semicírculo, mostrando-se um material ainda

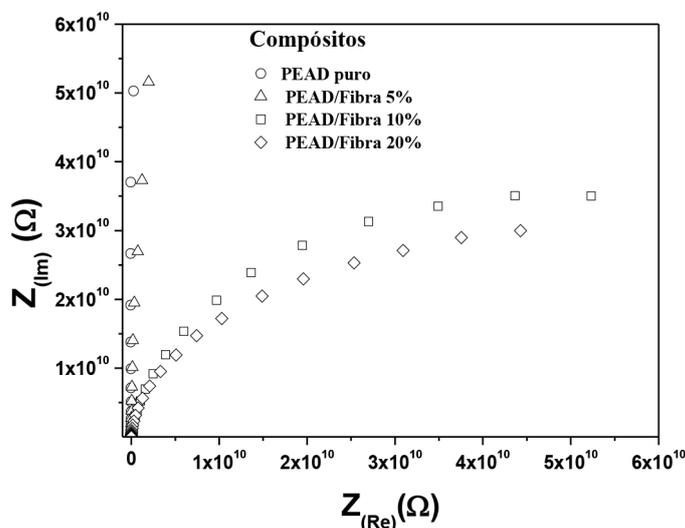


Figura 6. Medidas AC (cole-cole) dos compósitos de PEAD

bastante resistivo. Com a adição da maior quantidade em massa de Fibra, 20%, ocorre o mesmo deslocamento que aconteceu com a adição de 10%, porém ocorre uma diminuição do diâmetro do semicírculo, mostrando-se assim menos resistivo com a adição de maiores quantidades de Fibra. Esses resultados estão de acordo com a literatura, uma vez que impurezas diminuem a resistividade do material. A Fibra é a responsável por essa propriedade elétrica apresentada ao compósito, e isso é possível porque a Fibra está distribuída em toda extensão da matriz polimérica permitindo o transporte de carga, mostrando-se um material menos resistivo à medida que aumenta a quantidade de material adicionado ao compósito. Considerando que a medida de impedância mede polarização e que as fibras são formadas com um maior percentual de celulose, cujo monômero apresenta terminais hidroxilas as quais são responsáveis por diminuir a resistência, o que implica quanto maior o percentual de fibras menor a resistência. As resistividades elétricas dos compósitos tendem a diminuir com o aumento da quantidade de Fibra adicionada ao compósito de PEAD.^{38,39}

3.6. Ensaios Mecânicos

Os ensaios de tração foram realizados para todas as amostras estudadas (Figura 7). O polímero puro, quando comparado aos compósitos, apresenta maiores valores de tensão, deformação e Módulo de Young (Tabela 2).

A alta linearidade ou baixo teor de ramificação da cadeia do PEAD permite características específicas a esse polímero, como, por exemplo, o alto índice de cristalinidade, que traz boas propriedades mecânicas a esse polímero.³⁶ Testes de tração também foram realizados com a presença de fibra na matriz. Com a adição de 5% de Fibra, o compósito apresentou uma queda de 6,7% no valor de tensão, 15% no valor de deformação e 4,1% no valor do Módulo de Young, quando comparado com o polímero puro. Com a adição de 20% de Fibra, ocorreu uma queda de 37,8% no valor de tensão, 52,2% na deformação e 14,3% no Módulo de Young. Coutinho³⁶ apresentou valores de resistência a tração de 20–45 MPa. Estes valores estão próximos dos valores encontrados neste estudo. Estes resultados mostram que a rigidez do

