

SELETIVIDADE A GASES DE MEMBRANAS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) REFORÇADAS COM FIBRA DE BANANEIRA¹

Gabriele R. Oliveira, Tiago dos Santos, Kelvin Pacheco, Ana M. C. Grisa, Mara Zeni*

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brazil
Correo electrónico: groliveira@ucs.br; tsantos@ucs.br; kpacheco@ucs.br; amegrisa@ucs.br; *mzandrad@ucs.br

Recibido: Diciembre 2012; Aceptado Mayo 2013

RESUMO

A utilização de polímeros naturais vem crescendo nos últimos anos devido ao enfoque em materiais biodegradáveis e provindos de fontes renováveis. O poli(ácido láctico) (PLA) tem sido bastante usado, abrangendo desde a área médica até a utilização em membranas em processos de separação.. Estudos apontam melhora nas propriedades mecânicas de PLA utilizando fibras naturais, que apresentam vantagens importantes para o compósito final, tais como: baixa densidade, rigidez e propriedades mecânicas apropriadas, além de serem recicláveis e biodegradáveis. Entre as fibras naturais mais usadas destacam-se as fibras de sisal, coco, curauá, bambu, pinus e bananeira. Esta última se destaca por ser de cultivo fácil em países tropicais e são retiradas do pseudocaule da bananeira (*Musa sepientum*), apresentando boas características mecânicas. Neste trabalho são apresentados os resultados de caracterização estrutural, morfológica e permeação de gases de membranas de poli(ácido láctico) com adição de fibras de bananeira. As membranas testadas o coeficiente de permeabilidade decresce na seguinte ordem $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$. As fibras de bananeira apresentaram boa dispersão na matriz polimérica, modificações no espectro nas regiões de absorbâncias características de lignina e celulose e contribuíram na seletividade de gases pelas membranas.

Palavras Chave: membranas, poli (ácido láctico), seletividade, fibra de bananeira.

ABSTRACT

The use of natural polymers has been growing in recent years due to focus on biodegradable materials from renewable sources. The poly(lactic acid) (PLA) has been widely used since the medical use to separation processes with membranes. Studies reported improvement in mechanical properties of PLA using natural fibers, which have important advantages for the final composite, such as low density, rigidity and appropriate mechanical properties, and are also recyclable and biodegradable. Among the most used natural fibers include the fibers of sisal, coconut, curauá, bamboo, pine and banana. The last one stands out due of its easy cultivation in tropical countries and which are removed from the pseudo tem of banana (*Musa sepientum*), with good mechanical properties. This paper presents the results of structural, morphologic and permeation of gases the membranes of poly (lactic acid) with addition of banana fiber. The membranes tested the permeability coefficient decreases in the order $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$. The fibers showed good dispersion in the polymer matrix, changes in the spectrum in the regions of characteristic absorbance of lignin and contributed to the selectivity of gas in the membrane.

Keywords: membranes, poly(lactic acid), selectivity, banana fiber.

INTRODUÇÃO

Os polímeros naturais tem sido destaque nos últimos anos, em especial o poli(ácido láctico) (PLA) tem recebido crescente atenção na última década devido à sua biodegradabilidade e disponibilidade de recursos renováveis [1,2]. Está sendo usado em diversas aplicações, tais como filmes, embalagens e membranas de filtração [3,4]. É um termoplástico da família do poliéster alifático, polímero de alta resistência, de alto módulo e é considerado biodegradável e compostável [5]. A grande vantagem do PLA é certamente devido a sua combinação única de características econômicas, ambientais, benefícios de sustentabilidade.

Estudos realizados por Vink *et al.* [1] evidenciou que o PLA tem o menor teor de energia não renovável em comparação com uma variedade de materiais plásticos comuns. Vários estudos

¹ Trabalho apresentado no *VIIITH Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology-CITEM* 2012-Salta. Argentina, abril de 2012.

relataram melhora nas propriedades mecânicas do PLA pelo reforço com fibras naturais [2]. Membranas poliméricas reforçadas com fibras naturais estão focadas em criar materiais biodegradáveis, de baixo custo e alta performance.

