

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**Fibras lignocelulósicas como
agente de reforço de compósitos de
matriz fenólica e lignofenólica**

ILCE AIKO TANAKA RAZERA

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade
de São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências (Físico-química)

Orientador: Prof^a Dr^a Elisabete Frollini

São Carlos

2006

Aos meus pais, Sanae e Kaoru, que apesar de não entenderem
o que eu faço, me apóiam incondicionalmente.

Ao Daniel, meu marido, que compartilha emocionalmente,
a jornada de todo dia.

Aos meus filhos,
Fernanda que aceita a importância deste trabalho na
minha vida e
Ricardo (que está para nascer) por não me deixarem
defender dissertação e tese sozinha.

Agradecimentos

Minha maior gratidão a Profa. Dra. Elisabete Frollini pela orientação, dedicação, compreensão e por acreditar no meu trabalho.

Ao instituto de Química de São Carlos pelo apoio institucional e infraestrutura necessária a realização deste trabalho.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho Wanderson, Jane, Sandra, Vilmar, Jackson, Franciéli, Cristina, Elaine, Rafael e Alexandre.

A Márcia B. Cardoso pela amizade e pronto auxílio durante o trabalho.

Aos colegas do grupo de Físico-Química Orgânica, que não citarei os nomes para não cometer injustiças caso esqueça de alguém, pelo agradável ambiente de trabalho compartilhado.

Ao Luis e Márcia Zambon pela amizade e pelo apoio durante o desenvolvimento do trabalho experimental.

Aos funcionários das oficinas (IQSC-USP): Ednelson, Toninho, Élvio, Alex, Milton pela usinagem dos corpos-de-prova usados neste trabalho, dentre outras coisas.

As Indústrias Dedini, Copersucar (Piracicaba-SP), Poematec (Fortaleza - Pará), a Profa Dra Laura H. Carvalho (UFCG – Paraíba) que gentilmente forneceram a lignina Organossolve, as fibras de coco e as mantas tecidas, respectivamente.

Aos amigos pós-graduandos que direta ou indiretamente auxiliaram nesta jornada.

Aos funcionários da Pós-graduação (IQSC), Silvia e Andréia, pela eficiente assistência.

Ao Carlos Bento (IQSC-USP) pelo auxílio nas análises de microscopia eletrônica de varredura e ao Mauro pelo auxílio no uso do equipamento de infravermelho.

As bibliotecárias do IQSC pelo auxílio nas referências bibliográficas.

Agradeço a todos àqueles que ajudaram de forma direta ou indireta a concluir este trabalho.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida e a FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, fibras lignocelulósicas de diferentes fontes (bananeira e coco) foram utilizadas como agentes de reforço na preparação de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. O fenol, utilizado na formulação da matriz, foi substituído parcial e totalmente por lignina, extraída do bagaço de cana de açúcar por processo Organosolve, na preparação dos termorrígidos lignofenólicos. Os polímeros foram moldados sob compressão e aquecimento controlados. Para caracterização das fibras lignocelulósicas, além da análise da composição, foram utilizadas as seguintes técnicas: difração de raios-X, cromatografia gasosa inversa (IGC), espectroscopia na região de infravermelho (IV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), resistência à tração. Os pré-polímeros (fenólicos e lignofenólicos) foram caracterizados via cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), IV, DSC, TG. Os compósitos obtidos foram caracterizados através de ensaios de impacto Izod, análise dinâmico-mecânica (DMA), absorção de água, DSC, TG. Os resultados revelaram que: a substituição total do fenol por lignina é viável; das duas fibras utilizadas como reforço, fibras de coco e banana (não tratadas, ou tratadas com solução alcalina ou ar ionizado), estas últimas apresentaram melhores resultados como reforço de matriz fenólica, possivelmente devido ao mais alto teor de celulose, que é o componente das fibras lignocelulósicas presente nos domínios cristalinos, e que, portanto, exerce a maior influência sobre as propriedades mecânicas destas, e conseqüentemente sobre a ação como reforço em compósitos; em se tratando de compósitos lignofenólicos, principalmente naquele em que fenol foi totalmente substituído por lignina, embora a fibra de coco não tenha boas propriedades mecânicas devido ao baixo teor de celulose, o alto teor de lignina presente neste fibra passou a corresponder a propriedade importantíssima, pois aumentou consideravelmente a afinidade fibra/matriz (também com alto teor de estruturas típicas de lignina). A intensificação das interações na interface possivelmente facilitou a transferência de carga da matriz para a fibra durante o impacto, levando ao material com mais alta resistência ao impacto, dentre os considerados no presente trabalho. Os resultados de absorção de água no geral foram importantes, pois além de indicar a afinidade do material por água, trouxeram também, dentre outras, informações sobre a interface fibra/matriz. No caso dos compósitos

preparados a partir de pré-polímeros em que fenol foi totalmente substituído por lignina, os testes de absorção de água também foram importantes no sentido de indicar o melhor processo a ser utilizado na preparação dos pré-polímeros, sendo os resultados condizentes com aqueles obtidos via ensaio de impacto. Deve-se destacar o fato de ter sido possível preparar um compósito com boas propriedades, em que lignina foi usada como “macromonômero” na preparação da matriz polimérica, sendo esta reforçada com fibras vegetais, ou seja, obteve-se um compósito a partir de alta porcentagem de material oriundo de fontes renováveis.

ABSTRACT

In this work, lignocellulosic fibers from different sources (banana tree and coconut) were used as reinforcing agents in the preparation of phenolic and lignophenolic matrix composites. The phenol used in the matrix formulation was substituted both partially and totally by lignin, extracted from sugarcane bagasse by organosolv process, in the preparation of the lignophenolic thermosets. The composites were molded under controlled pressure and heating. Besides composition analysis, the following techniques were used to characterize the lignocellulosic fibers: X-ray diffraction, inverse gas chromatography (IGC), infrared spectroscopy (IR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), scanning electron microscopy (SEM), and tensile strength. The prepolymers (phenolic and lignophenolic) were characterized by size exclusion chromatography (SEC), IR, DSC, and TG. The composites obtained were characterized by Izod impact strength, dynamic mechanical analysis (DMA), water absorption, DSC, and TG. The results revealed that: -the total substitution of phenol by lignin is viable; -from the two reinforcing fibers used (banana tree and coconut, both treated and untreated with alkaline solution and ionized air), the former presented the best results as a phenolic matrix reinforcement, possibly due to their larger cellulose content, which is the component of the lignocellulosic fibers present in the crystalline domains. This has a greater influence on the mechanical properties of the fibers, and consequently on their action as composite reinforcement; -concerning the lignophenolic composites, mainly those in which phenol was completely substituted with lignin, although the coconut fibers do not have good mechanical properties due to their low cellulose content, their high lignin content contributed to a very important property, that is, a considerable increase in the affinity between the fiber and the matrix, which also has a high content of typical lignin structures. The intensity of the interactions at the interface may have made the load transfer from the matrix to the fiber during impact easier, resulting in a material with the highest impact strength, when compared to others prepared in the present study; -the water absorption results were generally important as besides information on the affinity of the material for water, they also gave further information on the fiber/matrix interface. In the case of composites prepared from prepolymers whose phenol was totally substituted by lignin, the water absorption tests were also important to indicate the best prepolymer

preparation process, which was in agreement with impact assay results. It is important to highlight the fact that it is possible to prepare a composite with good properties using lignin as a macromonomer in the preparation of a polymeric matrix reinforced with natural fibers, that is to say, with a high percentage of material derived from renewable sources.

LISTA DE FIGURAS

2.1 - Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular	5
2.2 - Estrutura da celobiose	6
2.3 - Unidades presentes na lignina: p-hidroxifenila, guaiacila, siringila	7
2.4 - Ilustração simplificada dos grupos funcionais de materiais lignocelulósicos	8
2.5 - Secção de corte de um coco maduro	8
2.6 - Desenho esquemático do pé de bananeira	10
2.7 - Tipos de distribuição de fibras em compósitos	12
2.8 - Esquema representativo da formação do ânion fenolato a partir do fenol em meio alcalino	13
2.9 - Esquema representativo de reação do formaldeído com água	13
2.10 - Esquema representativo do ataque eletrofílico ao anel aromático	14
2.11 - Esquema representativo da incorporação de grupos metilóis nos anéis fenólicos	14
2.12 - Desenho esquemático de reações de auto-condensação dos anéis aromáticos	15
2.13 - Representação das reações de condensação de anéis aromáticos ligados por pontes metilênicas	15
2.14 - Representação da reação de cura de resóis em meio ácido	16
2.15 - Pré-polímero e termorrígido lignofenólico	18
2.16 - Sítios de celulose e lignina que potencialmente podem realizar reações químicas e/ou interagir intermolecularmente com a matriz.	20
2.17 - Diagrama esquemático ilustrando conceitos de interface e interfase de materiais compósitos	21
2.18 - Interface entre a fibra e a matriz	21
2.19 - Representação das interações do tipo interação mecânica	22
2.20 - Fatores que influenciam as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras curtas	23
2.21 - Desenho representativo do sistema de ionização de ar	25
2.22 - Modelo representativo da interação da fibra lignocelulósica com o NaOH	27
2.23 - Representação da reação entre a fibra lignocelulósica e NaOH	27
2.24 - Determinação da razão (η) e o tempo de retenção (t_R) para picos assimétricos	30

2.25 - Esquema representativo da determinação da energia dispersiva e interações específicas das sondas (ΔG_A).	34
2.26 - Mecanismo de falha em compósitos	38
2.27 - Esquema representativo dos mecanismos de absorção de água de uma secção transversal de compósito reforçado com fibras lignocelulósicas	39
3.1 - Representação esquemática do sistema utilizado para a determinação da massa específica das fibras lignocelulósicas	46
3.2 - Caixa de ionizador de ar	50
3.3 - Desenho esquemático do sistema usado na síntese dos pré-polímeros	51
3.4 - Sistema de impregnação das fibras pelo pré-polímero	56
3.5 - Representação da manta tecida do molde	57
3.6 - Desenho esquemático do molde utilizado para a cura da resina	59
3.7 - Representação do sistema utilizado para a moldagem por compressão	59
3.8 - Representação esquemática do aparelho de ensaio de impacto Izod	61
3.9 - Princípio físico do pêndulo de martelo	61
3.9 - Esquema representativo do ensaio de flexão	62
4.1 - Cromatograma da amostra de lignina do bagaço de cana-de-açúcar, extraído pelo processo Organossolve	67
4.2 - Cromatograma da amostra de lignina acetilada do bagaço de cana-de-açúcar, extraída pelo processo Organossolve	68
4.3 - Cromatograma da amostra de lignina Indulin acetilada	70
4.4 - Representação simplificada da estrutura de fibras lignocelulósicas	73
4.5 - Resistência à tração da fibra de coco maduro e verde	76
4.6 - Perfil das curvas de resistência à tração das fibras de bananeira: B.P. e B.G.	76
4.7 - Resistência à tração das fibras de bananeira não tratadas; tratadas com NaOH e tratadas com ar ionizado	77
4.8 - Superfície da fibra de coco madura.	79
4.9 - Superfície das fibras de bananeira.	79
4.10 - Micrografia da superfície das fibras de bananeira tratada	80
4.11 - Cromatograma das sondas apolares das fibras de juta	81
4.12 - Cromatograma das sondas polares das fibras de juta.	81
4.13 - Dados das análises de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com juta.	81
4.14 - Cromatogramas dos pré-polímero fenólico não acetilado e acetilado.	83

4.15 - Cromatografia de exclusão por tamanho do pré-polímero(PP) Indulin	85
4.16 - Cromatografia de exclusão por tamanho dos pré-polímeros com variação de 40 e 100% de lignina em sua formulação.	86
4.17 - Cromatografia de exclusão por tamanho dos pré-polímeros acetilados com variação de 40 e 100% de lignina em sua formulação.	86
4.18 - Espectro de IV do pré-polímero fenólico e pré-polímero fenólico acetilado.	93
4.19 - Espectro de IV do pré-polímero 40% de lignina e 40% de lignina acetilado.	93
4.20 - Espectro de IV do pré-polímero 100% de lignina e 100% lignina acetiladas.	93
4.21 - Resistência ao impacto dos compósitos de matrizes fenólicas em função do comprimento das fibras de bananeira.	96
4.22 - Resistência ao impacto do compósito de matriz fenólica em função do comprimento das fibras de coco.	97
4.23 - Resistência ao impacto do compósito de matriz fenólica em função da variação da quantidade de fibras de coco.	98
4.24 - Resistência ao impacto do compósito de matriz fenólica em função da variação da quantidade de fibras de bananeira.	99
4.25 - Resistência ao impacto compósitos reforçados com 30% de fibra de coco em função da variação da porcentagem de lignina Organossolve no pré-polímero	103
4.26 - Corpos-de-prova, após fratura, com formação de “fiber bridging”.	104
4.27 - Desenho esquemático das forças que agem nos ensaios de flexão	107
4.28 - Curva de ensaio de flexão de compósitos de matriz fenólica com relação a variação da porcentagem, em massa, de fibra de coco	107
4.29 - Variação da resistência à flexão com relação à variação de porcentagem fibra de coco	108
4.30 - Microscopias das superfícies das mantas tecida de juta10/algodão 2 antes e depois do compósito fenólico reforçado com esta manta.	109
4.31 - Compósitos de mantas tecidas fenólico evidenciando a interface fibras de juta /matriz e fibras de algodão/matriz,respectivamente, após fratura por impacto.	110
4.32 - Compósito fenólico e lignofenólico reforçados com fibra de coco.	111
4.33 - Compósito lignofenólico com substituição de 100% de lignina e 40% de lignina, após ensaio de impacto.	112

4.34 - Compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco verde, após ensaio de impacto.	112
4.35 - Compósito 100% de lignina/30% fibra de coco, método A e B, após ensaio de impacto.	113
4.36 - Compósito 100% de lignina/30% fibra de coco, método C e D, após ensaio de impacto.	114
4.37 - Compósito fenólico reforçado com fibras de bananeira, após ensaio de impacto.	115
4.38 - Compósito fenólico reforçado com fibra de bananeira tratadas com ar ionizado 3h e NaOH	116
4.39 - Compósitos fenólicos com 30% de fibra de coco e 50% de fibra de coco.	117
4.40 - Curvas TG e DTG das fibras de bananeira não tratada, tratada com ar ionizado e NaOH 5%/1h.	118
4.41 - Curvas TG e DTG dos compósitos fenólicos de fibras de bananeira não tratada, tratada com ar ionizado(3h) e NaOH 5%/1h.	119
4.42 - Curvas TG e DTG dos pré-polímeros fenólico e lignofenólico com substituição de 40, 70 e 100% de lignina, lignina, atmosfera de ar sintético	120
4.43 - Curvas TG e DTG das fibras de coco maduro e compósito reforçados com fibras de coco: fenólico e lignofenólico com 100% de lignina, método D, atmosfera de ar sintético	121
4.44 - Curvas DSC do pré-polímeros fenólico e lignofenólicos c/ 40%, 70% e lignina Organossolve	122
4.45 - Curvas DSC das fibras de bananeira não tratada e tratada com NaOH e ar ionizado.	123
4.46 - Curvas DSC dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira não tratada e tratada com NaOH e ar ionizado.	124
4.47 - Curvas DSC dos compósitos lignofenólicos com substituição de 100% de lignina, método D, reforçados com fibras de coco e fibra de bananeira.	125
4.48 - Representação esquemática da difusão de água em uma dimensão de uma espécie exposta por ambos lados à umidade	126
4.49 - Absorção de água em função do tempo para o termorrígido fenólico	127
4.50 - Logaritmo do ganho de massa em função do log t dos termorrígidos fenólicos	127
4.51 - Ganho de massa em função do $t^{1/2}$ dos termorrígidos fenólicos.	127

4.52 - Ganho de massa versus $t^{1/2}$ para termorrígido fenólico	128
4.53 - Absorção de água em função do tempo de compósito fenólico e lignofenólicos reforçados com 30% de fibra de coco.	129
4.54 - Logaritmo do ganho de massa em função do log t.	130
4.55 - Ganho de massa em função de $t^{1/2}$.	130
4.56 - Absorção de água em função do tempo dos compósitos fenólicos com 30, 50 e 60% de fibra de coco.	131
4.57 - Logaritmo do ganho de massa em função do log t dos compósitos com variação de fibra de coco.	132
4.58 - Ganho de massa em função de $t^{1/2}$ dos compósitos com variação de fibras de coco	132
4.59 - Absorção de água em função do tempo de compósito fenólico com 30; 50; 70 e 90% de fibra de bananeira.	133
4.60 - Logaritmo do ganho de massa em função de log t dos compósitos com variação de f.bananeira	134
4.61 - Ganho de massa em função de $t^{1/2}$ dos compósitos com variação de f.bananeira	134
4.62 - Absorção de água de compósito fenólico com 50% de fibra de bananeira tratadas, comparadas com compósitos com fibras não tratadas.	135
4.63 - Logaritmo do ganho de massa em função de log t dos compósitos fenólicos com f. bananeira tratada	136
4.64 - Ganho de massa em função de $t^{1/2}$ dos compósitos fenólicos com f. bananeira tratada.	136
4.65 - Ensaio de Absorção de água de compósitos lignofenólicos reforçados com 30% de fibra de coco	137
4.66 - Logaritmo do ganho de massa em função de log t dos compósitos com variação de lignina	138
4.67 - Ganho de massa em função de $t^{1/2}$ dos compósitos com variação de lignina	138
4.68 - Ensaio de Absorção de água em função do tempo de compósitos lignofenólicos com 100% de lignina reforçados com 30% de fibra de coco.	139
4.69 - Logaritmo do ganho de massa em função de log t dos compósitos 100% lignina	139

4.70 - Ganho de massa em função de $t^{1/2}$ dos compósitos 100% lignina	139
4.71 - E' versus temperatura do termorrígido e compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco	142
4.72 - Módulo de Perda e $\tan \delta$ versus temperatura para os compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco	143
4.73 - E' versus temperatura para compósitos fenólico e com variação de porcentagem de lignina na formulação da matriz	144
4.74 - E'' versus temperatura para os compósitos fenólico e com 40%, 50% e 60% de lignina na formulação	145
4.75 - E'' versus temperatura para os compósitos fenólico com 70%, 80% e 90% de lignina na formulação	145
4.76 - Tan delta versus temperatura dos compósitos fenólico e com variação de 40% de lignina, 50% de lignina, 60% de lignina na formulação	145
4.77 - Tan delta versus temperatura dos compósitos fenólico e com variação de 70% de lignina, 80% de lignina, 90% de lignina, 100% de lignina na formulação.	145
4.78 - E' versus temperatura dos compósitos com 100% de lignina na formulação da matriz: processo A, B, C e D.	146
4.79 - Módulo de perda e $\tan \delta$ versus temperatura dos compósitos fenólico e com 100% de lignina em sua formulação: método A, B, C e D.	147
4.80 - - Módulo de Armazenamento versus temperatura para os compósitos fenólicos reforçados com fibras de banana.	148
4.81 - Módulo de perda e $\tan \delta$ versus temperatura dos termorrígidos fenólicos e compósitos fenólicos reforçados com fibras de banana 30%, 50%, 70%, 90% de fibra	148

LISTA DE TABELAS

1 - Programação de moldagem de termorrígidos e compósitos de matriz fenólica	58
2 - Programação de moldagem de compósitos de matrizes lignofenólicas	58
3 - Lignina Klason e % de cinzas das ligninas de diferentes fontes	65
4 - Umidade, solubilidade em cicloexano/etanol e água de ligninas de diferentes fontes	66
5 - Teor de hidroxilas fenólicas em ligninas obtidas de diferentes fontes	67
6 - Massa molar ponderal média, massa molar numeral média e polidispersividade da lignina Organossolve	68
7 - Massa molar ponderal média e massa molar numeral média e polidispersividade da lignina Organossolve acetilada	69
8 - Massa molar ponderal média, massa molar numeral média e polidispersividade da lignina Indulin acetilada	70
9 - Características das fibras de coco	71
10 - Características das fibras de bananeira	72
11 - Cristalinidade e composição fibras de bananeira modificadas ou não	74
12 - Cristalinidade e composição das fibras de juta	75
13 - Resistência à tração das fibras de bananeira (B.P.) modificadas	78
14 - Componentes de energia dispersivas e caráter ácido/base da superfície das fibras lignocelulósicas, 30 °C	82
15 - Massa molar ponderal média, massa molar numeral média e polidispersividade dos pré-polímeros fenólicos não-acetilados e acetilados	84
16 - Massa molar ponderal média, massa molar numeral média, polidispersividade dos pré-polímeros lignofenólicos Indulin acetilados	85
17 - Massa molar ponderal média, massa molar numeral média, polidispersividade dos pré-polímeros lignofenólicos (40% de lignina, em massa) não-acetilados e acetilados	87
18 - Massa molar ponderal média, massa molar numeral média, polidispersividade dos pré-polímeros lignofenólicos (50% de lignina, em massa) não-acetilados e acetilados	88
19 - Massa molar ponderal média, massa molar numeral média, polidispersividade dos pré-polímeros lignofenólicos (60% de lignina, em massa) não-acetilados e acetilados	89

20 - Massa molar ponderal média, massa molar numeral média, polidispersividade dos pré-polímeros lignofenólicos (70% de lignina, em massa) não-acetilados e acetilados	90
21 - Massa molar ponderal média, massa molar numeral média, polidispersividade dos pré-polímeros lignofenólicos (80% de lignina, em massa) não-acetilados e acetilados	90
22 - Massa molar ponderal média, massa molar numeral média, polidispersividade dos pré-polímeros lignofenólicos (90% de lignina, em massa) não-acetilados e acetilados	91
23 - Massa molar ponderal média, massa molar numeral média, polidispersividade dos pré-polímeros lignofenólicos [100% de lignina (método D) em massa] não-acetilados e acetilados	92
24 - Resistência ao impacto Izod de compósitos de matriz fenólica reforçados com mantas tecidas e respectivos desvios padrões	94
25 - Resistência ao impacto Izod de corpos-de-prova dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira	100
26 - Resistência ao impacto Izod de corpo-de-prova não entalhado de compósito e termorrígido fenólico e lignofenólico e respectivo desvio padrão	102
27 - Resistência ao impacto Izod dos compósitos com 100% de lignina na formulação do pré-polímero	105
28 - Resistência ao impacto Izod de corpos-de-provados compósitos fenólicos	106
29 - Coeficiente de difusão, valores de n e k de termorrígido fenólico	128
30 - Coeficiente de difusão (D), valores de n e k para compósitos de matriz fenólica e lignofenólicas	130
31 - Coeficiente de difusão, valores de n e k de dos compósitos com variação de fibra de coco.	132
32 - Coeficiente de difusão, valores de n e k de compósitos fenólicos com variação na porcentagem de fibra de bananeira	135
33 - Coeficiente de difusão (D), valores de n e k dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira tratadas e não tratadas.	137
34 - Coeficiente de difusão, valores de n e k dos compósitos com variação de lignina em sua formulação	138
35 - Coeficiente de difusão(D), valores de n e k dos compósitos com 100% de lignina em suas formulações e 30% de fibras de coco	140

36 - Coeficiente de difusão(D) de água e resistência ao impacto Izod de compósitos com 100% de lignina na formulação da matriz e 30% de fibras de coco

140

LISTA DE SIGLAS

BG - fibras de banana provenientes da fazenda 'Moinho Brasil', Garça - SP.

BP - fibras de banana provenientes da o.n.g. 'Projeto Poty', Itanhaém -SP.

CL - compósito lignofenólico

CF - compósito fenólico

PP - pré-polímero

γ_s^D - energia superficial dispersiva

Vn - volume de retenção

Curva TG - curva termogravimétrica

Curva DTG - curva termogravimétrica derivada

Curva DSC - curva calorimétrica exploratória diferencial

$\tan \delta$ - módulo de armazenamento (MPa)/ módulo de perda (MPa)

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	4
2. REVISÃO BIBLIGRÁFICA	5
2.1 Fibras Lignocelulósicas – Fibras Vegetais	5
2.1.1 Fibra de coco	8
2.1.2 Fibras de Bananeira	9
2.2 Fibras lignocelulósicas como agente de reforço em compósito	11
2.3 Resinas Fenólicas	12
2.3.1 Mecanismo de Reação das Resinas Fenólicas	13
2.3.1.1 Pré-Polímero Resol	13
2.3.1.2 Reação Entrecruzamento	16
2.3.2 Substituição de fenol por lignina na resina fenólica	17
2.3.2.1 Reação de resinas lignofenólicas	17
2.4 Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras lignocelulósicas	19
2.4.1 Interface e interfase	21
2.4.2 Comprimento crítico da fibra	23
2.5 Modificadores de superfície de fibras lignocelulósicas	25
2.5.1 Ar ionizado	25
2.5.2 Tratamento Alcalino	26
2.6 Caracterização de Fibras e Compósitos	28
2.6.1 Cromatografia Gasosa Inversa	28
2.6.1.1 Determinação do Volume de Retenção	29
2.6.1.2 Determinação do Componente Dispersivo	30
2.6.1.3 Determinações das Propriedades Ácido-Base	35
2.6.2 Propriedades Mecânicas	37
2.6.2.1 Resistência ao impacto	37
2.6.3 Absorção de água	39

3 PARTE EXPERIMENTAL	41
3.1 Origem das fibras lignocelulósicas e das ligninas	41
3.2 Pré-tratamento das ligninas	42
3.3 Caracterização das ligninas	42
3.3.1 Determinação de pureza	42
3.3.2 Determinação do teor de umidade	43
3.3.3 Determinação do teor de cinzas	43
3.3.4 Conteúdo de hidroxila fenólica	44
3.3.5 Solubilidade em cicloexano/etanol e água	44
3.3.6 Determinação de Massa Molar Média	44
3.4 Fibras Lignocelulósicas	45
3.4.1 Remoção dos Extrativos Solúveis em Cicloexano/Etanol	45
3.4.2 Caracterização de Fibras Lignocelulósicas	45
3.4.2.1 Determinação de Massa Específica	45
3.4.2.2 Difração de Raios-X	46
3.4.2.3 Teor de lignina Klason	47
3.4.2.4 Determinação de holocelulose	48
3.4.2.5 Ensaio de Tração	48
3.4.2.6 Cromatografia Gasosa Inversa (IGC)	49
3.5 Tratamento das fibras	49
3.5.1 Tratamento das fibras com álcali	49
3.5.2 Tratamento das fibras com ar ionizado	50
3.6 Compósito Fenólico	50
3.6.1 Síntese do pré-polímero fenólico	51
3.6.2 Síntese do pré-polímero lignofenólico Organossolve	51
3.6.3 Síntese do pré-polímero lignofenólico Indulin	53
3.6.4 Destilação	53
3.6.5 Caracterização do pré-polímeros	53
3.6.5.1 Reação de acetilação dos pré-polímeros fenólicos e lignofenólicos	54
3.6.5.2 Determinação de massa molar média	54
3.6.6 Preparação de Termorrígidos e Compósitos	54
3.6.6.1 Pré-impregnação do pré-polímero/fibra	56
3.6.6.2 Mantas tecidas com agente de reforço	57

3.6.6.3	Moldagem dos Termorrígidos e Compósitos	58
3.6.7	Caracterização de Termorrígidos e Compósitos	60
3.6.7.1	Absorção de Água	60
3.6.7.2	Ensaio de Impacto Izod	60
3.6.7.3	Resistência à Flexão	62
3.6.7.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
3.6.7.5	Espectroscopia de Infravermelho	63
3.6.7.6	Termogravimetria (TG)	63
3.6.7.7	Calorimetria Exploratória Diferencial	64
3.6.7.8	Análise Dinâmico-Mecânica(DMA)	64
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	Caracterização da lignina Organossolve e Indulin	65
4.1.1	Determinação da pureza, umidade e solubilidade	65
4.1.2	Determinação do teor de hidroxilas fenólicas	66
4.1.3	Determinação da massa molar média	67
4.2	Caracterização das Fibras Lignocelulósicas	71
4.2.1	Fibras de coco	71
4.2.2	Fibra de bananeira	72
4.2.2.1	Fibras de bananeira modificadas	74
4.2.3	Fibras de Juta	75
4.2.4	Ensaio de tração das fibras lignocelulósicas (fibra de coco e bananeira)	75
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	78
4.2.6	Cromatografia gasosa inversa	80
4.3	Caracterização dos pré-polímeros fenólicos e lignofenólicos	83
4.3.1	Determinação da massa molar média	83
4.3.2	Análises dos espectros de absorção na região do infravermelho	92
4.4	Propriedades mecânicas dos termorrígidos e compósitos fenólicos e lignofenólicos	94
4.4.1	Ensaio de impacto Izod	94
4.4.1.1	Compósito fenólico das mantas tecidas juta/algodão	94
4.4.1.2	Compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco e bananeira	95
4.4.1.2.1	Efeito do comprimento da fibra	95

4.4.1.2.2	Variação da fração de fibras presente no compósito fenólico	98
4.4.1.2.3	Fibras de bananeira: Uso de modificadores	100
4.4.1.3	Compósito com pré-polímero lignofenólico	101
4.4.1.3.1	Variação da proporção de lignina organossolve na formulação do pré-polímero	102
4.4.1.3.2	Compósito Fenólico com Substituição de 100% de Lignina Organossolve	104
4.4.1.3.3	Uso da resina 100% de lignina com fibras de bananeira	105
4.4.2	Ensaio de Flexão	106
4.4.3	Microscopia eletrônica de varredura	109
4.4.3.1	Compósito fenólico e lignofenólico reforçados com fibras de coco	110
4.4.3.2	Compósito fenólico e lignofenólico reforçados com fibras de bananeira	114
4.4.3.3	Compósito fenólicos reforçados com fibras de coco, após ensaio de flexão	117
4.4.4	Termogravimetria	117
4.4.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	122
4.4.5.1	Lignina Organossolve, Pré-polímeros Fenólico e Lignofenólicos	122
4.4.6	Ensaio de Absorção de Água	125
4.4.6.1	Considerações sobre o ensaio	125
4.4.6.2	Termorrígido fenólico (sem fibra)	127
4.4.6.3	Compósito fenólicos reforçados com fibra de coco	129
4.4.6.4	Compósito fenólico reforçado com fibra de bananeira	133
4.4.6.5	Compósito Lignofenólico reforçados com Fibra de Coco	137
4.4.7	Análise Dinâmica Mecânica (DMA)	141
4.4.7.1	Compósitos Fenólicos reforçados com Fibras de Coco	141
4.4.7.2	Compósitos com variação da porcentagem de lignina na formulação do pré-polímero	143
4.4.7.3	Compósitos Fenólicos reforçados com Fibras de Banana	147
5	CONCLUSÃO	150

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	152
ANEXO A	161
ANEXO B	161
ANEXO C	163
ANEXO D	166

1 INTRODUÇÃO

A conscientização com relação a questões relacionadas ao impacto ambiental e desenvolvimento sustentável tem levado a renovação no interesse em materiais provenientes de fontes naturais, aumentando a introdução de novas matérias-primas e produtos (GEORGE, 2001).

Inserido neste contexto, o estudo sobre o uso de fibras vegetais como material de reforço em plásticos tem aumentado nas últimas décadas, devido ao seu baixo custo, por ser matéria-prima proveniente de recurso renovável e produzir materiais com boas propriedades mecânicas. O Brasil tem um grande potencial para produzir e comercializar diferentes fibras. Porém, muitas fibras como as de coco, abacaxi e bananeira são majoritariamente descartadas, ou seja, correspondem a resíduos agrícolas, sendo que a sua utilização proporcionaria possibilidades de obtenção de recursos à populações de regiões carentes (principalmente do norte e nordeste) em que normalmente são plantadas (GOULART, 2000).

Atualmente, é considerada como urgente a necessidade de desenvolver e comercializar materiais compósitos baseados em constituintes de origem natural (*biocompósitos*), o que terá impacto do ponto de vista da redução da dependência de materiais provenientes de fontes não renováveis (fósseis), assim como ambiental e econômico (JOSHI, 2003); (MOHANTY, 2004). Várias empresas já começaram a utilizar compósitos reforçados com fibras vegetais, como algumas das áreas automotiva e construção civil. Fibras naturais são muito eficientes na absorção de som e, comparadas com fibras de vidro, são mais resistentes à quebra com formação de estilhaços, têm menor custo, são mais leves, biodegradáveis, sendo obtidas utilizando cerca de 80% de energia a menos. Embora o interesse por fibras naturais ocorra em escala mundial, na Europa a atenção é extremamente voltada para estes materiais, devido à decisão do Parlamento Europeu que impôs que até o presente ano(2006) o percentual de reciclagem (e/ou utilização de material biodegradável) de material automotivo deve ser em torno de 80% (MOHANTY, 2004). É esperado que este tipo de decisão num futuro próximo seja considerada também em outros países (como no Brasil), sendo importante o desenvolvimento de pesquisa abordando este tema no país.

Vários tipos de polímeros podem ser utilizados como matrizes em compósitos reforçados com fibras vegetais. Os mais comuns são os polímeros termorrígidos como os poliésteres insaturados, epóxi e fenólico e termoplásticos como polietileno (BRAHMAKUMAR, 2005), poliestireno, polipropileno, dentre outros. Estes polímeros possuem diferentes níveis de interações com as fibras lignocelulósicas, devido às diferenças

entre suas estruturas químicas (KURUVILLA, 1996) e a dos componentes das fibras conforme será discutido posteriormente. Pesquisas com polímeros reforçados com fibras vegetais, como sisal, juta, coco, bagaço de cana-de-açúcar, bananeira, curauá (TRINDADE, 2005; PAIVA, 2006; RAZERA, 2004; GEETHAMMA, 2005) têm aumentado nas últimas décadas. Isto ocorre devido as fibras serem suscetíveis a modificação via tratamentos e por apresentarem um bom desempenho com relação às propriedades mecânicas, baixa densidade, facilidade de processamento e diminuição de custo do material final (POTHAN,2004); (AGRAWAL, 2000); (AZIZ, 2005), quando comparados aos compósitos reforçados com fibras de vidro (JOSEPH, 2002).

Fibras lignocelulósicas podem ter propriedades diferentes, dependendo do teor dos principais componentes (celulose, lignina, hemicelulose), do grau de cristalinidade, dentre outros fatores. Conseqüentemente, a ação como reforço destas fibras pode variar, sendo importante para uma mesma matriz se avaliar a atuação de fibras diferentes. **O início deste projeto correspondeu à utilização de juta como agente de reforço de matriz fenólica, progredindo então para aplicação de fibras de coco e bananeira, as quais, até onde se tem conhecimento, estão sendo utilizadas pela primeira vez em compósitos do tipo considerado neste trabalho.**

A presença de grupos polares nos componentes, características das fibras lignocelulósicas, principalmente, grupos hidroxilas, resulta em uma interação interfacial fraca com matrizes poliméricas, quando estas são apolares. Esse fator tem limitado o desenvolvimento da área de compósitos reforçados com fibras vegetais, pois em condições de grande umidade ocorre a delaminação do material, devido as fracas interações na interface fibra/matriz (GAUTHIER, 1998). **Neste sentido, se optou por utilizar a matriz fenólica no presente trabalho, pelo fato da mesma possuir grupos hidroxila em sua composição, o que favorece interações com a fibra lignocelulósica.**

Na área de compósitos reforçados com fibras de origem natural, pode-se considerar que a maior parte dos trabalhos aborda a preparação e caracterização de compósitos de matriz termoplástica. Comparativamente, poucos trabalhos têm sido desenvolvidos considerando matrizes termorrígidas (apesar da extensa aplicação das mesmas) e, dentre estes, um número menor se refere à matriz termorrígida fenólica. **Assim sendo, este trabalho se insere em amplo projeto que visa contribuir para com o avanço do conhecimento sobre propriedades de compósitos de matriz termorrígida, mais especificamente do tipo fenólica, reforçada com fibras vegetais.**

A matéria-prima utilizada na preparação de resinas fenólicas (basicamente fenol e formaldeído) é derivada de fontes fósseis. Assim, a lignina sendo uma macromolécula de origem natural e que contém anéis fenólicos em sua composição, apresenta a possibilidade de substituir parcial ou totalmente o fenol na fabricação de resinas fenólicas, formando uma rede integrada baseada em unidades de fenol e lignina, o que pode consistir de alternativa interessante do ponto de vista econômico e ambiental. Ainda, a introdução de lignina na estrutura da matriz, via reações químicas, pode levar a uma maior compatibilização entre matriz e fibra, em que a lignina também está presente. **No presente trabalho, pretendeu-se buscar condições que viabilizassem a substituição do fenol por lignina, desde a substituição parcial até a total.**

1.1 Objetivos

Pretendeu-se neste trabalho: avaliar propriedades de fibras lignocelulósicas, assim como de compósitos de matriz termorrígida fenólica por elas reforçadas; avaliar possibilidade da substituição parcial e total de fenol por reagente extraído de fonte vegetal (lignina) na preparação da matriz termorrígida. Visou-se desta forma, preparar materiais com a maior proporção possível de matéria-prima oriunda de fonte renovável (lignina e fibras lignocelulósicas) e com propriedades no mínimo similares daqueles preparados com matéria-prima obtidas a partir de fontes não renováveis (como o fenol e fibra de vidro).