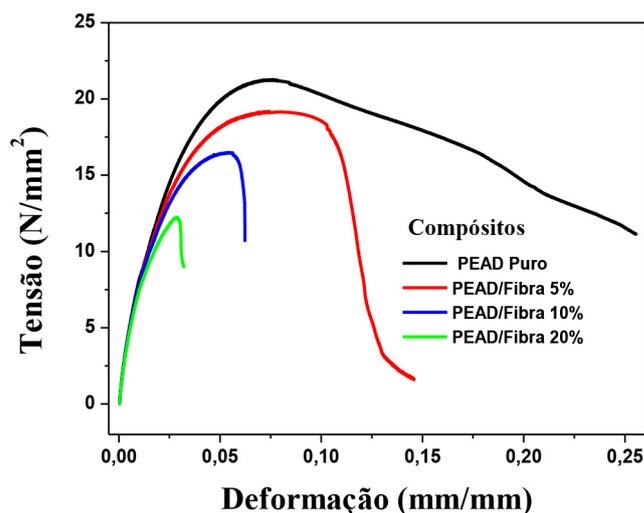


Figura 7. Ensaios mecânicos de polietileno com Fibra de babaçu

Tabela 2. Ensaios mecânicos das amostras estudadas

Amostras	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Young (MPa)
PEAD 100%	22,2 ± 1,6	9,2 ± 0,05	636,1 ± 32,2
PEAD/Fibra 5%	20,7 ± 1,1	7,8 ± 0,6	609,7 ± 1,8
PEAD/Fibra 10%	17,9 ± 0,8	5,5 ± 0,5	577,1 ± 15,9
PEAD/Fibra 20%	13,8 ± 2,0	4,4 ± 0,18	545,1 ± 31,5

material é a propriedade mecânica que menos foi afetada à medida que a Fibra foi adicionada ao polímero puro. Os espectros de infravermelho apresentam a incorporação da fibra quando se identifica bandas características da fase dispersa (Figura 2). As imagens de MEV, (Figura 3), indicam que as fibras estão dispersas e encapsuladas. A perda de cristalinidade do polímero visto nas análises de DRX indicam que as fibras modificam a estrutura do compósito (Figura 4). As medidas de perda de massa, realizadas nos compósitos, indicam a presença da fibra, caracterizado pelo pico em 308 °C (Figura 5). Por outro lado, os valores de resistência elétrica seguem o mesmo padrão, diminuindo a resistência com o aumento da fibra (Figura 6). Dessa forma, os resultados dos ensaios mecânicos que são análises macroscópicas refletem as mudanças observadas em níveis microscópicos.

3.7. Degradação artificial por radiação UV

O polímero na presença de luz promove a formação de radicais livres com energia suficiente para romper uma ligação carbono-carbono ou carbono-hidrogênio, que na ausência de oxigênio promove reações de reticulação, que é a recombinação dos radicais livres e na presença de oxigênio acontece cisão de cadeia com formação de radical peróxido. Esses radicais peróxidos são bastante reativos, interagindo entre si, retirando um átomo de hidrogênio da mesma molécula ou de uma molécula vizinha

formando grupos hidroperóxidos. Na presença de luz, os grupos hidroperóxidos são muito instáveis promovendo cisão de cadeia com formação de água, grupos carbonilas, e grupos vinílicos.^{26,36,40} A degradação dos materiais puros e na forma de compósitos foi realizada utilizando apenas as matrizes de PEAD pura, um compósito na proporção de 20% em massa de Fibra e uma amostra de sacola plástica oxibiodegradável, todos nas mesmas condições de degradação. A degradação dos materiais foi acompanhada por FTIR, para a observação de formação de novas bandas de absorção decorrentes do processo de degradação dos materiais durante as exposições. A degradação dos materiais é mostrada a seguir (Figuras 8, 9 e 10).

É possível observar, (Figura 8 (a)), que a matriz de polietileno puro, apresenta o aparecimento de uma banda na região de 3407 - 3420 cm^{-1} , que não existia no polímero e que aumenta com o aumento do tempo de exposição. A presença dessas bandas é um indicativo de formação de hidroxilas (grupos OH livres ou de ácido carboxílico). É também possível observar o aparecimento de um pico em 1737 cm^{-1} (C=O), 1650 cm^{-1} (C=C), 1265 cm^{-1} (estiramento C-O), 1102 cm^{-1} (C-O) e 870 cm^{-1} (deformação C=C).^{31,40} A ampliação desta região é observada na Figura 8(b).

