

CARACTERIZAÇÃO DE POLPAS DE BAMBU MODIFICADAS QUIMICAMENTE VISANDO MELHORIAS EM SUAS INTERAÇÕES INTERFACIAIS PARA APLICAÇÕES EM COMPÓSITOS

Mario Guimarães Junior^{1*}, K. Monteiro Novack², V. R. Botaro³, Thiago de Paula Protásio⁴

1*) Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET–MG, Campus Araxá, Araxá–MG. Doutorando em Engenharia de Materiais pela REDEMAT/UFOP/CETEC, mjgjunior@araxa.cefetmg.br

2) Instituto de Ciências Exatas e Biológicas /Departamento de Química – Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP–MG, Ouro Preto–MG.

3) Departamento de Pós–Graduação em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, UFScar, Campus Sorocaba, Sorocaba–SP.

4) Universidade Federal de Lavras, UFLA–MG, Lavras–MG.

Recibido: Diciembre 2011; Aceptado: Mayo 2012

RESUMO

Nos últimos anos, compósitos reforçados com fibras naturais têm despertado interesse devido sua baixa densidade, não abrasividade, baixo custo e biodegradabilidade. Entre as várias fibras naturais; linho, bambu, sisal, rami e juta são de particular interesse. Em todo o mundo, inúmeras pesquisas têm sido realizadas sobre o uso de fibras naturais como material de reforço visando à produção de compósitos. No entanto, a falta de uma boa aderência interfacial, baixo ponto de fusão e pouca resistência à umidade, torna menos atrativo o uso de compósitos reforçados com fibras naturais. Tratamentos podem alterar e modificar quimicamente a superfície das fibras interrompendo o processo de absorção de umidade e aumentando sua rugosidade superficial. Neste trabalho, tratamentos de mercerização, extração com solventes orgânicos e esterificação foram utilizados para modificar superficialmente polpas de bambu. Avaliaram-se as modificações por meios de análises químicas, físicas, elementares e espectroscópicas. Os resultados mostraram que os tratamentos foram eficientes tornando as amostras mais hidrofóbicas em relação à fibra natural. A polpa refinada se mostrou mais adequada em detrimento da polpa sem refino, com atenção especial a polpa modificada com dianidrido, a refinada mercerizada e a tratada com solventes orgânicos, nesta ordem.

Palavras-chave: compósitos Poliméricos, polpa de bambu, tratamento químico, agente de reforço.

ABSTRACT

In recent years, natural fibers reinforced composites have received attention because of their lightweight, nonabrasive, low cost and biodegradability. Among the various natural fibers; flax, bamboo, sisal, ramie e jute are of particular interest. A lot of research work has been performed all over the world on the use of natural fibers as a reinforcing material for the preparation of composites. However, lack of good interfacial adhesion, low melting point, and poor resistance towards moisture make the use of natural fiber reinforced composites less attractive. Treatments of the natural fiber can clean the fiber surface, chemically modify the surface, stop the moisture absorption process, and increase the surface roughness. In this work, mercerization treatments, organic solvent extraction and esterification were addressed to modify superficially bamboo pulp. The modifications were evaluated by means of chemical analysis, physical, elemental and spectroscopic. The results showed that treatments were effective making the samples more hydrophobic compared to the natural fiber. The refined pulp was showed more appropriate in detriment of the unrefined pulp, with special attention to the pulp modified dianhydride, the refined mercerized and treated with organic solvents, in that order.

Key words: polymeric composites, bamboo pulp, chemical treatment, reinforcing agent.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais ecologicamente corretos e processos de produção menos poluentes e impactantes tem sido uma necessidade para melhoria de vida das futuras gerações

preservando o ambiente [1,2]. Nesse contexto de preservação, o uso de materiais compósitos formados por matrizes poliméricas e fibras naturais é uma alternativa de grande interesse [3,4].

Além dos fatores de preservação ambiental e benefícios sociais, as fibras naturais apresentam algumas características desejáveis como baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade, atoxicidade, são provenientes de fonte renovável, apresentam baixa abrasividade, sendo também promissoras devido ao desempenho mecânico, na forma de compósito, semelhante ao das fibras sintéticas usuais [4–6].

Estas fibras são consideradas polímeros naturais constituídas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, que segundo [7,8], são constituintes que contribuem diferentemente entre si para a resistência mecânica. O conhecimento da estrutura interna das fibras lignocelulósicas e da sua composição química é importante para compreensão de sua influência nas características do compósito e também na escolha dos seus tratamentos químicos e físicos.

De acordo com *Kumar et al.* [9], *Sen e Reddy* [10] e *Chandramohan e Marimuthu* [5], a aplicação de fibras vegetais como reforço permite a obtenção de produtos compósitos que, além de apresentarem menor massa específica aparente e maior porosidade, apresentam ainda, valores satisfatórios de resistência à tração e ao impacto, maior controle de fissuração, além de comportamento dúctil na ruptura.

Neste sentido, fibras celulósicas como bagaço de cana-de-açúcar, sisal, banana, coco, madeira e juta, têm sido incorporadas em matrizes termoplásticas e termofixas como reforço ou carga [1,11,12].

Entretanto, as fibras naturais, de caráter hidrofílico, apresentam algumas desvantagens, como por exemplo, a baixa compatibilidade com as matrizes poliméricas, que por sua vez, possuem na sua maioria, comportamento hidrofóbico. Essa diferença de afinidade com água resulta em uma baixa aderência superficial, que impede a transferência de tensões efetivas, reduzindo, por conseguinte, as propriedades mecânicas do compósito [13,14]. Neste sentido, *Dhakar et al.* [15] e *Fowler et al.* [16] afirmaram que a incompatibilidade entre fibra e matriz pode ser classificada de duas formas: a incompatibilidade química, que pode enfraquecer a fibra, e a incompatibilidade física, que pode causar perda de aderência.

Para melhorar a adesão na interface fibra/matriz, as fibras naturais precisam ser modificadas superficialmente para que possam interagir com a matriz polimérica [17,18]. Ao estudarem diferentes métodos de modificação superficial das fibras de sisal [19–21] argumentaram que as fibras podem ser modificadas efetivamente por substâncias químicas; como isocianatos, anidridos e silanos, e tratamentos físicos; tais como plasma e descarga por corona.