2 REVISÃO BIBLIGRÁFICA

2.1 Fibras Lignocelulósicas – Fibras Vegetais

Fibras vegetais podem ser retiradas de diferentes partes da planta: do caule (juta, malva, bagaço de cana-de-açúcar, bambu); folhas (sisal, bananeira, abacaxi, curauá), do fruto (algodão, coco verde e maduro); do tronco (madeira) e outros. Devido a isto, elas diferem consideravelmente uma das outras, mas possuem em comum o fato de serem constituídas basicamente por três componentes: celulose, lignina (L) e polioses (P), também conhecido como hemiceluloses (ROWELL, 2000); (FENGEL, 1989) como mostrado de forma esquemática na figura 2.1:

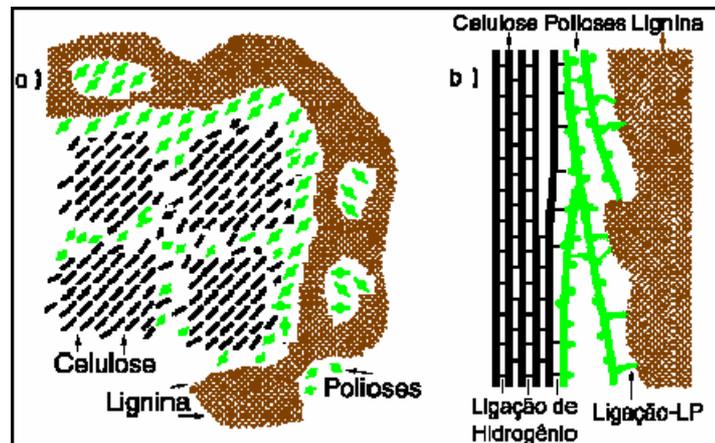


Figura 2.1 - Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular: a) vista de um corte transversal; b) vista de um corte tangencial, L-P indica ligações lignina-polioses (FENGEL; WEGENER, 1989).

A celulose é o material orgânico mais abundante da terra, sendo um polissacarídeo com fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. O grau de polimerização da cadeia polimérica da celulose sofre algumas variações de acordo com o tipo de fibra natural, o que pode influir nas propriedades mecânicas das fibras. Na figura 2.2, está mostrada a unidade repetitiva da celulose, a celobiose (FENGEL; WEGENER, 1989), em que se verifica que os grupos funcionais $-CH_2OH$ e $-OH$, assim como as ligações glicosídicas, estão no plano equatorial em relação aos planos principais dos anéis (TITA, 2002).

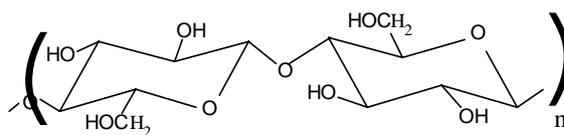


Figura 2.2 - Estrutura da celobiose (unidade repetitiva da celulose) (FENGEL, WEGENER, 1989).

A celulose consiste de uma cadeia linear com muitas unidades de celobiose, que apresentam tendência de estabelecer ligações hidrogênio intra- e intermolecular (ROWELL et al, 2000). A celulose apresenta uma estrutura microcristalina com regiões altamente ordenadas (regiões cristalinas) e regiões desordenadas (regiões não cristalinas). A cristalinidade da celulose provém do estabelecimento de ligações hidrogênio entre as cadeias celulósicas, embora ligações hidrogênio também ocorram na fase não cristalina, com baixo nível de organização (BLEDZKI; GASSAN, 1999).

As hemiceluloses promovem a flexibilidade das plantas. O termo hemiceluloses (ou polioses) refere-se à uma mistura de polissacarídeos de cadeia ramificada e baixa massa molecular, os quais são intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glucose (glicose) como unidade fundamental, as polioses são polímeros em cuja composição podem apresentar proporções variadas de unidades de açúcar, como: β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glucose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glucurônico, ácido β -D-galactourônico, ácido α -D-4-O-metilglucurônico (FENGEL; WEGENER, 1989).

Nas plantas, as polioses são responsáveis pela flexibilidade das mesmas e atuam como agente de ligação entre a celulose e a lignina(FENGEL; WEGENER, 1989).

A lignina, após a celulose é o material orgânico de origem vegetal mais abundante, constituindo o cimento das plantas e fornecendo rigidez e dureza às mesmas (FENGEL; WEGENER, 1989).

A lignina é encontrada em muitas plantas do reino vegetal, porém, sua constituição não é a mesma em todas elas. Portanto, a lignina não deve ser considerada como uma substância química única, mas sim como uma classe de materiais correlatos (FENGEL; WEGENER, 1989), podendo ser dividida em duas classes: ligninas guaiacila e ligninas guaiacila-siringila. Ligninas guaiacila contêm principalmente unidades guaiacila, enquanto ligninas guaiacila-siringila contêm quantidades aproximadamente iguais de unidades guaiacila e siringila. Os dois tipos de lignina contêm, ainda, proporções menores de unidades *p*-hidroxifenila (Figura 2.3) (PAIVA; FROLLINI, 2000).

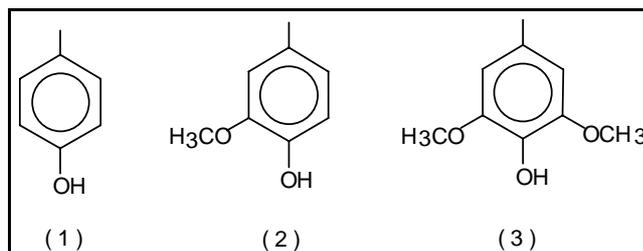


Figura 2.3 - Unidades presentes na lignina: p-hidroxifenila(1), guaiacila (2), siringila (3) (PAIVA; FROLLINI, 2000).

As unidades estruturais presentes na lignina estão ligadas umas com as outras através de vários tipos de ligações, normalmente as mais encontradas são do tipo éter ou carbono-carbono (TITA, 2002).

A madeira e todos os materiais lignocelulósicos são materiais compósitos constituídas de fibras naturais, sendo a madeira considerada o mais antigo material compósito conhecido (MATTHEWS, 1984). Na madeira as fibras celulósicas estão intimamente associadas as hemiceluloses (ou polioses) para reforçar a matriz amorfa de lignina (GAUTHIER, 1998). Há algumas décadas os materiais lignocelulósicos vêm sendo utilizados como reforços em matrizes termorrígidas e termoplásticas, devido a fatores como: baixo custo, disponibilidade e serem provenientes de fontes renováveis (MARCHOVICH, 1997); (NARAYAN, 1992).

Diferentemente de fibras convencionais utilizadas como material de reforço em matrizes poliméricas, como fibras de vidro e carbono, que podem ser produzidos com um intervalo específico de propriedades, as fibras lignocelulósicas variam consideravelmente suas propriedades mecânicas, pois dependem de diferentes fatores como: da proporção dos três componentes (celulose, polioses e lignina), do diâmetro da fibra, orientação molecular (ângulo espiral entre fibrilas); estrutura supramolecular (proporção de regiões cristalinas e não-cristalinas), vazios em sua morfologia (porosidade, rugosidade e imperfeições), além de condições climáticas, plantio, tempo que leva para produzir fibra dentre outros fatores (GASSAN, 1997).

Dentre os fatores que têm impulsionado o desenvolvimento da área de manufatura de compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas, pode-se destacar o fato de se tratar de um material proveniente de recursos renováveis, conforme já mencionado além de que as fibras (Figura 2.4) possuem grupos funcionais como: hidroxilas, ácidos carboxílicos, ligações éter, ligação insaturadas entre carbonos, anéis furfurílicos e fenólicos, ou seja, grupos funcionais suscetíveis à reações, que possibilitam estabelecer interações fortes entre a fibra e a matriz

(HON, 2000), nos casos em que a matriz também apresenta grupos reativos, como no presente trabalho.

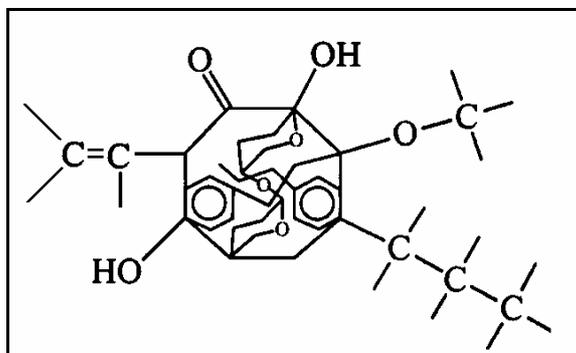


Figura 2.4 - Ilustração simplificada dos grupos funcionais de materiais lignocelulósicos (HON, 2000).

2.1.1 Fibra de coco

O pé da fruta de coco (*Cocos nucifera L.*) foi introduzido no Brasil em 1553 sendo mais extensamente cultivado em zonas tropicais - entre os paralelos 20° Norte e 20° Sul, ocupando cerca de 300.00 hectares (FERREIRA, 1998).

O fruto do coco é formado de aproximadamente 30% em massa de coco e 70% em massa de casca. As fibras são retiradas entre as cascas interna e externa do fruto (Figura 2.5), podendo ser removidas por reticulação ou descortização (SAPUAN, 2005).

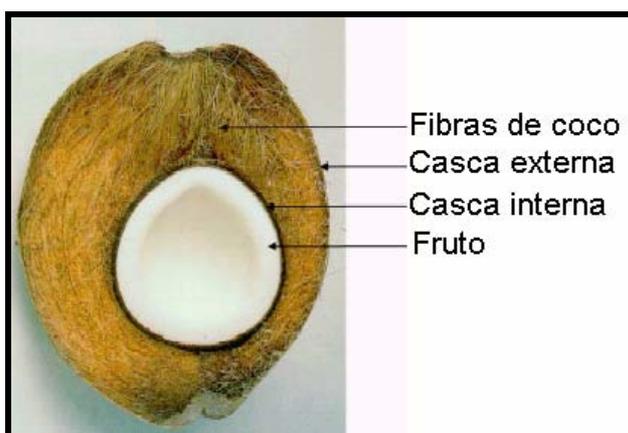


Figura 2.5 - Seção de corte de um coco maduro (van DAM et al, 2004).

Conforme estatística da Food Agriculture Organization (FAO), em 2003 a produção anual mundial de coco foi de 50 milhões de toneladas/ano, produzindo cerca de 20 milhões toneladas de casca de coco e conseqüentemente 700 mil toneladas de fibras de coco foram

produzidas naquele ano, sendo que somente uma pequena fração é normalmente utilizada. Para a produção de polpa de papel essa fibra não tem se mostrado viável devido ao alto teor de lignina da casca, o que requer uma grande quantidade de reagentes químicos para sua eliminação e fornece um rendimento baixo de celulose, quando comparado à madeira (van DAM et al, 2004).

A fibra de coco tem como principais características ser bastante rígida, dura e de cor escura, sendo usada tradicionalmente em tapetes, cordas, artesanatos e material de preenchimento (teto e estofados) de automóveis. Entretanto, estes produtos consomem uma pequena porcentagem da produção anual da fibra de coco. Assim, a partir dos usos convencionais, pesquisas e esforços têm sido feitos para a sua utilização em diferentes áreas, por exemplo, como reforço de matriz polimérica. Porém, alguns autores (GASSAN; BLEDZKI, 1999); (GEETHAMMA, 1998), afirmam que o desempenho das fibras de coco como material de reforço é inferior quando comparados às outras fibras lignocelulósicas. Geethamma et al (1998) reportam que a eficiência da fibra de coco em compósitos de borracha pode ser melhorada por pré-impregnação da fibra pela matriz, no caso a própria borracha. **Uma alternativa para uma possível melhora no uso desta fibra como reforço corresponde ao estudo do uso de modificadores químicos ou físicos de fibra ou modificações de matrizes, conforme sugerido neste trabalho.**

Rout et al (2001) avaliaram a influência de tratamentos (alcalino, branqueamento e graftização) das fibras de coco no desempenho de compósitos de poliésteres reforçados com fibras de coco. Para tal fizeram um estudo variando a concentração da solução de NaOH, temperatura de branqueamento, concentração de agente graftizante (acetonitrila) e concluíram que em todos os tratamentos foram obtidos acréscimos superiores a 10% nas propriedades mecânicas (resistência à tração, flexão e impacto) do compósitos quando comparados aos compósito com fibras de coco não tratadas.

2.1.2 Fibras de Bananeira

O pé de bananeira (*Musa sapientum*) corresponde a uma planta herbácea alta (cerca de 2 – 6 m), composta de fortes e longas folhas sobrepostas umas as outras, formando um pseudo-caule. As fibras de bananeira são extraídas normalmente do pseudo-caule da bananeira, ou seja, das folhas que formam o ‘tronco’ da planta (POTHAN, 2003) mostradas na figura 2.6:

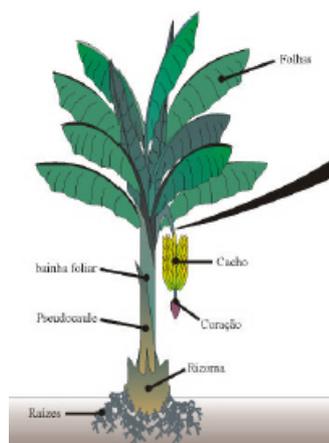


Figura 2.6 - Desenho esquemático do pé de bananeira¹.

A produção brasileira de banana em 2004 foi estimada em 6,6 milhões de toneladas, o que corresponde a 9,3% da produção mundial. São Paulo é o maior estado produtor de banana, seguido de Bahia (785.484 t.), Santa Catarina (656.495 t.) e Minas Gerais (561.851 t.)¹.

As fibras da bananeira, após secagem, são de coloração bege claro e maleável, devido principalmente ao seu alto teor de polissacarídeo. Alguns autores consideram que estas fibras têm propriedades mecânicas comparáveis às fibras de sisal (BLEDZKI E GASSAN, 1999) e as de vidro (E'glass) (JOSEPH, 2002) quando utilizadas como reforço em compósitos, com relação às propriedades mecânicas de resistência à flexão e impacto. Em países tropicais, como o Brasil, plantas fibrosas são matérias-primas abundantes. Algumas, como as fibras de bananeira, são subprodutos de descarte do cultivo da banana. No Brasil, como em outros países em desenvolvimento, há algumas iniciativas do uso desta fibra, como na polpação para papel, motivado pelo alto teor de celulose, além de serem utilizadas como matéria-prima para artesanato (bolsas, cestos, enfeites e tapetes). Porém, como no caso das fibras de coco, ocorre a utilização de uma pequena parte desta fibra quando comparados à produção de banana. A sua utilização como agente de reforço em compósitos não acarretaria altos custos adicionais, somente à mão-de-obra e tecnologia de reticulação (JOSEPH, 2002).

¹ inventabrasilnet.t5.com.br/pseudoba.htm.(acesso 7/5/2006)

2.2 Fibras lignocelulósicas como agente de reforço em compósito

Os compósitos podem ser reforçados por fibras de tal forma que ambas, fibras e matriz, conservem suas identidades química e física e, ainda, produzam uma combinação de propriedades que não podem ser conseguidas com um dos constituintes agindo sozinho. Em geral, as fibras são os principais membros de transporte de cargas, enquanto as cercanias da matriz as mantêm na localização e direção desejada, agindo como um transportador médio de carga e protegendo as fibras de danos ambientais (MALLICK, 1988).

As propriedades mecânicas do reforço fibroso em compósitos poliméricos dependem, principalmente, de três fatores: módulo de resistência da fibra, estabilidade química da matriz polimérica e ligação efetiva entre matriz e reforço na transferência de forças através da interface. Muitas propriedades de materiais compósitos fibrosos são fortemente dependentes de parâmetros microestruturais como o diâmetro, comprimento, fração volumétrica, orientação e modo de dispersão da fibra (KURUVILA, 1996).

Um dos fatores que governa as propriedades dos compósitos é o modo de dispersão das fibras no mesmo. A mistura de fibra polar e higroscópica com uma matriz não polar e hidrofóbica pode resultar em dificuldade de dispersão da fibra na matriz. Agrupamentos e aglomerações de fibras impossibilitam a produção de compósitos com boas propriedades. A eficiência de um compósito também depende da transferência de forças entre a matriz e a fibra, conforme já mencionado. Isto pode ser maximizado intensificando-se a interação e adesão entre as duas fases e também pela maximização do comprimento da fibra no compósito. O uso de filamentos longos pode resultar em uma melhor distribuição. Entretanto, fibras longas algumas vezes causam o aumento na quantidade de agrupamentos, que resultam em áreas com alta concentração de fibras e área com excesso de matriz, o que reduz a eficiência do compósito (ROWELL, 1997); (JOSEPH, 2002); (RAZERA, 2004).

A descontinuidade da fibra natural, quando usada como reforço, exerce uma forte influência na resistência à tensão e tenacidade nos compósitos. Fatores como comprimento e orientação das fibras são determinantes na melhoria das propriedades dos mesmos. Um exemplo é a resistência à tração de compósitos com fibras descontínuas que é menor, quando comparado a compósitos com fibras contínuas (ZÁRATE, 2000).

Quanto à orientação das fibras em compósitos pode ser: unidirecionada com fibras contínuas(a); aleatória com fibras descontínuas multidirecionais (b) e orientada de fibras descontínuas(c), conforme esquema mostrado na figura 2.7 (MATTHEUS, 1994).

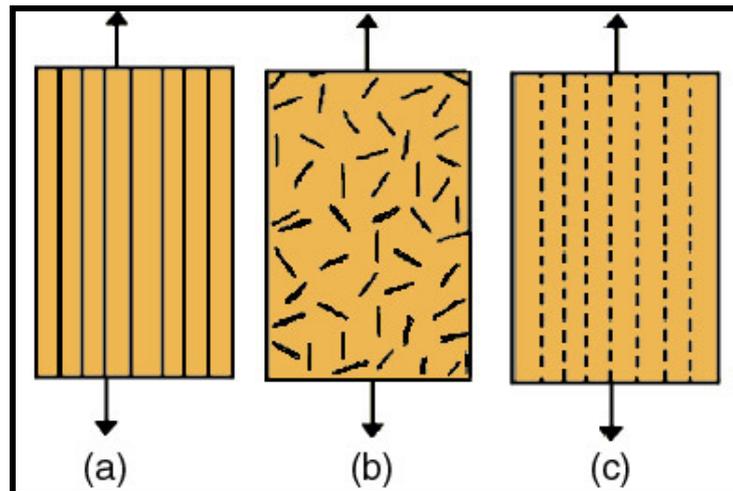


Figura 2.7 - Tipos de distribuição de fibras em compósitos (a) fibras contínuas unidirecionais, (b) fibras descontínuas e aleatórias, (c) fibras descontínuas unidirecionais (MATTHEUS; RAWLINGS, 1994).

No presente trabalho foram utilizadas majoritariamente fibras descontínuas e multidirecionadas, já que os compósitos assim preparados apresentam facilidade de preparação e requisitam, no geral, uma menor quantidade de equipamentos para a sua manufatura.

2.3 Resinas Fenólicas

As resinas fenólicas são preparadas pela reação de um fenol, ou fenol substituído, com um aldeído, principalmente o formaldeído, na presença de um catalisador que pode ser ácido ou base. Estas resinas são produtos de reação de polimerização do tipo policondensação (KNOP; PILATO, 1985).

A composição química das resinas fenólicas é dependente das condições de síntese, e, em particular, da razão molar formaldeído/fenol, tipo de catalise, tempo de reação e temperatura (BALCEROWIAK, 1998).

As propriedades das resinas fenólicas, que determinam seus principais campos de aplicação, são: rigidez, isolamento elétrico, resistências química e térmica, estabilidade dimensional. Dentre as aplicações, pode-se destacar, adesivos em compensados de madeiras, revestimentos de superfície, peças elétricas moldadas para confecção de uma série de pequenos componentes, tais como, maçanetas, puxadores, acessórios elétricos e interruptores,

peças de automóveis, caixa de baterias, precursor de compósitos com carbono nas indústrias aeronáuticas e espaciais, dentre outros (PAIVA, 2001).

2.3.1 Mecanismo de Reação das Resinas Fenólicas

As resinas fenólicas são produtos de reação de polimerização do tipo policondensação, sendo possível considerar três seqüências de reação na obtenção das mesmas: adição do aldeído ao fenol, crescimento da cadeia ou formação do pré-polímero e, finalmente, o entrecruzamento ou reação de cura (KNOP; PILATO, 1985).

Quando se utiliza catalisador básico com excesso de formaldeído, sendo este o aldeído mais utilizado, os produtos iniciais da reação são chamados resóis (hidroximetil-fenol); quando se utiliza catalisador ácido com excesso de fenol, os produtos iniciais da reação provavelmente são também hidroximetil-fenóis, que reagem rapidamente produzindo derivados de difenilmetano, chamados de novolacas (KNOP; PILATO, 1985).

A seguir, a reação em meio alcalino será considerada, devido a ser este o meio utilizado na preparação de resinas fenólicas no presente trabalho.

2.3.1.1 Pré-Polímero Resol

Na etapa inicial é formado o ânion fenolato (Figura 2.8) que é estabilizado pela “deslocalização” da carga negativa para as posições *orto* e *para* do anel aromático (KNOP; PILATO, 1985); (SAUNDERS, 1988) o que ativa o ataque de eletrófilos a estas posições.

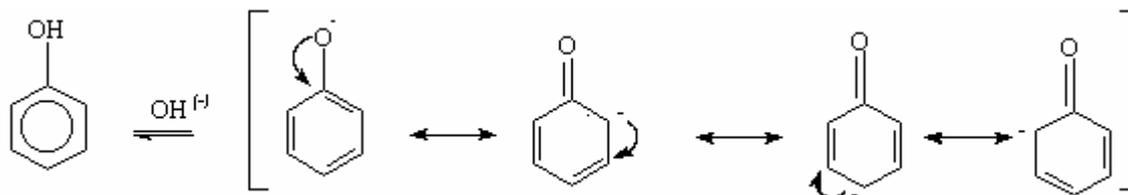


Figura 2.8 - Esquema representativo da formação do ânion fenolato a partir do fenol em meio alcalino

O formaldeído em solução aquosa (37%) está na forma de metileno glicol (Figura 2.9).

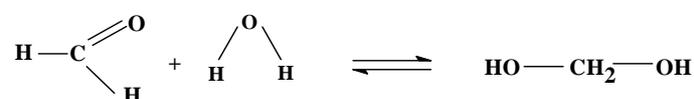


Figura 2.9 - Esquema representativo de reação do formaldeído com água.

Portanto, a forma hidratada do formaldeído reage com o íon fenolato e seus derivados mono-, di- e tri- hidrometilfenóis, o que resulta na introdução de grupos *orto*-hidroxi-metil (metilol) e *para*-hidroxi-metil (Figura 2.10) (BALCEROWIAK,1998).

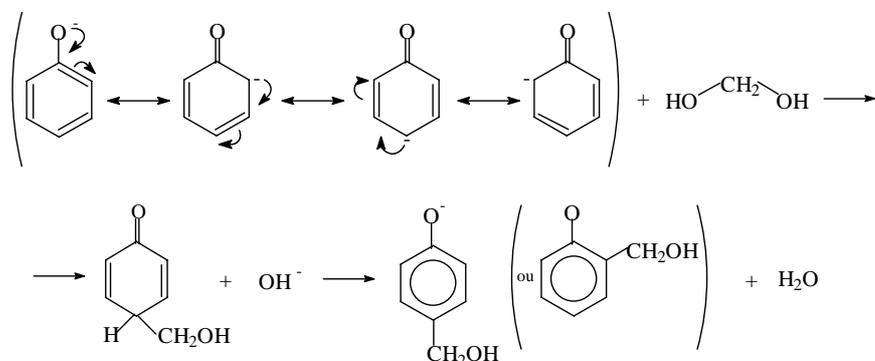


Figura 2.10 - Esquema representativo do ataque eletrofílico ao anel aromático.

Há um aumento na reatividade com a incorporação de um grupo hidroximetila nas posições *orto* e *para* do fenol. Isto ocorre devido ao efeito eletrônico doador de elétrons que o grupamento $-CH_2-$ tem sobre o anel aromático, que aumenta a densidade eletrônica do anel, tornando-o mais reativo frente a um eletrófilo. O aumento de reatividade também foi observado em derivados di e tri-hidroxi-fenol (BALCEROWIAK, 1998). Alguns dos possíveis produtos formados são mostrados na figura 2.11.

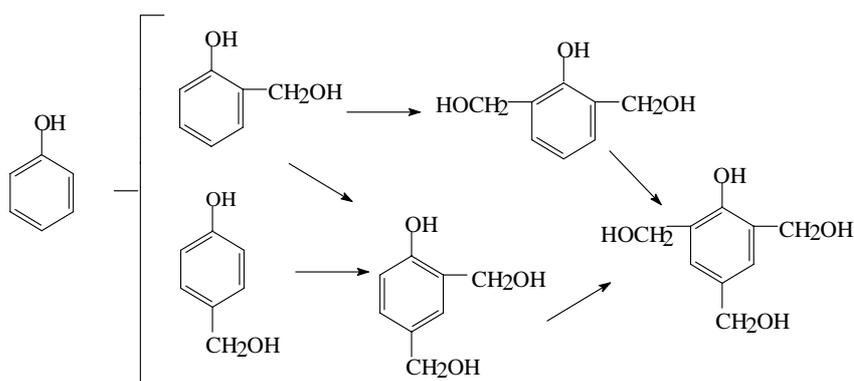


Figura 2.11 - Esquema representativo da incorporação de grupos metilóis nos anéis fenólicos.

Os hidroxi-metil fenóis obtidos são relativamente estáveis na presença de álcali, mas pode ocorrer a auto-condensação, formando fenóis dinucleares e polinucleares, nos quais os núcleos fenólicos estão ligados através de grupos metileno (KNOP; PILATO, 1985).

Os possíveis mecanismos desses dois tipos de auto-condensação estão mostrados na figura 2.12:

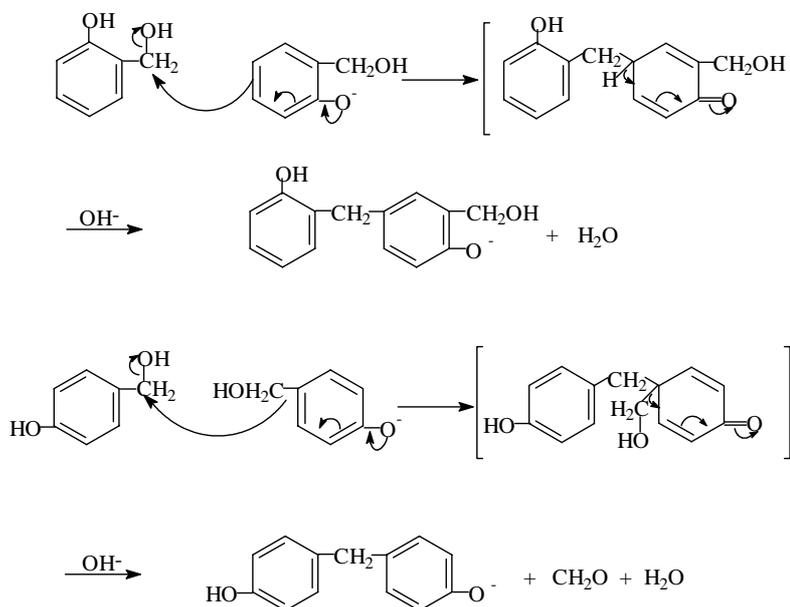


Figura 2.12 - Desenho esquemático de reações de auto-condensação dos anéis aromáticos.

Os fenóis dinucleares podem reagir formando, por exemplo, fenóis trinucleares. Assim, o produto obtido pela reação do fenol e formaldeído sob condições alcalinas é uma mistura complexa de fenóis mono- e polinucleares, na qual os núcleos fenólicos estão ligados predominantemente por grupos metilênicos (SAUNDERS, 1988), conforme representado na figura 2.13:

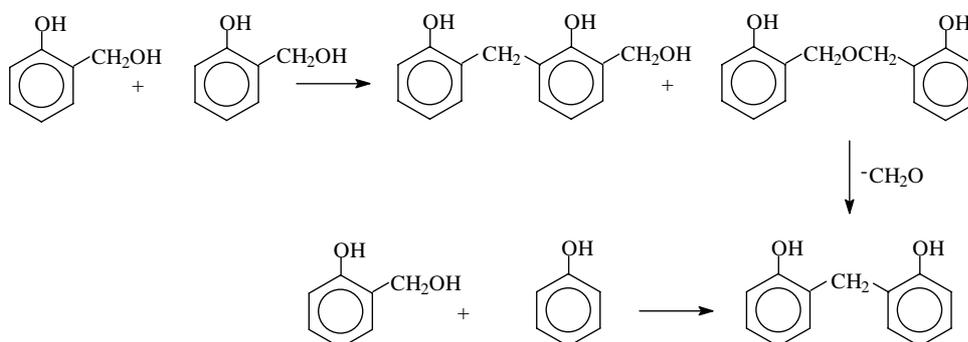


Figura 2.13 - Representação das reações de condensação de anéis aromáticos ligados por pontes metilênicas.

Em condições fortemente alcalinas e temperaturas acima de 150°C, a formação de pontes metilênicas é favorecida. A formação de dibenzil éter é favorecida a temperaturas mais baixas e $\text{pH} > 7$ (SAUNDERS, 1988).

2.3.1.2 Reação Entrecruzamento (Cura)

A reação de cura corresponde à passagem do estado “termoplástico” dos pré-polímeros para o estado “termorrígido”, ou seja, os pré-polímeros passam a ter uma disposição tridimensional, através de reações envolvendo posições ainda disponíveis, com outros reagentes (agentes de cura) ou condensando-se termicamente (KNOP, 1985).

Diversos mecanismos são propostos para a cura do resol, os quais envolvem várias reações de competição que são influenciadas pelas condições do meio reacional. Isto é comprovado pela composição das pontes (metilênicas/etéreas) que unem os anéis aromáticos e grupos funcionais presentes nos resóis curados (KNOP; PILATO, 1985).

Por exemplo, para as reações de cura dos resóis em meio ácido, pode-se considerar que, inicialmente, ocorre a protonação de alguns grupos metilol (hidroximetil) disponíveis, com o subsequente ataque ao anel aromático de uma cadeia vizinha, promovendo o entrecruzamento (KNOP; PILATO, 1985) como mostrado na figura 2.14:

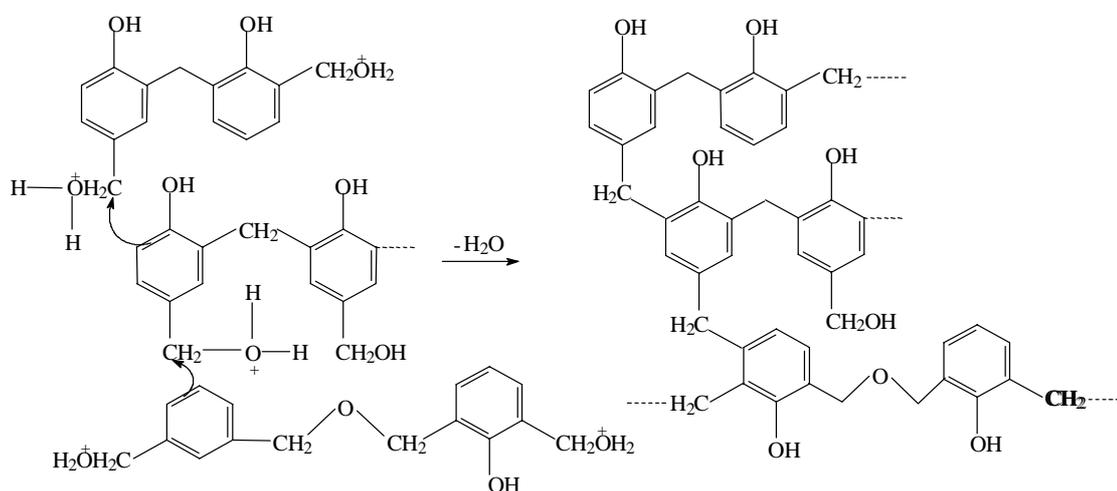


Figura 2.14 - Representação da reação de cura de resóis em meio ácido.

Nessa etapa, a massa molecular torna-se ‘infinita’, os produtos são insolúveis em qualquer tipo de solvente e infusível (KNOP, 1985) e devido a isto se torna difícil à investigação a respeito de todos os tipos de reações que ocorreram no meio reacional (PIMENTA, 1995).

2.3.2 Substituição de fenol por lignina na resina fenólica

A lignina é isolada em grandes quantidades como um sub-produto dos processos de polpação (DANIELSON, 1998) e de plantas como cana-de-açúcar pelo processo de sacarificação (PAIVA, 2001).

A lignina é uma macromolécula de caráter aromática, não cristalina e de grande abundância natural. A lignina é uma das macromoléculas naturais mais duráveis, mas ao contrário dos polímeros sintéticos, é biodegradável, pois não se tem registro de acúmulo desta macromolécula no sistema ecológico. Devido a estas características, vem aumentando o interesse no potencial de aplicação da lignina na manufatura de vários produtos químicos (FUNAOKA, 1998).

A cana-de-açúcar pertence à classe das plantas anuais, ou seja, o ciclo de plantio, crescimento e colheita se completam em 1 ano, e nestas a lignina presente tem uma maior proporção de anéis aromáticos do tipo *p*-hidroxifenila (Figura 2.13), com relação a anéis do tipo guaiacila e siringila. Nestas unidades, as posições 3 e 5 do anel aromático estão desimpedidas, o que torna esses anéis mais reativos, fazendo com que a lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar seja mais adequada para ser usada como substituta parcial do fenol em resinas fenólicas (PIMENTA, 1997).

No presente trabalho, lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar foi usada como substituta de fenol na preparação de resina fenólica.

2.3.2.1 Reação de resinas lignofenólicas

Nos casos em que se substitui parcialmente o fenol por lignina, a reação é conduzida em duas etapas. Na primeira a lignina é hidroximetilada (formaldeído reage com a lignina nas posições *orto* e *para* do anel que estão disponíveis). Após essa etapa, ocorre a reação entre o fenol e formaldeído com a lignina. Normalmente um acelerador de cura é adicionado (como ácido fenolsulfônico) levando a formação do termorrígido lignofenólico (Figura 2.15).

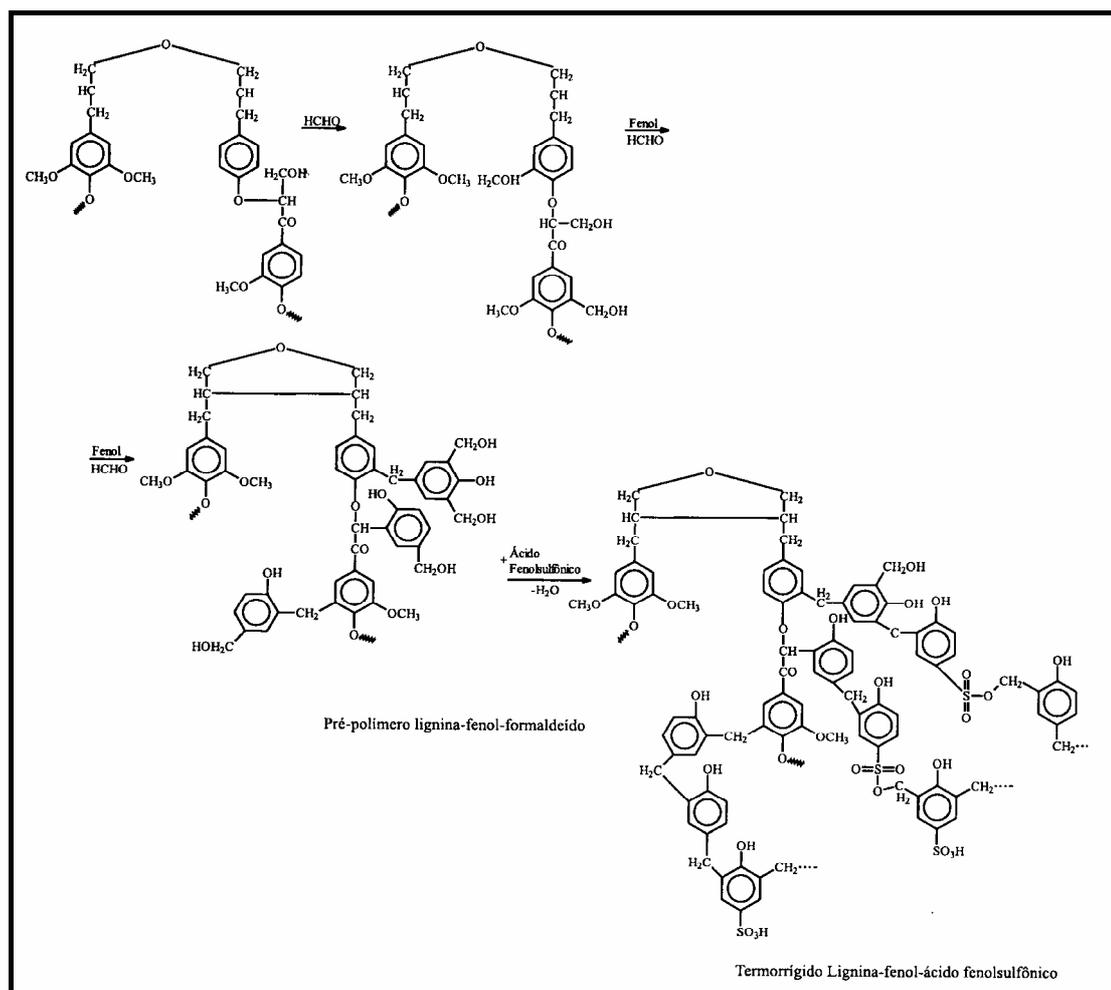


Figura 2.15 - Pré-polímero e termorrígido lignofenólico (PAIVA, 2001).