Existem alguns estudos sobre as propriedades de transporte de gás de oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono com materiais de PLA [6–9]. PLA é uma barreira relativamente baixa ao vapor de água e CO₂.

No campo da ciência dos polímeros a determinação a permeabilidade de gases são de extrema importância para aplicações em embalagens ou aplicações em membranas. Com a finalidade de modificar as propriedades e reduzir os custos muitas vezes combinam-se bipolímeros com outros materiais como fibras naturais. Vários estudos relataram melhora nas propriedades mecânicas do PLA pelo reforço com fibras naturais [10,11].

As fibras naturais são provenientes de fontes renováveis e possuem propriedades mecânicas que podem melhorar as propriedades dos polímeros quando reforçados com fibras [12–15]. Entre as fibras naturais mais usadas destacam-se as fibras de sisal, coco, curauá, bambu, pinus, bananeira, entre outras [16].

Fibras de juta, banana, piaçava, esponja, cana-de-açúcar, coco, palha de arroz, sisal e algodão são as mais importantes variedades de fibras comerciais do *Brasil* e são responsáveis por 93% da produção nacional [17].

As fibras de bananeira se destacam por ser de cultivo fácil em países tropicais e são retiradas do pseudocaule. São empregadas em setores industriais como o moveleiro, o automotivo e construção civil e o *Brasil* ocupa o terceiro lugar na produção de banana [18,19].

O tamanho da fibra e as técnicas de processamento produzem uma significativa mudança nas propriedades obtidas devido ao grau de dispersão e seu impacto na morfologia das membranas. As propriedades das membranas com reforço dependem de vários fatores entre eles adesão fibra/matriz e volume e fração de fibra adicionada a matriz polimérica bem como sua interação [20–26].

A permeação de gases em materiais não-porosos, como polímeros, tem sido extensivamente estudada devido a sua importância tecnológica em aplicações industriais, tanto na área de revestimentos quanto na de separação de gases por membranas. Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser empregados em um vasto número de aplicações em diferentes áreas, tais como: médica, biológica e farmacêutica, e em indústrias químicas e de alimentos [17].

Neste sentido, o uso de bananeira, que gera 200 t/ha/ano de resíduos devido ao seu próprio ciclo de vida, surge como uma alternativa de fonte renovável [16].

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da adição de fibras de bananeira (FB) na permeabilidade à gases em membranas compósitas de PLA com FB pela análise das propriedades morfológicas, estruturais e estudo de permeação de gases.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais. Os pseudocaulos de bananeira (*Musa sp.*) foram coletados no *Município de Mata/RS/Brasil*. O clorofórmio foi obtido da *Merck Chemicals (Germany)* e poli(ácido láctico) da *NatureWorks (USA)*.

Obtenção das fibras de bananeira. Após a coleta dos pseudocaulos de bananeira, os mesmos foram reduzidos em seções de menor tamanho (a). Em seguida, as bainhas mais externas dos pseudocaulos foram retiradas e descartadas (b e c). A obtenção das fibras foi realizada com o auxílio de um moinho de martelos sem peneira (d). As fibras obtidas foram submetidas à secagem em estufa com circulação forçada de ar, a 60°C, por 24 horas. Em seguida as fibras secas foram novamente moídas em moinho de martelos com peneira de orifícios de 8 mm. Posteriormente as fibras foram selecionadas, com auxílio de um agitador granulométrico, por tamanhos na faixa de 100 e 200 *mesh* (Figura 1).