O tratamento alcalino das fibras é uma das possibilidades de baixo custo [22]. Os efeitos da

mercerização como um tratamento para melhorar as propriedades mecânicas, especialmente a resistência à tração de fibras lignocelulósicas, tem sido extensivamente estudados. A definição de mercerização proposta pela ASTM D1695 [23] considera este um processo nos quais fibras vegetais são submetidas a uma interação com solução aquosa de uma base forte, para produzir grande intumescimento, resultando em mudanças na estrutura, nas dimensões, na morfologia e nas propriedades mecânicas das fibras [24,25].

Esse processo de quebra/interação de ligações disponibilizam grupos que antes eram inacessíveis a agentes químicos, para efetuarem ligações de hidrogênio intra e intermoleculares.

Após tratamentos alcalinos as fibras apresentam maior superfície de contato, possibilitando uma maior interação com outros materiais, tornando os grupos hidroxilas das macromoléculas de celulose mais facilmente acessíveis [26]. Segundo *Tserki et al.* [27] a mercerização é um tratamento importante para preparar a superfície das fibras antes de outras reações como a esterificação.

Neste contexto, a modificação química de celulose e fibras lignocelulósicas através da reação de esterificação com anidridos, após mercerização, tem sido amplamente estudada e se apresentam como um método atraente para aumento da compatibilidade das fibras naturais com matrizes poliméricas de elevado caráter hidrofóbico, uma vez que suas estruturas apresentam ligações polares, ou seja, grupos carboxilatos ($-\text{COO}-$), resultantes de ésteres cíclicos, que permite o estabelecimento de ligações com a lignina ou fibras de celulose através de interações do tipo ligações de hidrogênio ou reações de esterificação [28–31]. A modificação também resulta na liberação de uma ou mais funções ácidos carboxílicos impelidos na lignina ou celulose, via formação de uma ligação éster covalente, provendo sítios reativos adicionais aos quais mais reações químicas se tornam possíveis [32].

Objetivando-se a utilização da polpa refinada de bambu, advinda do processo industrial de polpação denominado *kraft*, como agente de reforço em matrizes poliméricas, a polpa foi submetida aos tratamentos de mercerização, extração em solventes orgânicos e esterificação pela reação com dianidrido benzofenonetetracarboxílico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Polpa refinada. As amostras refinadas da polpa de bambu da espécie *Bambusa vulgaris* Schrad foram fornecidas pela CEPASA – Celulose e Papel de Pernambuco S/A, localizada na cidade de *Jaboatão dos Guararapes*. As polpas refinadas foram submetidas ao processo de polpação industrial conhecido como *Kraft*, com rendimento depurado em torno de 46% e número *KAPPA* entre 45 e 55. Na saída da lavagem, o pH variou de 9 a 10, enquanto o °SR sofreu

alterações entre 60 e 70°. O álcali ativo variou entre 16 e 18%.

A polpa de bambu foi lavada com água destilada e seca em sala climatizada durante 15 dias a 23°C e 65% de umidade relativa objetivando sua umidade de equilíbrio. Este procedimento está de acordo com a norma *TAPPI T 257 cm-00* [33]. Em seguida, as amostras foram moídas em moinhos de rotor e classificadas granulometricamente, conforme ensaios propostos, em uma série de peneiras Tyler, seguindo as recomendações da Norma *WS Tyler Standard e ASTM 1921* [34], sendo posteriormente colocadas em extratores Soxhlet, os quais foram acoplados a balões de fundo chato contendo aproximadamente 150 mL de solução de toluol/etanol na proporção de 2:1 (v/v). Os balões foram colocados sobre chapas aquecedoras dentro de uma capela laboratorial sendo o período de extração de 6 horas em etanol/toluol e de 4 horas em etanol. Após este período a polpa foi lavada com água destilada a fim de remover todas as impurezas e as substâncias solúveis provenientes do tratamento químico.

Para os ensaios químicos de alfa-celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos com solventes orgânicos, foram utilizadas amostras que passaram pela peneira de 35 mesh e ficaram retidas na peneira de 60 mesh. As análises dos teores de alfa-celulose, lignina solúvel e insolúvel foram realizadas com as amostras livres de extrativos, conforme *ABTCP MI/74* [35]. A mercerização, realizada após o processo de extração com solventes, foi realizada com 2% de NaOH, em temperatura ambiente por um período de 2 horas, sendo lavada em água destilada até a completa eliminação do álcali. As amostras foram então secas em estufa a $100 \pm 5^\circ\text{C}$. Após a mercerização, a polpa refinada foi submetida ao processo de extração com solventes orgânicos, sendo em seguida, colocadas em um balão de fundo redondo com dianidrido benzofenonatetracarboxílico, utilizado para reação de esterificação e trietilamina como agente catalisador acrescido de acetona como solvente durante 48 horas a 55°C . A proporção entre os reagentes foi de 1,0 g de polpa para 2,5 g de BTDA e 1,5 mL de trietilamina. Concluída a reação a polpa foi lavada em acetona e seca em estufa a $100 \pm 5^\circ\text{C}$ até massa constante.

Para as análises elementares e espectroscópicas utilizaram-se as amostras retidas na peneira de 270 mesh, enquanto que para o ensaio de absorção máxima de água, a granulometria escolhida foi a de 12 mesh devido à maior homogeneidade destas amostras.

2.2. Caracterização. Os teores de alfa-celulose, hemicelulose, lignina solúvel, lignina insolúvel, extrativos em solventes orgânicos, extrativos em água quente e teor de cinzas, foram determinados através dos métodos especificados pela *TAPPI T 19 m-54* [33], *TAPPI T 13 m-54* [33], *TAPPI T 249 cm-85* [33], *TAPPI T 222 om-98* [33], *TAPPI T 264 cm-97* [33], *TAPPI T 230 om-93* [33] e *TAPPI T 211 om-93* [33], respectivamente. O ensaio físico de absorção máxima de água foi realizado segundo a norma *ASTM D 570/1995* [36]. Os procedimentos utilizados nas

caracterizações foram realizados em quadruplicata, tendo seus valores finais sendo determinados pela média aritmética das quatro repetições.

