

SÍNTESE E IMPREGNAÇÃO DE TiO_2 SOBRE FIBRAS DE CELULOSE PARA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS INJETADOS/EXTRUSADOS

OSCAR GIORDANI PANIZ¹; JOSE EUCLIDES RODRIGUE BELTRAM²; VINÍCIUS GONÇALVES DEON³; LUIZA SANTANA⁴; BRUNO DA SILVEIRA NOREMBERG⁵; GUILHERME MARON⁶; MARGARETE REGINA FREITAS GONÇALVES⁷;

¹ Universidade Federal de Pelotas – oscar.paniz@hotmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – joeurobe@gmail.com

³ Instituto Federal de Santa Catarina – vinicius.deon@yahoo.com.br

⁴ Universidade Federal de Pelotas – luizasantanari@gmail.com

⁵ Universidade Federal de Pelotas – bnoreMBERG@gmail.com

⁶ Universidade Federal de Pelotas – g_maron@hotmail.com

⁷ Universidade Federal de Pelotas – margareterfg@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

As vantagens dos materiais poliméricos são muitas e, segundo JAMSHIDIAN (2010), as conveniências que encorajaram as indústrias a utilizá-los como matéria prima são o baixo custo, as elevadas velocidade de produção e de performance mecânica, as boas propriedades de barreira e a boa selabilidade ao calor.

Para que os materiais poliméricos sejam convertidos em produtos são utilizadas diversas tecnologias de processamento, onde destacam-se a injeção, a extrusão e a moldagem por sopro, que garantem a elevada produtividade e o baixo custo desejado pela indústria (HAMAD, 2015). Entretanto esses processos utilizam temperaturas elevadas para promover a fusão do polímero, o que pode provocar a degradação do material, resultando em defeitos de moldagem como linhas de solda, descoloração e odores fortes no produto final. Em compósitos a base de polímeros com cargas orgânicas, como por exemplo o WPC (“Wood Plastic Composites”), que é um compósito que utiliza polímeros termoplásticos e como reforço serragem de madeira, no processado de conformação por extrusão utilizam-se temperaturas < 180°C para evitar que a degradação da madeira. Tal situação limita a escolha dos polímeros para a matriz bem como os parâmetros de processamento (BURGSTALLER, 2007).

Em contrapartida, os materiais cerâmicos apresentam elevada estabilidade térmica, o que faz deles excelentes candidatos para utilização em polímeros fundidos e é possível obtê-los sem a necessidade de elevadas temperaturas por uma série de rotas, como sol-gel, precipitação e síntese hidrotérmica. Dessas destacamos a última, que permite a cristalização de substâncias em soluções aquosas, e quando assistida por micro-ondas admite a síntese em baixas temperaturas, em curto espaço de tempo, com diferentes tamanhos e formatos de partículas, com elevada produtividade e uniformidade (KHARISOV, 2012).

No presente trabalho, visando uma solução para a degradação de cargas orgânicas, pesquisa-se a possibilidade de síntese e impregnação de fibras de celulose com dióxido de titânio (TiO_2), utilizando-se do processo hidrotermal assistido por micro-ondas, de forma a possibilitar o uso da celulose impregnada como reforço em compósitos poliméricos produzidos por meio de injeção/extrusão.

2. METODOLOGIA

A celulose utilizada no desenvolvimento dessa pesquisa foi extraída de talos de banana, que foram inicialmente desmenbrados, lavados e tiveram removidos o exocarpo (Figura 1).

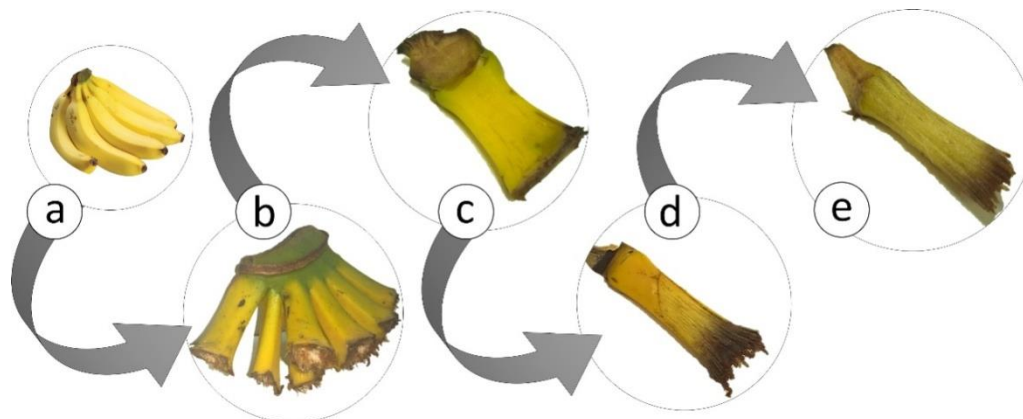


Figura 1 - Etapas de preparação dos p talos: (a) Penca de bananas; (b) Coroa extraída da penca; (c) Talo desmembrado da coroa; (d) Corte demonstrando região onde o exocarpo foi removido; (e) Talo sem exocarpo.