A matéria-prima utilizada na preparação de resinas fenólicas (normalmente fenol e formaldeído) é derivada de sub-produtos do petróleo (KNOP; PILATO, 1985). A lignina é um dos materiais provenientes de fontes renováveis com grande potencial para substituir o fenol, devido a presença de anéis fenólicos em sua estrutura e da relativa acessibilidade aos grupos hidroxilas (XIAO, 2001).

Dentre as várias tentativas bem sucedidas do uso da lignina, pode-se destacar a área de adesivo, tanto para compensados (DANIELSON; SIMONSON, 1998) (OLIVARES, 1995) como para aglomerados (CETIN, 2002); (PIZZI, 1983) sendo uma das pioneiras. Alguns autores propõem, ainda, a modificação da lignina por reação de acetilação (van DAM, 2004) e hidroximetilação (VASQUEZ, 1997); (PAIVA, 2000) causando o aumento da reatividade desta macromolécula. A lignina é reportada também como agente de compatibilização em compósito de epóxi/linho (WIM, 2004) e polipropileno/coco (ROZMAN, 2000), pois a

presença de grupos hidroxila e anéis aromáticos na lignina, segundo os autores, proporcionam interação da fibra e matriz.

Destaca-se, ainda, que além do uso da lignina como substituinte parcial do fenol em resinas fenólicas para o uso em material composto, no grupo de Físico-Química Orgânica (IQSC-USP), se investiga o uso da lignina obtida de diferentes fontes e processos de polpação em diferentes aplicações, como, na obtenção de moldados sem reforço (PICCOLO, 1997), na obtenção de espumas fenólica (CARVALHO; FROLLINI, 1999), agente defloculante em suspensões de materiais cerâmicos aquosos (YOKOSAWA, 2002); (CERRUTTI, 2005) sendo que em todos os trabalhos foram obtidos resultados promissores para as respectivas aplicações.

2.4 Compósitos de matriz polimérica reforçado com fibras lignocelulósicas

O desempenho de compósitos reforçados por fibras depende de três diferentes fatores: (a) a resistência e módulo da fibra, (b) resistência e estabilidade química da resina e (c) efetiva interação entre a resina e fibra para a transferência de esforços na interface, conforme já mencionado.

Um dos aspectos importante na manufatura de compósitos consiste na obtenção de adequada adesão fibra e matriz. Fatores como a determinação do comprimento médio de fibras para determinada matriz, quantidade de fibra nos compósitos, dentre outros requisitos, influenciam no estabelecimento de uma adequada interação fibra e matriz. Porém, a compatibilidade de uma matriz hidrofílica e uma fibra hidrofóbica ou vice-versa possui um papel importante na determinação das propriedades dos compósitos.

Os materiais lignocelulósicos possuem grupos hidroxila polares na superfície, devido à celulose e à lignina (Figura 2.16), além de polioses, sendo que estes grupos podem, em princípio interagir facilmente com matrizes poliméricas polares, como no caso das resinas fenólicas, utilizada no presente trabalho. Além disso, a presença de anéis aromáticos na matriz e na fibra (presente na lignina) pode também favorecer as interações fibra/matriz.

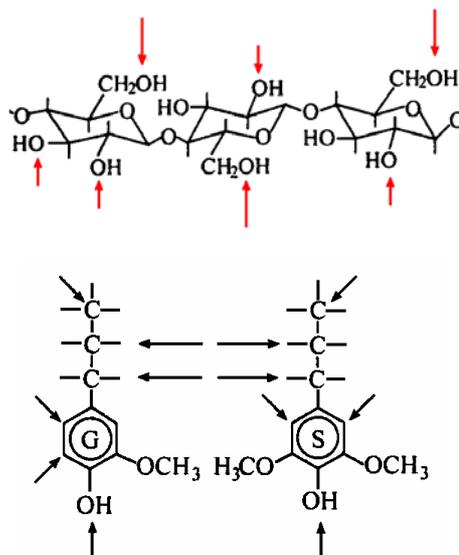


Figura 2.16 - Sítios de celulose e lignina que potencialmente podem realizar reações químicas e/ou interagir intermolecularmente com a matriz (HON, 2000), além de polioses.

O desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras vegetais envolve investigações em quatro áreas principais: (I) separação e/ou isolamento de fibras, (II) caracterização destas fibras, (III) estudo de interação das fibras com os polímeros e (IV) confecção de compósitos e avaliação das propriedades destes. A maior parte das pesquisas tem se concentrado nas áreas de interação fibras/matriz poliméricas e nas propriedades dos compósitos (DESHPANDE, 2000). **No presente trabalho, os itens II, III e IV acima mencionados foram considerados.**

Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas para viabilizar o uso de fibras vegetais como agente de reforço em compósitos, como: Deshpande, M. Rao e C. Rao (2000) comparam detalhadamente o uso das fibras de bambu para serem utilizadas em compósitos, após serem submetidos a deslignificação parcial (tratamento com NaOH) e desfibrilação. As propriedades mecânicas das fibras foram estudadas e estas utilizadas como reforço em compósitos de matriz de poliéster, sendo que resultados promissores foram obtidos. Para viabilizar e melhorar a interação fibra/matriz muitos autores recorrem ao uso de modificadores de superfície de fibras. Bledzki e Gassan (1999) fizeram uma coletânea de estudos realizados sobre este assunto até o ano de 1999 e reportam de forma detalhadas os resultados obtidos. Devi, Bhagawan e Thomas (1997) reportam que o uso das fibras das folhas do abacaxi tratadas com NaOH e silanos apresentam um ótimo desempenho quando utilizados como reforço em matriz poliéster em compósitos.

2.4.1 Interface e interfase

Um dos principais desafios na tecnologia de processamento de materiais compósitos é a obtenção de uma adequada interface/interfase entre o reforço e a matriz. A interface corresponderia a um plano hipotético de espessura “zero” que une o reforço e a matriz por um determinado mecanismo de adesão (CAHN; REIFSNIDER, 1993). A região de interfase pode ser considerada como uma zona de difusão, de nucleação de reação química ou combinação entre estes parâmetros (NOHARA, 2004).

Cahn e Reifsnider (1993) definem a interfase para materiais compósitos, como a região resultante da interação entre a fibra e a matriz, com morfologias e ou composições químicas significativamente distintas, quando comparadas aos cerne da fibra e da matriz (Figura 2.17).

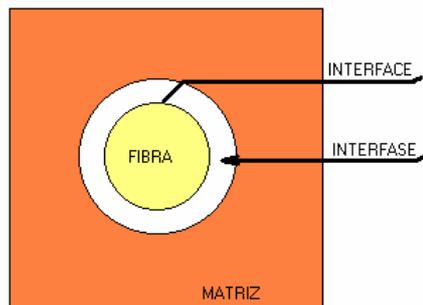


Figura 2.17 - Diagrama esquemático ilustrando conceitos de interface e interfase de materiais compósitos (NOHARA, 2004).

A figura 2.18(a) mostra uma interface ideal entre a fibra e a matriz e a figura 2.18(b) mostra a interface que é normalmente obtida em compósito reforçado com fibras, tanto naturais como sintéticas.

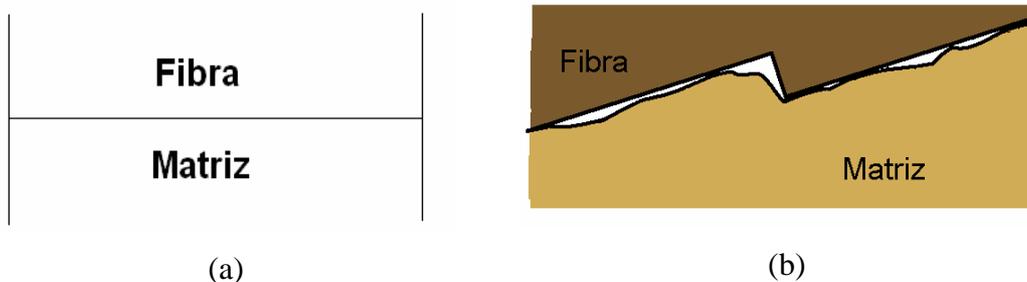


Figura 2.18 – Interface entre a fibra e a matriz (CHAWLA, 1987). a) Interface ideal. b) Interface real.

Para que a matriz impregne o reforço de forma efetiva, e, portanto estabeleça um contato íntimo com o mesmo, alguma espécie de interação deve estar ocorrendo. Para um dado sistema, mais de um tipo de mecanismo de interação pode ocorrer simultaneamente, por exemplo, interação eletrostática e ligação via reação química. Ainda, o mecanismo de interação pode mudar durante os vários estágios de produção, ou na vida útil do material. O tipo de interação varia ainda de sistema para sistema e depende de pequenos detalhes como a presença de contaminantes superficiais ou adição de agente de ativação (agente de acoplamento). As principais características dos mecanismos de interação entre superfícies poliméricas e reforço são (MATTHEUS, 1995):

Interação mecânica: O encaixe ou entrosamento de duas superfícies mostrado na figura 2.19 é resultante das interações do tipo van der Waals. A interação é mais efetiva em superfícies rugosas devido à maior área de contato. Em muitos casos, esse mecanismo de interação agindo isoladamente não é muito encontrado e o que se tem é a interação mecânica em conjunto com outro tipo de mecanismo (MATTHEUS; RAWLINGS, 1995), como mostrado na figura 2.19.

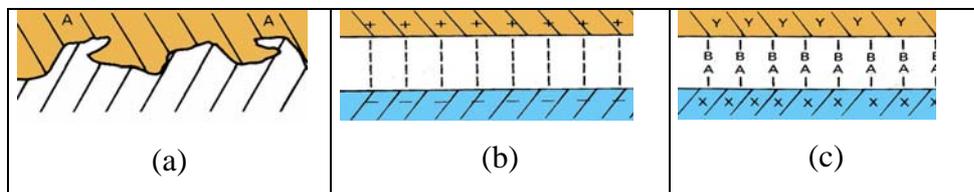


Figura 2.19 - Representação das interações do tipo interação mecânica(a), sendo A(superfície da matriz); interação eletrostática (b); ligação química(c) (MATTHEUS; RAWLINGS, 1995).

Interação eletrostática: a interação ocorre entre a matriz e o reforço, quando uma superfície é eletricamente carregada positivamente e outra negativamente. Isto leva a atração eletrostática entre os componentes dos compósitos, que depende da diferença de cargas entre suas superfícies, como mostrado esquematicamente na figura 2.19. As interações eletrostáticas são de curto alcance e são efetivas em distância da ordem de dimensão atômica. A presença de contaminantes sólidos e gasosos diminui o efeito desse tipo de mecanismo (MATTHEUS, 1995).

Ligação química: no contexto da ciência de compósitos, a ligação química é formada entre um grupo químico da superfície do reforço (Y, na figura 2.19, c) o grupo compatibilizante (AB, na figura 2.19, c) e a matriz (X, na figura 2.19, c). A melhora de

propriedades introduzida pelas ligações químicas depende do número de ligantes por unidade de área e do tipo de ligação. Esse tipo de ligação química pode ocorrer com o uso de agentes de acoplamento. Um exemplo comum para sistema matriz/fibra natural corresponde ao uso de anidridos (MATTHEUS, 1995).

A obtenção de uma interface fibra-matriz próxima a ideal melhora as propriedades mecânicas dos compósitos finais. Na figura 2.20 estão mostrados os fatores que influenciam estas propriedades mecânicas (RAJ; KOKTA, 1992).

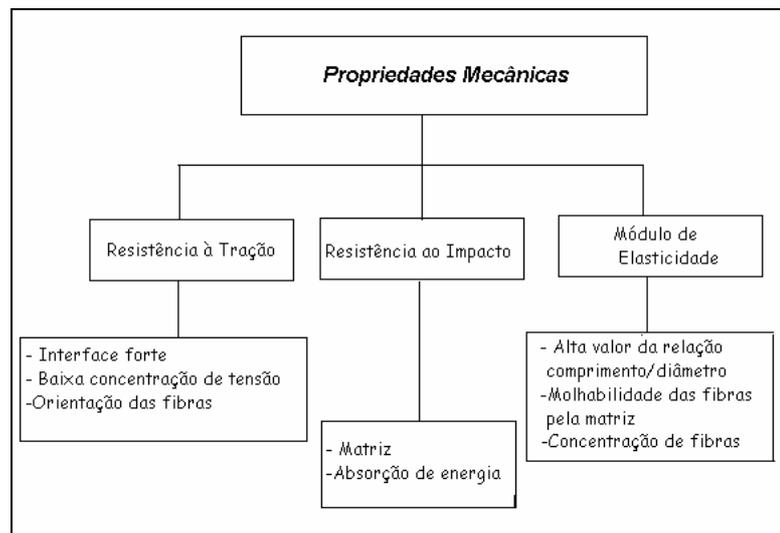


Figura 2.20 - Fatores que influenciam as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras curtas (RAJ e KOKTA, 1992).

As propriedades mecânicas dos materiais compósitos dependem tanto das propriedades da matriz como das propriedades das fibras. A resistência à tração apresenta maior sensibilidade às propriedades da matriz, enquanto as propriedades das fibras são mais importantes para o módulo de elasticidade. Por outro lado, a combinação entre as propriedades da fibra e matriz é necessária para se obter valores satisfatórios de resistência ao impacto (RAJ ; KOKTA, 1992).

2.4.2 Comprimento crítico da fibra

Para se atingir um nível de tensão máxima na fibra, o comprimento da fibra deve ser maior ou igual ao um valor crítico conhecido como comprimento crítico da fibra (L_c).

Para o compósito, o comprimento crítico da fibra pode ser calculado por:

$$L_c = r_f \phi / 2r_i, \quad (2.1)$$

sendo r_f a resistência da fibra, ϕ o diâmetro da fibra e r_i a resistência interfacial.

Quando o comprimento da fibra for menor, igual ou maior que o comprimento crítico podem ocorrer as seguintes situações:

- Se $L < L_c$: A tensão não atinge um valor suficiente para quebrar a fibra e outros mecanismos como a ruptura da matriz e o arrancamento da fibra (pull-out) poderão ocorrer.

- Se $L = L_c$: Neste caso o pico de tensão pode atingir a tensão de fratura da fibra no centro desta.

- Se $L > L_c$: O pico de tensão é aplicado na parte central da fibra, podendo ocorrer fratura da mesma.

Adicionalmente, o comprimento crítico do material de reforço também é uma função da matriz e do reforço, pois o valor de comprimento ideal para uma determinada matriz e fibra podem não se adequar para outra matriz e fibra (MATTHEWS, 1994). Devido a descontinuidade de fibras vegetais, faz-se necessário considerar que a resistência à tração dos compósitos são fortemente influenciadas pelo comprimento e orientação das fibras que o reforçam.

O efeito do comprimento da fibra nas propriedades mecânicas de diferentes sistemas resina/fibra tem sido reportado por diferentes autores. Shin et al (1999) avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos de epóxi reforçados com fibras de bambu, variando o comprimento e concluíram que o aumento do desempenho dos compósitos seguia a seguinte ordem fibras longas de bambu (4,0cm) > fibras médias (1,0 cm) > fibras curtas (0,5 cm).

Paiva e Frollini (2001) analisaram o comportamento frente ao impacto de compósitos de matriz fenólica (sem entalhe), de orientação randômica fibras de sisal com 1,5, 2,0 e 3,0 cm de comprimento, sendo observado um aumento da resistência ao impacto com o acréscimo de comprimento das fibras.

Razera e Frollini (2004) realizaram um estudo variando o comprimento de fibras de juta (3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0 cm) em compósitos fenólicos (sem entalhe) reforçados com essa fibra, sendo que o comprimento de 4,0 cm levou a um acréscimo de 40% na resistência ao impacto com relação ao compósito reforçado com fibras de 3,5 cm. Comprimentos superiores a 4,0 cm levaram a compósitos com menor resistência ao impacto.

Resultado similar foi encontrado por Devi et al.(1997). Estudando a resistência à tração, flexão e ao impacto de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de abacaxi, em função da quantidade, comprimento e modificação superficial da fibra, observaram que as propriedades mecânicas foram otimizadas para o comprimento de fibra de 3,0 cm, tendo sido consideradas fibras com comprimentos de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 cm.

No presente trabalho, o comprimento das fibras de coco e de bananeira foram diversificados, visando avaliar a influência deste parâmetro nas propriedades dos compósitos obtidos.

2.5 Modificadores de superfície de fibras lignocelulósicas

As características de superfície das fibras (ou agentes de reforço) são determinantes à transferência de tensão da matriz para a fibra (RAJ E KOKTA, 1992); (SIMONSEN, 1997). Em muitos casos, os pré-tratamentos das fibras vegetais com agentes modificadores adequados são realmente necessários, aumentando a molhabilidade das fibras pela matriz. Como resultado disto, a dispersão e as propriedades mecânicas são melhoradas. Os tipos de modificações químicas ou físicas das superfícies das fibras devem ser feitos de acordo com o tipo de matriz polimérica (RAJ E KOKTA, 1992).

2.5.1 Ar ionizado

A superfície de fibras vegetais pode ser modificada via tratamento com ar ionizado. O sistema de ionização de ar utilizado fundamenta-se no princípio de descarga corona (Figura 2.21). A diferença entre o ar ionizado e a descarga corona é que no ar ionizado, utilizado no presente trabalho, a corrente fixa foi de 5 mA (RAZERA,2001) e a descarga corona utiliza corrente variadas superiores a 20 mA (GASSAN, 2000).

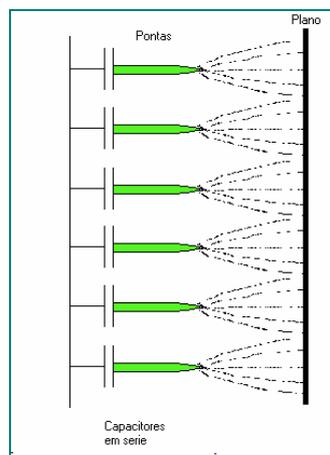


Figura 2.21 - Desenho representativo do sistema de ionização de ar (RAZERA, 2001)

A eliminação de cargas eletrostáticas em materiais não condutores (como as fibras lignocelulósicas) não é trivial e só é possível via tratamentos específicos como, a ionização de moléculas presentes no ar. Tal princípio permite que ocorram cisões nas moléculas componentes do ar, gerando fragmentos que podem ter carga positiva ou negativa. Estes fragmentos podem interagir com a superfície das fibras e potencialmente neutralizar as diferentes cargas presentes na superfície do material, até que a neutralidade seja alcançada, eliminando atração eletrostática. Ainda, esta interação pode levar a criação de sítios com cargas na superfície das fibras, o que pode gerar repulsão eletrostática entre sítios com cargas de mesmo sinal. Em decorrência destes possíveis processos, no caso de fibras lignocelulósicas presume-se que a agregação de feixes de fibras seja minimizada. Um dos métodos utilizados para ionização do ar é o chamado de descarga corona [DONG, 1992; ZANG, 1998; SUN, 1999; GASSAN, 2000], conforme já mencionado.

A descarga corona em fibras lignocelulósicas pode levar a modificações de superfície que incluem a formação de microfissuras na superfície do material. Essas microfissuras podem levar a um aumento na adesão pelo aumento na área de contato fibra/resina. Entretanto, alternativamente pode originar regiões de concentração de tensão devido a presença de microvazios. O efeito depende da energia superficial, viscosidade da resina a ser utilizada, tamanho e quantidade de irregularidades superficiais (UERAHA, 1990).

Um estudo do tratamento corona em filmes de poliolefinas foi realizado por Sun et al (1999). Concluíram que a descarga corona introduziu grupos polares na superfície das poliolefinas e, conseqüente, aumento na energia superficial e melhoria na adesão das poliolefinas. Provavelmente, o tratamento ocasionou reações de oxidações superficiais, através de modificação química dos componentes da matriz.

No presente trabalho, fibras vegetais foram submetidas a tratamento com ar ionizado.

2.5.2 Tratamento Alcalino

O tratamento com solução alcalina de fibras lignocelulósicas é denominado de mercerização. O nome do tratamento foi dado em homenagem à J. Mercer (1791-1866) inventor do processo de mercerização patentado em 1850, mas só utilizado em 1895.

O tratamento das fibras lignocelulósicas com solução de NaOH (mercerização) provoca uma diminuição do grau de agregação das fibras (GASSAN, 1999) podendo resultar

em benefícios consideráveis para a utilização das mesmas como agente de reforço em compósitos (BISANDA, 2000; RAY, 2001).

Considerando-se que os grupos -OH presentes nas fibras, correspondem majoritariamente às hidroxilas alcoólicas, ou seja, ácidos fracos, pode-se propor que a interação seja similar à representada esquematicamente na figura 2.22:

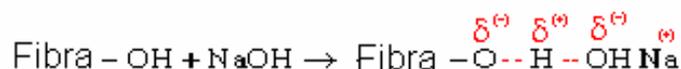


Figura 2.22 - Modelo representativo da interação da fibra lignocelulósica com o NaOH.

Normalmente, a interação é representada como uma reação ácido/ base (SREKALA, 2000) (Figura 2.23), o que não deve ocorrer de forma quantitativa, tendo em vista o caráter de ácido fraco da hidroxila, conforme já mencionado:

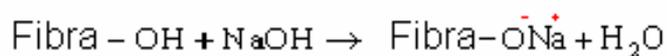


Figura 2.23 - Representação da reação entre a fibra lignocelulósica e NaOH

A desagregação das fibras pode ocorrer em um nível molecular devido ao rompimento de ligações hidrogênio entre as cadeias celulósicas vizinhas o que se reflete num rearranjo dos feixes de fibras, mas o tratamento alcalino exerce uma maior influência nas polioses (hemiceluloses) e lignina (GASSAN, 1999).

No caso das fibras de juta, Mohanty, Mistra (1995) afirmam que, embora não sabendo a estrutura exata desta fibra lignocelulósica, a lignina deve comportar-se como agente de ligação entre os carboidratos por dois tipos de ligação: uma sensível a álcali e outra resistente a álcali. As ligações sensíveis a álcali são aquelas do tipo éster, resultantes de reações entre o grupo hidroxila da lignina e carboxila presentes em anéis da hemicelulose, do tipo ácido urônico, assim como as ligações tipo éter que podem se formar a partir de grupos hidroxila da celulose. A lignina, sendo polifuncional, combina-se com várias cadeias de moléculas vizinhas da celulose e hemicelulose (polioses), comportando-se como uma estrutura de ligação entre essas cadeias.

Vários pesquisadores tem reportados a melhora das propriedades mecânicas das fibras lignocelulósicas quando alcalinizadas em diferentes concentrações de NaOH. Bisanda e

Ansell (1996) utilizaram uma solução de 0,5N NaOH, Sreekala e colaboradores (1997) e Geethamma et al (1995) usaram 5% NaOH para remover impurezas da superfície das fibras da mamona e de coco, respectivamente. Mwaikambo e Ansell (2002) trataram fibras de cânhamo, juta, sisal e capoque com várias concentrações e encontraram que a concentração de 6% NaOH foi a ideal em termos de separação de fibras, sem alteração no índice de cristalinidade das fibras. Aziz et al. (2004) realizaram um estudo sobre o efeito do tratamento com álcali de fibras de taboa e cânhamo nas propriedades de compósitos (matriz de poliéster) e compararam com compósitos de fibras não tratadas. Relatam que ocorreu uma maximização dos resultados com relação as propriedades de flexão. O mesmo não ocorreu para propriedade de resistência ao impacto, sendo que os autores concluíram que aparentemente não é possível obter compósitos que possuam ao mesmo tempo uma alta resistência e máxima tenacidade. Portanto, os compósitos devem ser produzidos para um fim específico e com as propriedades mecânicas desejadas para aquela aplicação.

A mercerização usualmente é realizada com soluções alcalinas diluídas, para que não ocorra a degradação das fibras, pela extração excessiva de polioses e lignina (BISANDA, 2000).

No presente trabalho as fibras vegetais foram tratadas com solução alcalina, a fim de avaliar o efeito deste tratamento sobre as propriedades dos compósitos obtidos.

2.6 Caracterização de Fibras e Compósitos

Dentre as várias técnicas utilizadas para a caracterização de fibras e compósitos, algumas foram destacadas e serão discutidas a seguir.

2.6.1 Cromatografia Gasosa Inversa

Muitos problemas tecnológicos e industriais estão relacionados às interações interfaciais entre materiais, como a dificuldade de controle da interação matriz/reforços (conforme descrito no item 2.4), compatibilizadores de revestimentos e mesmo superfícies não adesivas. A solução dessa questão pode ocorrer através da caracterização da superfície dos sólidos, particularmente daqueles que não são facilmente analisados através de outros métodos, como ocorre com fibras ou pós (GUTIERREZ, 2005); (THIELMANN, 2004).

Na cromatografia gasosa ocorre a separação ou identificação de solutos em uma mistura, baseado no fato que, cada soluto tem uma interação específica com a fase estacionária, e conseqüentemente, diferentes solutos atravessam a coluna, carregados por um gás inerte, em tempos diferentes (BELGACEM, 1999); (VOELKEL, 2004).

Na cromatografia gasosa inversa (IGC) este fato é utilizado, com o uso de uma série de solutos (sondas), de características físico-químicas conhecidas, que são injetados em colunas, medindo-se os seus V_n (volume de retenção), obtendo-se assim informações sobre a natureza do material que preenche a coluna, neste caso o material sob investigação (GUTIERREZ, 1999); (VOELKEL, 2004).

2.6.1.1 Determinação do Volume de Retenção

O cromatograma de IGC fornece as seguintes informações: (i) o tempo de retenção, t_r , de uma dada sonda, (ii) o tempo de retenção, t_0 do volume morto da coluna, (iii) a taxa do fluxo do gás de arraste, F , a pressão dentro (P_i) e fora (P_o) da coluna. Esses dados experimentais permitem o cálculo do volume de retenção, V_n , que é usado como parâmetro termodinâmico nas medidas de IGC:

$$V_n = F D (t_r - t_0) \quad (2.2)$$

sendo D o fator de correlação de James-Martin apud Belgacem² para compressibilidade do gás, que pode ser calculado pela equação (2):

$$D = \frac{3 \left[\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^2 - 1 \right]}{2 \left[\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^3 - 1 \right]} \quad (2.3)$$

Para picos perfeitamente simétricos, o tempo de retenção (t_R) consiste no valor numérico correspondente à intensidade máxima. Para picos assimétricos, Conder apud Belgacem³ introduziu a razão η , que é uma medida simples de assimetria. Esse parâmetro é a

² JAMES A. T.; MARTIN A.J.P. *Biochem J.* v. 50, p. 679, 1952. apud BELGACEM M. N.; GANDINI A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the superface of fibers and powders. In: INTERFACIAL Phenomena in Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1999. 56p.

³ CONDER J. R.; McHALE S.; JONES M.A. *Anal. Chem.* v.58, p. 427, 1989. apud BELGACEM M. N.; GANDINI A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the superface of fibers and powders. In: INTERFACIAL Phenomena in Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1999. 54p.

razão entre o final da curva (após eluição) até o pico e o início da curva (antes da eluição), sendo ambas as laterais medidas nos seus respectivos pontos de inflexão. A razão é, portanto, igual a a/b como mostrado na figura 2.24. Para picos simétricos η é igual à unidade. Conder e Young apud Belgacem⁴ recomendam o uso do método para pico máximo quando a razão η varia entre 0,7 a 1,3. Como no presente trabalho $\eta > 1,3$, para todos os cromatogramas obtidos, a equação $t_r = (t_1 + t_2)/2$ foi utilizada, sendo t_1 e t_2 os valores do intercepto da tangente do pico cromatográfico com a linha de base, como mostrado na Figura 2.24.

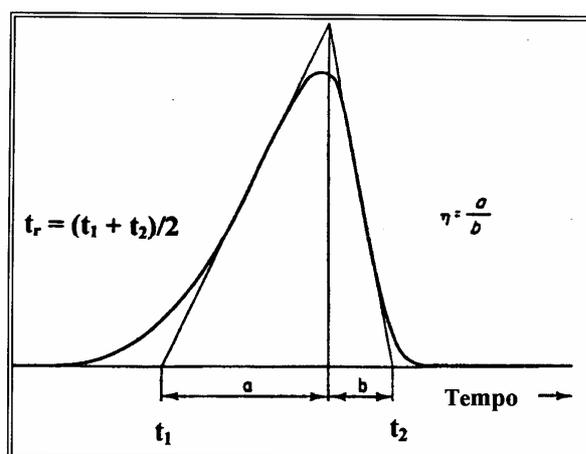


Figura 2.24 - Determinação da razão (η) e o tempo de retenção (t_R) para picos assimétricos (BELGACEM, 1999).

2.6.1.2 Determinação do Componente Dispersivo

Quando se injeta uma quantidade mínima de vapor de soluto, no limite de sensibilidade de detecção do ionizador de chama (FID), assume-se a não ocorrência de interação soluto/soluto, ou seja, somente mecanismos de interação do tipo adsorção/dessorção ocorrem entre a sonda e o material sob análise, que preenche a coluna. Nessas condições, a lei de Henry pode ser aplicada e a proporção de soluto adsorvido e, portanto, V_n independe da concentração da sonda (GUTIERREZ, 2005; LLOYD, 1984; BELGACEM, 1999).

Duas aproximações foram elaboradas para o cálculo do componente dispersivo da energia superficial do sólido sob investigação por IGC, na condição de diluição infinita.

⁴ CONDER J. R.; YOUNG C. L. *Physicochemical Measurements in Gas Chromatography*, John Wiley and Sons, New York, 1979. apud BELGACEM M. N.; GANDINI A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the superface of fibers and powders. In: INTERFACIAL Phenomena in Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1999. 55p

Ambas foram baseadas no formalismo de Fowke apud Belgacem⁵, que considera que a energia superficial de qualquer substância pode ser descrita como a soma das contribuições dispersivas (γ_S^D) e específicas (γ_S^{SP}):

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^{SP} \quad (2.4)$$

A mesma aproximação pode ser estendida para o trabalho de adesão (W_A) entre duas fases:

$$W_A = W_A^D + W_A^{SP}, \quad (2.5)$$

sendo: W_A^D , a componente do trabalho de adesão da contribuição dispersiva e W_A^{SP} a componente do trabalho de adesão da contribuição específica.

Dorris apud Belgacem⁶ assumiram que a energia livre de adsorção do grupo metileno ($\Delta G_A^{(CH_2)}$) pode ser relacionada com o trabalho de adesão e com a superfície do sólido sob investigação, através da seguinte expressão:

$$\Delta G = N a_{(CH_2)} W_A^{(CH_2)}, \quad (2.6)$$

sendo: N o número de Avogadro e $a_{(CH_2)}$ a área superficial do grupo metileno.

De acordo com Girifalco apud Belgacem⁷, o trabalho dispersivo de adesão pode ser expresso como:

$$W_A = 2(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{1/2} \quad (2.7)$$

Combinando-se as equações (2.6) e (2.7) tem-se:

$$-\frac{\Delta G_A^{(CH_2)}}{N a_{(CH_2)}} = 2\sqrt{\gamma_{(CH_2)}^D \gamma_S^D}, \quad (2.8)$$

ou

$$\gamma_S^D = \frac{\Delta G_A^{(CH_2)^2}}{4N^2 (a_{CH_2})^2 \gamma_{(CH_2)}}, \quad (2.9)$$

⁵ FOWKES F. M. *Ind. Eng. Chem.* V. 56, p. 40, 1964. apud BELGACEM M. N.; GANDINI A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the superface of fibers and powders. In: INTERFACIAL Phenomena in Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1999. 56p.

⁶ DORRIS G. M.; GRAY D. G. *J. Colloid Interface Sci.* v.77, p.353, 1980. apud BELGACEM M. N.; GANDINI A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the superface of fibers and powders. In: INTERFACIAL Phenomena in Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1999. 56p.

⁷ GIRIFALCO L. A.; GOOD R. J. *J. Phys. Chem.* v.61, p.904. 1957. apud BELGACEM M. N.; GANDINI A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the superface of fibers and powders. In: INTERFACIAL Phenomena in Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1999. 56p.

em que $\gamma_{(CH_2)}$ é a energia superficial do polímero polietileno de massa finita, dada pela Eq.(2.9):

$$\gamma_{(CH_2)} = 34 - 0,058T \text{ (mJ / m}^2\text{)} \quad (2.10)$$

A energia livre ΔG_A do grupo metileno foi relacionada com o coeficiente de partição da superfície, K_s , que caracteriza a interação adsorbato/adsorbente, ou como uma função do tempo de retenção, V_n , como a seguir:

$$\Delta G_A = -RT \ln \left(\frac{K_s p_{s,g}}{\Pi_s} \right), \quad (2.11)$$

ou

$$\Delta G_D = -\Delta G_A = RT \ln \left(\frac{V_n p_o}{S m \pi_o} \right), \quad (2.12)$$

em que ΔG é a energia livre de desorção (ou adsorção) de 1 mol de soluto no estado de referência, definido pela pressão de expansão bidimensional π_o de um filme adsorbente, para um gás no estado de referência, definido pela pressão parcial P_o de um soluto; $p_{s,g}$ a pressão de vapor do gás; Π_s , a expansão ou pressão superficial de um gás adsorvido no seu estado padrão; S a área específica e m a massa do substrato na coluna (LOYD, 1984).

Dois estados de referência podem ser considerados, isto é, o definido por Kemball apud Belgacem⁸, sendo $P_o = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $\pi_o = 6,08 \times 10^{-5} \text{ N/m}$, e o proposto por De Boer apud Belgacem⁹, em que $P_o = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $\pi_o = 3,38 \times 10^{-4} \text{ N/m}$.

As equações (2.11) e (2.12) contêm cinco constantes em cada uma delas e podem ser simplificadas como:

$$\Delta G = RT \ln K_s + C_1 \quad (2.13)$$

$$\Delta G = RT \ln V_n + C_2 \quad (2.14)$$

sendo: K_s o coeficiente de partição da superfície, que caracteriza a interação adsorbente/adsorbato, e V_n o tempo de retenção do adsorbato.

⁸ KEMBALL C.; RIDEAL E. K. *Proc. Roy. Soc. A* v. 187, p. 53, 1946. apud BELGACEM M. N.; GANDINI A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the surface of fibers and powders. In: INTERFACIAL Phenomena in Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1999. 57p.

⁹ De BOER J. H.; KRUYER S. *Proc. K. Ned. Akad. Wet B* v. 55, p.451, 1952. apud BELGACEM M. N.; GANDINI A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the surface of fibers and powders. In: INTERFACIAL Phenomena in Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1999. 57p.

Dorris apud Belgacem¹⁰ consideram que a energia livre do grupo metileno, $\Delta G_A^{(CH_2)}$, pode ser expressa por:

$$\Delta G_A^{(CH_2)} = \Delta G_A^{(C_{n+1}H_{2n+4})} - \Delta G_A^{(C_nH_{2n+2})}, \quad (2.15)$$

A partir das equações (12), (13) e (14) a energia livre correspondente para o grupo metileno, $\Delta G_A^{(CH_2)}$, pode ser obtida de:

$$\Delta G_A^{(CH_2)} = -RT \ln \left[\frac{K_S^{(C_{n+1}H_{2n+4})}}{K_S^{(C_nH_{2n+2})}} \right], \quad (2.16)$$

ou:

$$\Delta G_A^{(CH_2)} = -RT \ln \left[\frac{V_n^{(C_{n+1}H_{2n+4})}}{V_n^{(C_nH_{2n+2})}} \right], \quad (2.17)$$

Combinando-se as Eq. (2.9) e (2.16) como uma parte e as Eq. (2.9) e (2.17) como outra, a componente de London da energia superficial pode ser escrita pelas expressões das Eq. (2.18) e (2.19), como segue:

$$\gamma_D^S = \frac{RT \ln \left[\frac{K_S^{(C_{n+1}H_{2n+4})}}{K_S^{(C_nH_{2n+2})}} \right]^2}{4N^2 (a_{CH_2})^2 \gamma_{(CH_2)}}, \quad (2.18)$$

ou

$$\gamma_S^D = \frac{\left[RT \ln \frac{V_n^{(C_{n+1}H_{2n+4})}}{V_n^{(C_nH_{2n+2})}} \right]^2}{4N^2 (a_{CH_2})^2 \gamma_{(CH_2)}}, \quad (2.19)$$

Como representado esquematicamente na figura 2.26 pela aproximação de Dorris apud Belgacem¹¹.

O valor de 6 \AA é o valor aproximado da área seccional do CH_2 , e normalmente é o valor utilizado.