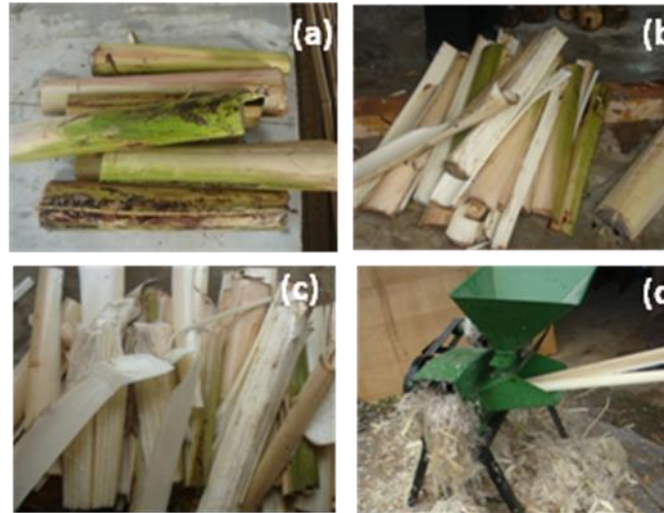


Figura 1. Etapas da obtenção das fibras de bananeira: a) pseudocaule, b) caule, c) desfibrilado, e d) moagem das fibras.

Preparação das membranas de PLA contendo as fibras de bananeira. As membranas de PLA foram preparadas pela dissolução de 15% (m/m) de PLA em 100 mL de clorofórmio (CHCl_3) pelo método de inversão de fases. A solução permaneceu sob agitação por 5 horas e foi espalhada sobre uma placa de vidro com o auxílio de um espessímetro ($0,3 \mu\text{m}$). Após 24 horas da evaporação do solvente, as membranas foram removidas.

Para o preparo das membranas de PLA/fibra de bananeira (FB), o mesmo procedimento foi realizado, após a agitação de 5 horas foram adicionadas 0,2% (m/v) de FB e a solução permaneceu sob agitação contínua por mais uma hora.

Caracterização das membranas. As análises de espectroscopia de Infravermelho (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro com transformada de *Fourier*, marca *Nicolet* modelo IS10 da *Thermo Scientific*, na forma de filmes ou pastilhas de KBr.

A permeabilidade das membranas foi determinada através da medida do fluxo de permeação de gases, utilizando a Equação:

$$P = \frac{l}{A} \frac{p'}{\Delta p} Q \quad (1)$$

Onde A é a área de permeação da membrana (cm^2), l é a espessura da membrana (cm), p é a pressão atmosférica, Δp é o declive da pressão, e Q é o fluxo de permeação ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

A seletividade das membranas, $\alpha_{A/B}$ (razão da permeabilidade dos gases simples) é calculada pela permeação do gás puro, segundo a Equação:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

Onde $\alpha_{A/B}$ é a razão da permeabilidade dos gases simples, P é a permeabilidade do gás A ou B.

A morfologia das membranas foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca *Shimadzu*, modelo SSX-550. As amostras foram fraturadas em N_2 e submetidas à metalização com ouro por *sputtering*, com tempo de exposição de 2 min. As imagens foram obtidas com aumento de 1500 e 2000 vezes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os espectros obtidos na análise de FTIR das membranas de PLA. O espectro evidencia bandas características com absorbâncias características em 2.995–2.945 (C–CH₃), 1.748 (–C=O), 1.453 (CH (CH₃), 1181 (–C–O–C) e 771–750 cm^{-1} (C–H).

Os espectros de FTIR das fibras evidenciam a presença de bandas a 3437 cm^{-1} , característico da vibração axial das hidroxilas da celulose (hidroxilas dos carbonos 2, 3, e 6 da glucose) e em 1.690 cm^{-1} , atribuído ao grupo acetal, correspondente à carbonila das aldoses.

A influência das fibras FB no material polimérico pode ser observada pela modificação do espectro nas regiões de aproximadamente 980 e 1.600 cm^{-1} , onde há bandas características de lignina e celulose [5].