Este processo pode ter sido iniciado com a formação de radicais alquila no polímero devido ao rompimento das ligações químicas na cadeia polimérica, obtendo materiais de baixo peso molecular. Os radicais alquila formados são

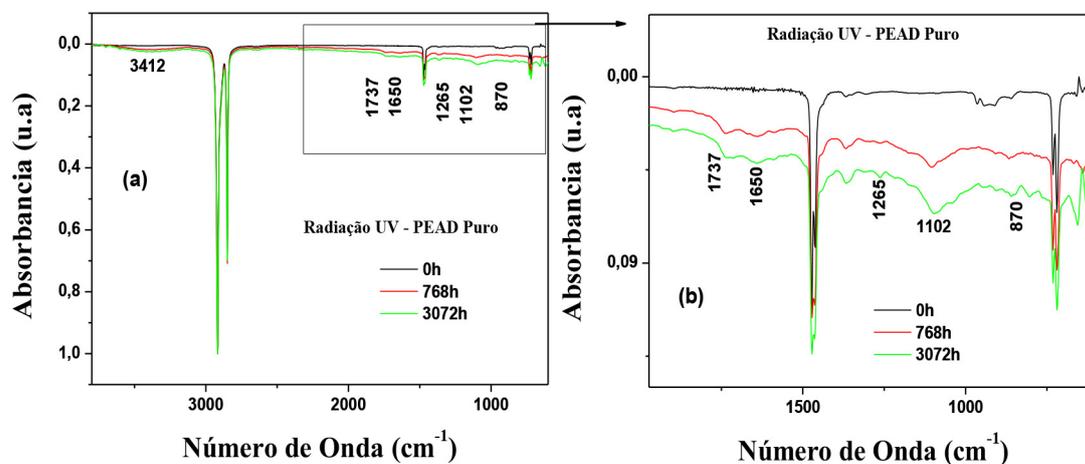


Figura 8. Resultados da degradação do polietileno de alta densidade sob radiação UV por 3072 horas (a) Matriz polimérica na forma pura e (b) Ampliação do espectro na região de 1964 cm^{-1} a 622 cm^{-1}

instáveis e se combinam com o oxigênio, formando hidroperóxidos, que podem se decompor para formar radicais alcóxidos. Esses radicais alcóxidos podem abstrair o hidrogênio ou causar a quebra da cadeia. Deste modo, o polímero é degradado para formar uma mistura de grupos carbonila e grupos hidroxila.^{31,40} Os demais picos não revelaram alterações.

Na degradação da matriz polimérica com a adição de 20% de Fibra de babaçu (Figura 9 (a)), é possível observar uma diminuição na intensidade da banda na região entre 3600 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} (estiramento OH). Ocorre também o aparecimento de um pico em 1738 cm^{-1} associado a grupos carbonila (estiramento C=O), o desaparecimento dos picos em 1596 cm^{-1} - 1506 cm^{-1} (estiramento C=C) atribuído à lignina e 900 cm^{-1} associado a deformação C=C, a redução dos picos em 1374 cm^{-1} - 13720 cm^{-1} , 1175 cm^{-1} - 943 cm^{-1} (C-O) e um leve aumento dos picos em 730 cm^{-1} - 721 cm^{-1} (deformação *rocking* C-H), como mostra a Figura 9(b).

O Índice de carbonila, que mostra a evolução da concentração dos grupos carbonilas durante a fotodegradação, foi calculado de acordo com a relação entre os picos em 1738 cm^{-1} - 1737 cm^{-1} e 730 cm^{-1} . O índice de carbonila é um parâmetro indicador da degradação por irradiação. O espectro obtido para os compósitos antes da irradiação é o zero, e foi acompanhado durante toda a exposição (alcançando até 27,5% em 128 dias). O valor encontrado é significativo, quando comparado ao obtido na matriz no mesmo tempo (1,96%),

permitindo afirmar que o processo de degradação ocorreu no compósito.