¹⁰ DORRIS G. M.; GRAY D. G. *J. Colloid Interface Sci.* v.77, p.353, 1980. apud BELGACEM M. N.; GANDINI A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the superface of fibers and powders. In: INTERFACIAL Phenomena in Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1999. 56p.

¹¹ DORRIS G. M.; GRAY D. G. *J. Colloid Interface Sci.* v.77, p.353, 1980. apud BELGACEM M. N.; GANDINI A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the superface of fibers and powders. In: INTERFACIAL Phenomena in Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1999. 56p.

Schultz apud Belgacem¹² propuseram um segundo método de determinação do componente dispersivo da energia livre do adsorbato sob investigação. Esses autores usaram as equações de Dorris apud Belgacem¹¹ e correlacionaram com a energia livre de adsorção/dessorção:

$$RT \ln V_n = 2Na\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + C, \quad (2.20)$$

sendo N o n° de Avogadro, a a área superficial da molécula sonda, e γ_L^D o componente dispersivo da energia superficial da molécula sonda no estado líquido.

Como se pode verificar na Eq.(2.20), o uso da série de alcanos como sonda, os quais interagem com o substrato sob investigação através das forças dispersivas faz com que, γ_S^D possa ser obtido pela inclinação de uma reta (Figura 2.25), quando plota-se $RT \ln V_n$ versus $a(\gamma_L^D)^{1/2}$. Esta função linear é usualmente chamada de linha de referência. A figura 2.25 mostra uma curva típica desta aproximação.

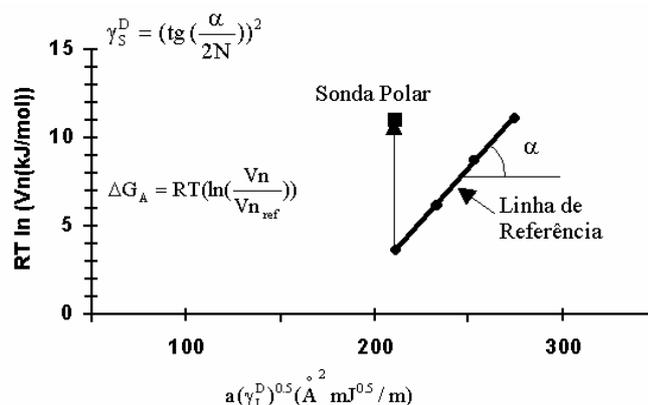


Figura 2.25 - Esquema representativo da determinação da energia dispersiva e interações específicas das sondas (ΔG_A), de acordo com Schultz apud Belgacem¹³

Schutz apud Belgacem¹³ compararam os valores de γ_S^D determinados por ambos procedimentos Eq.(2.19) e (2.20) e encontraram uma boa aproximação entre os dois

¹² SCHULTZ J.; LAVIELLE L.; MARTIN C. *J. Chimie Phys.* V. 84, p. 231, 1987. apud BELGACEM M. N.; GANDINI A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the superface of fibers and powders. In: INTERFACIAL Phenomena in Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1999. 59p.

¹³ SCHULTZ J.; LAVIELLE L.; MARTIN C. *J. Chimie Phys.* V. 84, p. 231, 1987. apud BELGACEM M. N.; GANDINI A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the superface of fibers and powders. In: INTERFACIAL Phenomena in Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1999. 59p.

procedimentos, quando se utiliza para o cálculo da área seccional superficial do grupo CH₂ o valor de 6 Å.

2.6.1.3 Determinações das Propriedades Ácido-Base

Em adição às interações dispersivas, sondas polares são injetadas para o estudo das possíveis interações doador-aceptor com a superfície do sólido estudada. Essas interações são obtidas a partir da linha de referência (linha de referência dos alcanos) e podem ser quantificadas como a energia livre, ΔG_A , de adsorção/dessorção da sonda específica polar (SUN, 2003); (ASTEN, 2000):

$$\Delta G_A = \Delta G_A^D + \Delta G_A^{SP} = N a W_A^D + N a W_A^{SP} \quad (2.21)$$

A energia livre dispersiva de adsorção pode ser expressa como:

$$\Delta G_A^D = N a W_A^D = R T \ln V_{n \text{ ref}}, \quad (2.22)$$

A partir da combinação das equações (2.14), (2.21) e (2.22) tem-se:

$$R t \ln V_n = R T \ln V_{n \text{ ref}} + N a V_A^{SP}, \quad (2.23)$$

ou

$$\Delta G_A^{SP} = N a W_A^{SP} = R T \left[\frac{\ln V_n}{\ln V_{n \text{ ref}}} \right], \quad (2.24)$$

em que V_n é o volume de retenção da sonda polar e V_n^{ref} é obtido a partir da linha de referência dos alcanos no valor de $(\gamma_L^D)^{1/2}$ (Figura 2.25).

Para calcular as características ácido-base da superfície sólida por IGC, diferentes aproximações são propostas na literatura (ASTEN, 2000); (BELGACEM, 1999). A mais simples consiste no estudo das interações específicas entre a superfície investigada e duas moléculas polares de referência, uma com característica de doadora e outra de aceptora (SUN, 2003).

O valor de ΔG do sólido é determinado pela relação dos valores correspondentes de AN_s e DN_s do par de sondas polares. Assumindo-se que esses parâmetros descrevem o

respectivo caráter ácido/base da superfície, a razão AN_s / DN_s passa a ser de grande importância (BELGACEM, 1999):

$$\Delta G_A^{SP} \text{ doador} \equiv AN_s \quad \text{e} \quad \Delta G_A^{SP} \text{ acceptor} \equiv DN_s, \quad \text{portanto, tem-se:}$$

$$\left[\frac{\Delta G_A^{SP} \text{ doador}}{\Delta G_A^{SP} \text{ acceptor}} \right] \equiv \left[\frac{AN_s}{DN_s} \right]. \quad (2.25)$$

Foi proposto que (BELGACEM, 1999):

$$AN_s / DN_s \geq 1,1 \quad \text{superfície ácida}$$

$$AN_s / DN_s \leq 0,9 \quad \text{superfície básica}$$

$$0,9 < AN_s / DN_s < 1,1 \quad \text{superfície anfótera}$$

$$AN_s \approx DN_s \approx 0 \quad \text{superfície neutra ou não polar}$$

Os pares doadores/acceptores mais usados são o tetraidrofurano/clorofórmio e éter/cloreto de metila (BELGACEM, 1999, 1995 e 1996). A figura 2.26 mostra de forma esquemática como determinar a energia dispersiva e interações específicas das sondas.

Belgacem (1995, 1996 e 1999) realizou um amplo estudo sobre as propriedades superficiais de fibras naturais (celulose, lignina, polpa termomecânica e termoquímica, polpa branqueada e madeira) e sintéticas (fibra de vidro, Kevlar, nylon 66, polietileno teraftalato e polietileno) com diferentes tratamentos caracterizando-as por meio de cromatografia gasosa inversa. Concluiu que os tratamentos influíram nos dois componentes de energia superficial de todas as fibras estudadas e que esses resultados estão em concordância com outros métodos de caracterização de energia superficial.

Gassan (2000) submeteu fibras de juta a sistema de descarga corona, variando a corrente (máximo 200 μA) e as analisou por IGC, observando um aumento da polaridade da fibra de juta, conforme o aumento da corrente. Já o componente dispersivo permaneceu constante.

No presente trabalho, as fibras vegetais utilizadas como reforço em compósitos, foram caracterizadas via IGC.

2.6.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais compósitos dependem tanto das propriedades da matriz como do material fibroso usado como reforço, conforme já mencionado.

No presente trabalho, destaca-se a resistência ao impacto como propriedade mecânica avaliada, devido a importância desta em compósitos.

2.6.2.1 Resistência ao impacto

O comportamento referente ao impacto de compósitos reforçados com fibras depende de muitos fatores incluindo a natureza de seus constituintes, interface fibra/matriz, a construção e geometria dos compósitos, assim como das condições de teste. A fratura do corpo-de-prova ocorre em decorrência de fatores como fratura da matriz, descolamento fibra/matriz e arrancamento da fibra, denominado “pull-out”. Destes, o mecanismo de “pull out” pode ser destacado por ser um importante mecanismo de concentração/dissipação de energia no compósito reforçado com fibras. A aplicação de uma carga transferida para matriz e para a fibra pode exceder a resistência conferida pela interação interfacial fibra/matriz, e o descolamento ocorre.

A energia requerida para completa ruptura de um corpo-de-prova em um teste de impacto tipo Izod é constituída dos seguintes componentes ((ASTM D-256) (CORREA, 1999)):

$$E_T = E_A + E_B + E_C + E_D + E_E + E_F + E_G + E_H + E_I \quad (2.26)$$

sendo:

E_A = energia necessária para iniciar a fratura do corpo-de-prova entalhado;

E_B = energia necessária para propagação da fratura a partir da extremidade do entalhe através da área de ligamento do corpo-de-prova;

E_C = energia necessária para arremesso da seção fraturada do corpo-de-prova;

E_D = energia necessária para deflexão do corpo-de-prova antes do início do crescimento da trinca;

E_E = energia dissipada com a vibração do martelo após o choque;

E_F = energia dissipada na vibração de toda estrutura do equipamento;

E_G = energia dissipada por atrito (dissipação em rolamentos e resistência do ar);

E_H = energia dissipada por deformação plástica na região de choque do martelo com o corpo de prova;

E_f = energia dissipada por fricção na região de contato do martelo com o corpo-de-prova.

Os materiais considerados frágeis, como os polímeros fenólicos não reforçados, são representados pelas componentes E_A e E_C da equação 2.26 (CÔRREA, 1999).

Os principais mecanismos de falha dos materiais compósitos que podem ser observados durante os ensaios de impacto estão mostrados esquematicamente na Figura 2.26.

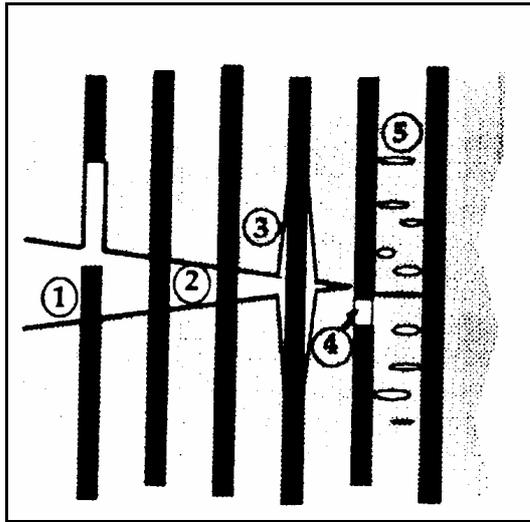


Figura 2.26 - Mecanismo de falha em compósitos: (1) “pull-out”; (2)deslizamento (ou ancoramento) da fibra (“fiber bridging”); (3) descolamento (“debonding”); (4) falha da fibra e (5) falha da matriz (ANDERSON, 1995); (TITA,2002).

No mecanismo (1), conhecido por “pull-out”, ocorre o arrancamento da fibra de dentro da matriz geralmente após a propagação da trinca, ou seja, logo após a ocorrência do mecanismo (2) que é conhecido por “fiber bridging” e, na maioria dos casos, encontra-se em compósitos poliméricos reforçados com fibras frágeis, matrizes dúcteis e interface envolvendo interações intensas. Desta maneira, a trinca se propaga pela matriz e a fibra forma uma ponte interligando as duas superfícies da matriz fraturada. Por outro lado, a ponta da trinca dá origem a regiões com concentração de tensão até mesmo fora do plano de propagação da mesma. Estas tensões podem provocar o “debonding”(3) que se caracteriza pelo descolamento entre a fibra e a matriz, devido a presença de uma interface fraca. Este mecanismo conduz ao rompimento da interação existente entre a fibra e a matriz. Essa região na qual se concentram tensões, poderá também levar à falha da fibra (4) devido a sua alta fragilidade, ou até a falha da matriz (5) pelo mesmo motivo (ANDERSON, 1995); (TITA, 2002).

2.6.3 Absorção de água

Polímeros absorvem água quando expostos à umidade ou submersos em meio aquoso. O grau de absorção dependerá da polaridade do polímero, da habilidade de desenvolver ligação hidrogênio, da cristalinidade (quando se trata de polímero termoplástico), do grau de entrecruzamento (no caso de polímero termorrígido), dentre outros fatores, por exemplo, ligados ao processamento do material (ALVAREZ, 2004).

No caso de polímeros reforçados com fibras vegetais (compósitos), a natureza hidrofílica destas fibras (principalmente consequência das hidroxilas presentes na celulose, hemicelulose e mesmo na lignina) aumenta a capacidade de absorção de água do material, quando comparado com o polímero, isoladamente. Considerando que estes materiais podem ser expostos à umidade (ou mesmo serem submersos em água) quando aplicados, estudos referentes à absorção de água se revestem de interesse acadêmico e prático (POTHAN, 2004).

A absorção de água, dependendo da intensidade com que aconteça, pode levar a perda de estabilidade dimensional e modificações nas propriedades mecânicas (água atua como agente de plasticização) (POTHAN, 2004).

A umidade é absorvida nos compósitos principalmente por dissolução de água na estrutura polimérica, no volume livre de estruturas termorrígidas e ligação hidrogênio entre a água e grupos hidrofílicos dos componentes dos compósitos. Ainda, as microtrincas, que possam existir no material, podem ser responsáveis pelo transporte e local de alojamento de água. A figura 2.27 mostra os possíveis locais de permeação da água nos compósitos (SREEKALA, 2002):

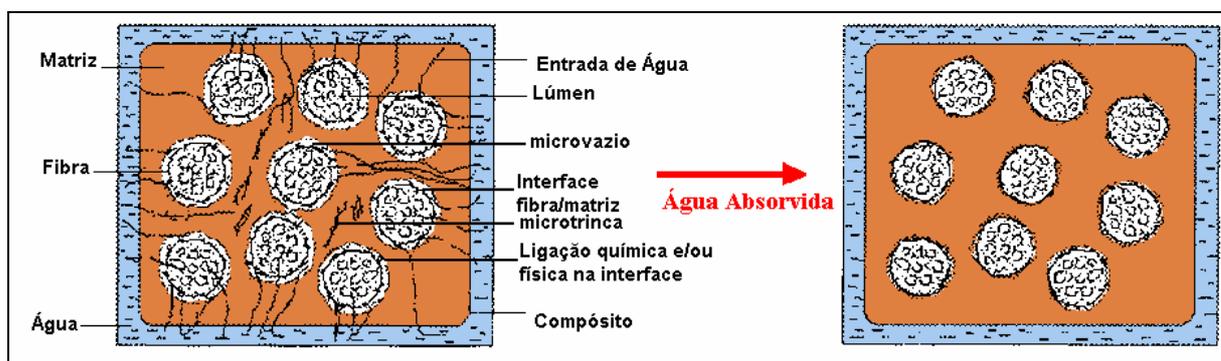


Figura 2.27 - Esquema representativo dos mecanismos de absorção de água de uma secção transversal de compósito reforçado com fibras lignocelulósicas (SREEKALA, 2002).

Sreekala, Kumaran e Thomas (2002) investigaram a relação entre a absorção de umidade de compósitos de matriz fenólica reforçados com fibras do mamoeiro com diferentes proporções de fibra (10, 20, 30, 40 e 50% em massa). Eles concluíram que a absorção de água aumenta linearmente com o aumento da quantidade de fibra. Neste mesmo trabalho, fizeram experimentos variando a temperatura e observaram que a absorção de água aumenta em temperatura mais elevadas e atribuíram a expansão de microcavidades dos compósitos que ocorrem em altas temperaturas. Ainda neste trabalho, eles fixaram em 40% em massa de fibras de mamoeiro e realizaram diferentes tratamentos de fibras (alcalino, graftização com acrilonitrila, KMnO_4 , acetilação, radiação com γCo^{60} a taxa de $0,1 \text{ Mrad h}^{-1}$, recobrimento com látex). Com este estudo, esperavam que ocorresse uma redução na absorção de água, como ocorre normalmente com as fibras lignocelulósicas. Mas no caso destes compósitos, observaram o inverso, pois ocorreu um aumento na absorção de água dos compósitos, exceto dos tratados com álcali. Os autores concluíram que o mecanismo de sorção dos compósitos é dependente não só das fibras e da matriz, mas principalmente da interface fibra/matriz.

Tendo em vista a presença de grupos polares na matriz fenólica e a natureza hidrofílica das fibras lignocelulósicas, a capacidade de absorção de água foi uma das propriedades de compósitos avaliada no presente trabalho. Destaca-se que esta propriedade também pode estar relacionada à intensidade das interações fibra/matriz na interface (diferentes proporções de ‘vazios’ podem estar presentes), o que aumenta ainda mais a relevância deste estudo.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Origem das fibras lignocelulósicas e das ligninas

Materiais gentilmente cedidos por:

- Fibras de juta: UNESP/Prof. Dr. Alcides Leão (Departamento de Ciências Ambientais) - Botucatu - SP.
- Fibras de coco maduro: Poematec-Comércio de Tecnologia Sustentável para Amazônia/ Pará. Estas fibras foram recebidas após passarem por desfibrilamento e secagem.
- Fibras de coco verde: Embrapa Agroindústria Tropical/ pesquisadora: Morsyleide de Freitas Rosa - Fortaleza – CE, após serem submetidas ao desfibrilamento e cortadas com comprimento médio de 4,0 cm.
- Fibras de bananeira: Fazenda ‘Moinho Brasil’, Garça – SP. Estas fibras foram recebidas após desfibrilamento através de pré-lavagem com uma solução alcalina (NaOH) de concentração não informada pelo fornecedor, lavada com água para neutralização e secas.
- Mantas com diferentes proporções de juta/algodão: Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho/Universidade Federal de Campina Grande - Paraíba.
- Lignina Organossolve: DEDINI S/A - Copersucar, Piracicaba – SP, extraída do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo Organossolve, utilizando como solvente acetona em meio ácido. Esta lignina é um rejeito industrial do processo de sacarificação, realizado em uma planta piloto em funcionamento na Copersucar/Piracicaba. SP
- Lignina Indulin: Westvaco Polychemicals Department - USA, foi extraída de licor residual do processo de polpação Kraft da madeira (especificamente Pinus) e purificada.

Materiais adquiridos:

- Fibras de bananeira: Organização não-governamental “Projeto Poty”- Itanhaém –SP. As fibras foram recebidas após terem sido secas e desfibriladas manualmente.

Neste trabalho, as fibras provenientes da fazenda ‘Moinho Brasil’ serão denominadas de **BG** e as obtidas da organização não-governamental “Projeto Poty” serão referenciadas como **BP**.

3.2 Pré-tratamento das ligninas

A lignina Organossolve foi submetida à extração com água quente (60°C) para a eliminação de açúcares residuais e outras impurezas. A lignina Indulin não sofreu pré-lavagem, devido sua alta solubilidade em água.

3.3 Caracterização das ligninas

As ligninas foram caracterizadas quanto à pureza, solubilidade em água e ciclohexano/etanol, umidade, cinzas, hidroxilas fenólicas e massa molar média.

3.3.1 Determinação de pureza

A pureza das ligninas foi determinada, em triplicata, pelo método de lignina Klason (TAPPI T13M-54). Este método fundamenta-se na hidrólise ácida dos polissacarídeos e conseqüente separação e determinação gravimétrica da lignina insolúvel em ácido sulfúrico (72%).

a) Teor de lignina Klason insolúvel

Pesou-se cerca de 1,0 g da lignina, colocou-se em um almofariz com 15,0 mL de ácido sulfúrico (Synth) 72%, macerou-se e deixou-se por 24 h em temperatura ambiente. Em seguida, transferiu-se para um balão de 1,0 L adicionando-se 560 mL de água, seguido de refluxo por 4 h. Filtrou-se a lignina insolúvel obtida em funil de vidro sinterizado (previamente tarado) lavando-se várias vezes com água. A lignina insolúvel foi então seca em estufa a 105°C, até massa constante.

b) Teor de lignina Klason solúvel

O filtrado obtido (lignina Klason solúvel em meio ácido) foi analisado através de espectroscopia na região de ultravioleta (UV), sendo avaliada a absorbância nos comprimentos de onda de 280 e 215 nm.

As concentrações de lignina em g/L nas amostras diluídas foram calculadas pela seguinte expressão:

$$C(g/L) = \frac{4,53 \cdot (A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (3.1)$$

sendo:

C(g/L) = concentração em g/L de lignina Klason solúvel nas amostras diluídas

A_{215} = valor da absorvância à 215 nm

A_{280} = valor da absorvância à 280 nm

Através da soma das determinações a) e b) se quantificou a concentração de lignina total da amostra.

3.3.2 Determinação do teor de umidade

Essa determinação foi feita em triplicata, de acordo com a Norma ABNT (NBR9656). Em pesa-filtros previamente tarados, adicionou-se 1,0 g de amostra, que foi acondicionada em estufa ($105 \pm 5^\circ\text{C}$) por aproximadamente 4 h. Transferiu-se os pesa-filtros para um dessecador até atingir massa constante. O teor de umidade foi determinado pela seguinte expressão:

$$\%Umidade = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad (3.2)$$

em que:

% Umidade = quantidade de umidade relativa da amostra em porcentagem de massa

m_1 = massa (g) da amostra úmida

m_2 = massa(g) da amostra seca

3.3.3 Determinação do teor de cinzas

As cinzas foram determinadas segundo a norma TAPPI T211(1991).

Para a determinação do material inorgânico (cinzas), utilizou-se cadinhos previamente tarados a 800°C . Foi colocado 1,0 g de amostra no cadinho, aquecendo-se externamente os mesmos usando bico de Bunsen, promovendo então a combustão lenta da amostra, até a inexistência de chama no interior do cadinho. Posteriormente, colocou-se o cadinho na mufla (800°C) por 4 h. As amostras calcinadas foram colocadas em dessecador e pesadas até obter massa constante. O teor de cinzas foi determinado pela seguinte expressão:

$$\%Cinzas = \frac{m_1}{m_2} * 100 \quad (3.3)$$

sendo:

%Cinzas= percentuais de cinzas da amostra

m_1 = massa (g) de cinzas

m_2 = massa (g) de amostra seca.

3.3.4 Conteúdo de hidroxila fenólica

Foi utilizado o método de titulação condutométrica usando NaOH (0,2N, previamente padronizado) como titulante. As titulações foram feitas em triplicata.

Foi suspensa 0,28 g de amostra de lignina em 30 mL de acetona e 60 mL de álcool etílico agitando-se por cerca de 30 min, sendo adicionado em seguida 90 mL de água destilada. Manteve-se a suspensão a temperatura de 25°C com agitação, titulando-se a mesma com NaOH e medindo-se a condutividade (μS) a cada volume (em mL) adicionado. Foi calculado o teor de hidroxila de acordo com o ponto de equivalência, quando ocorreu um aumento na condutividade da amostra, sendo utilizada a equação (3.4) para o cálculo do conteúdo de hidroxila fenólica (PIMENTA,1993):

$$\%OH_{\text{Fenólico}} = \frac{V.N.1,7}{\text{massa}} \quad (3.4)$$

sendo:

V = volume gasto de solução de NaOH(mL)

N = Normalidade padronizada da solução de NaOH

massa = massa da amostra (g).

3.3.5 Solubilidade em cicloexano/etanol e água

Esta análise foi feita em triplicata. Foi colocado 1 g de lignina em papel filtro , que após vedação foi colocado em sistema Soxlet (4h/70 °C) em cicloexano/etanol(1:1v/v), que posteriormente foi substituído por água (100°C/ 4h). Após este período, foi secada em estufa de circulação de ar a 40°C, até massa constante.

3.3.6 Determinação de Massa Molar Média

A massa molar média foi determinada por Cromatografia de Exclusão por Tamanho-SEC (Size Exclusion Chromatography). Foram analisadas as ligninas Organossolve (purificada) e a Indulin, utilizando-se um sistema cromatográfico líquido HP-SEC marca Shimadzu, injetor Rheodyne, forno CTO-10A, controlador do sistema SCL-10A, detector espectrofotométrico RID6A, nas seguintes condições:

- fluxo: 1mL/min.
- volume de injeção: 40 μL .

- loop: 20 μ L.
- solvente: tetraidrofurano (THF).
- concentração da amostra: 0,0025g/2mL de THF.
- detector: UV/visível: 254 nm (modelo: SPD – 10AV)
- pré-coluna PL gel(poli-estireno/divinilbenzeno) (Polymer Laboratories).
- colunas: 3 colunas em série PL gel(poliestireno/divinilbenzeno) 10⁴ Å + 10³ Å + 500 Å (Polymer Laboratories).
- tamanho: diâmetro interno : 7,5mm; comprimento de 30 mm.
- temperatura: 35°C

Curva de calibração: padrões de poliestireno (770.000, 450.000, 3300.000, 195.000, 68.000, 50.000, 28.000, 12.500, 7.600, 3.770, 1.800, 1050g/mol) e etilbenzeno (106 g/mol).

3.4 Fibras Lignocelulósicas

3.4.1 Remoção dos Extrativos Solúveis em Cicloexano/Etanol

As fibras lignocelulósicas receberam primeiramente um pré-tratamento em extrator Soxlet utilizando uma solução de cicloexano/etanol (1:1,v/v) por 50 h, para a remoção de impurezas orgânicas. Após a extração, as fibras foram suspensas em água a temperatura ambiente por 6h para eliminação de contaminantes solúveis em água e secas em estufa de circulação de ar a 70°C, até massa constante.

3.4.2 Caracterização de Fibras Lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas foram caracterizadas quanto ao teor de umidade (segundo o item 3.3.2), cinzas (segundo o item 3.3.3), porcentagem de macrocomponentes (celuloses, polioses e lignina), massa específica, ensaio de tração, cristalinidade e cromatografia gasosa inversa (IGC – Inverse Gas Chromatography).

3.4.2.1 Determinação de Massa Específica

Para materiais porosos e de composição variada, como os materiais lignocelulósicos, a definição de massa específica deve ser feita levando-se em consideração os poros e

microfissuras da amostra (STRAIT, 1995). Na determinação da massa específica, o volume é determinado pela variação de volume de gás com e sem amostra num recipiente. A picnometria de hélio é o método mais indicado, pois He é um gás inerte e o pequeno tamanho de sua molécula possibilita a penetração em poros com dimensões na escala de microns. Nesta análise, o volume dos poros contribui para a acuidade da medida (STRAIT, 1995).

A figura 3.1 ilustra o procedimento usado para o cálculo da massa específica das fibras lignocelulósicas. A variação nas medidas de massa da amostra, na presença de ar e de gás, indicam as quantidades de gás no picnômetro na presença e ausência da amostra. Utilizando-se a equação 3.5 (Figura 3.1) obtém-se o valor da massa específica (STRAIT, 1995).

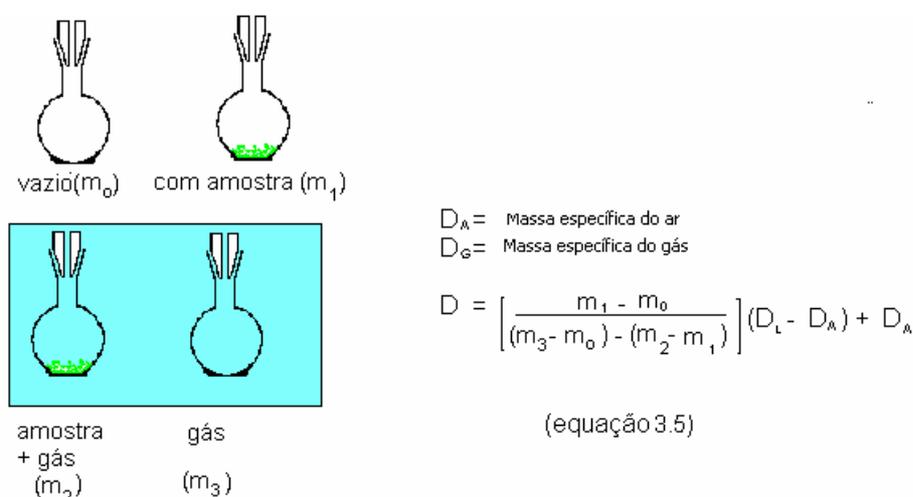


Figura 3.1 - Representação esquemática do sistema utilizado para a determinação da massa específica das fibras lignocelulósicas (STRAIT, 1995).

Os dados de massa específica das fibras lignocelulósicas correspondem a média de 25 medidas, sendo que o valor de desvio padrão refere-se a este número de medidas, as quais foram obtidas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais/ Universidade Federal de São Carlos (CCDM/UFSCar).

3.4.2.2 Difração de raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro da marca RIGAKU Rotaflex modelo RU-200B, utilizando-se um tubo de cobre e filtro de níquel ($I_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). As amostras foram colocadas em suporte com as fibras na forma de pó. O

índice de cristalinidade foi calculado utilizando-se a Eq.(3.6) descrita por Buschle-Diller e Zeronian (Buschle-Diller, 1992):

$$I_c = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad (3.6)$$

sendo:

I_c o índice de cristalinidade

I_1 a intensidade de difração mínima, referente à região não cristalina

I_2 a intensidade de difração máxima, referente à região cristalina

Os índices de cristalinidade foram obtidos pelos valores de intensidade (eixo y) observados no gráfico de intensidade x ângulo de difração .

As principais características que diferem cada forma polimórfica (região cristalina e não cristalina) da celulose, macromolécula que confere cristalinidade às fibras lignocelulósicas, são as difrações próximas aos ângulos de Bragg (2θ).

Assim:

$$\%I_{cr} = \frac{[(I_{22^\circ} - I_{18^\circ})]}{I_{22^\circ}} * 100 \quad (3.7)$$

sendo:

$\%I_{CR}$: porcentagem de cristalinidade

I_{22} : intensidade em 22° (ângulo de Bragg, 2θ)

I_{18} : intensidade em 18° (ângulo de Bragg, 2θ)

A difração de raios-X foi feita para verificar se os diferentes tratamentos a que as fibras foram submetidas influem na cristalinidade da celulose e suas implicações nas propriedades das fibras modificadas .

3.4.2.3 Teor de lignina Klason

Para a determinação do teor de lignina Klason das fibras lignocelulósicas a análise foi feita em triplicata, seguindo-se o mesmo procedimento descrito no item 3.3.1.

3.4.2.4 Determinação de holocelulose

A determinação de holocelulose [teor de celulose + teor de polioses (ou hemiceluloses)] foi realizada em triplicata, segundo a Norma TAPPI T19m-54 adaptada para as fibras lignocelulósicas (RAZERA, 2001), como descrito a seguir:

Em um erlenmeyer de 1 L foi adicionado cerca de 3,0 g de amostra seca e moída, 250 mL de água destilada, 1,0 mL de ácido acético glacial (Synth) e 2,5 g de clorito de sódio (J.T.Baker). Fechou-se o recipiente com outro erlenmeyer de 250 mL invertido sobre o primeiro, sendo o conjunto colocado em um banho termostatzado a $70 \pm 2^\circ \text{C}$.

A mistura foi mantida sob agitação constante e, após 1 h, foram adicionados mais 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. Esta etapa foi repetida mais uma vez, e ao final de 3 h, a mistura foi resfriada abaixo de 10°C e, em seguida, filtrada em um funil de vidro sinterizado, previamente tarado. A holocelulose (sobrenadante) foi lavada com água destilada até pH idêntico ao da água utilizada, lavada com metanol e seca em estufa a 105°C , até massa constante.

A amostra foi resfriada em dessecador até massa constante. A porcentagem de holocelulose foi obtida pela seguinte expressão:

$$\% \text{Holocelulose} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (3.8)$$

sendo:

% Holocelulose = porcentagem do teor de holocelulose

m_1 = massa(g) de holocelulose seca

m_2 = massa(g) de amostra

Neste processo, a lignina é totalmente eliminada e a amostra final é composta de holocelulose, ou seja, celulose e hemiceluloses (ou polioses).

3.4.2.5 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração das fibras (coco e bananeira, tratadas e não tratadas) foram realizados em equipamento DMA, modelo 2980 da TA instruments, nas seguintes condições:

Método: 1 Newton/ min até 15 Newton

Modo: controle de força

Pré-carga: 1 Newton

Comprimento médio da amostra: 15 mm

Garra: Tração para filme e fibra

3.4.2.6 Cromatografia Gasosa Inversa (IGC)

As análises de IGC foram feitas no sistema cromatográfico Gas Chromatograph GC-17A, marca Shimadzu. Foram utilizados sondas de grau analítico (pureza superior a 99 %) alcanos (pentano, hexano, heptano, octano, nonano e decano - Merck); clorofórmio (Merck) e tetraidrofurano (J.T.Baker) . As análises foram conduzidas em atmosfera inerte (nitrogênio) e detector de ionização de chama (FID), nas seguintes condições:

Tipo de coluna: 2 m de aço inox tipo - 316

Temperatura da coluna: 30 °C

Temperatura injetor/detector: 150 °C

Fluxo do gás de arraste: 30 mL/min.

Para o preenchimento das colunas, as fibras foram previamente moídas e peneiradas em peneira de 200mesh. Em cada coluna foram adicionadas cerca de 20 a 25 g de fibras lignocelulósicas.

3.5 Tratamento das fibras

Com a finalidade de promover uma maior separação entre as microfibrilas das fibras e aumentar a área de contato fibra/matriz e, portanto, melhorar a impregnação das fibras com o pré-polímero, submeteu-se às fibras aos tratamentos com solução de NaOH e ar ionizado.

As fibras de bananeira foram tratadas com álcali e ar ionizado. Quanto às fibras de coco, as mesmas não foram tratadas por apresentarem um baixo teor de holocelulose, sendo que os tratamentos podem eliminar parte destes constituintes, piorando as propriedades mecânicas das fibras.

3.5.1 Tratamento das fibras com alcali

As fibras de bananeira (20 g) foram colocadas em um béquer e adicionado uma quantidade de solução suficiente para intumescer o material (cerca de 400 mL de solução de NaOH 5 e 10 %) por 1h a 0 °C. Em seguida, foi lavado repetidas vezes com água até pH idêntico ao da água utilizada. Após esta etapa, as fibras foram secas em estufa de circulação de ar, a 70°C, até massa constante.

3.5.2 Tratamento das fibras com ar ionizado

Para o tratamento das fibras (secas previamente durante 4h em estufa com circulação de ar, 80°C) com ar ionizado, as fibras foram colocadas em um sistema constituído de uma caixa (50 x 30 cm) de aço inox, com seis bicos injetores de ar, ligados em série, presos à tampa da caixa e ligados a uma fonte de alta tensão (Figura 3.2). As fibras foram submetidas à descarga elétrica com corrente de 5 mA e voltagem de 7,5 kV. Simultaneamente, o ar filtrado é injetado no sistema por 3 h, incidindo assim o ar ionizado na superfície das fibras.

A figura 3.2 mostra imagens da caixa utilizada para tratamento com ar ionizado.

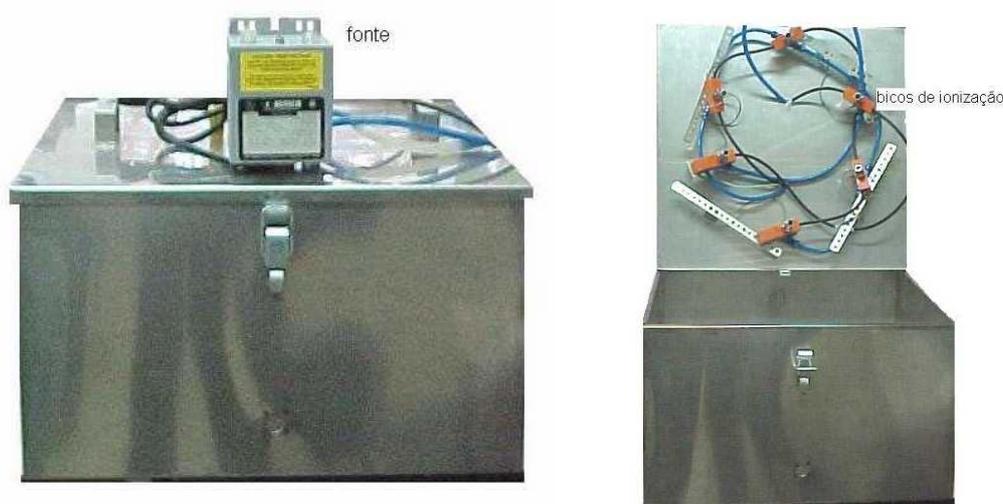


Figura 3.2 - a) Caixa de ionizador de ar fechada, com a fonte elétrica sobre a caixa. b) aberta, evidenciando os bicos injetores de ar.

A cada 15 min, o sistema foi desligado para a movimentação manual (usando-se luvas de borracha) das fibras, a fim de que todas as faces da superfície das fibras entrassem em contato com o ar ionizado.

3.6 Compósito Fenólico

A síntese do pré-polímero ocorreu em um sistema com balão de vidro de 3 bocas, dotado de condensador para o resfriamento, haste de agitação em “meia-lua”, termômetro para controle contínuo da temperatura, agitador mecânico e manta de aquecimento. O desenho esquemático do sistema utilizado é mostrado na figura 3.3.