O talo sem o exocarpo foi processado em uma autoclave vertical da marca Phoenix modelo AV-18 por 4 horas em uma pressão de 1,5 kgf/cm² e uma temperatura de 127°C. Posteriormente, os talos autoclavados foram macerados mecanicamente com um liquidificador de alta rotação da marca Metvisa modelo LQ.25 utilizando uma proporção de água/talos de 1/5 (v/v).

A polpa obtida foi lavada por sucessivas vezes até a completa remoção dos resíduos (açúcares oxidados, etc.) e seca em uma estufa por 48 horas à 50°C ±10°C. Para a obtenção das fibras de celulose fez-se a remoção da lignina e o branqueamento da polpa. Para tanto, a polpa foi colocada em uma solução de clorito de sódio 0,1 mol/L com pH ajustado para 5 (utilizando ácido acético) em uma proporção de 1 parte de fibra para 10 de solução (p/p). A mistura foi mantida à 70°C sob agitação vigorosa por 3 horas, utilizando um agitador mecânico eletrônico da marca Quimis. Após, a polpa foi filtrada e lavada sucessivas vezes, utilizando água deionizada, até que o pH chegasse em 7. A utilização do Clorito de Sódio, segundo ELANTHIKKAL, et al. (2010), promove a quebra dos anéis fenólicos e dos componentes cromóforos, o que leva a oxidação e posterior solubilização da lignina, restando apenas os componentes não soluveis, como a celulose.

A polpa celulósica obtida, foi dispersa em água, em uma proporção de 1/5 (p/p), congelada e então seca por liofilização, em um equipamento da marca Liotop modelo L101. A utilização do processo de secagem que não envolve o uso de calor se deve ao fato de que segundo PA'E, N. Et al. (2014) o processo de liofilização preserva a estrutura porosa e garante as fibras um melhor conjunto de propriedades (cristalinidade, resistencia mecânica, capacidade de absorção) em relação a processos que utilizam temperaturas elevadas.

Para a síntese e impermegnção de TiO₂ sobre as fibras celulósicas, utilizou-se a metodologia adotada por WANG, H. et al. (2011), que produziu partículas nanoestruturadas de TiO₂ utilizando o método hidrotérmico assistido por microondas. Dessa forma, dispersamos a celulose obtida após a liofilização em acetona, onde verteu-se um mistura de isopropóxido de titânio com etilenoglicol, em uma proporção de 1/40 (v/v) sob vigorosa agitação durante 15 minutos. A solução foi então envelhecida por 1 hora, centrifugada e lavada, diversas vezes, utilizando etanol para

então ser seca por 24 horas em estufa a 60°C. O material resultante foi colocado em um reator de PTEF junto com uma mistura de álcool absoluto e água 1/1 (v/v) e inserido em um equipamento de microondas da marca Eletrolux modelo MEF41 adaptado para síntese hidrotérmica onde permaneceu por 20 minutos à uma temperatura de 160°C $\pm$ 5°C. Após a síntese o material foi novamente centrifugado e lavado sucessivas vezes e então seco em estufa à 60°C por 24 horas.

Para a caracterização do material foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura que permitiu investigar a superfície das fibras antes e após o processo de síntese, verificar o tamanho das partículas depositadas e o mapeamento da superfície por EDS para verificar a presença e dispersão do TiO₂.

Estão em andamento os ensaios de difração de raios-X para verificar a cristalinidade e fase do material obtido, espectroscopia de infravermelho para a caracterização química da celulose utilizada e análise termogravimétrica para verificar as propriedades térmicas do material.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das fibras obtidas após a liofilização, onde observamos que as fibras apresentaram um formato de fita, com uma largura média de 30,44 μ m ($\pm$ 4,04). A morfologia de fitas é resultado da ligação entre diversas fibrilas elementares, formando as macrofibrilas (DING, S. 2013). Também podemos observar a presença de fibrilas que se desprenderam das fitas de macrofibrilas com diâmetro médio de 212,83 nm ($\pm$ 62,39).