Esses resultados revelam que com a adição de Fibra na matriz polimérica, ocorre uma variação no mecanismo de degradação.³¹ Resultados similares de degradação de PEAD são reportados por Matuana.³⁰ A adição de um material biodegradável, a Fibra, pode ajudar a matriz de PEAD a aumentar a sua degradabilidade. Amostras de sacola plástica oxibiodegradável também foram avaliadas (Figura 10). É possível observar (Figura 10(a)), o aparecimento de uma banda na faixa de 3025 cm^{-1} - 3575 cm^{-1} associado a grupos OH, essa banda aumenta com o aumento do tempo de exposição da amostra.

O aparecimento das bandas em 1746 cm^{-1} , 1642 cm^{-1} , 1262 cm^{-1} e 1106 cm^{-1} , associadas à formação do grupo carbonila e ao estiramento do CO_2 , indicam a formação desse composto, como mostra a ampliação do espectro na Figura 10(b). O aumento na intensidade dos picos em 878 cm^{-1} e 720 cm^{-1} pode ser identificado nos espectros. Estes resultados indicam que o plástico oxibiodegradável libera CO_2 na atmosfera durante seu processo de degradação. A liberação de CO_2 não foi observada durante o processo de degradação do compósito de PEAD/ Fibra 20%. Com esses resultados, a Fibra obtida a partir da palmeira, além de ser uma fonte renovável, de baixo custo e biodegradável, apresenta potencial na melhoria do processo de degradação da matriz de polietileno de alta densidade.

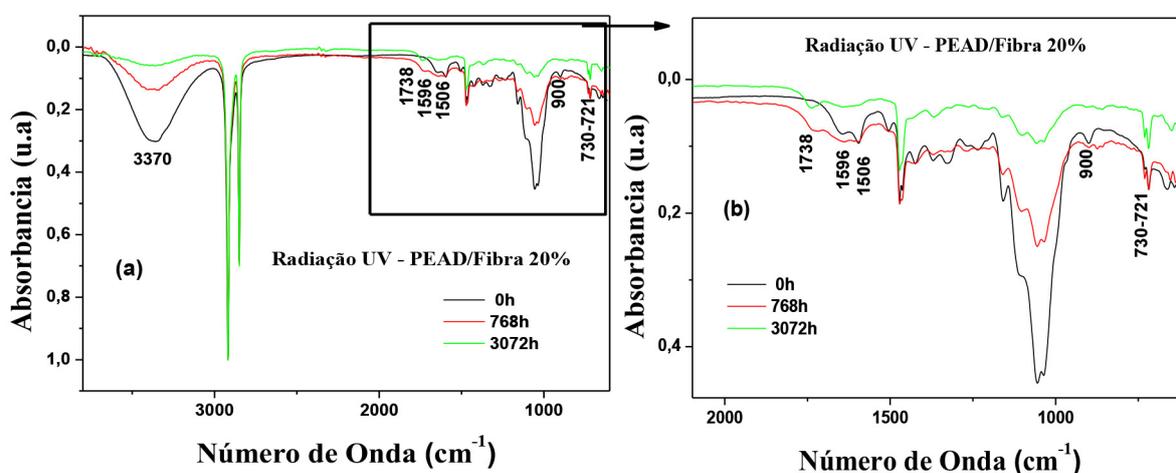


Figura 9. Degradação sob radiação UV por 3072 horas (a) PEAD/ Fibra 20% e (b) Ampliação do espectro na região de 2091 cm^{-1} a 612 cm^{-1}