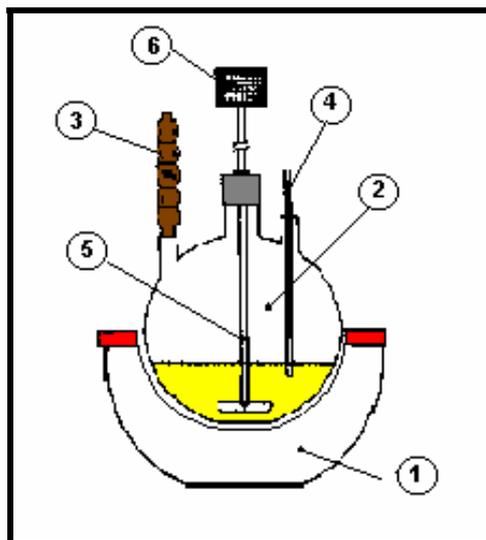


Figura 3.3 - Desenho esquemático do sistema usado na síntese dos pré-polímeros.
(1) manta de aquecimento; (2) balão de reação de três bocas; (3) condensador; (4) termômetro; (5) haste de agitação; (6) agitador mecânico.

3.6.1 Síntese do pré-polímero fenólico

Adicionou-se ao balão de três bocas, com agitação (Figura 3.3), o fenol (Synth), a solução de formaldeído (Synth - solução a 37%) e o KOH (Synth), respectivamente nas proporções de 1,0:1,38:0,6 em massa. Aqueceu-se a 70 °C. Após 5 min nesta temperatura, por ser a reação exotérmica, a temperatura subiu para 97 °C, retornando a 70 °C após 40 min. Manteve-se então o sistema a 70 °C durante 1h. Resfriou-se até a temperatura ambiente e neutralizou-se o meio reacional com 10 mL de solução de HCl (Synth, 12 M).

Armazenou-se o pré-polímero (em solução) em temperatura de aproximadamente 10 °C.

3.6.2 Síntese do pré-polímero lignofenólico Organossolve

Para a síntese do pré-polímero contendo 40, 50, 60% de lignina em massa (em substituição ao fenol), foi utilizado a proporção de 1,38 (em massa) de solução de formaldeído (37%) 0,6; 0,5 e 0,4 (em massa) de fenol, 0,4; 0,5 e 0,6 (em massa) de lignina; 0,06 (em massa) de KOH. O formaldeído foi adicionado em excesso, pois o acesso aos anéis fenólicos da lignina é dificultado com relação ao fenol. A fração que não reage é eliminada na etapa de evaporação sob pressão reduzida a que o pré-polímero é submetido posteriormente a síntese.

Adicionou-se a lignina ao balão de reação (Figura 3.3), 120mL de solução de KOH pH 9,0 e agitou-se por 15 min, para a solubilização da lignina.

Em seguida, foi adicionada a solução de formaldeído (37%) sendo o sistema agitado por 15 min, acrescentando-se então catalisador (KOH), agitando-se por 30 min. Foi medido o pH para confirmar a basicidade do meio reacional. O sistema foi aquecido, com agitação constante, até 97°C, sendo mantida a reação por 1 h nesta temperatura, sendo então resfriado até a temperatura ambiente com agitação.

Na seqüência, foi adicionado fenol ao balão de reação, aquecendo-se a 70°C. Após 5 min nesta temperatura, o meio atinge a temperatura de 86 °C e retorna a temperatura de 70°C após 30 min. Manteve-se então o sistema a 70 °C por 1 h. Resfriou-se até a temperatura ambiente, com agitação, neutralizando-se posteriormente o meio com HCl (12M).

Armazenou-se o pré-polímero (em solução) em temperatura de aproximadamente 10°C.

Para os pré-polímeros em que lignina substitui fenol em proporções superiores a 70%, a lignina foi solubilizada diretamente no formaldeído (37%) em um béquer de 1L, com agitação, por 15 min, em temperatura ambiente, adicionando-se posteriormente o KOH, sendo o sistema submetido a agitação por mais 15 min. Utilizou-se proporção de 1,38 (em massa) de formaldeído- 0,3; 0,2, 0,1 e 0 de fenol e 0,7; 0, 8; 0,9; 1,0 de lignina – 0,06; 0,065; 0,07; 0,075 de KOH, em massa.

Posteriormente, transferiu-se para o balão de reação e agitou-se por 30 min. Mediu-se o pH. Aqueceu-se, com agitação constante, até 97°C e manteve-se o sistema nesta temperatura por 1h (com exceção do pré-polímero 100% de lignina que foi mantida por 2h). Resfriou-se até a temperatura ambiente, mantendo-se a agitação.

Adicionou-se o fenol ao balão de reação, aquecendo-se a 70°C. Após 5 min nesta temperatura, o sistema atinge a temperatura de 86°C e retorna à 70°C, após 30 min. Manteve-se, então, o sistema a 70°C por 1 h. Resfriou-se até a temperatura ambiente, mantendo-se a agitação, neutralizando-se posteriormente o meio com HCl (12 M)(exceto o pré-polímero de 100% de lignina).

Armazenou-se o pré-polímero (em solução) em temperatura de aproximadamente 10°C.

Os pré-polímeros com substituição de 100% de lignina em sua formulação requisitaram um estudo a parte, pois ao ser feita a neutralização a mesma tornou-se sólida em

temperatura ambiente, separando-se o sistema em duas fases de difícil separação. O meio foi neutralizado, portanto, com HCl (12M) a 60°C, com agitação e posteriormente armazenado a 10°C.

3.6.3 Síntese do pré-polímero lignofenólico Indulin

Para a síntese do pré-polímero contendo 40% de lignina Indulin em massa (em substituição ao fenol), usou-se a proporção de 1,38 de formaldeído, 0,6 de fenol, 0,4 de lignina, 0,06 de KOH, em massa.

Foi adicionado a lignina ao balão de reação (Figura 3.3) e 120 mL de KOH (pH: 9) para a solubilização da lignina. Em seguida, foi adicionado o formaldeído em solução a 37%, sendo o sistema submetido a agitação por 15 min, acrescentando-se então o catalisador (KOH) e agitando-se por 30 min. Aqueceu-se, com agitação constante, até 97°C e manteve-se o meio nesta temperatura por 1h. Resfriou-se até a temperatura ambiente, mantendo-se a agitação. Adicionou-se o fenol ao balão de reação, aquecendo-se a 70°C. Após 5 min nesta temperatura, o meio atinge a temperatura de 86 °C e retorna a 70°C após 30 min. Manteve-se então o meio a 70 °C por 1 h. Resfriou-se até a temperatura ambiente, com agitação, neutralizando-se posteriormente o meio com HCl (12M). Armazenou-se o pré-polímero (em solução) em temperatura de aproximadamente 10 °C.

3.6.4 Destilação

As soluções dos pré-polímeros (exceto a de 100% de lignina, pois se observou a cura do pré-polímero no rota-evaporador) foram submetidas à pressão reduzida, a 40-55 °C durante 4 h, em roto-evaporador, a fim de eliminar a água. Após este tempo não se observou mais condensação de voláteis. Colocou-se o pré-polímero em recipiente vedado e armazenou-se em temperatura de aproximadamente 10 °C.

3.6.5 Caracterização do pré-polímeros

Os pré-polímeros fenólicos e lignofenólicos [lignina Indulin 40% e Organossolve 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100% (método D)] foram caracterizados com relação a distribuição de massa molar média e espectroscopia na região de infravermelho.

Em decorrência da presença de grupos hidroxilas polares nas estruturas das ligninas e dos pré-polímeros, pode ocorrer agregação quando estas macromoléculas se encontram em solução. Esta agregação, se presente, leva a determinação de valores de massa molar média mais altos do que são na realidade. Para avaliar este efeito, os pré-polímeros e a lignina foram submetidos a reações em que os grupos hidroxilas são acetilados.

3.6.5.1 Reação de acetilação dos pré-polímeros fenólicos e lignofenólicos

Em um balão de 25 mL, de fundo redondo, foram colocados 0,08g de pré-polímero em 1 mL de piridina (Merck) e 1 mL de anidrido acético (Synth), sendo o sistema deixado em refluxo por 20 h, em banho de óleo a 60 °C. Após este tempo, adicionou-se 10 mL de metanol, sendo mantido o refluxo por 3h. Posteriormente, adicionou-se a solução 10 mL de tolueno (Synth), sendo o volume reduzido para 0,5 mL de solução por rotaevaporação. Adicionou-se então mais 10 mL de tolueno (Synth) e o volume foi reduzido para 0,5 mL de solução. Posteriormente adicionou-se mais 10 mL de metanol, e o sistema foi submetido a rotaevaporação até secagem quase que total do material. 10 mL de acetona foram adicionados, restando somente um precipitado como amostra final, após rotaevaporação.

Posteriormente, realizou-se a pesagem da amostra final, observando-se em um acréscimo de massa de cerca de 15 a 20%. O produto foi caracterizado por infravermelho na região de infravermelho, conforme descrito posteriormente.

3.6.5.2 Determinação de massa molar média

Utilizou-se o mesmo sistema descrito na determinação de massa molar média das ligninas (item 3.3.6). Adicionou-se aproximadamente 0,1 mL de HCL (12M) e aqueceu-se a 60°C/20 min, para viabilizar a solubilização das amostras.

3.6.6 Preparação de Termorrígidos e Compósitos

Os compósitos foram preparados utilizando-se fibras com distribuição aleatória (randômica) na matriz. Os termorrígidos correspondem a matriz na ausência de fibras, preparados neste trabalho para efeito de comparação de propriedades com compósitos.

Para a preparação dos compósitos fenólicos e lignofenólicos, em que fenol foi substituído com diferentes proporções de lignina (exceto para 100% de lignina) foi colocado o

pré-polímero em um béquer, sobre uma placa de aquecimento, sendo acoplado um agitador mecânico. Foi adicionado, gradativamente 10% em massa de resorcinol (acelerador de cura) em relação à quantidade de pré-polímero. O sistema foi aquecido até 50°C, sendo mantido nesta condição por um período de 30 min, até a completa dissolução do resorcinol. A mistura foi então colocada no compartimento da resina do sistema utilizado para pré-impregnação fibra/matriz (Figura 3.4).

Os pré-polímeros com 100% de lignina foram preparados de forma distinta, devido aos fatores anteriormente mencionados, adotando os seguintes procedimentos:

- **Método A:** foi realizado uma decantação do pré-polímero em funil de separação por 48 h.

- **Método B:** foram realizadas duas etapas de centrifugação de 10 min, com rotação de 8 mil rpm. Após essa etapa, foi dada continuidade ao procedimento normalmente utilizado. Porém, a resina após aquecimento em banho-maria (50°C) apresentou-se de forma bastante viscosa, impossibilitando a mistura com o agente de cura (resorcinol). Colocou-se, então, 20 mL de acetona, a fim de diminuir a viscosidade. A acetona foi escolhida por ter baixo ponto de ebulição (56° C) e portanto evaporaria antes de etapa da cura, não provocando vazios durante esta etapa.

- **Método C:** utilizou-se a resina centrifugada (método B). Primeiramente pulverizou-se finamente os dois componentes (resorcinol e pré-polímero) separadamente e misturou-se em temperatura ambiente. Nesta etapa observou-se a liquidação parcial da resina, indicando que provavelmente nestas condições já se iniciava reação entre resorcinol e pré-polímero, além de que uma grande porcentagem de água havia sido aprisionada no interior do material. Posteriormente a resina foi aquecida, sob agitação, a 65 °C por 30 min.

Nos três métodos (**A, B e C**) a etapa de impregnação da fibra pelo pré-polímero, foi feita uma mistura com resorcinol em béquer e em seguida adicionado no misturador, conforme descrito posteriormente.

- **Método D:** preparou-se uma nova resina e realizou-se várias centrifugações (8 vezes de 10 min/ 8.000 rpm) até não se observar nenhum vestígio de fase aquosa no meio orgânico. Na etapa de impregnação fibra/matriz pulverizou-se, previamente o resorcinol e a resina, sendo todos os materiais (béquer, almofariz e pistilo) previamente acondicionados em geladeira e a mistura foi feita sob banho de gelo. Paralelamente as fibras foram secas à 100 °C/4h, embaladas em saco plástico e colocadas em geladeira por 2h. Misturou-se as fibras

com a resina previamente em béquer (sob banho de gelo), sendo então a mistura colocada no misturador (sem aquecimento), seguindo o procedimento descrito posteriormente.

3.6.6.1 Pr -impregna o da fibra pelo pr -polímero

Os grupos hidroxílicos existentes nas fibras tornam possível a ocorrência de rea o es entre estas e os pr -polímeros fenólico e lignofenólico, envolvendo os grupos hidroximetila destes últimos. Numa tentativa de aumentar a probabilidade destas intera o es, durante a etapa de cura foram feitas impregna o es prévias das fibras a aproximadamente 50 C, no sistema de mistura, por 20 min. Desde modo, estabelecem-se condi o es favoráveis para o desenvolvimento de possíveis intera o es entre fibra e a matriz durante o ciclo de aquecimento, mesmo que não ocorram rea o es.

A figura 3.4 mostra o sistema utilizado para pr -impregna o das fibras com o pr -polímero (construído por JVJ, Pardinho, SP).

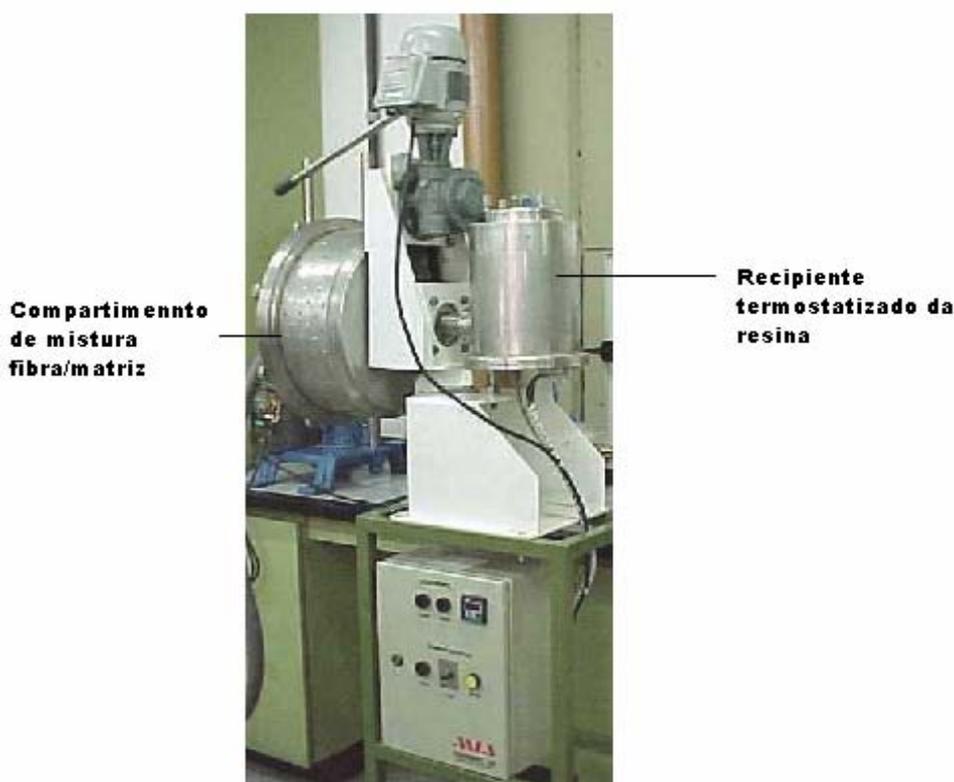


Figura 3.4 - Sistema de impregna o das fibras pelo pr -polímero.

Para os outros pré-polímeros (com exceção dos pré-polímero com 100% de lignina substituindo o fenol) após a adição do resorcinol, elevou-se a temperatura do sistema usado para impregnação até 40°C, verteu-se a resina no compartimento da resina do sistema (figura 3.4) e colocou-se as fibras de forma dispersa no misturador. A impregnação fibra/resina ocorreu durante 30 min (40°C), através da rotação do compartimento de mistura fibra/resina.

Verteu-se a mistura no molde metálico, previamente revestido com cera de carnaúba (agente desmoldante)

3.6.6.2 Mantas tecidas como agente de reforço

Mantas tecidas com diferentes proporções de algodão e juta também foram utilizadas como reforço da matriz fenólica. Neste caso, foi necessário um procedimento diferente daquele descrito para fibras curtas.

Cortou-se um pedaço da manta no tamanho exato do molde, ou seja, 22 cm (comprimento); 10,5 cm (largura) e na espessura do tecido (espessura média de 0,2 cm) adotando-se o seguinte procedimento: fibras de juta no sentido longitudinal e de algodão no sentido transversal (Figura 3.5).

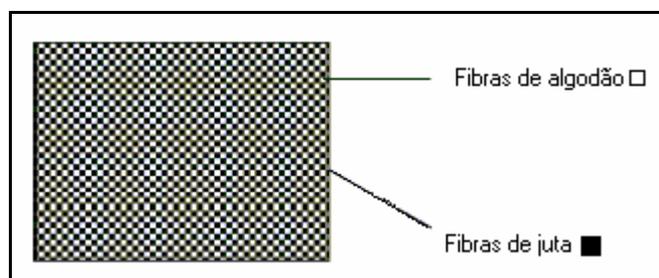


Figura 3.5 - Representação da disposição da manta tecida do molde.

Colocou-se o pré-polímero em um béquer, sobre placa de aquecimento, acoplou-se um agitador mecânico. Adicionou-se gradativamente, com agitação, 10% em massa de resorcinol (acelerador de cura) em relação à quantidade de pré-polímero. Aqueceu-se a 50°C e manteve-se nesta temperatura por um período de 30 min com agitação, até a completa dissolução do resorcinol. Com o auxílio de um pincel, impregnou-se a manta com o pré-polímero de forma uniforme em ambos os lados. Acondicionou-se a manta impregnada no molde e por cima colocou-se um encaixe metálico de 0,25 cm a fim de adaptar às dimensões do molde. Prosseguiu-se então com a moldagem conforme descrito no item 3.6.6.3.

3.6.6.3 Moldagem dos Termorrígidos e Compósitos

Os termorrígidos e compósitos fenólicos (reforçados com fibras) foram moldados sob compressão e aquecimento controlados, conforme a programação descrita na tabela 1, que é consequência de estudos prévios (PAIVA, 1997):

Tabela 1 - Programação de moldagem de termorrígidos e compósitos de matriz fenólica

Temperatura (°C)	Força (ton)	Tempo (min)
65	0	15
75	0	60
85	2	120
95	10	30
105	12	30
115	15	60
125	15	120

Os termorrígidos e compósitos lignofenólicos foram feitos seguindo a programação de moldagem descrita na tabela 2. Esta diferença na programação com relação ao descrito na tabela 1, é devido a diferentes tempos de cura das resinas, pois nas resinas fenólicas a cura inicia em aproximadamente 95 - 110 °C e para as resinas lignofenólica esta etapa ocorre em cerca de 50-65°C, considerando em ambos os casos os tempos de permanência nas respectivas temperaturas.

Tabela 2 - Programação de moldagem de compósitos de matrizes lignofenólicas

Temperatura (°C)	Força (ton)	Tempo (min)
50	2	90
65	10	60
80	15	60
95	15	30
105	15	30
115	15	60
125	15	120

As moldagens por compressão foram realizadas em molde portátil (Figura 3.6) constituído de duas placas, nas quais existem resistências elétricas embutidas, comprimindo-se o molde com o uso de uma prensa com pressão controlada (Figura 3.7).

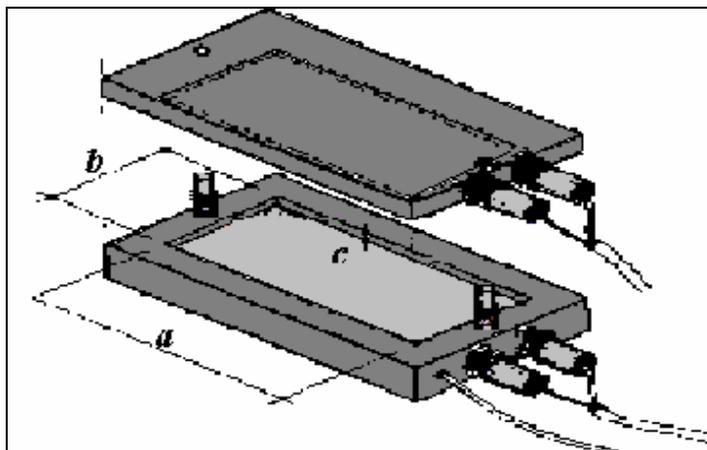


Figura 3.6 - Desenho esquemático do molde utilizado para a cura da resina.

$a = 21,97\text{cm}$; $b = 9,94\text{ cm}$ e $c = 0,6\text{ cm}$.

No carregamento do molde, a resina corresponde a um líquido viscoso que impregnou as fibras (no caso de compósitos) ocorrendo a polimerização e o entrecruzamento (cura) no molde sob pressão e aquecimento, conforme está representado na figura 3.7. Os ciclos de cura descritos nas tabelas 1 (matriz fenólica) e 2 (matriz lignofenólica) foram seguidos.

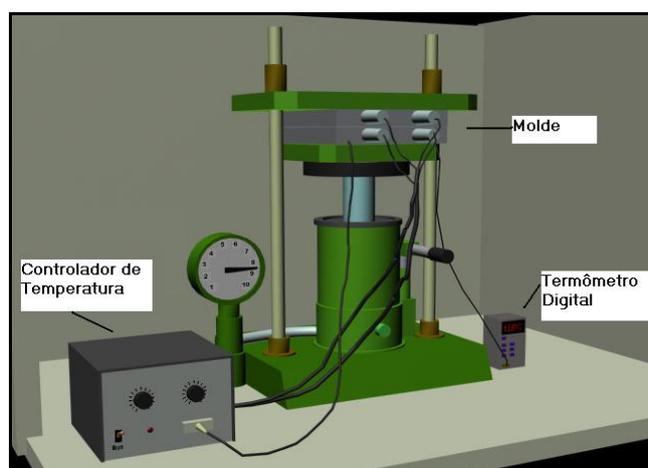


Figura 3.7 - Representação esquemática do sistema utilizado para a moldagem por compressão.

3.6.7 Caracterização de Termorrígidos e Compósitos

3.6.7.1 Absorção de Água

Estes experimentos foram realizado de acordo com a Norma ASTM D 570. Esta norma descreve vários tipos de ensaios, sendo que optou-se por determinar a absorção de água por imersão por 24 h e imersão longa até saturação. Para estes ensaios, foram cortadas três amostras (dimensões 76,2 x 25,4 x 3,2 mm) de cada placa, as quais foram submetidas às seguintes condições:

✓ **Imersão durante 24 h.**

As amostras foram imersas em béquer com água destilada a temperatura ambiente. Inicialmente, as pesagens foram feitas em intervalos de 1 h, até que 10 h fossem completadas. Na sequência, as pesagens foram feitas a cada 24 h. As amostras eram retiradas da água, colocadas em um tecido seco para retirada do excesso de água e imediatamente pesadas em balança analítica (marca: Mettler Toledo, modelo: AG 245).

✓ **Imersão até saturação**

Procedeu-se como na imersão por 24 h descrita anteriormente, porém após pesadas as amostras foram recolocadas na água. As pesagens foram feitas após o término da primeira semana e a cada duas semanas, até que a diferença do aumento de massa, em relação à pesagem anterior fosse menor que 1%.

A porcentagem de aumento de massa foi determinada de acordo com equação 3.9 :

$$\%Aumento_{massa} = \frac{massa_{final} - massa_{inicial}}{massa_{inicial}} \quad (3.9)$$

As amostras analisadas correspondem aos compósitos fenólicos preparados com variação na porcentagem de fibra de coco e bananeira, e compósito lignofenólico preparados com variação na porcentagem de lignina Organossolve.

3.6.7.2 Ensaio de Impacto Izod

Os ensaios de impacto foram realizados segundo as especificações da Norma ASTM D 256 (método A). Para tal, cortou-se previamente os compósitos e termorrígidos em corpos de

provas, sem entalhe, nas dimensões (63,5 x 12,7 x 4,0) mm. No mínimo 6 corpos-de-prova foram consideradas para os cálculos do valor médio de resistência ao impacto.

Para os ensaios utilizou-se o equipamento *CEAST Resil 25* com martelo instrumentado (2,75; 4,0 e 5,5 Joules) (Depto de Engenharia de Materiais, sob a responsabilidade do Prof. Elias Hage, UFSCAR), conforme mostrado de forma esquemática na figura 3.8.

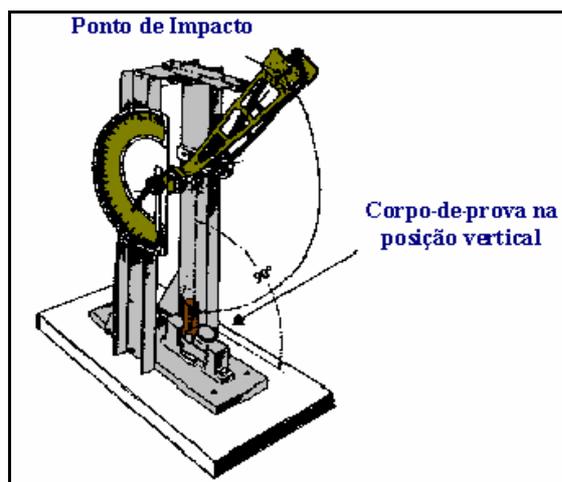
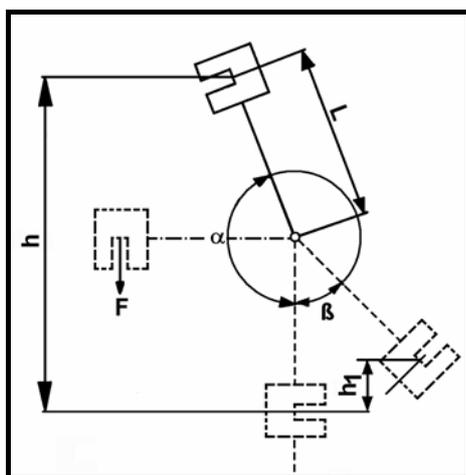


Figura 3.8 - Representação esquemática do sistema de ensaio de impacto Izod.

Os princípios envolvidos em testes de impacto com pêndulos estão relacionados na figura 3.9:



Sendo:

$$\text{Energia Potencial} = m * g * h, \quad (3.10)$$

$$h = L(1 - \cos\alpha)$$

Energia absorvida no impacto

$$E = m * g * (h - h_1) \quad (3.11)$$

Figura 3.9 - Princípio físico do pêndulo de martelo

Nos testes de impacto Izod e Charpy, um pêndulo com um peso determinado é jogado contra a amostra (com e sem entalhe) e a energia necessária para romper a amostra é determinada através da perda de energia cinética do pêndulo (CHAWLA, 1998).

A resistência ao impacto foi quantificada em termos da energia de impacto absorvida por unidade de espessura do corpo-de-prova na região de ruptura.

As amostras ensaiadas corresponderam aos termorrígidos fenólicos e lignofenólicos, os compósitos de matriz fenólica e lignofenólica reforçados com fibras lignocelulósicas (juta, fibra de coco madura e verde, bananeira tratada e não tratada e manta juta/algodão).

3.6.7.3 Resistência à Flexão

Os ensaios de resistência a flexão foram realizados seguindo a norma ASTM D790-96a, utilizando-se o método 1 relacionado ao ensaio de flexão em três pontos.

Os corpos-de-prova foram cortados das placas de compósitos fenólicos com variação da massa de fibra de coco (30, 40, 50, 60 e 70%) nas seguintes dimensões 120 mm (comprimento) x 10 mm (largura) x 4-5 mm (espessura) e submetidos a testes de flexão. Foram utilizadas a razão $L/d = 16$ (distância do vão de ensaios) e velocidade de ensaio 2 mm/min. As análises de flexão foram feitas em média de 6 corpos-de-prova.

Para o cálculo da resistência a flexão utilizou-se a equação 3.12:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bt^2} \quad (3.12)$$

sendo:

P = carga L = vão de ensaio b = largura t = espessura σ = Resistência Flexão

A Figura 3.10 mostra um esquema do ensaio de flexão.

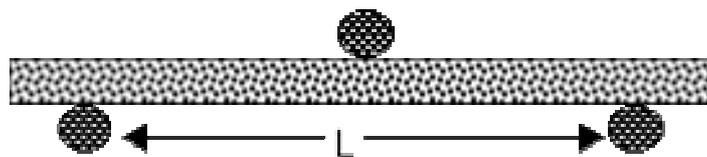


Figura 3.10 - Esquema representativo do ensaio de flexão.

As amostras ensaiadas corresponderam somente aos compósitos fenólicos com variação na porcentagem (em massa) de fibra de coco. Estas análises foram realizadas pelo Prof. Dr. L.C. Pardini (CTA, São José dos Campos, S.P.)

3.6.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS-LEICA modelo 440, com voltagem de aceleração 20 keV. Para as análises, as amostras foram coladas em porta-amostra de alumínio, aderidas eletricamente à superfície do porta-amostra com tinta de prata e submetidas ao banho de ouro pelo sistema denominado “*Spitter Coat*”.

As fibras foram analisadas por MEV, para avaliar as possíveis modificações morfológicas na superfície das diferentes fibras lignocelulósicas. As superfície e regiões fraturadas dos termorrígidos e compósitos fenólico e lignofenólico, também foram analisadas após os ensaios de impacto e flexão.

3.6.7.5 Espectroscopia na região de Infravermelho

Os espectros na região de infravermelho foram obtidos em equipamento da marca BOMEM, modelo MB-102, na região de 300 à 4000 cm^{-1} , usando-se pastilha de KBr (1mg amostra/100mg KBr).

Foram analisadas as seguintes amostras: lignina Organossolve; pré-polímero fenólico; pré-polímero com variação da porcentagem de lignina Organossolve em sua formulação.

3.6.7.6 Termogravimetria (TG)

Para a análise TG foi utilizado o módulo termogravimétrico da marca SHIMADZU, modelo TGA-50 acoplado ao interfaceador TA-50WSI, nas seguintes condições:

- Massa da amostra: 6 a 8 mg
- Temperatura: 25 a 800°C
- Atmosfera: ar sintético
- Taxa de aquecimento: 10°C/min
- Fluxo: 20 mL/min

Foram analisadas as seguintes amostras: fibras de bananeira e coco, lignina Organossolve, pré-polímeros fenólico e com variação na porcentagem de lignina Organossolve em sua formulação; compósitos com matriz fenólica com variação na porcentagem de fibra de coco e bananeira.

3.6.7.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises DSC foram feitas utilizando um módulo calorimétrico exploratório diferencial da marca SHIMADZU, modelo DSC-50, nas seguintes condições:

- Massa da amostra: 8 a 10 mg
- Temperatura: 25 a 500 °C
- Atmosfera: ar sintético
- Porta amostra: de alta pressão
- Taxa de aquecimento: 10°C/min
- Fluxo: 20 mL/min

Foram analisadas as seguintes amostras: fibras de bananeira e coco, lignina Organossolve, pré-polímeros fenólico e com variação na porcentagem de lignina Organossolve em sua formulação; compósitos com matriz fenólica com variação na porcentagem de fibra de coco e bananeira.

3.6.7.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Para as análises DMA foi utilizado um equipamento da marca TA Instruments, modelo 2980, nas seguintes condições:

- Frequência: 1Hz
- Faixa de temperatura: -50 a 230°C
- Taxa de aquecimento: 3°C/min
- Isotherma: 2 min a cada acréscimo de 3°C
- Tipo de garra: 3-point bending
- Modo de solicitação mecânica: flexão

Foram analisadas as seguintes amostras: compósitos fenólicos e lignofenólicos reforçados com fibras de coco e bananeira.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da lignina Organossolve e Indulin

Para a utilização de lignina de diferentes fontes como substituinte parcial em pré-polímero fenólico, faz-se necessário sua caracterização quanto a pureza, umidade, solubilidade em dois diferentes meios (polar e solvente orgânico) e distribuição de massa molar média.

4.1.1 Determinação da pureza, umidade e solubilidade

As caracterizações das ligninas Organossolve e Indulin foram feitas com amostras livres de umidade, ou seja, secas por 4h a 100°C. As análises de umidade foram avaliadas com amostras em temperatura e umidade ambiente.

Na tabela 3 estão descritos os dados referentes à determinação de lignina Klason (FENGEL; WEGENER,1989) das ligninas extraídas: pelos processos Organossolve (cana-de-açúcar) e Kraft (pinus), sendo esta última denominada Indulin. Esta análise teve como objetivo avaliar a pureza destas amostras.

Tabela 3 - Lignina Klason e % de cinzas das ligninas de diferentes fontes.

Lignina	Lignina Klason			Cinzas (%)
	Insolúvel (%)	Solúvel (%)	Total (%)	
Organossolve	88,0 ±2,0	2,0 ±0,5	90,0 ± 2,5	1,5 ±0,1
Indulin	93,0 ±1,8	3,2 ±0,7	96,2 ±2,5	1,8 ±0,2

As impurezas, ou seja, cerca de 10 e 3,8 % para ligninas, Organossolve e Indulin respectivamente, correspondem a polioses e materiais inorgânicos residuais, os quais foram posteriormente removidos por extração em água. As duas ligninas apresentaram um grau de pureza e teor de cinzas em concordância com resultados encontrados para ligninas de diferentes fontes (PAIVA, 2001), (PICCOLO, 1993), (FENGEL; WEGENER,1989).

Na tabela 4 estão descritos os teores de umidade e solubilidades em mistura de solvente orgânico e em água.

Tabela 4 - Umidade, solubilidade em cicloexano/etanol e água de ligninas de diferentes fontes.

Caracterização	Lignina Organossolve	Lignina Indulin
Umidade	3,0 ± 0,5 %	7,0 ± 0,6%
Solubilidade em Água (100°C)	5,0 ± 0,2%	19,0 ± 1,0%
Solubilidade em Cicloexano/etanol (70°C)	42,0 ± 1,6%	21,0 ± 1,0%

Através destes resultados da tabela 4 observa-se que devido à presença do grupo sulfônico ($-\text{SO}_3^-$) nas moléculas de lignina Indulin esta apresentou uma maior afinidade por água, fato observado devido à variação na porcentagem de umidade e solubilidade em água. Já a lignina Organossolve apresentou uma maior solubilidade em cicloexano/etanol devido a maior predominância de grupos apolares, quando comparada à lignina Indulin.

4.1.2 Determinação do teor de hidroxilas fenólicas

A lignina é uma macromolécula com uma grande quantidade de anéis fenólicos em sua estrutura (conforme mostrado anteriormente), sendo possível a quantificação destes anéis. A partir do volume gasto de NaOH (0,2N) na titulação condutométrica, calculou-se o teor de hidroxila fenólica das ligninas, de acordo com a expressão descrita na parte experimental (equação 3.4). Os resultados e os respectivos desvios estão mostrados na tabela 5.

Tabela 5 - Teor de hidroxilas fenólicas em ligninas obtidas de diferentes fontes.

Lignina	Hidroxilas fenólicas (%)
Organossolve	6,1 ± 0,2
Indulin	6,4 ± 0,2

A tabela 5 mostra os teores médios de hidroxilas fenólicas presentes nestas macromoléculas. Portanto, em média a cada 100g de lignina cerca de aproximadamente 6,0 g correspondem a anéis fenólicos com possibilidades de reação em meio básico (meio reacional utilizado neste trabalho) com o metileno glicol (formaldeído em solução) formando, assim após reação com fenol, o pré-polímero lignofenólico (com exceção do pré-polímero com 100% de lignina, em que a etapa de reação com o fenol não acontece). Os valores encontrados (Tabela 5) são coerentes aqueles de trabalhos realizados anteriormente no grupo de Físico-Química Orgânica (BOTARO, 1992); (PICCOLO, 1993); (PIMENTA, 1994); (PAIVA, 2001).

4.1.3 Determinação da massa molar média

As ligninas Organossolve e Indulin acetilada e não-acetilada foram caracterizadas quanto à distribuição de massa molar. Os valores de massa molar foram obtidos a partir de uma curva de calibração obtida utilizando amostras de poliestireno e etilbenzeno como padrões, conforme mencionado na parte experimental.

A figura 4.1 mostra o cromatograma da amostra de lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo Organossolve.

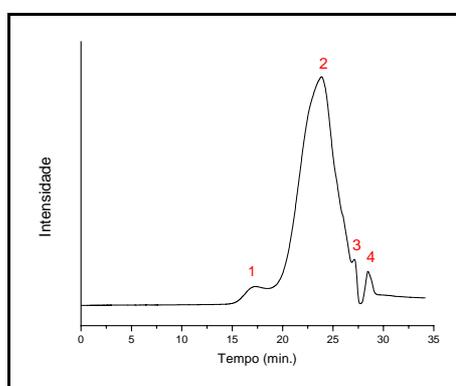


Figura 4.1 - Cromatograma da amostra de lignina do bagaço de cana-de-açúcar, extraída pelo processo Organossolve.

A tabela 6 mostra a massa molar média das frações identificadas no cromatograma mostrado na figura 4.1.