A espectroscopia na região do infravermelho ($4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) foi realizada em um espectrofotômetro *Perkin Elmer GX*, operando na resolução de 16 cm^{-1} e 32 varreduras utilizando pastilhas de KBr compactadas a $10-12 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$. A análise elementar foi realizada em um analisador elementar *EAS VARIO MICRO CHNS-O*, utilizando o gás hélio como gás de transporte a uma temperatura de 1.020°C . Os valores foram determinados através de um detector de termocondutividade, onde cada elemento teve seu pico específico detectado através de um software que acompanha o aparelho. Os valores dos índices de cristalinidade foram obtidos através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), conforme metodologias adotadas por *Akerholm et al.* [37] e *Nelson e O'Connor* [38].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises química e elementar. A Figura 3.1 apresenta a variação da composição química das amostras de bambu quando tratadas quimicamente em relação à amostra natural.

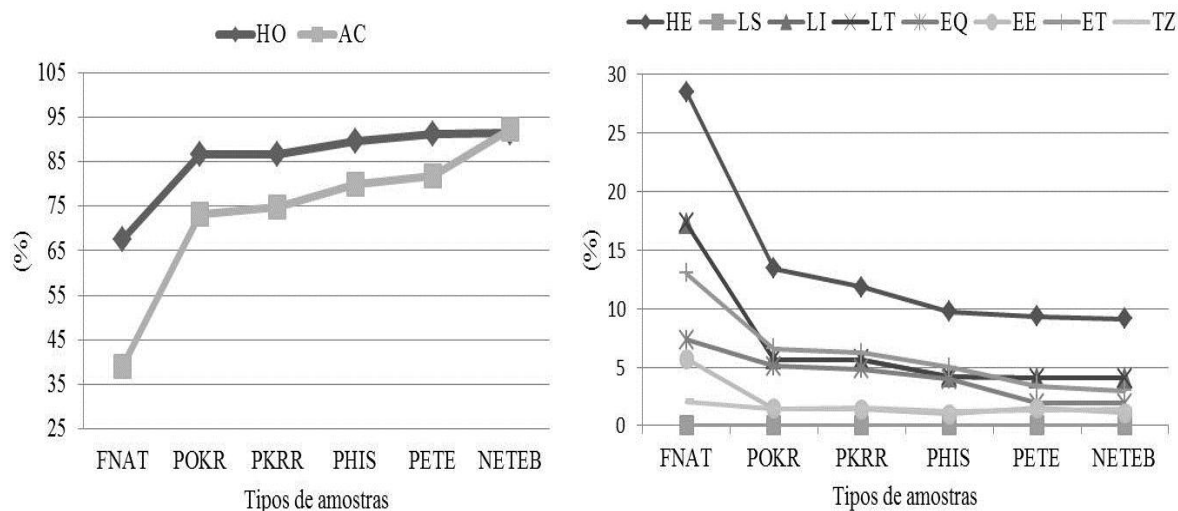


Figura 3.1. Variação na composição química das amostras de bambu quando tratadas quimicamente em relação à amostra natural. **AC**: alfa-celulose; **HO**: holocelulose; **HE**: hemicelulose; **LS**: lignina solúvel; **LI**: lignina insolúvel; **LT**: lignina total; **EQ**: extrativo água quente; **EE**: extrativo etanol/toluol + etanol; **ET**: extrativo total; **TZ**: teor de cinza; **FNAT**: fibra natural; **POKR**: polpa sem refino; **PKRR**: polpa refinada; **PHIS**: polpa refinada tratada com NaOH a 2%; **PETE**: polpa refinada tratada com NaOH a 2% e submetida a extração com solventes orgânicos; **NETEB**: polpa refinada tratada com NaOH a 2% + extração com solventes orgânicos + esterificação com dianidrido.

A fibra natural (FNAT) apresenta altos teores de cinzas, extrativos e lignina que diminuem as propriedades mecânicas dos compósitos, prejudicam a aderência entre fibras e matrizes, interferem na cura das matrizes e causam estouros no produto final nas etapas de prensagem, caso este seja o

tipo de moldagem escolhido. Portanto, por apresentarem baixas massas molares, natureza inorgânica e, principalmente amorfa, a caracterização química das amostras de bambu mostra uma remoção de grande parte destas substâncias após os tratamentos químicos de polpação industrial, mercerização, extração com solventes orgânicos e esterificação, causando um aumento na pureza das mesmas e, por conseqüência, uma elevação de 110,99% na quantidade do teor de alfa-celulose para a amostra esterificada com dianidrido (NETEB) em relação à fibra natural.

Esse incremento foi causado pela remoção de lignina, polioses e porções amorfas das fibras. A sequência de tratamentos químicos causou a diminuição no teor de lignina e extrativos, acarretando, por conseguinte, a redução no grau de aromaticidade e nos teores de hidrogênio e carbono das amostras como demonstra o resultado final da análise elementar mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Análise elementar da fibra, polpas sem refino e refinadas de *Bambusa vulgaris* Schrad tratadas quimicamente e livres de tratamento (valores médios).

<i>Caracterização Elementar da Polpa de Bambusa vulgaris Schrad (valores médios)</i>								
Tratamentos	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	C/N	C/H	C/O
FNAT	0,04 (9,75)	45,63 (3,55)	6,75 (4,64)	0,04 (20,15)	47,54 (1,21)	1178,7 (8,75)	6,76 (0,82)	0,96 (0,99)
POKR	0,03 (9,52)	44,25 (3,17)	6,57 (3,79)	0,03 (23,63)	49,12 (1,15)	1235,5 (8,53)	6,72 (1,15)	0,90 (1,19)
PKRR	0,03 (9,20)	43,02 (3,65)	6,44 (4,22)	0,04 (25,6)	50,47 (1,12)	1291,50 (8,24)	6,68 (0,15)	0,85 (1,18)
PHIS	0,02 (9,49)	42,41 (3,73)	6,39 (4,34)	0,09 (23,07)	51,09 (0,92)	1589,2 (8,59)	6,63 (0,97)	0,83 (1,16)
PETE	0,02 (9,32)	42,14 (3,49)	6,37 (4,63)	0,08 (21,36)	51,39 (1,36)	1685,8 (10,15)	6,61 (1,06)	0,82 (0,98)
NETEB	0,05 (8,40)	43,02 (3,94)	6,44 (4,04)	0,07 (20,31)	50,42 (1,26)	481,08 (8,31)	6,67 (0,78)	0,85 (1,03)

N(%): Teor de Nitrogênio; **C(%)**: Teor de Carbono; **H(%)**: Teor de Hidrogênio; **S(%)**: Teor de Enxofre; **O(%)**: Teor de Oxigênio; **C/N**: Relação Carbono/Nitrogênio; **C/H**: Relação Carbono/Hidrogênio; **C/O**: Relação Carbono/Oxigênio. **NOTA**: Os valores entre parênteses referem-se aos coeficientes de variação CV (%). **FNAT**: fibra natural; **POKR**: polpa sem refino; **PKRR**: polpa refinada; **PHIS**: polpa refinada tratada com NaOH a 2%; **PETE**: polpa refinada tratada com NaOH a 2% e submetida a extração com solventes orgânicos; **NETEB**: polpa refinada tratada com NaOH a 2% + extração com solventes orgânicos + esterificação com dianidrido.