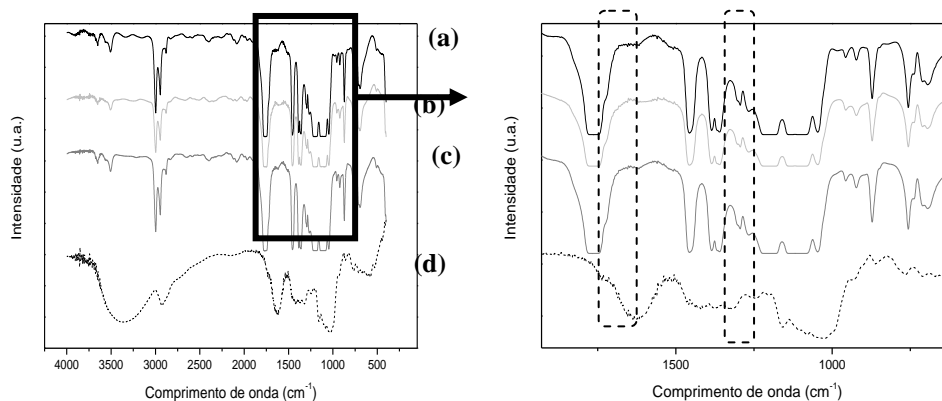


Figura 2. Espectros de FTIR: a) membrana de PLA pura, b) membrana de PLA com fibras de 100 *mesh*, c) membrana de PLA com fibras de 200 *mesh* e d) fibras de bananeira (FB).

A Figura 3 apresenta os gráficos da permeabilidade de gases em membranas de PLA/FB. A membrana de PLA sem adição de fibra não permitiu a passagem de CO₂, CH₄ e N₂ na pressão de 0–3 bar.

A permeabilidade das membranas geralmente aumenta com o aumento da pressão, o que facilita a difusão das moléculas através da membrana.