Tabela 6 - Massa Molar Ponderal Média (M_w), Massa Molar Numeral Média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) da lignina Organossolve.

Pico	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
1	31.563	16.957	1,9
2	9.602	3.648	3,8
3	422	383	1,1
4	111	105	1,0

Os picos 3 e 4 correspondem às frações que contêm em média 1 e 3 anéis aromáticos, respectivamente, ligados a substituintes como $-OH$ e $-OCH_3$. A fração representativa da lignina corresponde a fração 2, pois cerca de 78% da amostra foi detectado nesta região (Figura 4.1). Pode-se, portanto, considerar que a lignina Organossolve utilizada no presente trabalho possui $M_w \cong 9.600$ g/mol, $M_n \cong 3.650$ g/mol, $M_w/M_n \cong 3,8$. O pico 1 corresponde a fração de lignina de maior massa molar, que pode corresponder a agregados.

A lignina Organossolve foi acetilada para evitar a possibilidade de formação de agregados moleculares, ou seja, interações irreversíveis entre cadeias poliméricas. A figura 4.2 mostra o cromatograma obtido.

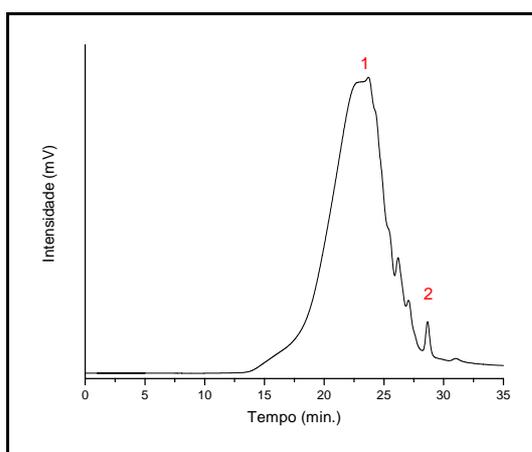


Figura 4.2 - Cromatograma da amostra de lignina Organossolve acetilada.

A tabela 7 mostra a massa molar média das frações identificadas no cromatograma mostrado na figura 4.2.

Tabela 7 - Massa molar ponderal média (M_w) e massa molar numeral média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) da lignina Organossolve acetilada.

Pico	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w / M_n
1	5.560	895	6,2
2	91	91	1,0

A fração representativa da amostra da lignina acetilada corresponde a fração 1, pois cerca de 99,5% da amostra estão detectado nesta região. Pode-se, portanto, considerar que a lignina Organossolve acetilada utilizada no trabalho possui $M_w \cong 5.560$ g/mol, $M_n \cong 895$ g/mol, $M_w / M_n \cong 6,2$. O pico 6 corresponde à anéis aromáticos ligados a substituinte como -OH e -OCH₃.

Comparando-se os cromatogramas da lignina Organossolve acetilada e não acetilada (figuras 4.2 e 4.1, respectivamente) se observa que o pico correspondente a alta massa molar (lignina não acetilada) desaparece quando a lignina é acetilada. Ainda, a massa molar média da fração representativa da lignina acetilada é menor que da lignina não acetilada, apesar da acetilação introduzir grupos -COCH₃ ligados aos átomos de oxigênio, anteriormente ligados a hidrogênio. Estes resultados mostram que a lignina Organossolve não acetilada estava parcialmente agregada na solução utilizada para avaliar a massa molar média. Os resultados obtidos com a amostra acetilada devem ser considerados como mais representativos da massa molar média da lignina Organossolve. A polidispersividade aumenta após acetilação (compare dados das tabela 6 e 7) devido ao fato de aumentar o número de moléculas de diferente massa molar, provavelmente devido a maior dificuldade de agregação.

A determinação da massa molar média da lignina Indulin só foi possível após reação de acetilação, devido a não solubilização desta em THF e nem em outros eluentes, como solução de 0,1N NaNO₂80%/metanol 20% e tolueno (P.A). O cromatograma da lignina Indulin acetilada é mostrado na figura 4.3.

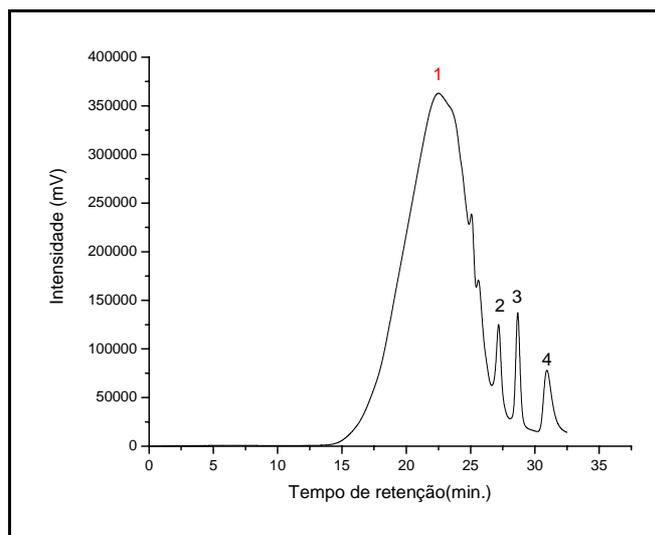


Figura 4.3 - Cromatograma da amostra de lignina Indulin acetilada.

A tabela 8 mostra a massa molar média das frações identificadas no cromatograma mostrado na figura 4.3.

Tabela 8 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numeral média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) da lignina Indulin acetilada.

Pico	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
1	5098	847	6,02
2	487	484	1,1
3	339	330	1,0
4	185	181	1,0

A fração representativa da amostra da lignina Indulin acetilada corresponde à fração 1, pois cerca de 95% da amostra está detectada nesta região. Pode-se, portanto, considerar que a lignina Indulin acetilada possui $M_w \cong 5000$ g/mol, $M_n \cong 850$ g/mol e polidispersividade $\cong 6,0$. A massa molar média não é muito diferente daquela da lignina Organossolve acetilada. Observa-se também para a lignina Indulin um alto valor de dispersividade. Os picos 2, 3 e 4 correspondem à anéis aromáticos ligados a substituinte como OH e $-OCH_3$, ou mesmo contaminantes.

Estes resultados correspondem à ligninas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar (Organossolve) e de madeira (Indulin) que são degradadas em relação à lignina nativa, a protolignina. Estes resultados são compatíveis com outros encontrados para lignina Organossolve e lignina Indulin, extraída de bagaço de cana-de-açúcar e Pinus (PAIVA, 2001; MORAIS, 2002).

4.2 Caracterização das Fibras Lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas (fibras de bananeira, coco e juta) utilizadas neste trabalho foram caracterizadas quanto a composição, cristalinidade, massa específica, resistência à tração e cromatografia gasosa inversa (energia e caráter ácido/base da superfície). As fibras de bananeira modificadas não foram caracterizadas por cromatografia gasosa inversa e massa específica.

4.2.1 Fibras de coco

Na tabela 9 constam os teores dos três macrocomponentes das fibras de coco (verde e maduro), índice de cristalinidade e respectivos valores encontrados na literatura (GEETHAMMA, 1997); (SILVA, 2000). As caracterizações foram feitas com amostras livres de umidade.

Tabela 9 - Características das fibras de coco e valores encontrados na literatura*.

Fibras	coco maduro	coco verde	coco*
Densidade (g. cm⁻³)	1,52	nd**	1,15
Celulose (%)	43,4 ± 1,2	45,1 ± 0,8	36-43
Lignina Total (%)	48,3 ± 1,9	44 ± 1,0	41-45
Hemiceluloses (%)	4,0 ± 0,3	5,0 ± 0,7	0,15-0,25
Umidade(%)	10,2 ± 0,5	7,8 ± 0,5	8 -10
Cinzas (%)	3,5 ± 0,2	1,8 ± 0,3	1,5 -3,0
Cristalinidade (%)	44	45	-
Resistência à Tração (MPa)	120 ± 5	118 ± 5	131-175
Alongamento(%)	8,0 ± 1,0	13 ± 1,0	15-40

* GEETHAMMA,1998; SILVA,2000; nd**= não determinado.

A baixa porcentagem de celulose e a alta porcentagem de lignina, quando comparados a outras fibras lignocelulósicas, é que confere dureza e pouca flexibilidade a fibra de coco (GEETHAMMA, 1998). Deve-se destacar que fibras provenientes de coco verde foram consideradas por se ter a informação¹ que estas teriam maior porcentagem de celulose que a fibra de coco maduro. Como a celulose, por ser a responsável pela cristalinidade das fibras, é também a principal responsável pelas propriedades mecânicas destas, era esperado que as propriedades das fibras provenientes do coco verde fossem superiores às daquelas do maduro. No entanto, os dados da tabela 9 mostram que as diferenças na composição das duas fibras não são significativas, no que se refere à celulose e lignina. Adicionalmente, os valores encontrados estão em concordância aos valores encontrados para as fibras de coco plantadas na Índia e no Brasil (BLEDZKI, 1996 e SILVA, 2000, respectivamente) como consta na tabela 9. O alto conteúdo de lignina é responsável por propriedades como resistência às intempéries da natureza, fungos e bactérias, qualidades bastante adequadas para uma matéria-prima quando empregadas como reforço em plásticos.

4.2.2 Fibra de bananeira

A tabela 10 mostra as caracterizações das fibras de bananeira e respectivos valores encontrados na literatura (JOSEPH, 2002); (IDICULA, 2005).

Tabela 10 - Características das fibras de bananeira e respectivos valores encontrados na literatura.

Fibras	BP	BG	Bananeira*
Densidade (g. cm⁻³)	1,60 ± 0,01	nd**	1,35
Celulose (%)	70 ± 2	78 ± 1,8	63-65
Lignina Total (%)	16,8 ± 1,0	15,1 ± 0,8	5
Hemiceluloses (%)	10 ± 0,7	3,6 ± 0,8	19
Umidade(%)	7,2 ± 0,5	12,3 ± 0,4	10-11%
Cinzas (%)	4,0 ± 0,5	3,0 ± 0,6	-
Cristalinidade (%)	55,0	62	-
Resistência à Tração (MPa)	198 ± 3	250 ± 10	529-759
Alongamento(%)	1,0 ± 0,3	1,2 ± 0,2	5,0 -6,0

*JOSEPH, 2002; IDICULA, 2005; nd** = não determinado.

Obteve-se a informação² que a fibra BG foi previamente submetida a tratamento com solução de NaOH (concentração não informada). O tratamento com álcali normalmente

¹ Pesquisadora Moryleide de Freitas Rosa/Embrapa –Fortaleza –CE, comunicação pessoal

² Telles, R.,Garça, SP; comunicação pessoal

resulta na extração de hemicelulose, seguida de lignina das regiões interfibrilares das fibras (Figura 4.4). Assim, esta região fica menos densa e menos rígida, conferindo às fibrilas uma maior capacidade de se arranjar na direção da força de deformação (GASSAN, 1999), aumentando a resistência à tração, conforme observado para a fibra que tem menor teor de hemicelulose.

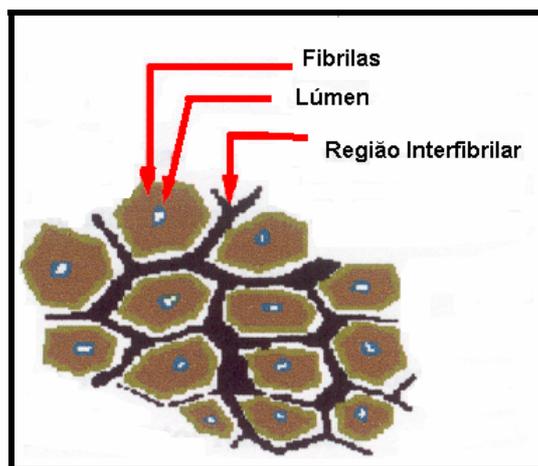


Figura 4.4 - Representação esquemática simplificada da estrutura de fibras lignocelulósicas (MOHANTY,1999).

Os dados da tabela 10, mostram algumas discrepâncias quando se compara os valores obtidos neste trabalho com os mencionadas na literatura. Isto se deve a diferentes fatores, como procedência das fibras (tipo de solo, etc), pois os valores da literatura correspondem a fibras de bananeira originárias da Índia (Sheeba Fibres and Handicrafts, Poovancode, Tamilnadu, Índia), apesar de terem sido extraídas da mesma parte da planta, ou seja, do pseudo-caule (POTHAN, 2003). Ainda, como os procedimentos de obtenção das fibras não são exatamente conhecidos, também podem-se ter diferenças nas propriedades como consequência deste fator. Tal análise evidencia a importância da caracterização do material a ser utilizado como reforço de matriz polimérica, ou seja, ter conhecimento somente do tipo de vegetal que a fibra lignocelulósica foi obtida não é suficiente.

4.2.2.1 Fibras de bananeira modificadas

O tratamento das fibras de bananeira foi motivado pelo baixo desempenho destas como material de reforço quando utilizados em compósitos, conforme será discutido posteriormente. As fibras de coco não foram modificadas, pois apesar de apresentarem um baixo desempenho como material de reforço, as mesmas apresentaram uma razoável interface fibra/matriz após ensaio de impacto, característica não observada para as fibras de bananeira, conforme será discutido posteriormente.

Comparando os tratamentos utilizados, no tratamento alcalino ocorreu uma perda de cerca de 20% em massa, já o tratamento com ar ionizado não apresentou perda de massa significativa (~1%). Portanto, para cada tratamento foram feitas as caracterizações das fibras tratadas para avaliar as possíveis influências que essa variação pudesse causar nas propriedades dos compósitos reforçados por estas fibras.

Na tabela 11 estão os dados referentes a cristalinidade e composição das fibras de bananeira.

Tabela 11 - Cristalinidade e composição fibras de bananeira (BP) modificadas ou não.

Fibras de bananeira	Não tratada	Ar ionizado/3h	NaOH 5%/1h
Celulose (%)	70 ± 2	69,3 ± 0,7	74,8 ± 0,8
Lignina Total (%)	16,8 ± 0,7	15,2 ± 0,6	10,8 ± 0,7
Hemiceluloses (%)	10,0 ± 1,0	11,7 ± 0,5	16,1 ± 0,4
Umidade (%)	9,2 ± 0,5	10,1 ± 0,1	12,1 ± 0,3
Cinzas (%)	2,0 ± 0,5	2,0 ± 0,1	1,3 ± 0,2
Cristalinidade (%)	55	46	37

Comparando com as fibras de bananeira não tratadas, os dados da tabela 11 mostram que o tratamento com ar ionizado exerce pouca influência na composição da mesma, mas alterou o arranjo das fibras, diminuindo a cristalinidade. As fibras tratadas com álcali apresentaram menor teor de lignina o que leva a maior teor de celulose e hemiceluloses. A extração de lignina deve ter afetado a organização das fibras como um todo, levando a diminuição da cristalinidade. Estes dados indicam que a lignina das fibras de bananeira devem estar localizadas em regiões de fácil acesso para o álcali, já que este foi o componente extraído durante o tratamento.

4.2.3 Fibras de Juta

Os dados referentes as das fibras de juta (Tabela 12) serão considerados neste texto para fins comparativos e, principalmente, para a discussão dos resultados de cromatografia gasosa inversa. Estes dados, em sua maior parte foram obtidos no projeto de mestrado realizado nesta mesma linha de pesquisa (RAZERA, 2001).

Tabela 12 - Cristalinidade e composição das fibras de juta

Fibras de Juta	Não tratada
Cristalinidade (%)	50
Celulose (%)	69,7 ± 2,3
Hemiceluloses(%)	19,9 ± 1,3
Lignina Klason (%)	15,9 ± 0,5
Cinzas (%)	1,6 ± 0,1
Umidade(%)	10,5 ± 0,5
Resistência à tração	466 ±51
Alongamento	0,7 ±0,1

Na tabela 12 pode-se observar a alta porcentagem de polissacarídeos (celulose + hemiceluloses) que a fibra de juta possui e, conseqüentemente, baixa porcentagem de lignina. Estas quantidades são comparáveis às das fibras de bananeira (utilizadas neste trabalho) e de sisal (PAIVA, 2001), sendo estas últimas fibras lignocelulósicas com ótimas propriedades mecânicas.

4.2.4 Ensaio de tração das fibras lignocelulósicas (fibra de coco e bananeira)

Para um melhor entendimento dos resultados de resistência à tração e alongamento das fibras de coco e bananeira alguns gráficos serão mostrados.

O gráfico da figura 4.5 mostra os perfis das análises de tração das fibras de coco maduro e verde.

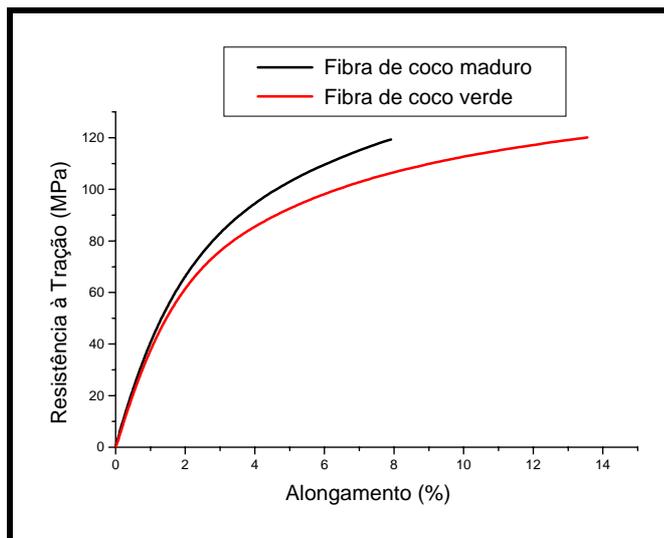


Figura 4.5 - Resistência à tração da fibra de coco maduro(—) e verde(—).

As curvas de ensaio de tração de fibra de coco (Figura 4.5) apresentam um perfil característico de curvas de materiais poliméricos nas regiões de escoamento (tração e alongamento) (CORRÊA, 2000), diferente de outras fibras lignocelulósicas. Apesar de possuir uma baixa resistência à tração, as fibras apresentam um alto alongamento quando comparados com outros tipos de fibras lignocelulósicas. Por exemplo, o sisal e a juta possuem alongamento médio de aproximadamente 1,5% (PAIVA, 2001) e 0,7% (Tabela 12), respectivamente.

A figura 4.6 mostra os perfis das análises da resistência à tração das fibras de bananeira não tratadas:

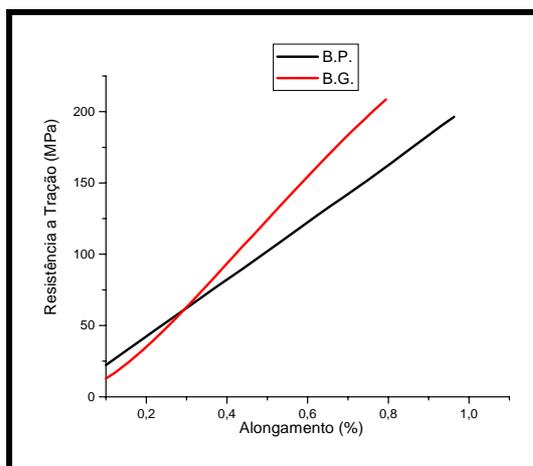


Figura 4.6 - Perfil das curvas de resistência à tração das fibras de bananeira: B.P.(—) e B.G.(—).

Nas curvas de ensaio de tração das fibras de bananeira (Figura 4.6) não é possível detectar as regiões que são características deste tipo de análise em polímeros, por exemplo, região elástica, escoamento e região plástica. Adicionalmente, nas curvas de tração das fibras de bananeira a tensão máxima (resistência à tração) coincide com a tensão máxima de ruptura.

A figura 4.7 mostra curvas dos ensaios de tração das fibras de bananeira (B.P.) e fibras de bananeira submetidas à tratamentos com NaOH 5% e ar ionizado 3h. Os resultados descritos na tabela 13 correspondem à média de 30 amostras avaliadas, utilizando-se um filamento para cada ensaio (diâmetro médio de 1,0 mm e desvio médio de 1%).

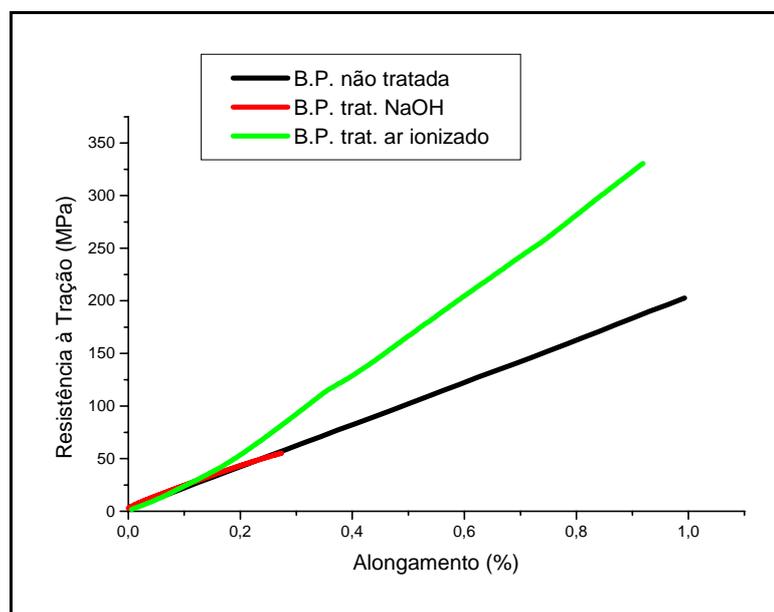


Figura 4.7 - Resistência à tração das fibras de bananeira não tratadas(—); tratadas com NaOH(—) e tratadas com ar ionizado(—).

Na tabela 13 estão os resultados de resistência à tração das fibras de bananeira modificadas.

Tabela 13 - Resistência à tração das fibras de bananeira (B.P.) modificadas

Fibra de bananeira (B.P.)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento(%)
não tratada	198 ± 13	1,0 ± 0,2
trat. Ar ionizado	330 ± 22	0,5 ± 0,2
trat. NaOH	55 ± 7	1,0 ± 0,3

Os dados da tabela 13 e da figura 4.7 mostram que o tratamento com álcali levou a diminuição da resistência à tração o que deve ser consequência da diminuição da cristalinidade, além de provavelmente ter ocorrido degradação das fibras em decorrência da degradação de cadeias de celulose e hemiceluloses. Ainda, a extração de lignina pode ter alterado o arranjo das fibras de tal forma que diminuiu a resistência à tração das fibras.

As curvas de tração, de fibras tratadas com ar ionizado e não tratadas, mostram uma melhora desta propriedade nas fibras de bananeira submetidas ao ar ionizado, ou seja, o tratamento com ar ionizado provavelmente proporcionou uma maior flexibilidade nos feixes de fibra o que possibilitou suportar uma carga maior quando comparadas às fibras não tratadas. Esta mudança pode ter sido provocada pela maior separação nos feixes de fibras, em consequência do tratamento com ar ionizado.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As superfícies das fibras lignocelulósicas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. A figura 4.8 (a e b) mostra as micrografias da superfície e a vista frontal da fibra de coco maduro e a figura 4.9 mostra as superfícies da fibra de bananeira e da fibra de coco verde.

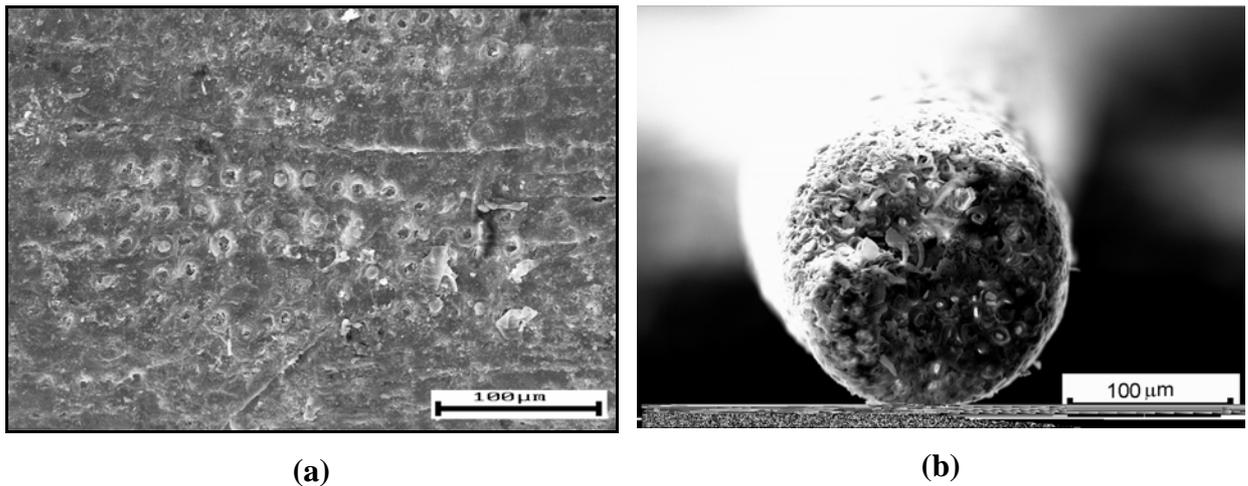


Figura 4.8 - Superfície da fibra de coco madura (a) vista lateral e (b) frontal (x1.000).

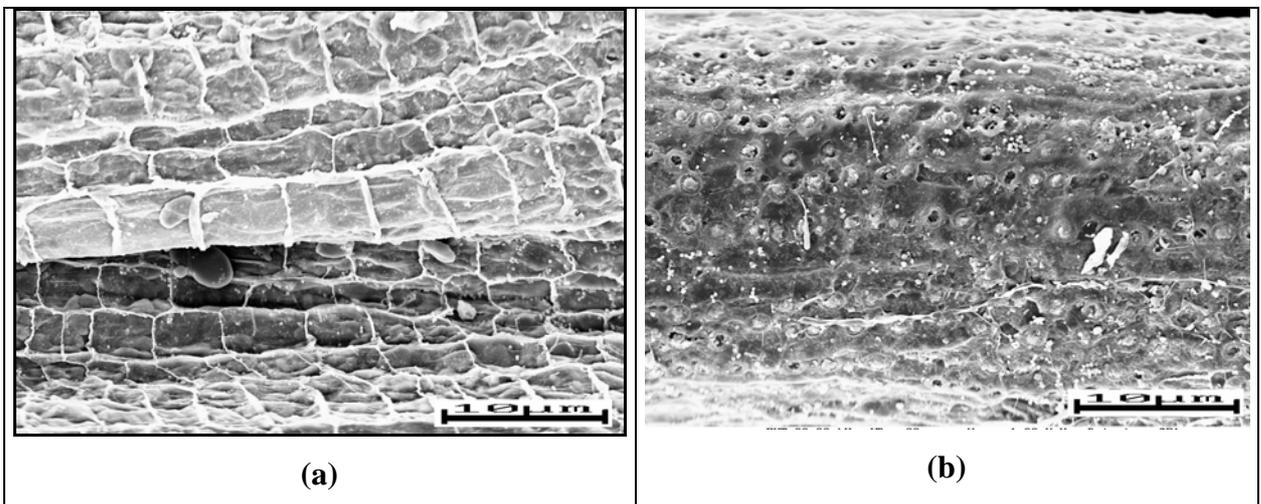


Figura 4.9 - Superfície das fibras de (a) bananeira não tratada (vista lateral) e (b) coco verde (vista lateral) (x1.000).

As figuras 4.8 a 4.9 mostram a microscopia da superfície das fibras de coco e bananeira. Pode-se observar uma superfície rugosa com formas circulares nas fibras de coco e reticulada nas fibras de bananeira, com saliências e reentrâncias que podem propiciar interações com a matriz polimérica, quando estas fibras são utilizadas em compósitos.

A figura 4.10 mostra as imagens da superfície de fibras de bananeira submetidas aos tratamentos de ar ionizado e NaOH.

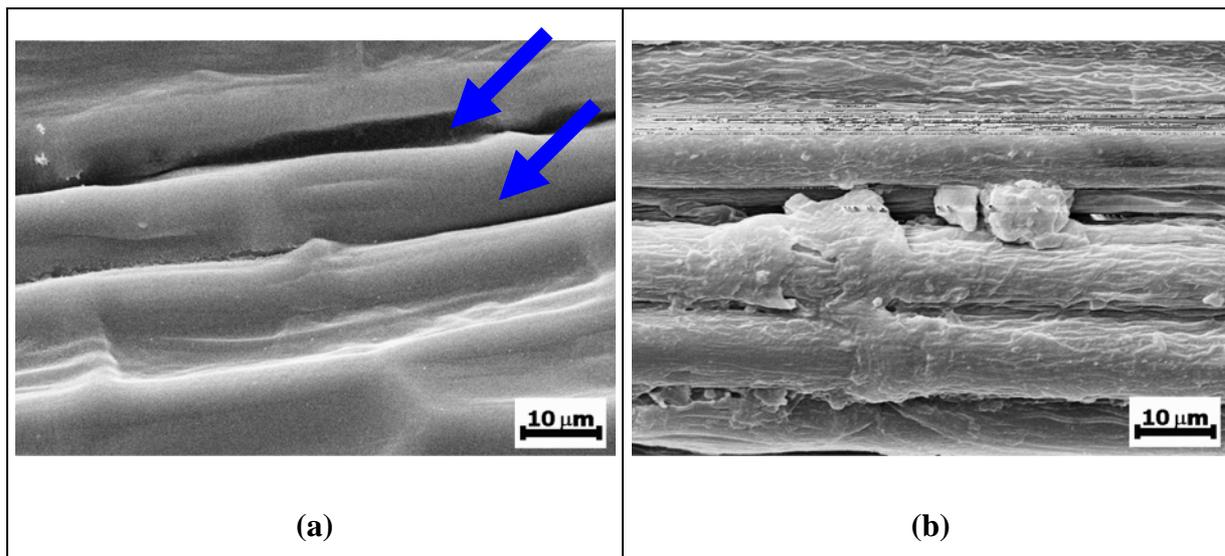


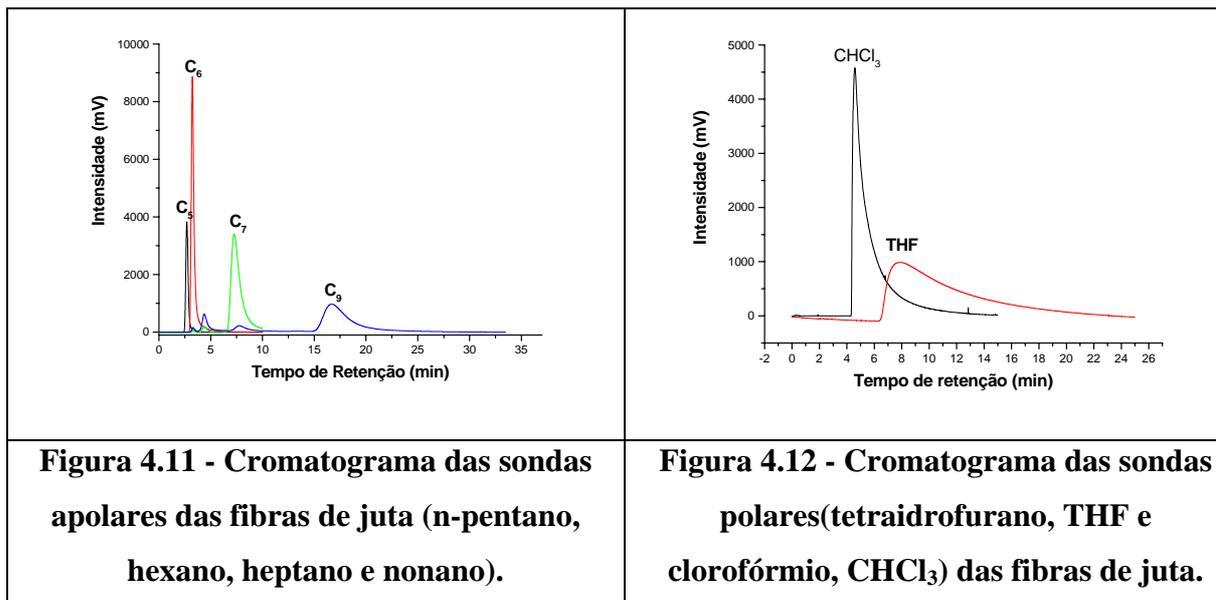
Figura 4.10 - Micrografia da superfície das fibras de bananeira tratada com (a) ar ionizado e (b) com NaOH (x5.000).

Na figura 4.10 observa-se o aparecimento de microfissuras discretas na superfície (indicadas pelas setas azuis) das fibras de bananeira tratada com ar ionizado, mas predominando uma superfície lisa. Nas fibras de bananeiras submetidas ao tratamento alcalino [Figura 4.10(b)] tem-se uma superfície enrugada, resultante do intumescimento a que foi submetida. Estas modificações superficiais podem ocasionar uma melhora na interação fibra/matriz na interface.

4.2.6 Cromatografia gasosa inversa

A cromatografia gasosa é uma potente ferramenta para caracterização de propriedades físico-químicas de superfícies não homogêneas, como as fibras lignocelulósicas e matrizes poliméricas. Através desta técnica, é possível determinar a componente dispersiva, ou seja, a energia livre γ^D_s e parâmetros de interações específicas, que descrevem a habilidade de uma determinada superfície agir como acceptora ou doadora de elétrons (VOELKEL, 2004).

A figura 4.11 mostra os cromatogramas resultantes das análises de cromatografia gasosa inversa, com a coluna (2m) preenchida com fibras de juta moídas:



A partir destes cromatogramas (Figura 4.11) e dos tempos de retenção detectados realizou-se um tratamento de dados conforme descritos anteriormente (Parte Experimental) e se obteve o componente dispersivo. Na figura 4.12 estão mostrados os cromatogramas das sondas polares, sendo que a partir dos tratamentos destes dados se obtém as características ácido/base da superfície do material analisado, no caso fibras lignocelulósicas.

Usando os dados obtidos a partir da figura 4.11 e 4.12, utilizando-se a correção para picos assimétricos e as equações descritas anteriormente obtém-se o gráfico da figura 4.13. Destaca-se que em trabalho anterior (RAZERA, 2001) as colunas foram preenchidas com fibras de jutas cortadas (3,0 cm), mas, devido às dificuldades encontradas para repetir este procedimento com fibras de coco e bananeira, todas as fibras foram previamente moídas.

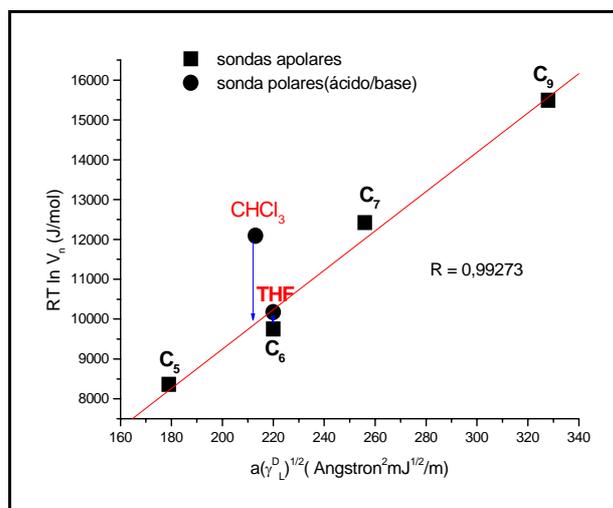


Figura 4.13 - Dados das análises de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com juta.

A tabela 14 mostra os resultados de energia superficial, γ_s^D e caráter ácido/base para as colunas cromatográficas preenchidas com fibras lignocelulósicas (coco e bananeira, em anexo), tendo sido todos os dados obtidos conforme descrito para as fibras de juta .

Tabela 14 - Componentes de energia dispersivas e caráter ácido/base da superfície das fibras lignocelulósicas, 30 °C.

Fibras	γ_s^D (mJ/m ²)	AN _s	DN _s	AN _s /DN _s
Juta	30,2	12.091	10.177	1,2
Bananeira (B.P.)	31,6	16.449	11.084	1,5
Coco maduro	34,2	14.686	14.835	1,0

Estes valores estão em concordância com os valores reportados na literatura (BELGACEM; GANDINI, 2000) para fibras lignocelulósicas (intervalo de 30 - 40,0 mJ/m²). No entanto, deve-se destacar que estes valores são dependentes de parâmetros como temperatura; massa; morfologia e empacotamento da fase estacionária, dentre outros, além da natureza química do material sob investigação (BELGACEM; GANDINI, 2000).

Comparando os três tipos de fibras analisados, tem-se que as fibras de coco apresentaram um maior valor da inclinação (γ_s^D)^{1/2}, indicando que a interação da sonda com a amostra, foi maior, pois neste caso, maior será t_r e conseqüentemente, maior será V_n e maior a inclinação da reta (ver figura 2.25). Levando-se em conta que as sondas são de natureza polar, as interações predominantes entre sonda/amostra são interações fracas, decorrentes das interações entre dipolos momentâneos, gerados pela movimentação de elétrons. Portanto, quanto mais intenso for o caráter apolar da superfície da amostra, mais intensa será a interação com a sonda e, portanto, maior t_r .