Estes resultados confirmam os valores positivos indicados através da análise química. Comportamento oposto foi observado no tratamento com dianidrido, o qual elevou os teores de carbono e hidrogênio da polpa, indicando a eficácia no tratamento proposto. A eficiência no tratamento de esterificação também ficou comprovada com o aumento na relação C/H, que segundo

Warhurs apud Paula et al. [39], indica um incremento no grau de aromaticidade do material, comprovando a entrada de grupos ésteres na polpa. Estima-se que o aumento ocorrido no teor de nitrogênio esteja relacionado a trietilamina, que apesar de ter sido utilizada apenas como catalisadora no processo acabou fazendo parte da reação devido ao caráter básico da amina e ácido do hidrogênio no produto final.

3.2. Análises dos grupos funcionais. A diminuição nos teores de lignina, hemicelulose e extrativos, acarretando o incremento no teor de alfa-celulose, também foi comprovada através do ensaio de FTIR, que mostrou também uma diminuição na absorção máxima de água da amostra, após tratamentos realizados.

A Figura 3.2 mostra as curvas obtidas para cada tipo de tratamento realizado. Estas curvas são resultados das vibrações correspondentes às bandas destes elementos químicos na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} .

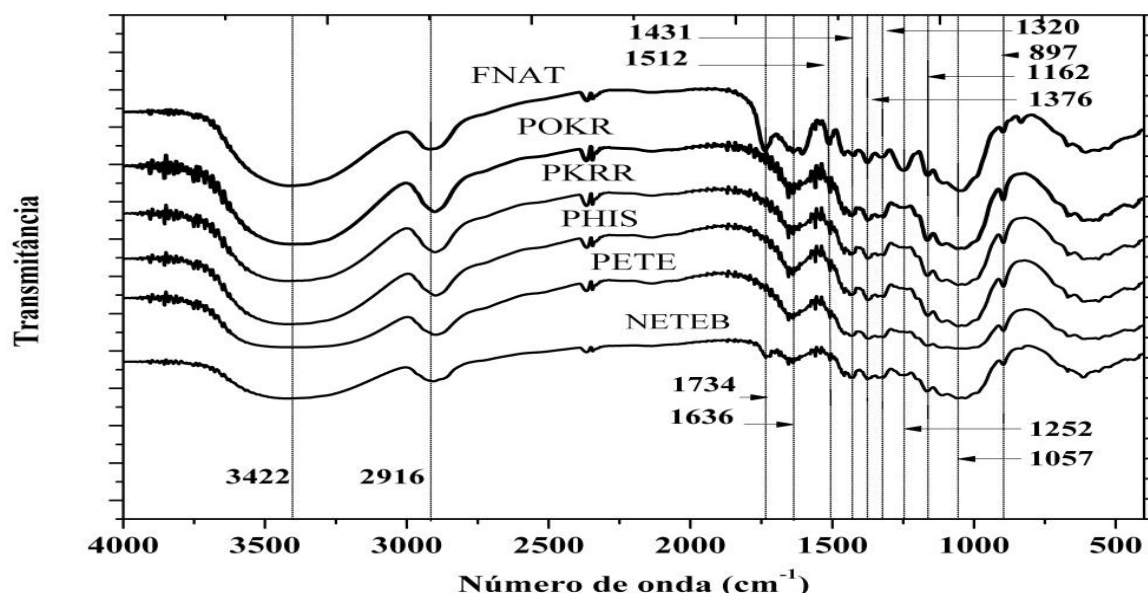


Figura 3.2. Espectro de absorção na região do IV, de 4.100 a 400 cm^{-1} , das amostras de fibra natural (FNAT), polpa 95 onse industrial sem refino (POKR), polpa 95 onse industrial refinada (PKRR), polpa 95 onse industrial refinada e modificada quimicamente com hidróxido de sódio (PHIS), polpa kraft industrial refinada e modificada quimicamente com hidróxido de sódio + etanol/toluol + etanol (PETE) e polpa kraft industrial refinada e modificada quimicamente com hidróxido de sódio + etanol/toluol + etanol + dianidrido (NETEB)

O pico de 1.734 cm^{-1} , referente ao grupo acetil e carboxílicos das xilanas, desaparece com os tratamentos de polpação, refino, mercerização e extração com solventes orgânicos, confirmando a extração de lignina e extrativos da amostra, mas, reaparece durante o tratamento de esterificação, indicando a incorporação de grupos ésteres na polpa. A queda dos teores de lignina, hemicelulose e de extrativos também é comprovada através da diminuição das bandas de 1636 cm^{-1} , que representa vibrações no esqueleto aromático mais estiramento C = O, indicando diminuição no teor de

polioeses; 1.252 cm^{-1} , que representa deformação axial assimétrica de $=\text{C}-\text{O}-\text{C}^-$, comum em meio onde está presente $=\text{C}-\text{O}^-$, como em éster e éter; 1.376 cm^{-1} , referente à vibração de deformação do grupo $\text{C}-\text{H}$, devido a remoção de polissacarídeo de baixa massa molecular e 1.512 e 1.431 cm^{-1} , relacionadas a vibração dos grupos aromáticos de lignina, específicas dos anéis do tipo guaiacólicos. A diminuição da banda de 3.422 cm^{-1} indica o sucesso da reação de esterificação na amostra e também na diminuição de umidade. O alargamento das bandas de 897 e 1.057 cm^{-1} indica um incremento no valor do teor de alfa-celulose, enquanto o aumento da banda de 1.162 cm^{-1} indica incorporação do grupo éster à polpa. A pequena diminuição na banda de 1.320 cm^{-1} (anel guaiacil-siringílico de lignina) ocorreu, principalmente, devido ao tratamento de mercerização. A banda de 2.916 cm^{-1} , atribuída ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico de CH_2 e CH_3 de grupos alifáticos, se tornou menor devido à remoção da hemicelulose.