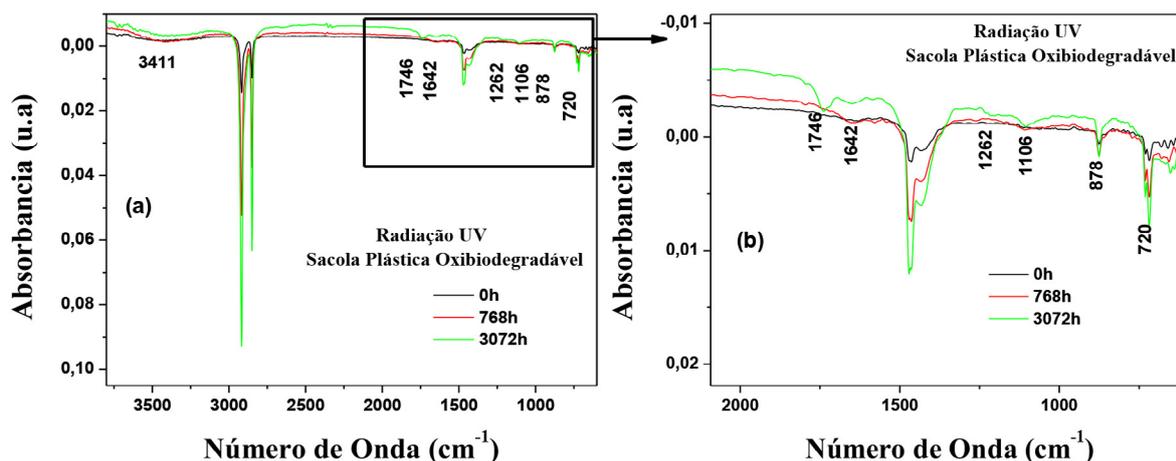


Figura 10. Resultados da degradação sob radiação UV por 3072 horas (a) Amostra de sacola plástica oxibiodegradável e (b) Ampliação do espectro na região de 2064 cm^{-1} a 600 cm^{-1}

4. Conclusões

A Fibra de babaçu é um material que apresenta grandes vantagens, como alta disponibilidade em nosso país, baixo custo, é uma fonte renovável e principalmente biodegradável, sendo um material fácil de processar, por mercerização.

O tratamento químico proposto para a Fibra de babaçu neste trabalho mostrou-se eficiente, permitindo a produção de Fibra de alta qualidade com um bom nível de distribuição e aderência na matriz polimérica, favorecendo a formação dos compósitos, os quais foram utilizados nesse trabalho. As medidas de infravermelho mostram a incorporação da Fibra na matriz, caracterizada pelas bandas típicas do material incorporado. Observa-se que a intensidade das bandas aumenta com o aumento do material incorporado. As Figuras de MEV indicam que a fibra está dispersa e encapsulada. Os gráficos de DRX apresentam uma perda de cristalinidade com a incorporação das fibras, diminuindo a cristalinidade à medida que aumenta o percentual de fibras. Nas análises Térmicas a perda de massa fica alterada pela presença das fibras, mas, indicam que ocorre a formação de compósitos, quando apresenta valores diferenciados para fibras e polímero. As medidas de resistência elétrica, por impedância, dos compósitos apresentam valores cada vez menores com o aumento do percentual de fibra, indicando que a estrutura do material incorporado favorece os processos de polarização. Os resultados das análises físico-químicas também são coerentes com os

ensaios mecânicos, uma vez que, o aumento do teor de fibra leva a resultados nos quais as propriedades macroscópicas do material mudam com o aumento do percentual de fibras. Os compósitos apresentam degradação crescente com o tempo de exposição. No mecanismo proposto para o processo de degradação dos compósitos a liberação de CO_2 para a atmosfera não está envolvida, diferente da amostra de sacola plástica oxibiodegradável, que além de emitir CO_2 na atmosfera durante o processo de degradação, também liberam resíduos de catalisadores torna-se persistente no meio ambiente, podendo contaminar lençóis freáticos e plantas. Desta maneira, a incorporação da Fibra de babaçu, mostrou-se promissora na produção de compósitos poliméricos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, PLASTNOR pelas amostras de PEAD, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados LAPETRO - LIMAV, Universidade Federal do Piauí - UFPI e Grupo de Pesquisa em Materiais e Instituto de Metrologia da Universidade Federal do Piauí - IFPI pelas análises.