Desta forma, comparativamente as fibras de juta apresentaram um menor valor de energia superficial (γ_s^D) indicando que o caráter apolar da superfície das fibras é menor que das outras. A fibra de bananeira tem composição próxima à da fibra de juta (Tabelas 10 e 12) o que deve contribuir para com o fato que a interação da superfície com as sondas apolares não seja muito diferente, levando a valores de (γ_s^D) não muito distantes. Por outro lado, um maior valor de energia superficial (γ_s^D), no caso das fibras de coco, indica que o caráter apolar desta superfície da fibra é maior que das outras. Neste caso, a maior proporção de lignina desta fibra (Tabela 14) quando comparada às outras, deve tornar a superfície mais rica em

anéis aromáticos e outras regiões de baixa polaridade ou apolares presentes na lignina, intensificando as interações com as sondas apolares.

No que se refere aos parâmetros relacionados às características ácido/base da superfície das fibras, tem-se que nas fibras de juta e bananeira predominam sítios com caráter ácido e na de coco a proporção de sítios ácidos e básicos é aproximadamente igual (Tabela 14). Embora as fibras de bananeira e juta tenham composições que se aproximam mais entre si que da fibra de coco, os dados obtidos indicam que na fibra de bananeira os arranjos existentes deixam os sítios ácidos (predominantemente grupos –OH) mais expostos. Na fibra de coco, a maior proporção de lignina existente aumenta a probabilidade que grupos presentes nesta macromolécula estejam expostos na superfície. A grande diversificação de grupos presentes nesta macromolécula faz com que as interações de caráter ácido e base sejam aproximadamente iguais.

4.3 Caracterização dos pré-polímeros fenólicos e lignofenólicos

4.3.1 Determinação da massa molar média

A figura 4.14 mostra os cromatogramas obtidos na determinação da massa molar média dos pré-polímeros fenólicos e lignofenólicos não-acetilados e acetilados, através das análises de cromatografia de exclusão por tamanho.

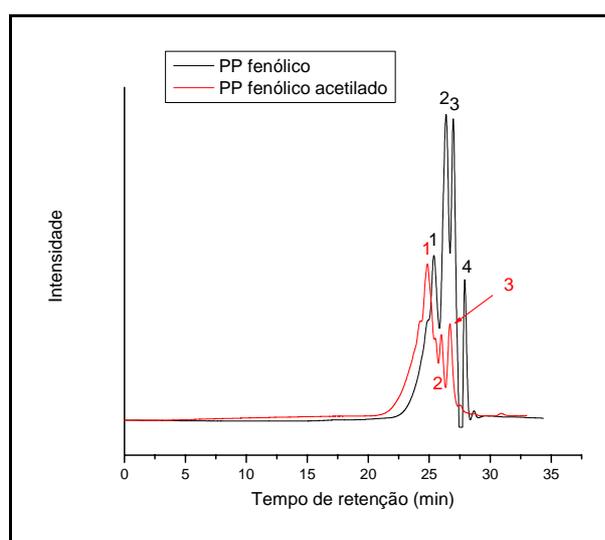


Figura 4.14 - Cromatogramas dos pré-polímeros (PP) fenólico não acetilado(-) e acetilado(-).

Destaca-se que os pré-polímeros foram acetilados a fim de eliminar, ou ao menos diminuir, o número de hidroxilas presentes. Estes grupos (-OH) podem facilitar a agregação entre cadeias, via ligações hidrogênio, levando a um aumento artificial na massa molar média.

A tabela 15 indica as massas molares médias referentes aos picos indicados na figura 4.14 como 1, 2, 3 e 4, assim como as respectivas polidispersividades (M_w/M_n).

Tabela 15 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numeral média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) dos pré-polímeros fenólicos não-acetilados e acetilados.

Pico	Pré-polímero fenólico	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
1	não acetilado	902	843	1,1
	acetilado	687	462	1,5
2	não acetilado	520	514	1,0
	acetilado	278	274	1,0
3	não acetilado	335	331	1,0
	acetilado	98	98	1,0
4	não acetilado	80	80	1,0

Para os pré-polímeros fenólicos não acetilado e acetilado, os picos 1, 2 e 3 são os mais representativos, devido a intensidade dos mesmos. Observa-se que a acetilação levou a menores valores de massa molar média. Embora a diferença não seja muito significativa, indica certa agregação para amostras não acetiladas.

A figura 4.15 mostra o cromatograma obtido na determinação da massa molar média do pré-polímero lignofenólico Indulin acetilado.

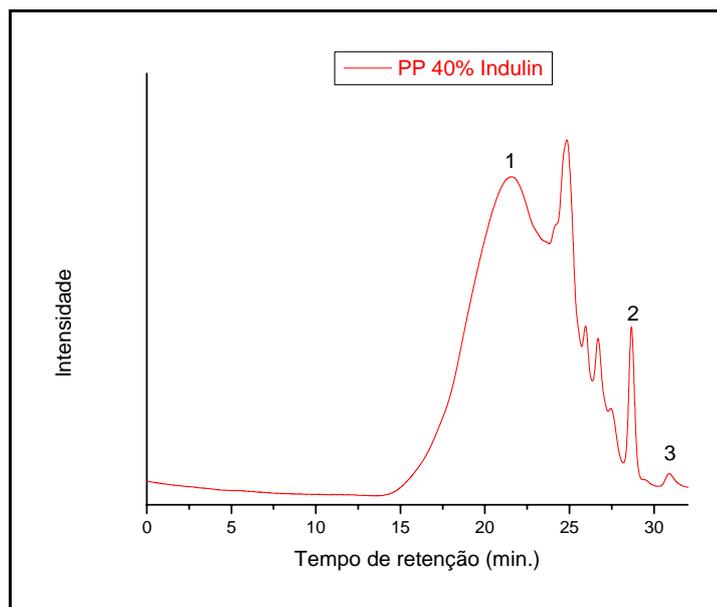


Figura 4.15 - Cromatografia de exclusão por tamanho do pré-polímero(PP) Indulin.

A tabela 16 indica as massas molares médias referentes aos picos indicados na figura 4.15 como 1, 2, 3 assim como as respectivas polidispersividade (M_w/M_n).

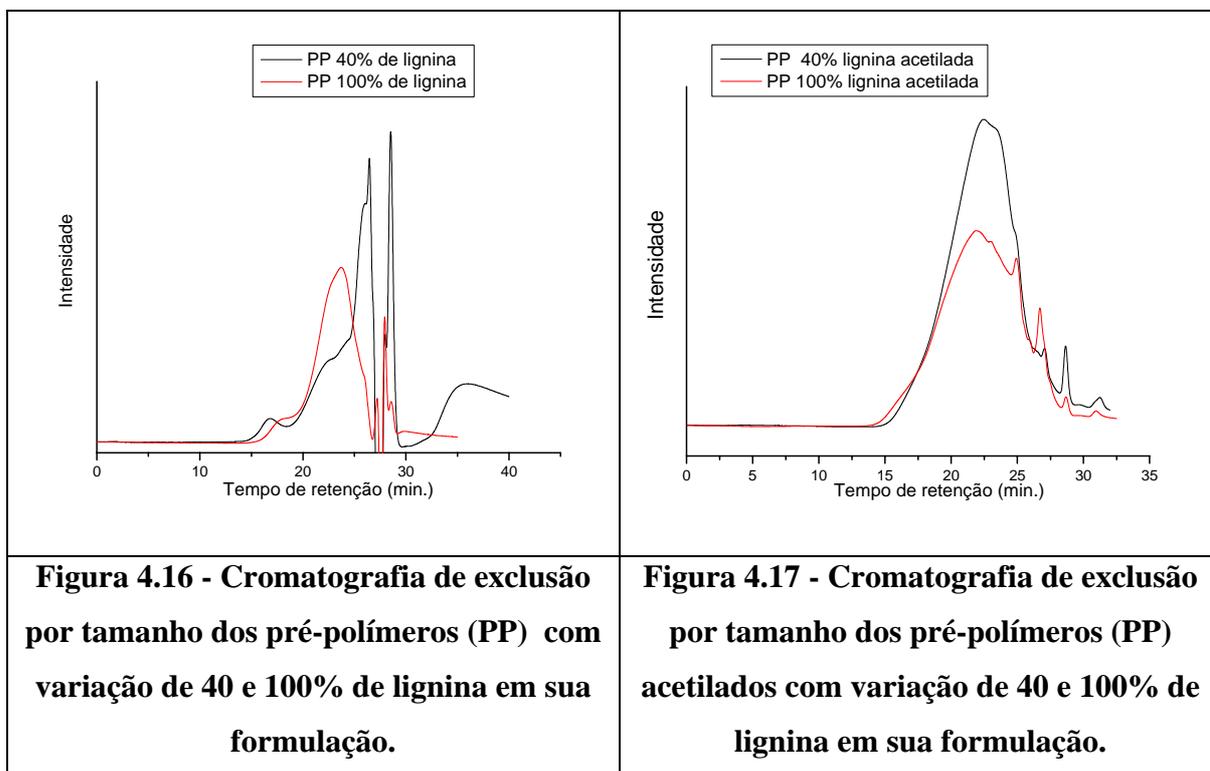
Tabela 16 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numeral média (M_n), polidispersividade (M_w/M_n) dos pré-polímeros lignofenólicos Indulin (40% de lignina, em massa) (PP) acetilados.

PP lignofenólico(40% de lignina Indulin)	pico	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
acetilado	1	6.043	742	8,1
	2	243	197	1,2
	3	92	92	1,0

Para o pré-polímero lignofenólico 40% Indulin, a reação de acetilação viabilizou a solubilização da amostra no eluente, portanto, foram obtidos somente resultados das amostras acetiladas. O pré-polímero Indulin acetilado apresentou valores de M_w , M_n e polidispersividade próximos ao do pré-polímero Organossolve (acetilado, 40% de lignina), conforme indicado na tabela seguinte (Tabela 17).

Para o pré-polímero Indulin acetilado, a fração 1 é a mais representativa, pois corresponde a cerca de 99% da amostra.

As figuras 4.16 e 4.17 mostram cromatogramas obtidos na determinação da massa molar média dos pré-polímeros lignofenólicos não-acetilado e acetilado com 40 e 100% de lignina Organossolve. Os cromatogramas dos outros pré-polímeros seguem em anexo.



As figuras 4.16 e 4.17 mostram os cromatogramas obtidos via cromatografia de exclusão por tamanho dos pré-polímeros lignofenólicos acetilados e não acetilados.

As tabelas 17 a 23 mostram os dados obtidos via cromatografia de exclusão por tamanho referentes aos pré-polímeros lignofenólicos com 40% a 100% de lignina na formulação os cromatogramas estão em anexo.

Tabela 17 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numeral média (M_n), polidispersividade (M_w/M_n) dos pré-polímeros lignofenólicos (40% de lignina, em massa) (PP) não-acetilados e acetilados.

PP lignofenólico(40% de lignina)	Pico	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
não-acetilado	1	5.391	656	8,2
	2	550	550	1,0
	3	300	300	1,0
	4	220	220	1,0
	5	170	170	1,0
	6	100	100	1,0
Acetilado	1	7.529	941	8,0
	2	230	206	1,2
	3	92	92	1,0

Nos pré-polímeros com 40% de lignina não acetilado e acetilado, a fração 1 (Figura 4.16 e 4.17) corresponde à cerca de 70% e 98% do total da amostra, ou seja, é a parte representativa da amostra. Os pré-polímeros acetilados apresentam massa molar média superior a dos não acetilados. Isto pode ser tomado como uma indicação que os pré-polímeros praticamente não estavam agregados em solução e o aumento na massa molar após acetilação é principalmente decorrente da introdução de grupos $-\text{COCH}_3$ em substituição aos átomos de hidrogênios de grupos hidroxila.

Tabela 18 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numeral média (M_n), polidispersividade (M_w/M_n) dos pré-polímeros lignofenólicos (50% de lignina, em massa) (PP) não-acetilados e acetilados.

PP lignofenólico (50% de lignina)	pico	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
não acetilado	1	43.394	22.939	1,9
	2	7.859	1.091	7,2
	3	572	556	1,0
	4	333	328	1,0
	5	236	234	1,0
	6	92	90	1,0
acetilado	1	4.785	826	5,8
	2	230	198	1,1
	3	181	181	1,0

Nos pré-polímeros com 50% de lignina não acetilado, a fração 2 representa cerca de 70% da amostra, e nos pré-polímeros acetilado a fração 1 corresponde a cerca de 95% da amostra. No pré-polímero, não acetilado a fração 1 deve corresponder a macromoléculas agregadas, o que não é observado após acetilação. Mesmo considerando a fração mais representativa para os dois pré-polímeros, observa-se que a acetilação leva a menor massa molar média, indicando menor agregação.

Destaca-se que os pré-polímeros lignofenólicos tem na fração mais representativa da amostra, massa molar média superior àquela dos pré-polímeros fenólicos, em decorrência da utilização de um “macromonômero” (lignina) na preparação dos pré-polímeros. Por outro lado, considerando a massa molar média da lignina (Tabela 6 e 7) se podem esperar até valores superiores de massa molar média para os pré-polímeros lignofenólicos. No entanto, deve ser considerado que no meio alcalino (em que as reações são realizadas) podem ocorrer clivagem de ligações da lignina e recombinações, ou seja, não se tem uma correlação direta entre a massa molar média da lignina e dos pré-polímeros lignofenólicos.

Tabela 19 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numeral média (M_n), polidispersividade (M_w/M_n) dos pré-polímeros lignofenólicos (60% de lignina, em massa) (PP) não-acetilados e acetilados.

PP lignofenólico (60% de lignina)	Pico	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
não acetilado	1	2.036	565	4,2
	2	186	184	1,0
	3	170	165	1,0
Acetilado	1	5.072	928	5,3
	2	234	204	1,1

Nos pré-polímeros com 60% de lignina não acetilado e acetilado, a fração 1 corresponde a parte representativa da amostra, cerca de 80% e 97%, respectivamente. A acetilação leva a cadeias com maior massa molar, devido a introdução de grupos $-\text{COCH}_3$. Considerados os resultados informados para o pico 1 das amostras acetiladas e não acetiladas, observa-se um aumento na massa molar ponderal média e um aumento considerável na polidispersividade (M_w/M_n). Estes resultados parecem indicar que a agregação na amostra não acetilada não é significativa e que a acetilação não deve ter ocorrido em todas as macromoléculas de forma homogênea, aumentando a heterogeneidade da amostra e, portanto, a polidispersividade. Isto pode ter até mesmo favorecida agregação, envolvendo interações com grupos acetila, já que o aumento na massa molar (de aproximadamente 2.000 para 5.000 g/mol) parece superar o que seria devido a introdução de grupos acetila.

Tabela 20 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numeral média (M_n), polidispersividade (M_w/M_n) dos pré-polímeros lignofenólicos (70% de lignina, em massa) (PP) não-acetilados e acetilados.

PP lignofenólico (70% de lignina)	pico	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
não acetilado	1	38.549	27.016	1,4
	2	4.301	794	5,4
	3	288	277	1,0
	4	170	168	1,0
acetilado.	1	8.783	791	11,1
	2	200	179	1,1
	3	90	88	1,0

Nos pré-polímeros com 70% de lignina não acetilado a fração 2 corresponde a maior parte da amostra, cerca de 75% da amostra, já para os pré-polímeros acetilado a fração 1 corresponde a aproximadamente 96% da amostra.

Tabela 21 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numeral média (M_n), polidispersividade (M_w/M_n) dos pré-polímeros lignofenólicos (80% de lignina, em massa) (PP) não-acetilados e acetilados.

PP lignofenólico (80% de lignina)	pico	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
não acetilado	1	41.961	30.567	1,3
	2	3.997	876	4,6
	3	350	347	1,0
	4	234	232	1,0
	5	170	167	1,0
Acetilado	1	6.806	1.066	6,6
	2	190	188	1,0

Nos pré-polímeros com 80% de lignina não acetilado a fração 2 corresponde a maior parte da amostra (77% da amostra) e para os polímeros acetilado a fração maior (cerca de 99% da amostra) corresponde ao pico 1.

Tabela 22 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numeral média (M_n), polidispersividade (M_w/M_n) dos pré-polímeros lignofenólicos (90% de lignina, em massa) (PP) não-acetilados e acetilados.

PP lignofenólico (90% de lignina)	pico	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w / M_n
não acetilado	1	56.058	29.950	1,9
	2	2.486	1.269	1,9
	3	361	358	1,0
	4	228	227	1,0
	5	180	176	1,0
Acetilado	1	15.815	1.298	12,2
	2	214	179	1,2
	3	170	165	1,0

Nos pré-polímeros 90% de lignina não acetilado a fração 2 corresponde a maior parte da amostra (cerca de 80%), já para os pré-polímeros acetilado a fração maior, cerca de 99% da amostra corresponde ao pico 1.

Os pré-polímeros com 70, 80 e 90% de lignina apresentam uma fração(pico 1) de alta massa molar, correspondente a agregados, o que não está presente após acetilação. No que se refere às frações representativas das amostras acetilada e não acetiladas, os comentários feitos previamente para o pré-polímero lignofenólico contendo 60% de lignina se aplicam também para estes pré-polímeros.

A tabela 23 mostra o resultado obtido para os pré-polímeros preparados com substituição total de fenol por lignina.

Tabela 23 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numeral média (M_n), polidispersividade (M_w/M_n) dos pré-polímeros lignofenólicos [100% de lignina (método D) em massa] (PP) não-acetilados e acetilados.

PP lignofenólico (100% de lignina) (método D)	Pico	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w / M_n
Não acetilado	1	34.027	24.805	1,4
	2	2.126	1.088	1,9
	3	227	226	1,0
	4	180	176	1,0
	5	90	88	1,0
acetilado	1	5.702	1.561	3,7
	2	206	169	1,2
	3	77	76	1,0
	4	55	50	1,0

Nos pré-polímeros preparados a partir de 100% de lignina (não acetilados) a fração 2 corresponde a maior parte da amostra (cerca de 80%). Já para os pré-polímeros acetilado a fração maior corresponde ao pico 1. Também neste caso se observa uma fração correspondente a agregados (pico 1) que não está presente após acetilação. A fração representativa das amostras não acetiladas (pico2) e acetiladas (pico 1) apresentam massa molar média e polidispersividade que parecem refletir os mesmos efeitos já discutidos para os pré-polímero preparados a partir de 60 a 90% de lignina.

4.3.2 Análises dos espectros de absorção na região do infravermelho (IV)

A figuras 4.18 mostra os espectros dos pré-polímeros fenólicos e 4.19 a 4.20 mostram os espectros na região do infravermelho dos pré-polímeros preparados com variação na porcentagem de lignina em sua formulação, antes e após acetilação.

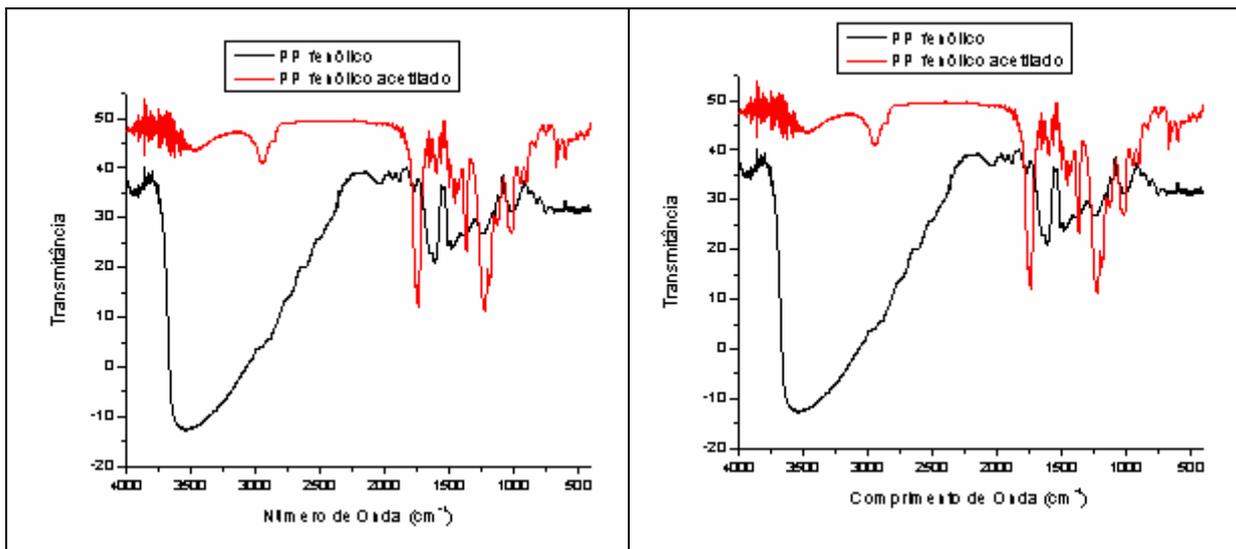


Figura 4.18 - Espectro de IV do pré-polímero (PP) fenólico(-) fenólico acetilado(-).

Figura 4.19 - Espectro de IV do pré-polímero 40% de lignina (-) e 40% de lignina acetilado(-).

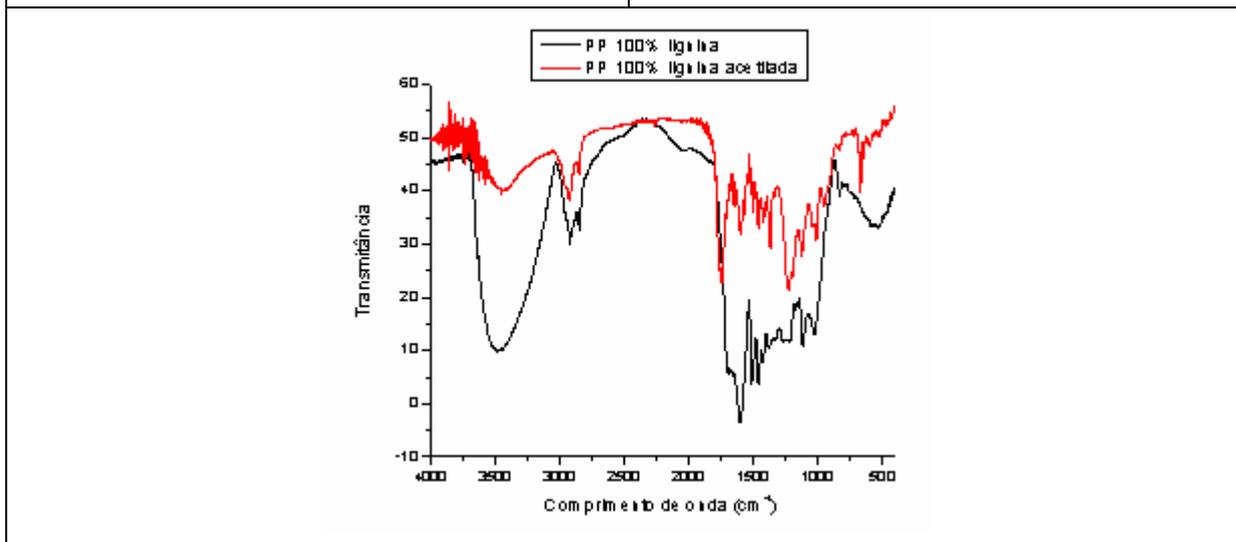


Figura 4.20 - Espectro de IV do pré-polímero(PP) 100% de lignina(-) e 100% lignina acetilado(-).

Analisando os espectros de infravermelho mostrados nas figuras 4.18 a 4.20, verificam-se nos PP (fenólico, 40% de lignina, 100% de lignina) as presenças de uma banda larga e intensa na região de 3400 cm^{-1} referentes a deformação axial simétrica das hidroxilas (-OH) dos grupos alcóolicos e fenólicas, presentes nas moléculas dos pré-polímeros fenólicos. Após acetilação observa-se uma diminuição significativa da intensidade da deformação axial simétrica das hidroxilas (-OH) dos grupos alcóolicos e fenólicas, que indica que houve substituição de uma parte considerável dos grupos OH por grupos acetilas. No espectro dos PP acetilados observa-se também a existência de três bandas nítidas, e que caracterizam a

presença deste grupo. Estas bandas correspondem a: deformação axial de ligação C=O na região de 1750 cm^{-1} , deformação axial de ligação C-O acoplada a C-C(=O)-O que gera duas bandas assimétricas a aproximadamente 1240 cm^{-1} , deformação de ligação C-CH₃ em torno de 1375 cm^{-1} . A presença de lignina nos pré-polímeros torna um pouco mais difícil a identificação de algumas bandas.

4.4 Propriedades mecânicas dos termorrígidos e compósitos fenólicos e lignofenólicos.

4.4.1 Ensaio de impacto Izod.

Dentre as propriedades dos compósitos avaliadas neste trabalho a resistência ao impacto foi dada maior relevância, pois a avaliação da resistência ao impacto de materiais poliméricos é um fator importante na seleção de materiais para aplicações de engenharia.

Na análise dos resultados dos ensaios de impacto tipo Izod, a resistência ao impacto foi quantificada em termos da energia de impacto absorvida por unidade de espessura do corpo-de-prova na região da ruptura, conforme já mencionado.

4.4.1.1 Compósito fenólico das mantas tecidas juta/algodão

Na tabela 24 têm-se os valores de resistência ao impacto dos compósitos reforçados com mantas tecidas de híbrido juta/algodão, com diferentes proporções dos dois fios e diferentes tramas.

Tabela 24 - Resistência ao impacto Izod de compósitos de matriz fenólica (não entalhado) reforçados com mantas tecidas e respectivos desvios padrões.

Série I	Resistência ao Impacto (J/m)
Juta 10/ algodão 2 (a)	$92,7 \pm 9,8$
Juta 10/ algodão 2 (b)	$55,4 \pm 7,4$
Juta 10/ algodão 2 (c)	$51,2 \pm 2,9$
Série II	
Algodão 10/Juta 1(d)	$63,2 \pm 5,5$
Algodão 10/Juta 2(e)	$98,5 \pm 8,2$
Algodão 10/Juta 4(f)	$79,8 \pm 7,1$

A hibridização de duas ou mais fibras, normalmente tem provado ser um método efetivo quando se quer uma certa disposição das fibras em um compósito. Pothan et al.(1997) e Thwe et al (2003) concluíram que o uso fibras de bananeira e sisal tecidas como material de reforço em matrizes de poliéster maximizaram as propriedades mecânicas (tração e flexão), quando comparados com as fibras utilizadas separadamente, na mesma matriz polimérica.

Normalmente, estudos que mostram melhoria em resultados mecânicos utilizando mantas tecidas, geralmente, estão relacionados a variação da quantidade de fibra em compósitos (IDICULA, 2005) ou diferentes modos de disposição no molde (diferentes ângulos entre um manta e outra) (SAPUAN, 2005), fator que não pôde ser explorado neste trabalho devido a quantidade de matéria-prima recebida.

Os resultados mostrados na tabela 23 indicam que mantas com a mesma composição juta/algodão, mas com trama diferente, levam a compósitos com diferentes resistências ao impacto (compare a com b e c, tabela 23). Considerando os desvios-padrão, observa-se que a resistência ao impacto do compósito (a), série I se aproximam daquele da série II(e). Também, os compósitos da série I, b e c, têm resistência ao impacto próxima daquele da série II, d. Estes resultados mostram que a proporção juta/algodão parece não influir na ação da manta como agente de reforço.

Ainda, comparando os resultados descritos em trabalho anterior (RAZERA, 2001), que descreve a resistência ao impacto do compósito fenólico reforçado com fibras curtas de juta ($72,6 \pm 6,5$ J/m) observa-se certa melhora nesta propriedade para compósito da série I(a) e série II(e). No entanto, o aumento não foi significativo, em se considerando que no compósito reforçado com mantas as fibras estão orientadas, o que normalmente influi de forma mais intensa nas propriedades mecânicas dos compósitos.

4.4.1.2 Compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco e bananeira (BP)

4.4.1.2.1 Efeito do comprimento da fibra

Com o objetivo de determinar o comprimento das fibras de coco e de bananeira, para o qual se obteria os melhores desempenhos para a matriz fenólica, foram realizados ensaios de resistência ao impacto. Destaca-se que o valor limite da variação do comprimento foi de 6,0 cm, pois este foi o maior comprimento que se pode utilizar no sistema de pré-impregnação fibra/matriz usado, pois para comprimentos maiores o sistema de mistura leva a ruptura das fibras durante a mistura.

Os resultados para os compósito reforçados com fibra de bananeira estão dispostos na forma de gráficos nas figuras 4.21 e 4.22.

Este estudo foi feito usando-se as fibras de bananeira BP, pelo fato destas terem melhores propriedades mecânicas que as chamadas como BG.

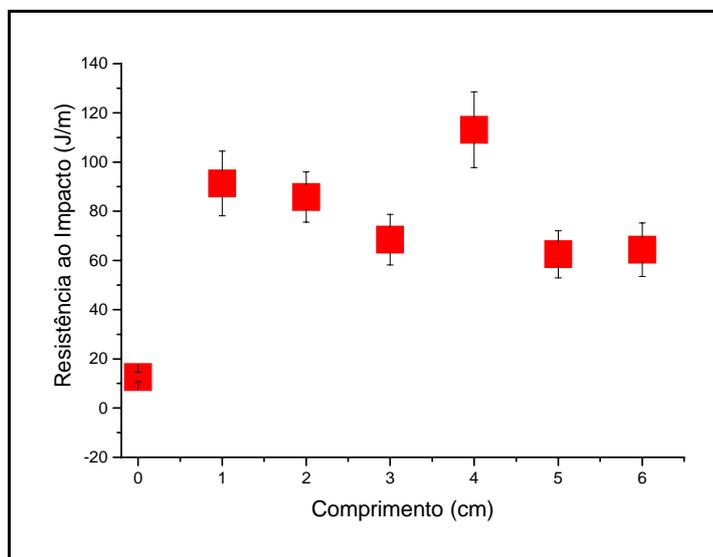


Figura 4.21 - Resistência ao impacto dos compósitos de matrizes fenólicas em função do comprimento das fibras de bananeira (50% de fibra, em massa).

Destaca-se inicialmente a atuação das fibras de bananeira como reforço da matriz fenólica. O termorrígido (sem a presença de fibras) apresenta resistência ao impacto em torno de 13 J/m, enquanto que o compósito com 50% em massa de fibras com 4,0 cm de comprimento, tem resistência ao impacto de aproximadamente 120 J/m (Figura 4.21).

Kuruvilla et al avaliaram a influência do comprimento (no intervalo de 0,5 a 3,0 cm) do sisal em diferentes matriz poliméricas (poliéster, epóxi e fenólica). No geral, para as matrizes fenólicas, foi encontrado que o acréscimo do comprimento leva a uma maximização nas propriedades de impacto e flexão. Em matriz epóxi e poliéster ocorreu um decréscimo nas propriedades de impacto e flexão no intervalo de 2,0 - 3,0 cm devido ao favorecimento do contato fibra/fibra que ocorreu durante o processo de impregnação fibra/matriz (KURUVILLA, 1996), fator que também pode estar influenciando nos resultados de ensaio de impacto dos compósitos fenólicos com comprimento de fibra de bananeira superior a 4,0 cm além do efeito “pull-out” mencionado a seguir.

Kuruvilla; Carvalho e Medeiros(1999) afirmam que motivo pelo qual a resistência não segue crescendo com o comprimento das fibras é consequência de um emaranhamento e

enrolamento mais severo do reforço com comprimentos maiores, reduzindo o seu comprimento efetivo.

Fibras longas possuem uma maior capacidade de absorver e distribuir a energia do impacto que ocorre num curto espaço de tempo. Adicionalmente, usando fibras mais longas para uma mesma proporção, ocorre à diminuição de pontas de fibra, diminuindo portanto os defeitos denominados de vazios, que podem ser gerados nos compósitos pelas pontas das fibras. Entretanto, após um determinado comprimento de fibra, somente uma pequena proporção de fibra será arrancada da matriz quando se compara a comprimentos menor. Conseqüentemente, menor quantidade de mecanismo de fratura “pull out” ocorrerá, sendo que como este mecanismo absorve uma grande quantidade de energia, levando a um pequeno decréscimo de resistência ao impacto (JOSEPH, 2002).

Compósitos reforçados com fibras curtas tendem a ter resistência ao impacto menor, devido a concentração de tensão nas pontas das fibras. Essas regiões são consideradas como áreas de fraca adesão (KURUVILLA, 1996).

A figura 4.22 mostra os resultados do estudo realizado para o sistema matriz fenólica/fibra de coco.

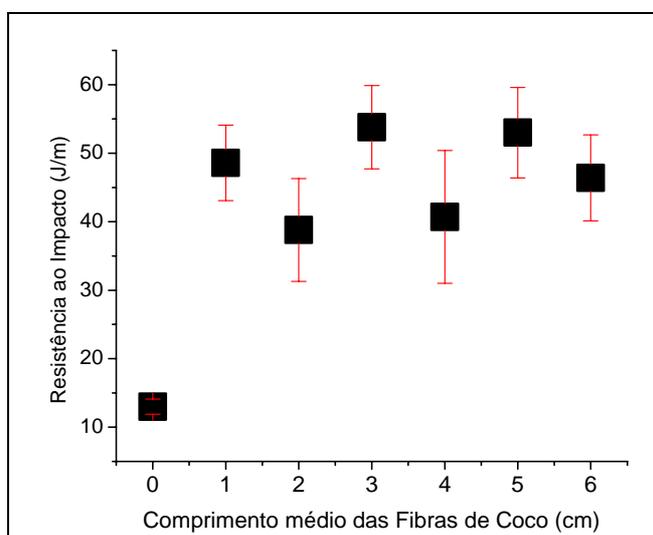


Figura 4.22 - Resistência ao impacto do compósito de matriz fenólica em função do comprimento das fibras de coco (30% de fibra, em massa).

Observa-se que as fibras de coco atuam como reforço da matriz fenólica, pois a resistência ao impacto varia de aproximadamente 13 J/m (termorrígido sem fibra) para aproximadamente 48 J/m (compósito fenólico reforçado com fibra de 6,0 cm, figura 4.22). No entanto, esta fibra tem um desempenho inferior ao da fibra de bananeira, muito provavelmente devido ao maior teor de celulose desta última. As cadeias de celulose são responsáveis pela

crystalinidade das fibras, o que por sua vez exerce grande influência nas propriedades mecânicas apresentadas pelas fibras e conseqüentemente pelos compósitos por elas reforçados, conforme já observado em vários trabalhos realizados previamente a este (TITA, 2002); (TRINDADE, 2004).

No gráfico da figura 4.22 observa-se que a variação do comprimento das fibras de coco (2,0 a 6,0 cm) não altera de forma significativa a propriedade de resistência ao impacto dos compósitos fenólicos, pois os valores obtidos estão inseridos no mesmo intervalo. O comprimento de 6,0 cm foi utilizado para dar continuidade ao estudo. Conforme já mencionado, fibras de comprimento superior a 6,0 cm foram quebradas durante o processo de impregnação.

4.4.1.2.2 Variação da fração de fibras presente no compósito fenólico

As figuras 4.23 e 4.24 mostram resultados de resistência ao impacto em função da quantidade de fibras de coco e bananeira presentes, respectivamente.

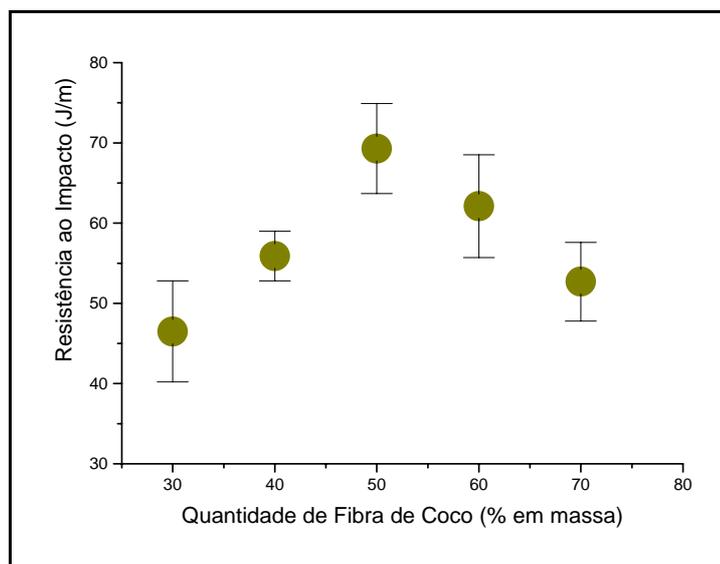


Figura 4.23 - Resistência ao impacto do compósito de matriz fenólica em função da variação da quantidade de fibras de coco(6,0 cm de comprimento)

Analisando-se os resultados da figura 4.23, verifica-se um aumento de aproximadamente 50 % na propriedade de impacto com o acréscimo da proporção de fibra até cerca de 50% em massa. Após este valor, ocorre um decréscimo da resistência ao impacto. O aumento da quantidade de fibra superior ao adequado pode favorecer interações fibra/fibra ocasionando um decréscimo nas propriedades dos compósitos (AZIZ, 2005). Assim, em

aproximadamente 50% tem-se a porcentagem em massa que pode ser considerada como adequada para fibras de coco (6,0 cm de comprimento) quando se trata de matriz fenólica.