A estrutura final da amostra após esterificação com a formação dos grupos ésteres e ácidos carboxílicos, após reações do dianidrido BTDA com o grupo hidroxila (OH) presentes nas amostras de celulose é mostrada na Figura 3.3.

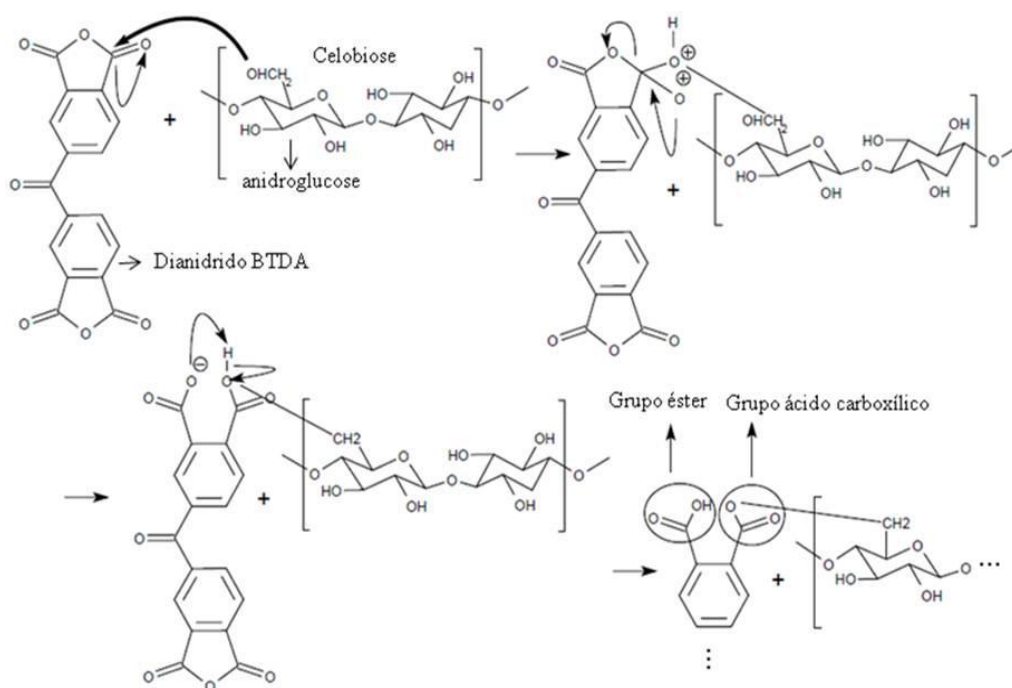


Figura 3.3. Reação de esterificação entre o mero celobiose (formador da estrutura da celulose) e o dianidrido benzofenonetetracarboxílico BTDA.

3.3. Análises dos índices de cristalinidade. Os resultados das razões de absorvâncias, representando os índices de cristalinidade encontrados para cada tipo de amostra, tratadas e livres de tratamento, estão apresentados na Figura 3.3, conforme metodologias desenvolvidas por *Akerholm et al.* [37] e *Nelson e O'Connor* [38].

As amostras de fibra natural (FNAT), polpas sem refino (POKR), polpa refinada (PKRR) e polpa refinada pré-tratada com hidróxido de sódio (2%) (PHIS) tiveram o mesmo comportamento, ou seja, seus valores de celulose cristalina aumentaram, sugerindo, por conseguinte, um aumento no índice de cristalinidade ou domínios cristalinos causados por um maior empacotamento das cadeias de celulose. Já a polpa refinada modificada quimicamente com hidróxido de sódio + solventes orgânicos (PETE) bem como a polpa refinada modificada quimicamente com hidróxido de sódio + solventes orgânicos + dianidrido BTDA (NETEB), apresentaram um comportamento diferente, sugerindo uma queda nos seus respectivos índices de cristalinidade.

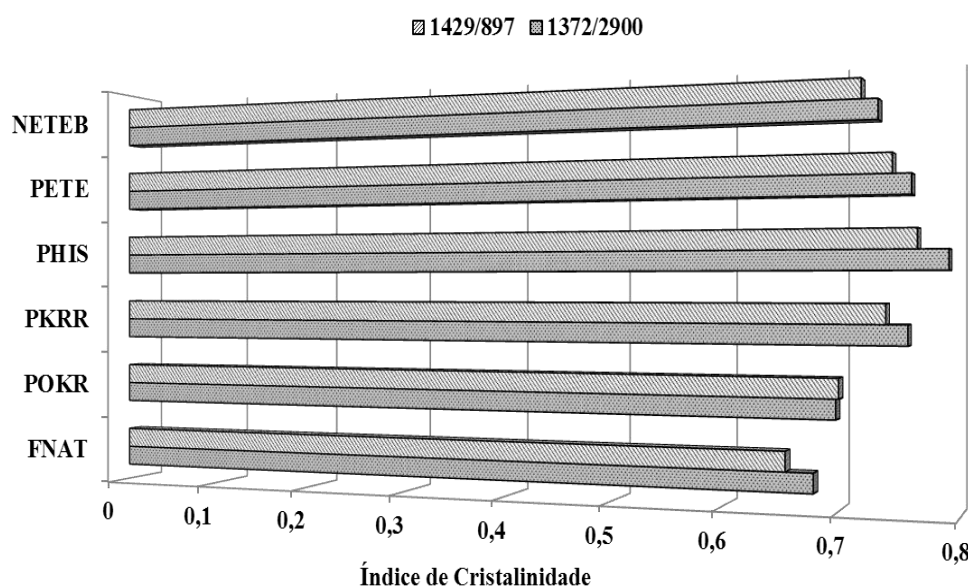


Figura 3.3. Índices de cristalinidade de fibras e polpas refinadas e sem refino de *Bambusa vulgaris* Schrad com e sem modificações químicas. Resultados obtidos indiretamente por análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, conforme Akerholm et al. [37] e Nelson e O'Connor [38]. **FNAT**: fibra natural; **POKR**: polpa sem refino; **PKRR**: polpa refinada; **PHIS**: polpa refinada tratada com NaOH a 2%; **PETE**: polpa refinada tratada com NaOH a 2% e submetida a extração com solventes orgânicos; **NETEB**: polpa refinada tratada com NaOH a 2% + extração com solventes orgânicos + esterificação com dianidrido.