Referência Bibliográfica

¹ Kalia, S.; Kaith, B. S.; Kaur, I. Em *Cellulose fibers: Bio- and nano- polymer composites*, Springer: Berlin, 2011, Cap. 1. [CrossRef]

- ² Barreto, A. C. H.; Rosa, D. S.; Fechine, P. B. A.; Mazzetto, S. E. Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing* **2011**, *42*, 492. [CrossRef]
- ³ Mazzanti, V.; Mollica, F. In-line rheometry of polypropylene based wood polymer composites. *Polymer Testing* **2015**, *47*, 30. [CrossRef]
- ⁴ Kalia, S.; Kaith, B. S.; Kaur I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites – a review. *Polymer Engineering and Science* **2009**, *49*, 1253. [CrossRef]
- ⁵ Qin, C.; Soykeabkaew, N.; Xiuyuan, N.; Peijs, T. The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites. *Carbohydrate Polymers* **2008**, *71*, 458. [CrossRef]
- ⁶ Wang, X.; Cui, Y.; Xu, Q.; Xie, B.; Li, W. Effects of alkali and silane treatment on the mechanical properties of jute-fiber-reinforced recycled polypropylene composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **2010**, *16*, 183. [CrossRef]
- ⁷ Finkler, M.; Scapini, P.; Freire, E.; Zattera, A. J.; Zeni, M. Compósitos de HDPE com resíduos de fibras têxteis, Parte I, Caracterização Mecânica. *Polímeros* **2005**, *15*, 171. [CrossRef]
- ⁸ Balzer, P. S.; Vicente, L. L.; Briesemeister, R.; Becker, D.; Soldi, V.; Rodolfo Júnior, A.; Feltran, M. B. Estudo das Propriedades mecânicas de um composto de PVC modificado com fibras de bananeira. *Polímeros* **2007**, *17*, 1. [CrossRef]
- ⁹ Alamri, H.; Low, I. M. Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites. *Polymer Testing* **2012**, *31*, 620. [CrossRef]
- ¹⁰ Castro, D. O.; Ruvolo-Filho, A.; Frollini, E. Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. *Polymer Testing* **2012**, *31*, 880. [CrossRef]
- ¹¹ Stelescu, M. D.; Airinei, A.; Manaila, E.; Craciun, G.; Fifere, N.; Varganici, C. Property correlations for composites based on ethylene propylene diene rubber reinforced with flax fibers. *Polymer Testing* **2017**, *59*, 75. [CrossRef]
- ¹² Zadeh, K. M.; Ponnamma, D.; Al-Maadeed, M. A. A. Date palm fibre filled recycled ternary polymer blend composites with enhanced flame retardancy. *Polymer Testing* **2017**, *61*, 341. [CrossRef]
- ¹³ Frollini, E.; Bartolucci, N.; Sisti, L.; Celli, A. Biocomposites based on poly(butylene succinate) and curaua: Mechanical and morphological properties. *Polymer Testing* **2015**, *45*, 168. [CrossRef]
- ¹⁴ Zaman, H. U.; Khan, M. A.; Khan, R. A. A comparative study on the mechanical and degradation properties of plant fiber reinforced polyethylene composites. *Polymer Composites* **2011**, *32*, 1552. [CrossRef]
- ¹⁵ Aranguren, M. I.; Marcovich, N. E.; Salgueiro, W.; Somoza, A. Effect of the nano-cellulose content on the properties of reinforced polyurethanes. A study using mechanical tests and positron annihilation spectroscopy. *Polymer Testing* **2013**, *32*, 115. [CrossRef]
- ¹⁶ May-Pat, A.; Valadez-González, A.; Herrera-Franco, P. J. Effect of fiber surface treatments on the essential work of fracture of HDPE-continuous henequen fiber-reinforced composites. *Polymer Testing* **2013**, *32*, 1114. [CrossRef]
- ¹⁷ Tanobe, V. O. A.; Sydenstricker, T. H. D.; Munaro, M.; Amico, S. C. A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*). *Polymer Testing* **2005**, *24*, 474. [CrossRef]
- ¹⁸ Santos, R. S.; de Souza, A. A.; De Paoli, M.-A.; de Souza, C. M. L. Cardanol-formaldehyde thermoset composites reinforced with buriti fibers: Preparation and characterization. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, *41*, 1123. [CrossRef]
- ¹⁹ Ray, D.; Sarkar, B. K.; Rana, A. K.; Bose, N. R. Effect of alkali treated jute fibres on composite properties. *Bulletin of Materials Science* **2001**, *24*, 129. [CrossRef]
- ²⁰ El-Shekeil, Y. A.; Sapuan, S. M.; Khalina, A.; Zainudin, E. S.; Al-Shuja'a, O. M. Effect of alkali treatment on mechanical and thermal properties of Kenaf fiber-reinforced thermoplastic polyurethane composite. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* **2012**, *109*, 1435. [CrossRef]
- ²¹ Ashori, A.; Ornelas, M.; Sheshmani, S.; Cordeiro, N. Influence of mild alkaline treatment on the cellulosic surfaces active sites. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *88*, 1293. [CrossRef]
- ²² Pandey, J. K.; Kim, C. S.; Chu, W. S.; Choi, W. Y.; Ahn, S. H.; Lee, C. S. Preparation and structural evaluation of nano reinforced composites from cellulose whiskers of grass and biodegradable polymer matrix. *Journal of Composite Materials* **2012**, *46*, 653. [CrossRef]
- ²³ Bonneli, C. M. C.; Elzubair, A.; Suarez, J. C. M.; Mano, E. B. Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de Piaçava. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, *15*, 256. [CrossRef]