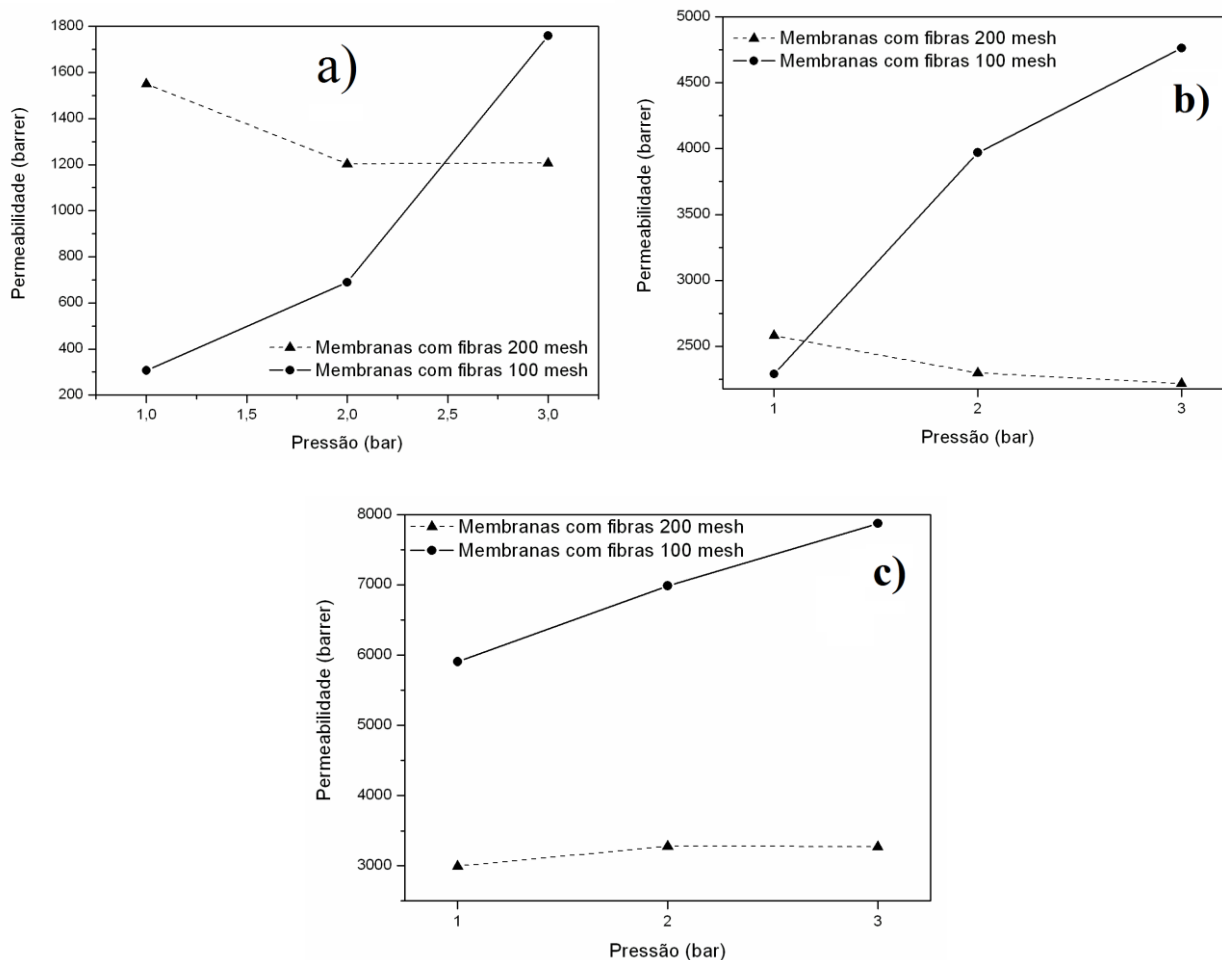


Figura 3. Permeabilidade de gases nas membranas de PLA comfibras de bananeira: a) CO₂, b) N₂ e c) CH₄.

Observou-se que as membranas reforçadas com fibras de 100 *mesh* mantiveram um comportamento crescente em relação à pressão, enquanto que as membranas reforçadas com fibras de 200 *mesh* apresentaram um comportamento, praticamente opostos.

Nas membranas testadas o coeficiente de permeabilidade decresce na seguinte ordem CO₂ > CH₄ > N₂. A maior permeabilidade ao CO₂ é provavelmente devido á maior solubilidade deste nas membranas de PLA quando comparado com CH₄ e N₂.

As membranas reforçadas com fibras de 100 *mesh* mantiveram um comportamento crescente em relação à pressão, enquanto as membranas reforçadas com fibras de 200 *mesh* apresentaram um comportamento oposto, com o acréscimo da pressão a permeabilidade a gases diminui.

A Tabela 2 apresenta os valores de seletividade das membranas, onde se pode observar que as fibras de 200 *mesh* contribuíram de forma mais eficiente na seletividade de gases das membranas.

Tabela 2. Seletividade das membranas de PLA/fibra bananeira aos gases CO₂/CH₄ e CO₂/N₂.

MEMBRANA	SELETIVIDADE	
	CO ₂ / CH ₄	CO ₂ / N ₂
PLA/fibras 100 mesh	0,22	0,369
PLA/fibras 200 mesh	0,36	0,54

A análise morfológica das membranas de PLA e PLA com fibras de bananeira por MEV (seção transversal) Figura 4, evidenciaram a presença dos diferentes tamanhos de fibra na massa polimérica que devem ter alterado a morfologia das membranas, e assim contribuíram para os resultados de seletividade a gases obtidos.