Acredita-se que estas quedas teriam sido provocadas pelo refino a que as mesmas foram submetidas, bem como as sucessivas modificações químicas realizadas com solventes orgânicos e dianidrido. Estes fatores causaram certa desorganização entre as fibras de celulose provocando o rearranjo do empacotamento das cadeias de celulose nativa, alinhadas em paralelo, para celulose II, onde as cadeias são antiparalelas. Com os tratamentos, o material teve suas cadeias de polissacarídeos expandidas e rearranjadas, culminando em uma maior quantidade de material menos ordenado, bem como a conseqüente queda na cristalinidade da polpa. Resultados semelhantes foram encontrados por Siqueira [40] e Tserki et al. [27], que também concluíram que a esterificação aumenta a parte amorfa das fibras com consumo das partes cristalinas. Neste sentido, a diminuição

do índice de cristalinidade ocorreu devido a entrada de novos grupos funcionais nas cadeias poliméricas das amostras as quais promoveram o rompimento de ligações de hidrogênio intermoleculares nas amostras de bambu.

Observou-se também que a região cristalina da celulose nativa apresentou a fase β em detrimento à fase α quando submetida aos processos de polpação industrial e refino, e, também, mercerizadas com hidróxido de sódio, devido a gradativos aumentos nos índices de cristalinidade das amostras e a alguns deslocamentos e/ou mudanças nos valores de absorbâncias em algumas bandas características. Estas características inerentes à celulose I tipo β , possivelmente ocorreu na fase de polpação industrial, conforme preconizaram *Tserki et al.* [27] e *Hult et al.* [41], devido a interações eletrostáticas entre unidades de celobiose que provocaram um alinhamento mais favorável a formação de ligações de hidrogênio que estabilizaram as cargas da molécula.

Oliveira e Frollini [42] encontraram comportamento semelhante ao modificar fibras de sisal com ultra-som. Os prováveis rompimentos nas ligações intramoleculares para formação de ligações intermoleculares também podem ter sido responsável pela queda do índice de cristalinidade, devido ao aumento dos domínios não cristalinos.

Segundo *Nazhad e Paszener* [43], as sucessivas secagens das amostras, também podem ter influenciado no incremento dos valores dos índices de cristalinidade devido à reorganização da parede celular das polpas por ocasião de uma maior proximidade das superfícies de celulose adjacente.

Com relação ao tratamento com dianidrido, *Siqueira* [40], tratando fibras de sisal com o mesmo dianidrido empregado neste trabalho, concluiu que a esterificação aumentou a parte amorfa das fibras com consumo das partes cristalinas. *Tserki et al.* [27] e *Karnitz Junior et al.* [44] obtiveram os mesmos resultados tratando a superfície de outras fibras lignocelulósicas utilizando outros tipos de dianidrido.

3.4. Análises da absorção máxima de água. A Figura 3.4 mostra os percentuais de absorção de água pelas amostras de *Bambusa vulgaris* Schrad em função do tempo, de acordo com os tipos de tratamento a que foram submetidas.

A absorção de água é uma importante característica dos sistemas compósitos reforçados por fibras vegetais, pois avalia o potencial destes compósitos para aplicações finais específicas. Geralmente a absorção de água ocorre devido à natureza higroscópica e hidrofílica das fibras naturais.

Testes de absorção de água são muito úteis para avaliar os diferentes métodos de modificação superficial nestas fibras. A elevada absorção de água pelas fibras naturais pode ocasionar diminuição das propriedades mecânicas, favorecendo a biodegradabilidade e mudanças nas

dimensões das fibras.

Observaram-se altos valores de absorção máxima referentes à fibra sem refino (POKR) e a polpa modificada com solventes (PETE) em relação à fibra natural (FNAT). A polpa esterificada (NETEB) apresentou um índice de absorção menor que o da fibra natural.

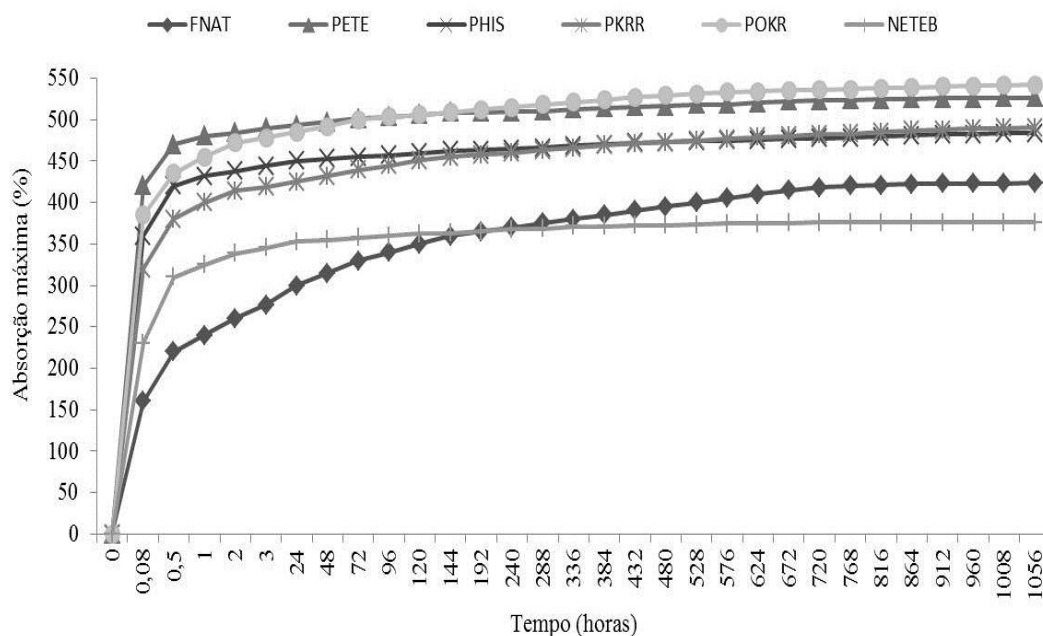


Figura 3.4. Gráfico comparativo de absorção máxima de água do colmo, da fibra do colmo e polpas sem refino e refinada sem modificações e modificadas quimicamente de *Bambusa vulgaris schrad.* **FNAT**: fibra natural; **POKR**: polpa sem refino; **PKRR**: polpa refinada; **PHIS**: polpa refinada tratada com NaOH a 2%; **PETE**: polpa refinada tratada com NaOH a 2% e submetida a extração com solventes orgânicos; **NETEB**: polpa refinada tratada com NaOH a 2% + extração com solventes orgânicos + esterificação com dainidrido.