- ²⁴ Corradini, E.; Ito, E. N.; Marconcini, J. M.; Rios, C. T.; Agnelli, J. A. M.; Mattoso, L. H. C. Interfacial behavior of composites of recycled poly(ethylene terephthalate) and sugarcane bagasse fiber. *Polymer Testing* **2009**, *28*, 183. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Costa, A. R. M.; Reul, L. T. A.; Sousa, F. M.; Ito, E. N.; Carvalho, L. H.; Canedo, E. L. Degradation during processing of vegetable fiber compounds based on PBAT/PHB blends. *Polymer Testing* **2018**, *69*, 266. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Ojeda, T.; Freitas, A.; Birck, K.; Dalmolin, E.; Jacques, R.; Bento, F.; Camargo, F. Degradability of linear polyolefins under natural weathering. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 703. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Brito, G. F.; Agrawal, P.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2011**, *6*, 127. [[Link](#)]
- ²⁸ Portillo, F.; Yashchuk, O.; Hermida, E. Evaluation of the rate of abiotic and biotic degradation of oxo-degradable polyethylene. *Polymer Testing* **2016**, *53*, 58. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Satyanarayana, K. G.; Guimarães, J. L.; Wypych, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil, Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2007**, *38*, 1694. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Matuana, L. M.; Jin, S.; Stark, N. M. Ultraviolet weathering of HDPE/wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 97. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Wan Nadirah, W.O.; Jawaid, M.; Al Masri, A. A.; Khalil, H. P. S. A.; Suhaily, S. S.; Mohamed, A. R. Cell wall morphology, chemical and thermal analysis of cultivated pineapple leaf fibers for industrial applications. *Journal of Polymers and the Environment* **2012**, *20*, 404. [[CrossRef](#)]
- ³² Poletto, M.; Zattera, A. J.; Forte, M. M. C.; Santana, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technology* **2012**, *109*, 148. [[CrossRef](#)]
- ³³ Martin, A. R.; Martins, M. A.; Mattoso, L. H. C.; Silva, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2009**, *19*, 40. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Kim, J. T.; Netravali, A. N. Mercerization of Sisal Fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, *41*, 1245. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Santos, M. C.; *Dissertação de Mestrado*, Rede Temática de Engenharia de Materiais – REDEMAT, Brasil, 2009. [[Link](#)]
- ³⁶ Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; de Santa Maria, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2003**, *13*, 1. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Santos, J. C. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2007. [[Link](#)]
- ³⁸ De Souza, P. H. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Itajubá, Brasil, 2004. [[Link](#)]
- ³⁹ Haider, N.; Karlsson, S. Loss of Chimassorb 944 from LDPE and identification of additive degradation products after exposure to water, air and compost. *Polymer Degradation and Stability* **2001**, *74*, 103. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Roy, P. K.; Surekha, P.; Rajagopal, C. Surface oxidation of low-density polyethylene films to improve their susceptibility toward environmental degradation. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *122*, 2765. [[CrossRef](#)]