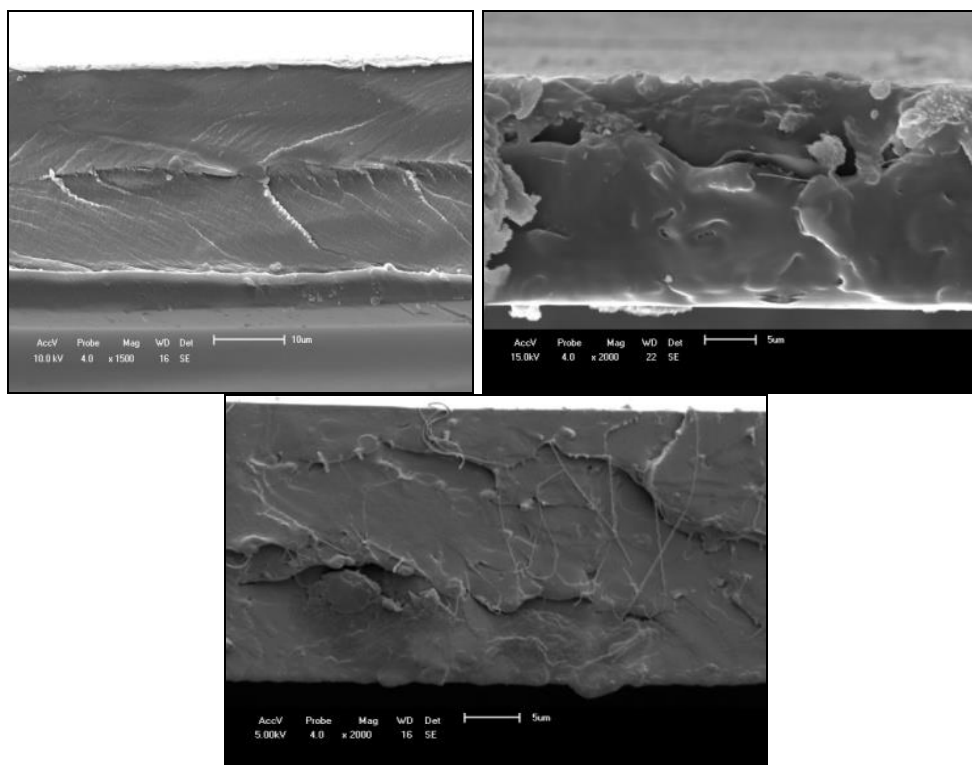


Figura 4. Imagens de MEV das membranas de PLA a) sem fibra(1500X), b) membrana de PLA com FBA de 100 mesh (2000X);c) membrana de PLA com FBA de 200 mesh (2000X).

CONCLUSÃO

As fibras de bananeira, com diferentes tamanhos contribuíram para as propriedades de barreira seletiva a gases das membranas de PLA. Foi evidente a contribuição das fibras, também, na morfologia das membranas, fator importante para a seletividade do material. Nas membranas testadas o coeficiente de permeabilidade decresce na seguinte ordem CO₂ > CH₄ > N₂, A maior permeabilidade ao CO₂ é provavelmente devido á maior solubilidade deste nas membranas de PLA quando comparado com CH₄ e N₂.

As análises de FTIR indicaram a presença das fibras nas membranas assim como a boa interação das fibras de bananeira (FB) com o polímero PLA com boa dispersão e compatibilidade na matriz polimérica.