O tratamento da polpa com dianidrido foi a causa desta diminuição, uma vez os grupos ésteres formados após a modificação são altamente hidrofóbicos. Outra conclusão importante é que a operação de refino foi realizada em solução aquosa com pH entre 9 e 10, sendo que a literatura referencia pH moderadamente alcalino, mais precisamente entre 7 e 8, conforme *Ferreira* [45] e *Uesaka* [46]. Esta diferença pode contribuir na diminuição do índice de absorção e porosidade da polpa, uma vez que a tensão superficial deve ser sempre maior do que a quantidade de cátions presente na pasta para que ocorra o intumescimento das amostras [47].

Ferreira [45] e *Clark* [48] afirmam que o aumento no índice de cristalinidade reflete uma maior inacessibilidade dos grupos hidroxila prejudicando o intumescimento e, conseqüentemente, a absorção de água. Esta informação está de acordo com os resultados encontrados após o processo de refino e tratamento com hidróxido de sódio, os quais obtiveram elevações em seus índices de cristalinidade. Os gráficos referentes às polpas refinadas e sem refino apresentam o mesmo tipo de

comportamento, ou seja, altos valores de absorção no início com poucas variações na absorção ao longo do tempo. Comportamento inverso foi observado pela fibra e pela talisca do colmo. As amostras apresentaram uma característica gradativa de absorção durante a maior parte do tempo com tendência de estabilização mais tardia em suas absorções. Todas as amostras apresentam um comportamento logarítmico para suas respectivas curvas de absorção com valores de R^2 em torno de 0,97 para fibras e taliscas e 0,63 para polpas. Esta diferença está justamente na fase inicial, onde as polpas apresentam um comportamento mais linear em relação à fibra natural.

4. CONCLUSÃO

De maneira geral concluiu-se que os tratamentos químicos realizados foram eficientes, pois provocaram importantes alterações na composição química das amostras, tornando as mesmas mais hidrofóbicas em relação à fibra natural. Os índices de absorção máxima de água, teor de cinzas, cristalinidade e teor de alfa-celulose das amostras após tratamentos, se mostraram mais adequados se comparados a outros materiais lignocelulósicos.

A polpa refinada se mostrou mais adequada em detrimento da polpa sem refino e fibra natural para ser utilizada em compósitos, com atenção especial a polpa modificada com dianidrido, a refinada tratada com hidróxido de sódio e tratada com solventes orgânicos, nesta ordem.

Agradecimentos. Os autores agradecem a FCA (*Fundação Cultural de Araxá*) pelo apoio financeiro; ao CEFET-MG pelo apoio irrestrito as pesquisas em todos os campi, contemplando todas as áreas do conhecimento, a CEPASA S/A pelo envio das amostras de bambu e aos *Departamentos de Ciências Florestais e Química*, da UFLA-MG, por ter cedido laboratórios, reagentes e equipamentos para a realização desta pesquisa.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chattopadhyay SK, Khandal RK, Uppaluri R, Ghoshal AK. Bamboo Fiber Reinforced Polypropylene Composites and Their Mechanical, Thermal, and Morphological Properties. *J. Applied Polymer Science*, **119**, 1619 (2011)
- [2] Lopez LF, Correal JF “Exploratory study on the glued laminated bamboo *Guadua angustifolia* kunt as a structural material”, *Maderas: Ciencia y Tecnologia*, **11(3)**, 171 (2009)
- [3] Mengeloglu F, Karakus K “Thermal Degradation, Mechanical Properties and Morphology of Wheat Straw Flour Filled Recycled Thermoplastic Composites”, *Sensors*, **8**, 500 (2008)
- [4] Taj S, Munamar AM, Khan S “Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites”, *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences*, **44 (2)**, 129 (2007)
- [5] Chandramohan D, Marimuthu K “A Review on Natural Fibers. *International J. Research & Reviews in Appl. Sci.*, **8 (2)**, 194 (2011)
- [6] Favaro SL, Lopes MS, Oliveira F, Radovanovic E “Preparação de Compósitos de Polietileno Pós-Consumo com Fibras de Sisal e Estudo de suas Propriedades Físico-Químicas e Morfológicas”. Universidade Estadual de Maringá. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMat (2006)
- [7] Zou L, Jin H, Lu W, Li X “Nanoscale structural and mechanical characterization of the cell wall of bamboo fibers”, *Materials Science and Engineering: C*, **29(4)**, 1375 (2009)