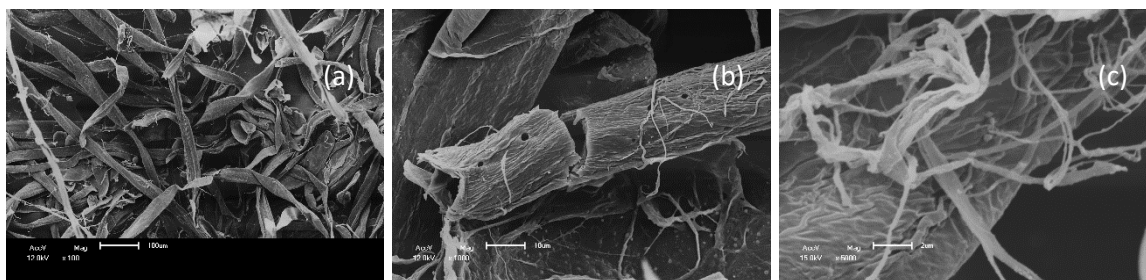


Figura 2 - Micrografias das fibras celulósicas (a) 100x; (b) 1000x; (c) 5000x;

A Figura 3 apresenta a microscopia eletrônica de varredura das fibras após o processo de síntese hidrotérmica de TiO₂, onde foi possível observar que ocorreu o crescimento de partículas de formato esférico com diâmetro médio de 198,11 nm ($\pm$ 16,17), contudo o recobrimento não ocorreu de forma uniforme sobre as fibras.

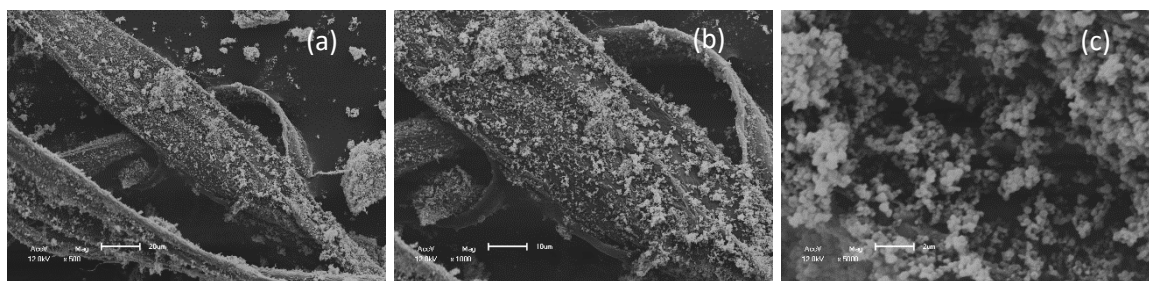


Figura 3 - Micrografias das fibras impregnadas com TiO₂: (a) 500x; (b) 1000x; (c) 5000x;

As demais caracterizações ainda estão sendo executadas, contudo segundo WANG, H. et al. (2011) a metodologia utilizada é eficaz na produção de TiO₂ nanoestruturado, e as análises prévias de microscopia demonstraram que as partículas recobriram, pelo menos em parte, a superfície da fibra celulósica utilizada.

4. CONCLUSÕES

Os resultados parciais, até então obtidos, demonstram que:

- A metodologia utilizada demonstrou-se eficaz para a obtenção de fibras celulósicas a partir de talos de banana;
- As fibras celulósicas obtidas apresentaram-se na forma de fitas;
- Foi possível utilizar as fibras como substrato para o crescimento de esferas de TiO_2 ;
- A técnica mostrou-se promissora para a impregnação das fibras com partículas cerâmicas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BURGSTALLER, C.; Processing of thermal sensitive materials—a case study for wood plastic composites. **Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly**, v. 138, n. 4, p. 343-346, 2007.

ELANTHIKKAL, S., GOPALAKRISHNAPANICKER, U., VARGHESE, S., & GUTHRIE, J. T. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. **Carbohydrate polymers**, v. 80, n. 3, p. 852-859, 2010.

DING, S. Y.; ZHAO, S.; ZENG, Y.; Size, shape, and arrangement of native cellulose fibrils in maize cell walls. **Cellulose**, v. 21, n. 2, p. 863-871, 2014.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; YANG, H. W.; DERI, F.; KO, Y. G.; Properties and medical applications of polylactic acid: A review. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 5, p. 435-455, 2015.

JAMSHIDIAN, M., TEHRANY, E. A., IMRAN, M., JACQUOT, M. AND DESOBRY, S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 5, p. 552–571, 2010.

KHARISOV, B. I.; KHARISSOVA, O. V.; MÉNDEZ, U. O. **Microwave hydrothermal and solvothermal processing of materials and compounds**. INTECH Open Access Publisher, 2012.

PA'E, N., HAMID, N. I. A., KHAIRUDDIN, N., ZAHAN, K. A., SENG, K. F., SIDDIQUE, B. M., & MUHAMAD, I. I Effect of different drying methods on the morphology, crystallinity, swelling ability and tensile properties of nata de coco. **Sains Malaysiana**, v. 43, n. 5, p. 767-773, 2014.

WANG, H. E.; ZHENG, L. X.; LIU, C. P.; LIU, Y. K.; LUAN, C. Y.; CHENG, H.; Rapid microwave synthesis of porous TiO_2 spheres and their applications in dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 21, p. 10419-10425, 2011.