Agradecimentos. Os autores agradecem a *Universidade de Caxias do Sul*, ao *Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq)* e *Fundação de Apoio a Pesquisa do RS (FAPERGS)*, pelos apoios recebidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Vink ETH, Rábago KR, Glassner DA, Gruber PR “Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production“, *Poly. Degrad. Stab.*, **80**, 403 (2003)
- [2] Santos T dos, Pacheco KA, Poletto P, Thürmer MB, Meireles CS, Grisa AMC, Zeni M “Effect of cellulose fibers and plasticizer agent in PLA membranes and their gas transport properties”. *Anais do 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites e XII International Macromolecular Colloquium.*, 1130–1134 (2010)
- [3] Soffner MLAP “*Produção de polpa celulósica a partir do engaço de bananeira*”. Dissertação de Mestrado, São Paulo, Brasil. Escola Superior de Agricultura Luís de Queiroz (2001)
- [4] Yasuda H, Tsai JT “Preparation of composite reverse osmosis membranes by plasma polymerization. II. Copolymerization of unusual comonomers“, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 805 (1974)
- [5] Santos T. dos “*Preparação e caracterização de membranas compósitas polisulfona/material celulósico como barreira seletiva*”. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Caxias do Sul, Brasil. Universidade de Caxias do Sul–BR (2011)
- [6] Komatsuka T, Kusakabe A, Nagai K “Characterization and gas transport properties of poly(lactic acid) blend membranes“, *Desalination*, **234**, 212 (2008)
- [7] Dhoot SN, Freeman BD, Stewart ME en “*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*”. HF Mark (Editor), John Wiley & Sons, Hoboken, 198–263 (2003)
- [8] Garlotta D “A Literature Review of Poly (Lactic Acid)”, *J. Polym. Environ.*, **9**, 63 (2001)
- [9] Auras R, Harte B, Selke S “An Overview of Polylactides as Packaging Materials”, *Macromol. Biosci.*, **4**, 835 (2004)
- [10] Comyn J “*Polymer Permeability*”, 1ª edition. London, Chapman & Hall, Elsevier, 1985
- [11] Bodros E, Pillin I Montrelay N, Baley C, *Composite Science Technological*, **67**, 462 (2007)
- [12] Pothan LA, Thomas S, Groeninckx G, *Composites: Part A*, **37**, 1260 (2006)
- [13] Santos PA, Spinacé MAS, Fermoselli K KG, De Paoli M–A “Efeito da Forma de Processamento e do Tratamento da Fibra de Curauá nas Propriedades de Compósitos com Poliamida“, *Polímeros*, **19**, 31 (2009)
- [14] Rodolfo Jr A “*Estudo da processabilidade e das propriedades de PVC reforçado com resíduos de Pinus*”, Dissertação de Mestrado, São Paulo, Brasil. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2005)
- [15] Pothan LA, Thomas S “Polarity parameters and dynamic mechanical behaviour of chemically modified banana fiber reinforced polyester composites“, *Composites Science and Technology*, **63**, 1231 (2003)
- [16] Ishizaki MH, Visconde LY, Furtado CRG, Leite MCA, Leblanc J “Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura Polímeros”, *Ciência e Tecnologia*, **16**, 182 (2006)
- [17] Satyanarayana KG, Guimarães JL, Wypych F, *Composites: Part A*, **38**, 1694 (2007)
- [18] Junior MG, Novack KM, Botaro VR “Caracterização Anatômica da Fibra de Bambu (*Bambusa vulgaris* Visando sua Utilização Compósitos Poliméricos)”, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **11**, 442 (2010)
- [19] Vieira LM “Banana” en EPAGRI/CEPA (2009). Disponível em: http://cepa.epagri.sc.gov.br/Informativos_agropecuarios/banana/Banana_310709.pdf. Acesso em: 27 maio 2012
- [20] Oksman K, Clemons C “Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene–wood flour composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 503 (1998)
- [21] Gomes A, Goda K, Ohgi J “*Effects of Alkali Treatment to Reinforcement on Tensile Properties of Curaua Fiber Green Composites*”, *JSME International Journal Series A*, **47**, 541 (2004)
- [22] Spince MAS, Lambert CS, Fermoselli KKG, De Paoli MA “Characterization of lignocellulosic curaua fibres“, *Carbohydrate Polymers*, **77**, 47 (2009)
- [23] Mathew A, Oksman K, Sain M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2014 (2005)

- [24] Santos T, Pacheco KA, Poletto P, Meireles CS, Grisa AMC, Zeni M “Effect of cellulose fibers on morphology and pure water permeation of PSf membranes”, *Desalination Water Treatment.*, **27**, 1–4 (2011).
- [25] Tserkiv, Matzinos P, Zafeiropoulos N E, Panayotou C “Development of Biodegradable Composites using Treated and Compatibilized Lignocellulosic Fibres“, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4703 (2006)
- [26] Dufresne A, Dupeyre D, Paillet M “Lignocellulosic flour–reinforced poly(hydroxybutyrate–co–valerate) composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1302 (2003)