- [8] Rao KMM, Rao KM “Extraction and Tensile Properties of Natural Fibers: Vakka, Date and Bamboo”, *Composite Structure*, **77**, 288 (2007)
- [9] Kumar V, Kushwaha PK, Kumar R “Impedance–Spectroscopy Analysis of Oriented and Mercerized Bamboo Fiber–Reinforced Epoxy Composite”, *J Mater Sci.*, **46**, 3445 (2011)
- [10] Sen T, Reddy HNJ “Applications of Sisal, Bamboo, Coir and Jute and Natural Composites in Structural Up Gradation” *International J. Inovation, Management and Technology*, **2(3)**, 186 (2011)
- [11] Prasad AVR, Rao, KM. Mechanical Properties of Natural Fibre Reinforced Polyester Composite: Jowar, Sisal e Bamboo. *Materials and Design*, **32**, 4658 (2011)
- [12] Bertoti, AR, Luporini S, Esperidião, MCA. Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers. *Carbohydrate Polymers*, **77(20)**, 20 (2009)
- [13] Habibi Y, El–Zawaway, WK, Ibrahim MM, Dufresne, A. *Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro–industrial residues*. Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques, Institut National Polytechnique de Grenoble (2007)
- [14] Troedec ML, Sedan D, Peyratout C, Bonnet JP, Smith A, Guinebretiere R, Gloaguen V, Krausz P. Influence of Various Chemical Treatments on the Composition and Structure of Hemp Fiber. *Composites: Parte A*, **39**, 514 (2008)
- [15] Dhakal H, Zhang Z, Richardson M. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technololy*, **67** (7/8), 1674–1683 (2007)
- [16] Fowler PA, Hughes TM, Elias RM “Review Biocomposites: Technology, Enviromental Credentials and Market Forces”, *J. Sci. Food & Agriculture*, **86**, 1781 (2006)
- [17] Liu L, Wang Q, Xia Z, Yu J, Cheng L. Mechanical Modification of Degummed Jute Fibre for High Value Textile and Uses. *Ind. Crop. Prod.*, **31** (1), 43–47 (2010)
- [18] Weyenberg V, Truong T, Vangrimde CB, Verpoest I. Improving the Properties of UD Flax Fibre Reinforced Composites by Applying an Alkaline Fibre Treatment. *Composites Part A – Applied Science and Manufacturing*, **37(9)**, 1368 (2006)
- [19] Singha AS, Thakur VK “Morphological, Thermal, and Physicochemical Characterization of Surface Modified Pinus Fibers”, *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, **14**, 271 (2009)
- [20] Kumar P, Barret DM, Delwiche MJ, Stroeve P “Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48(8)**, 3713 (2009)
- [21] Taherzadeh MJ, Karimi K “Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review”, *Int. J. Mol. Sci.*, **9**, 1621 (2008)
- [22] Razera IAT, Frollini E. Composite based on jute fibers and phenolics matrices: properties of fibers and composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91(2)**, 1077 (2004)
- [23] ASTM D 1695–07, *Standard Terminology of Cellulose and Cellulose Derivatives*, Philadelphia (EUA): American Society for Testing and Material Standards, 2007
- [24] Das M, Pal A, Chakraborty D “Effects of mercerization of bamboo strips on mechanical properties of unidirectional bamboo novolac composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 238 (2006)
- [25] Zhou LM, Yeung KW, Yuen CWM, Zhou X. Characterization of ramie yarn treated with sodium hydroxide and crosslinked by 1,2,3,4–butanetetracarboxylic acid”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1857 (2004)
- [26] Qin C, Soykeabkaew N, Xiuyuan N, Peijs T “The effect of fiber volume fraction and mercerization on the properties of all–cellulose composites”, *Carbohydrate Polymers*, **71**, 458 (2008)
- [27] Tserki V, Zafeiropoulos FS, Panayiotu C “A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibers”, *Composites Part a – Applied Science and manufacturing*, **36**, 1110 (2005)
- [28] Xiao CM, Tan J, Xue GN “Synthesis and properties of starch–g–poly (maleic anhydride–co–vinyl acetate)”, *Polymer Letters*, **4** (1), 9 (2010)
- [29] Yoshimura T, Matsuo K, Fujioka R “Novel biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cotton cellulose and succinic anhydride: Synthesis and characterization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99** (6), 3251 (2006)
- [30] Belgacem MN, Gandini A, Pasquini D, Curvelo AAS “Surface esterification of cellulose fibers: Characterization by DRIFT and contact angle measurements”, *J. Colloid and Interface Science*, **295**, 79 (2005)
- [31] Wu J, Zhang J, Zhang H, He JS, Ren Q, Guo M “Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid”, *Biomacromolecules*, **5(2)**, 266 (2004)
- [32] Xiao B, Sun XF, Sun RC “The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems”, *Polymer Degradation and Satability*, **71**, 223 (2001)
- [33] TAPPI – Testing Procedures of Technical Association of the Pulp and Paper Industrial. In: *TAPPI Standard Method*. Atlanta, USA. Cd–Rom, 2001

- [34] ASTM D 1921, *Standards Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials*, Philadelphia (EUA): American Society For Testing And Material Standards, 2001.
- [35] ABTCP M11, Normas Técnicas, São Paulo (Brasil): Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, São Paulo, 1974.
- [36] ASTM D570 – 95, *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*. Philadelphia (EUA): American Society For Testing And Material Standards, 1995.
- [37] Akerholm M, Histerstoisser B, Salmen T. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, **339**, 569 (2004)
- [38] Nelson, ML, O'Connor, RT. Relation on certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I: Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, **8**, 1311 (1964)
- [39] Paula LER, Trugilho PF, Napole A, Bianchi ML “Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation”, *Cerne*, **17(2)**, 237 (2011)
- [40] Siqueira GAF. *Produção e caracterização de compósitos fenólicos com fibras de sisal modificadas*. Ouro Preto, MG. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Ouro Preto (2006)
- [41] Hult EL, Larsson PT, Iversen T “Cellulose fibril aggregation – an inherent property of kraft pulps”, *Polymer*, **42**, 3309 (2001)
- [42] Oliveira F, Frollini E “Sisal fibers modified with sodium lignosulphonate: improvement of adhesion between fibers and phenolic type matrices”. In: 26th Polymer Processing Society, 2010. Banff. 26th Polymer processing society (2010)
- [43] Nazhad M, Paszner L “Fundamentals of strenght loss in recycled paper”, *Tappi Journal*, **77 (9)**, 171 (1994)
- [44] Karnitz Junior O, Gurgel LVA, Freitas RP, Gil LF “Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA diahydride (EDTAD)”, *Carbohydrate Polymers*, **77**, 643 (2009)
- [45] Ferreira PJT “*Estudo de pastas kraft de Eucalyptus globulus: Características estruturais e aptidão papeleira*”. Coimbra, Portugal. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Universidade de Coimbra, (2000)
- [46] Uesaka T “Determination of fiber–fiber bond properties”, Mark RE (Ed.), *Handbook of physical and mechanical testing of paper and paperboard*, Marcel Dekker, New York: Basel, 2, 379–402 (1984).
- [47] Guimarães Junior M, Novack KM, Botaro VR, Protásio TP, Couto AM “Caracterização físico-química de fibra e polpas de bambusa vulgaris schrad para utilização em compósitos poliméricos”, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Artigos Aceitos (ASAP): Disponível em: <http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/article/view/262>. Acesso em: 26 nov. 2011.
- [48] Clark JDA “*Pulp technology and treatment for paper*” 2ª Edition. San Francisco: Miller Freeman Publications Inc. San Francisco, 752 pp (1985)