O gráfico da figura 4.24 mostra a influência da variação da quantidade de fibras de bananeira na resistência ao impacto do compósito.

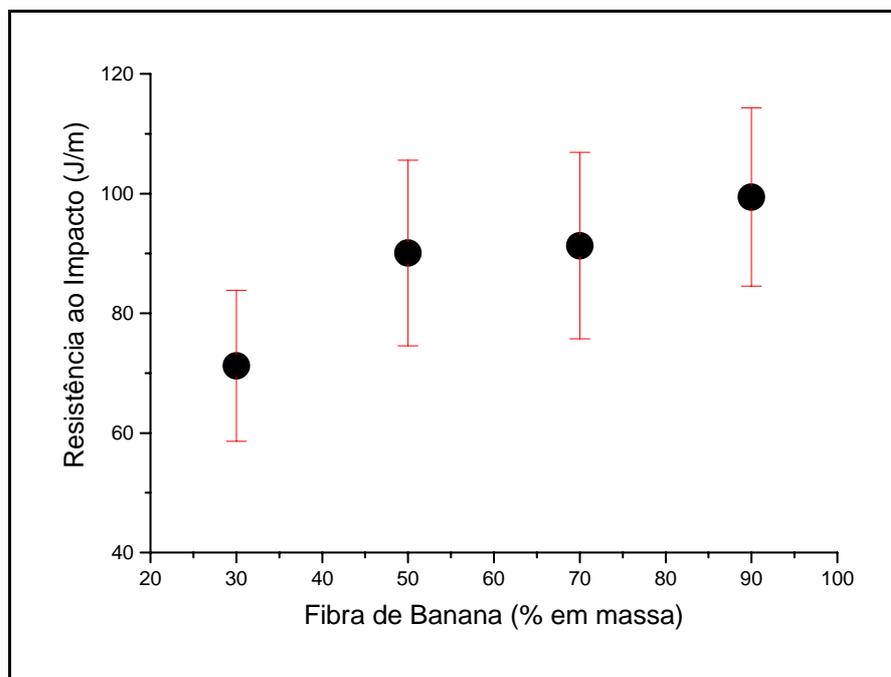


Figura 4.24 - Resistência ao impacto do compósito de matriz fenólica em função da variação da quantidade de fibras de bananeira (comprimento médio: 4,0 cm).

Observa-se que a variação de 30% para 50% de fibras de bananeira no compósito representou um aumento na propriedade mecânica de impacto de cerca de 20%, embora os desvios aproximem os valores. Após esta tendência de acréscimo, a propriedade de impacto permaneceu praticamente constante até a substituição máxima de 90% em massa no compósito (Figura 4.24).

Joseph e colaboradores (2002) fazem uma comparação do desempenho de fibras de vidro e bananeira em compósitos fenólicos considerando diferentes propriedades mecânicas, como a resistência ao impacto, a flexão e a tração. Para a propriedade de impacto, obtiveram uma relação linear com o aumento da fração volumétrica. Sanadi et al (2003) reportam que obtiveram resultados semelhantes a estes últimos quando realizaram ensaio de resistência ao impacto de compósitos de poliéster e fibras de crotalaria unidirecionais.

Os resultados do presente trabalho não são condizentes com estes descritos na literatura (JOSEPH, 2002); (SANADI, 2003). Provavelmente, o comprimento da fibra (6,0

cm) aliado à alta proporção utilizada, levou a interações fibra/fibra anulando o provável efeito positivo de maior proporção de fibra. Porém, deve-se ressaltar que a alta porcentagem de fibra não representou perda drástica de resistência ao impacto. No caso dos compósitos reforçados com 90% de fibra, que pode ser considerado como um aglomerado de fibras em que o polímero fenólico atua como adesivo, se tem um material com alta porcentagem de componente proveniente de fonte renovável e com resistência ao impacto consideravelmente superior ao do termorrígido (em torno de 13 J/m).

4.4.1.2.3 Fibras de bananeira: Uso de modificadores

Com o objetivo de melhorar a impregnação e distribuição das fibras pelos pré-polímeros e intensificar as interações fibra/matriz, foram realizados tratamentos já utilizados em trabalhos prévios (TRINDADE, 2000), (PAIVA, 2006). Foram realizados procedimentos que causam a desagregação dos feixes de fibras através de dois processos: via úmida (solução alcalina) e via seca (submissão à atmosfera de ar ionizado). Na tabela 25 têm-se os resultados de resistência ao impacto de compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira tratadas e não tratadas.

Tabela 25 - Resistência ao impacto Izod de corpos-de-prova (não entalhado) dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira (50% de fibra, em massa).

Compósito fenólico/fibra bananeira	Resistência ao Impacto (J/m)
Não tratada	120,0 ± 10,9
Ar ionizado/3h	116,0 ± 8,7
NaOH 5%/1h	78,4 ± 5,5

Os resultados da tabela 25 mostram que o tratamento com ar ionizado praticamente não influenciou na resistência ao impacto. Já para os compósitos reforçados com fibras de bananeira tratadas com solução de NaOH, os valores sugerem a ocorrência da degradação das fibras por esse tratamento, devido ao decréscimo da resistência ao impacto do compósito. A diminuição na resistência à tração da fibra após o tratamento já havia indicado degradação das fibras. Porém, os decréscimos no desvio médios indicam que o processo de mercerização aumentou a molhabilidade da fibra pela matriz e promoveu uma melhor interdifusão do pré-polímero sobre as fibras. Estes dados indicam que para o uso de fibras de bananeira, é necessário um estudo que considere diferentes concentrações de NaOH e tempo de exposição

da fibra ao ar ionizado, a fim de se encontrar condições que melhorem interação fibra/matriz sem degradar a fibra. Deve-se ressaltar que as fibras de bananeira tratadas e não tratadas apresentaram resultados inferiores aos descritos em literatura (JOSEPH, 2001). Estes resultados mostram a importância de se controlar todo o processo, desde a extração das fibras dos vegetais até sua aplicação, o que não foi possível no presente trabalho, ou seja, não foi possível se conhecer em detalhes como ocorreu o isolamento das fibras dos vegetais e eventuais tratamentos que ocorreram antes do recebimento destas.

4.4.1.3 Compósito com pré-polímero lignofenólico

A substituição de parte da matriz por fibras lignocelulósicas, além de levar a materiais com melhores propriedades mecânicas devido à atuação das fibras como reforço, substitui parte de um material proveniente de fonte não renovável (matriz polimérica) por um oriundo de fonte renovável (fibras vegetais). Para ampliar esta vantagem, buscou-se no presente trabalho a substituição parcial ou total de fenol usado na preparação da matriz, por um reagente proveniente de fonte renovável. Assim, ligninas de diferentes origens foram consideradas na preparação de resinas fenólicas. Conforme já mencionado, esta possibilidade de substituição existe devido à presença de anéis aromáticos do tipo fenólico na complexa estrutura da lignina.

Termorrígido e compósitos de matriz fenólica em que 40% de fenol em massa foram substituído por lignina Organosolve e Indulin foram preparados, visando identificar a lignina que levasse a um melhor desempenho como substituinte parcial ou total do fenol na formulação da matriz termorrígida fenólica. A tabela 26 mostra os resultados obtidos.

Tabela 26 - Resistência ao impacto Izod de corpo-de-prova não entalhado de compósito e termorrígido fenólico e lignofenólico (30% em massa de fibras de coco; 6,0 cm de comprimento) e respectivo desvio padrão.

Amostra	Resistência ao Impacto (J/m)
Termorrígido fenólico	12,6 ± 1,4
Termorrígido lignofenólico Organossolve	33,5 ± 4,8
Termorrígido fenólico Indulin	22,1 ± 1,2
Compósito fenólico	40,7 ± 9,7
Compósito lignofenólico Organossolve	43,6 ± 5,2
Compósito lignofenólico Indulin	34,4 ± 3,9

Os dados da tabela 26 mostram que ambos termorrígidos (Organossolve e Indulin) apresentaram maior resistência ao impacto em relação ao termorrígido fenólico, ou seja, aumentaram a tenacidade para absorver mais energia num curto espaço de tempo.

Os compósitos fenólicos e lignofenólicos reforçados com fibras de coco apresentaram resultados similares. Como a lignina também faz parte da composição das fibras, a sua presença na formulação da matriz provavelmente provoca uma interação mais intensa, levando a um material mais homogêneo, resultado comprovado com a diminuição dos desvios padrões (Tabela 26). O compósito lignofenólico Indulin apresentou um valor de resistência ao impacto um pouco menor quando comparados ao outro lignofenólico e, portanto, o prosseguimento da pesquisa foi feito considerando lignina Organossolve como substituta do fenol na preparação de pré-polímeros.

4.4.1.3.1 Variação da proporção de lignina Organossolve na formulação do pré-polímero

Em trabalho anterior, foi realizado um estudo da variação de proporção de lignina Organossolve na formulação de termorrígido fenólico (PAIVA, 2001). Na ausência de fibras (isto é, no termorrígido) uma proporção maior que 40% (em massa) de lignina substituindo fenol levou a um material com uma maior fragilidade, quando comparados aos termorrígidos fenólicos. Naquele trabalho (PAIVA, 2001), compósitos reforçados com sisal foram preparados considerando-se 40% de lignina substituindo fenol. No presente trabalho, optou-se

por tentar aumentar a proporção de lignina na matriz fenólica já reforçada por fibras, buscando um resultado melhor que aquele obtido no termorrígido.

Para realizar este estudo, a fibra de coco foi escolhida (30% em massa, comprimento de 6,0 cm). Considerando que esta fibra apresentou propriedades de reforço inferior às outra considerada (bananeira) conforme discutido previamente, buscou-se melhorar o desempenho do material através da modificação da matriz.

A figura 4.25 mostra os resultados da variação de lignina Organossolve na formulação do pré-polímero em relação à propriedade de resistência ao impacto do compósito reforçados com fibras de coco.

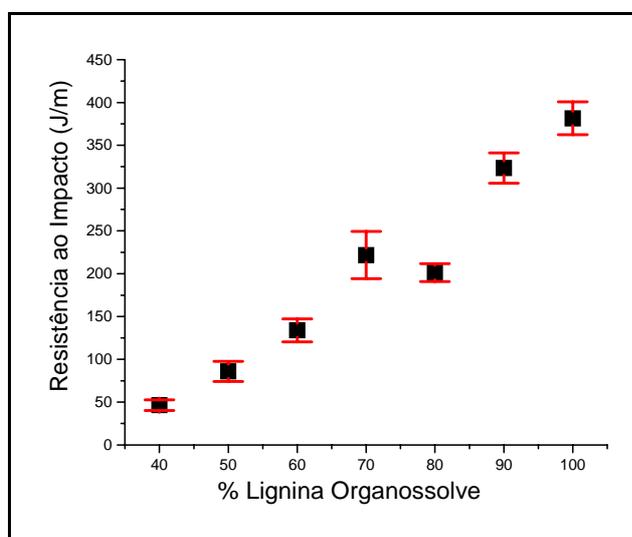


Figura 4.25 - Resistência ao impacto compósitos reforçados com 30% de fibra de coco (comprimento médio: 6,0 cm) em função da variação da porcentagem de lignina Organossolve no pré-polímero.

Analisando os resultados da figura 4.25, observa-se um linear acréscimo na propriedade de impacto em função do aumento da porcentagem de lignina Organossolve na formulação do pré-polímero. Observou-se, também, que nos corpos-de-prova de compósito lignofenólico com a matriz com substituição de 60, 70, 80, 90 e 100% lignina Organossolve em muitos de seus corpos-de-prova, ocorreu o mecanismo de “fiber bridging”, ou seja, a trinca se propagou pela matriz e as fibras formaram uma espécie de ponte interligando as duas superfícies da matriz fraturada (conforme descrito na parte introdutória), sendo este um dos fatores responsáveis pelo incremento nos valores de resistência ao impacto, conforme mostrado na figura 4.26.

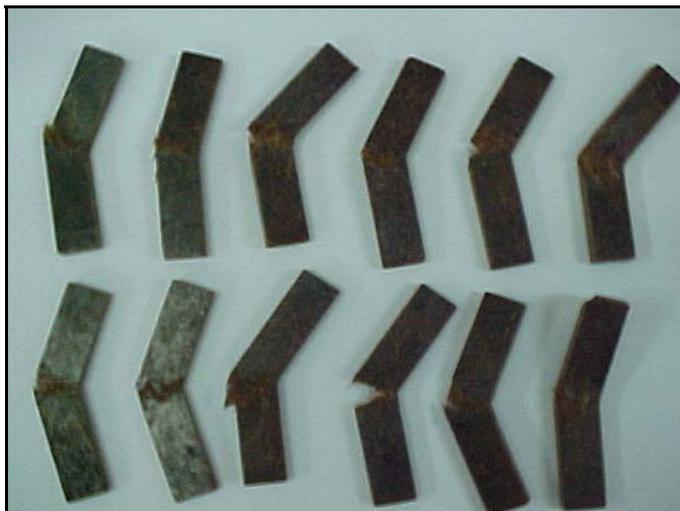


Figura 4.26 - Corpos-de-prova, após fratura, com formação de “fiber bridging”.

Estes resultados são extremamente relevantes, pois a substituição de fenol por reagente proveniente de fonte renovável (lignina) levou a compósito com propriedade de resistência ao impacto consideravelmente superior.

A utilização de lignina e/ou de fenol na formulação do pré-polímero leva a resinas, e posteriormente termorrígidas, com algumas diferenças estruturais. No caso da lignina, não são anéis fenólicos individuais que estão sendo introduzidos na cadeia do pré-polímero, mas sim anéis fenólicos ligados a vários outros anéis, contendo inclusive outros grupos funcionais, além da hidroxila fenólica (veja Figura 2.15). Esta diferença estrutural parece estar influenciando nas propriedades mecânicas da matriz, provavelmente devido à formação de uma rede de entrecruzamento envolvendo ligações entre todos estes anéis, que leva a uma eficiente dissipação de energia, aumentando a resistência ao impacto. Por outro lado, a alta porcentagem de lignina na fibra de coco (cerca de 48%, Tabela 13) e a presença desta macromolécula na matriz, devem aumentar a afinidade fibra/matriz, intensificando as interações na interface, facilitando a transferência de energia de impacto da matriz para a fibra, que é um dos fatores que pode influir nesta propriedade.

4.4.1.3.2 Compósito Fenólico com Substituição de 100% de Lignina Organossolve

Conforme mencionado na parte experimental, as resinas com 100% de lignina em sua formulação se transformaram em um problema de estudo, pois ao realizar a neutralização da solução, ainda na etapa de preparação do pré-polímero, a mesma tornou-se sólida a temperatura ambiente, separando-se fisicamente da parte aquosa. A tabela 27 mostra os

resultados de resistência ao impacto dos compósitos obtidos a partir dos diferentes procedimentos adotados (descritos na parte experimental) considerados para viabilizar o uso desta resina.

Tabela 27 - Resistência ao impacto Izod dos compósitos (não entalhado) com 100% de lignina na formulação do pré-polímero.

Método	Resistência ao Impacto (J/m)
A	381,4 ± 17,6
B	118,0 ± 10,2
C	87,9 ± 8,5
D	643,8 ± 32,2

Os dados da tabela 27 demonstram que o método de separação da fase orgânica (resina) e não orgânica (aquosa) descrita na parte experimental, e conseqüentemente a presença ou não de água, influe significativamente sobre esta propriedade mecânica. Para a continuidade do trabalho será utilizada a resina seguindo o procedimento D, devido aos resultados apresentados. Adicionalmente, os compósitos feitos com as resinas B e C não apresentaram o mecanismo de “fiber bridging”, evidenciando que a presença de acetona/água (B) e água (C) residual, na resina influenciaram nas características adesivas do pré-polímero com a fibra lignocelulósica. Os resultados indicam que estes solventes (água e acetona) parecem não ter sido totalmente eliminados do pré-polímero na etapa de evaporação. Já as resinas A e D apresentaram 100% de mecanismo “fiber bridging” em seus corpos-de-prova ensaiados.

Destaca-se o resultado apresentado por um dos compósitos descritos na tabela 27, com uma resistência ao impacto superior em torno de 640 J/m. Este é o mais alto valor de resistência ao impacto encontrado para compósitos de matriz fenólica reforçado por fibras naturais, comparando-se com os trabalhos realizados previamente a este, nesta equipe do IQSC/USP. Após a obtenção deste resultado, o experimento foi repetido duas vezes seguindo o mesmo procedimento, sendo confirmado os valores médios descritos na tabela 27.

4.4.1.3.3 Uso da resina com 100% de lignina com fibras de bananeira

Nesta parte do trabalho, procurou-se comparar o desempenho das resinas com 100% de lignina em sua composição em compósitos reforçados com fibras de composição

predominante de celulose (fibras de bananeira) diferente daquelas de coco, que possuem alto teor de lignina em sua composição. A tabela 28 mostra os dados obtidos.

Tabela 28 - Resistência ao impacto Izod de corpos-de-prova(não entalhados) dos compósitos fenólicos (50% de fibra, em massa).

Compósito lignofenólico (100% de lignina Organossolve)	Resistência ao Impacto (J/m)
Reforçados com fibras de coco (6,0 cm)	643,8 ± 32,2
Reforçados com fibras de bananeira (4,0 cm)	159,0 ± 5,7

Analisando os resultados da tabela 28, tem-se que a composição do material de reforço exerce grande influência na resistência ao impacto do compósito. Porém, um dado importante a ser considerado é que nos corpos-de-prova de compósitos reforçados com fibras de bananeira em cerca de 20% de seus corpos-de-prova a ocorreu o mecanismo de ancoramento de fibra (“fiber bridging”). Até o presente momento foi não observado tal mecanismo nos compósitos de matriz fenólica com fibra de bananeira como material de reforço, o que é indicativo de uma melhora na adesão da fibra com a matriz lignofenólica quando comparados com a matriz fenólica. Foram observada, também, a ocorrência de arrancamento (pull-out) de fibra longe da matriz, fator que impossibilitou a visualização de interface fibra/matriz por microscopia eletrônica de varredura. Este mecanismo dissipa energia durante a fricção mecânica, aumentando a resistência ao impacto, pois as fibras dissipam energia durante o processo de descolamento (‘debonding’) tendendo a cessar a propagação da trinca. Este fator que pode justificar o acréscimo de resistência ao impacto, quando comparado aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira. Ressalta-se que apesar do uso de fibras de bananeira não levar a resultados comparáveis aos das fibras de coco como material de reforço em compósito lignofenólico, quando comparados aos compósitos fenólicos reforçados com essa fibra, observa-se uma melhoria da resistência ao impacto. Este dado é favorável, pois maior quantidade de material oriundo de fonte renovável é utilizado quando fenol é substituído por lignina.

4.4.2 Ensaio de Flexão

A resistência à flexão corresponde a habilidade do material de resistir à força de dobragem aplicada perpendicularmente ao seu eixo longitudinal. A força de tensão induzida

pela carga de flexão é uma combinação de forças de compressão e tensão indicadas pelas setas da figura 4.27:

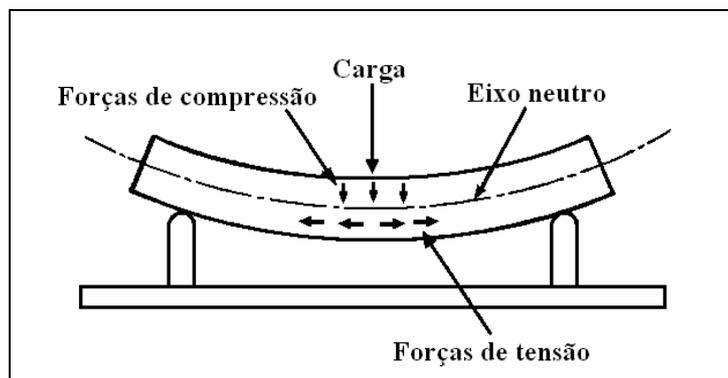


Figura 4.27 - Desenho esquemático das forças que agem nos ensaios de flexão (CHAWLA, 1998).

Neste trabalho, somente os compósitos reforçados com porcentagem diversificadas de fibras de coco (6,0 cm de comprimento) foram avaliados com relação a essa propriedade, devido ao fato deste ensaio ter sido realizado em outro laboratório (CTA, São José dos Campos, SP) e por não ter havido tempo hábil para avaliar todos os compósitos preparados.

O perfil das curvas de resistência à flexão e deflexão até a ruptura dos corpos-de-prova constam na figura 4.28.

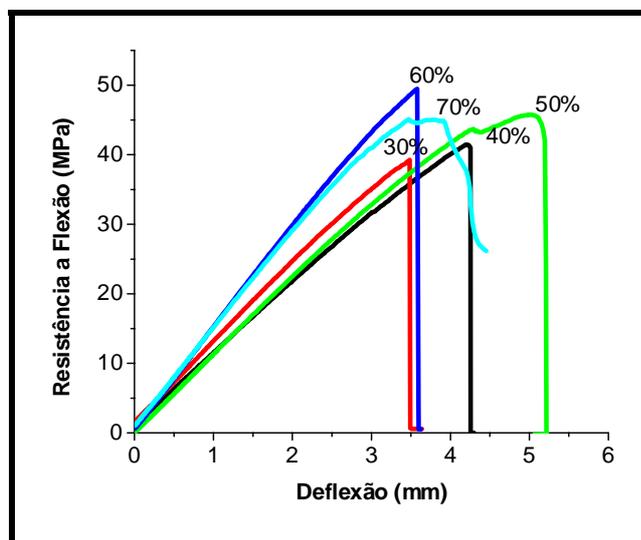


Figura 4.28 - Curva de ensaio de flexão de compósitos de matriz fenólica com relação a variação da porcentagem, em massa, de fibra de coco (comprimento de fibra: 6,0 cm)

Os resultados da propriedade de flexão representam a resistência à flexão máxima que a superfície do corpo-de-prova pode suportar. Analisando as curvas de ensaio de flexão da

figura 4.28 observa-se, na maioria das curvas, a resistência máxima corresponde ao valor da resistência a flexão em que simultaneamente ocorre a maior deformação seguida da ruptura do material. Somente em compósitos com 70% de fibra a resistência máxima à flexão foi seguida de uma deformação e posteriormente ocorreu a ruptura do material.

O histograma da figura 4.29 mostra os resultados de ensaio de flexão dos compósitos fenólicos com 30, 40, 50, 60 e 70 % (em massa) de fibra de coco. Não foi possível realizar o ensaio de flexão para as amostras de termorrígidos fenólicos (matriz sem reforço), para efeito de comparação, devido quebra ocorrida durante a confecção dos corpos-de-prova. Portanto, pode-se afirmar que a adição de fibra diminui a fragilização da matriz fenólica.

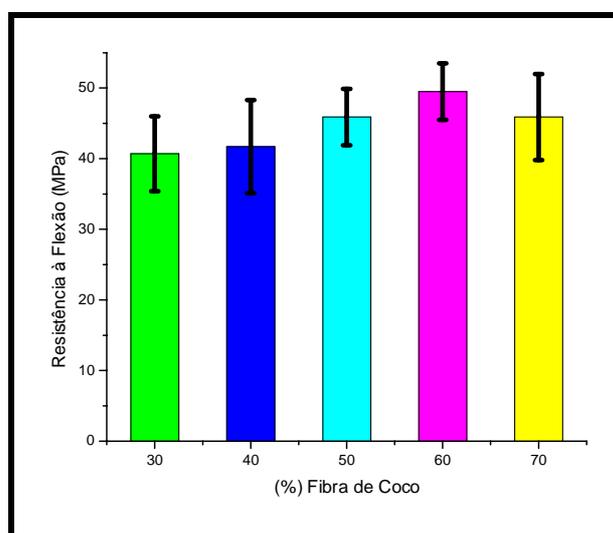


Figura 4.29 - Variação da resistência à flexão com relação à variação de porcentagem fibra de coco (comprimento médio: 6,0 cm).

Analisando a figura 4.29, observa-se uma tendência de acréscimo na resistência a flexão até 60% de fibra de coco, apesar dos desvios aproximarem os valores, e um decréscimo após essa porcentagem, provavelmente influenciado por interações fibra/fibra que devem ocorrer a partir de 70% (em massa) de fibras nestes compósitos.

Zárate e colaboradores (2003) avaliaram a influência da variação da fração volumétrica das fibras de sisal em compósitos de matriz fenólica e obtiveram melhoria nos resultados de flexão variando a fração volumétrica de fibras de sisal (com 4,36 mm de comprimento) nos compósitos fenólicos com 0,27; 0,48, 0,64. Foram obtidos os seguintes resultados de resistência à flexão $25,8 \pm 5,6$; $34,5 \pm 12,0$; $11,1 \pm 2,5$ MPa, respectivamente, ou seja, com uma alta fração volumétrica ocorreu a diminuição da resistência a flexão. Os autores justificaram estes resultados pela presença de vazios que agem como agentes de falha do compósito e levam a quebra do material quando submetido à tensão. Adicionalmente, o

aumento de fibras no compósito pode levar a áreas com regiões com acúmulo de resina e área com concentração de fibra dificultando o contato da resina com a fibra e produzindo a redução da adesão fibra/resina. Estes fatores também podem explicar os resultados obtidos para o compósito reforçado com 70% de fibra de coco no presente trabalho.

Joseph et al. realizaram um estudo de compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira, variando a porcentagem de fibra bananeira nos compósitos: 16, 27, 32 e 45 % (em massa) e obtiveram como resultados de resistência à flexão 34, 36, 45, 50 MPa, ou seja, observaram aumento da resistência a flexão com o aumento da porcentagem de fibras lignocelulósicas nos compósitos (JOSEPH, 2002). Os valores de resistência à flexão descritos neste trabalho (JOSEPH, 2002) se encontram no mesmo intervalo encontrado no presente trabalho, com a mesma tendência de aumento de resistência à flexão conforme aumenta a porcentagem de fibra, no presente trabalho até 60% em massa de fibras.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é a técnica de imagem mais utilizada para o estudo de fratura de compósitos contendo fibras longas e curta. O comportamento da fratura em compósitos é afetado por muitas variáveis, incluindo a natureza da fibra e da matriz, a interação fibra/matriz, a orientação das fibras, a quantidade de vazios (“voids”) na matriz, carga e o ambiente a que foram submetidas as amostras. O estudo da fratura através de MEV pode revelar áreas nas quais ocorreram algumas das possíveis falhas em compósitos, tais como trinca na matriz e falha de ligação interfacial entre a matriz e fibras (SAWYER, 1994).

As figuras 4.30 mostram as microscopias de compósitos feitos com as mantas fenólicas.

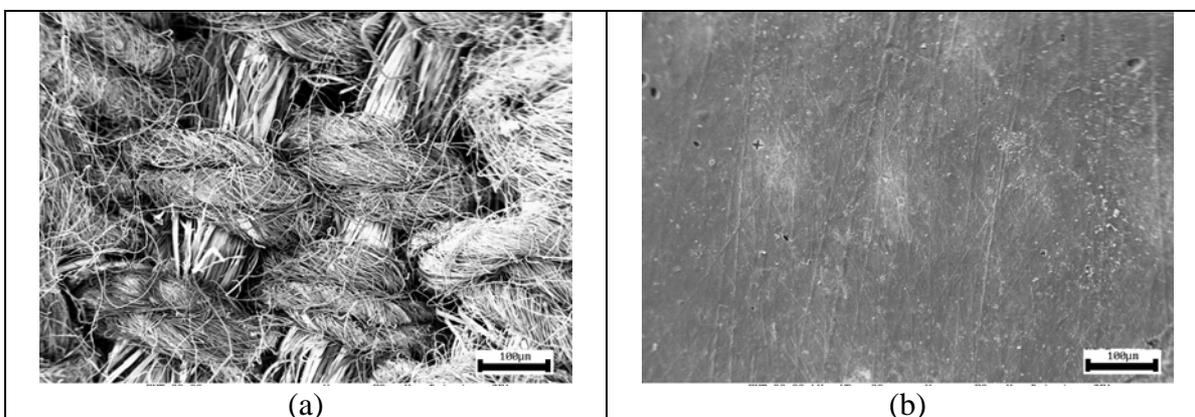
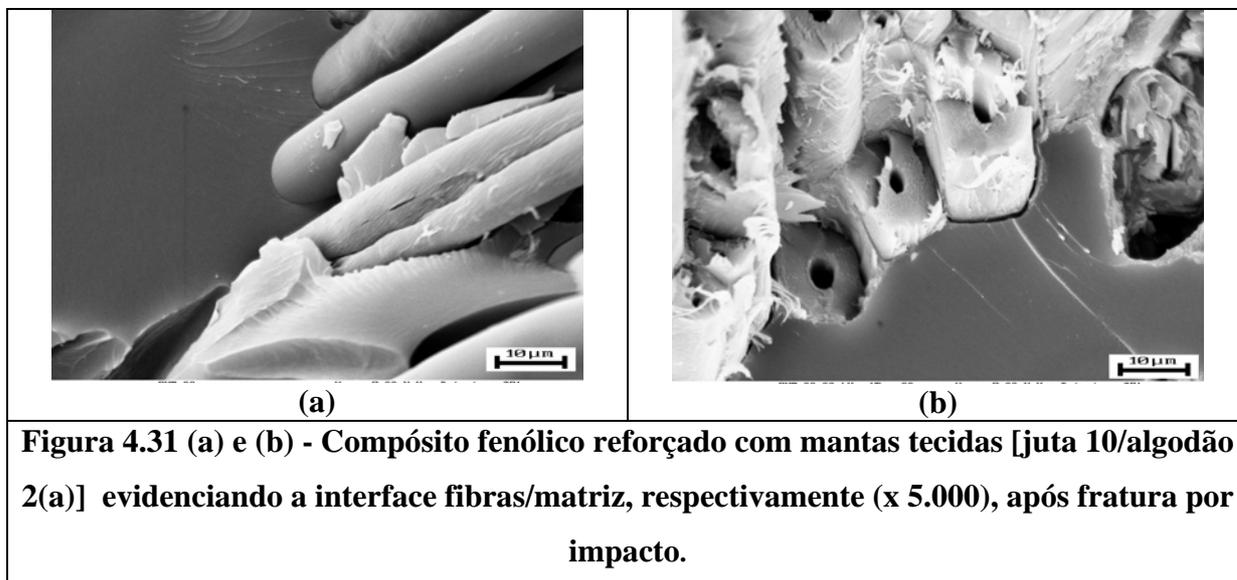


Figura 4.30 - Microscopias das superfícies da manta tecida (a) de juta10/algodão 2 (x50) do compósito fenólico (b) reforçado com esta manta.

Na figura 4.30(b) observa-se a superfície do compósito com pouca presença de vazios.

A figura 4.31(a) e (b) evidencia a interface fibra de juta/matriz e algodão/matriz dos compósitos de mantas fenólicas após ensaio de impacto.



Na figura 4.31 pode ser observado que ocorre o deslocamento parcial, porém sem a propagação da fratura, ao redor da interface da fibra, evidenciando uma razoável interação das fibras com a matriz.

4.4.3.1 Compósito fenólico e lignofenólico reforçados com fibras de coco

Na figura a seguir (Figura 4.32) estão apresentadas as imagens dos corpos-de-prova fraturados, após ensaio de impacto Izod, de amostras dos compósitos fenólicos e lignofenólicos reforçados com fibras de coco.

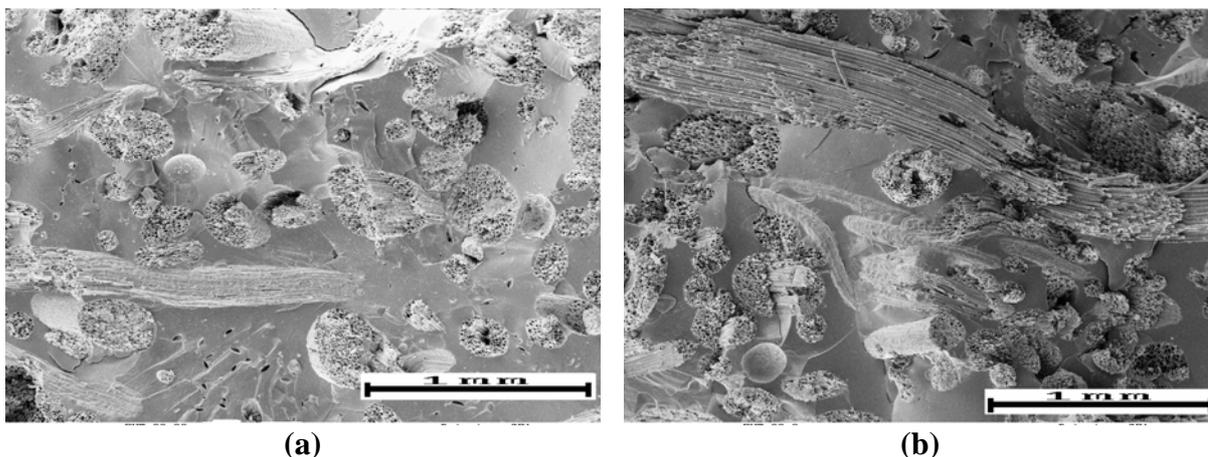


Figura 4.32 - Compósito (a) fenólico e (b) lignofenólico reforçados com fibra de coco (30% em massa; 6,0 cm de comprimento), após fratura (x 100).

Na figura 4.32 observa-se a região de fratura dos compósitos fenólico e lignofenólico reforçados com fibra de coco após ensaio de impacto Izod, podendo-se verificar certa uniformidade de distribuição das fibras pela matriz, e que várias fibras são fraturadas ao longo da matriz. Em algumas regiões as fibras foram arrancadas (“pull-out”) da matriz, ou seja, ocorreu dissipação de energia por fricção mecânica, e simultaneamente ocorreu a descolagem (“debonding”), o que leva a tendência de cessar a propagação da trinca. Isto evidencia que vários mecanismos podem atuar quando ocorre o impacto. Se a adesão não é muito intensa, o mecanismo de “pul-out” pode ocorrer. Neste caso, a trinca pode se propagar pelo “vazio” deixado, interrompendo a propagação pelo seio do material, o que leva a maior resistência ao impacto. Por outro lado, uma fraca adesão não permite que a carga seja transferida para o reforço (fibra) em toda extensão que este poderia suportar, o que pode levar a uma resistência ao impacto menor que a máxima possível (PAIVA, 2006). Adicionalmente, pode-se observar a presença de vazios que afetam as propriedades do material, por agirem como concentradores de tensão, reduzindo a absorção de energia de impacto (LIN, 1990).

Na figura 4.33 têm-se imagens evidenciando a interface fibra/matriz de compósitos lignofenólicos (diferentes proporções de lignina) reforçados com fibra de coco.

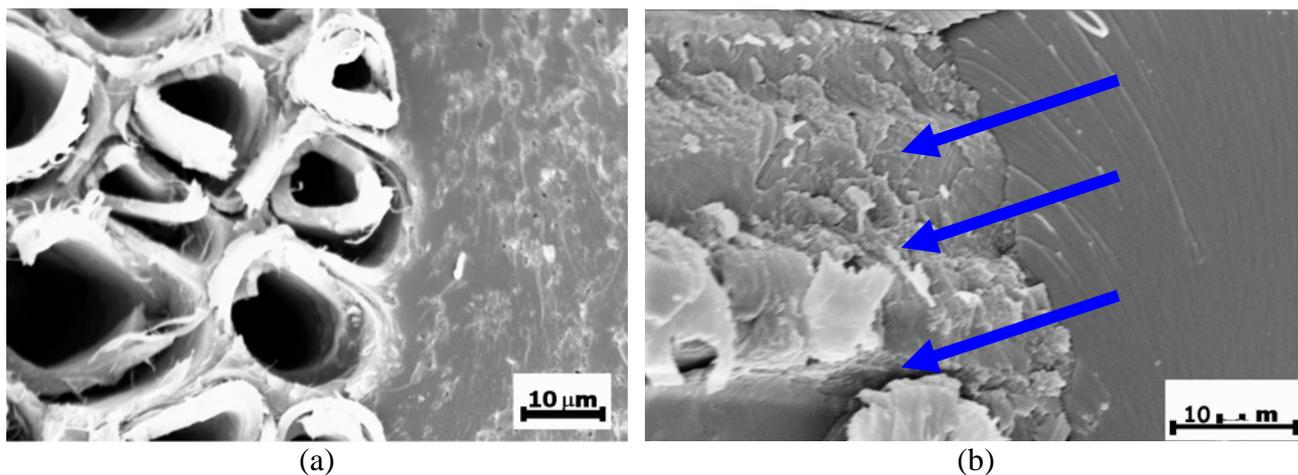


Figura 4.33 - Compósito lignofenólico com substituição de (a) 100% de lignina e (b) 40% de lignina(x5.000), evidenciando a interface fibra/matriz (30% de fibras de coco maduro e 6,0 cm de comprimento) após ensaio de impacto.

Na figura 4.33 se observa que nos compósito com pré-polímeros com substituição do fenol por lignina a ocorrência de impregnação da resina nas paredes das fibras de coco [indicado na figura 4.35(b) por setas azuis] indicativo da excelente afinidade entre a fibra e a matriz.

A figura 4.34 mostra a região de interface fibra/matriz dos compósitos reforçados com fibras de coco verde.

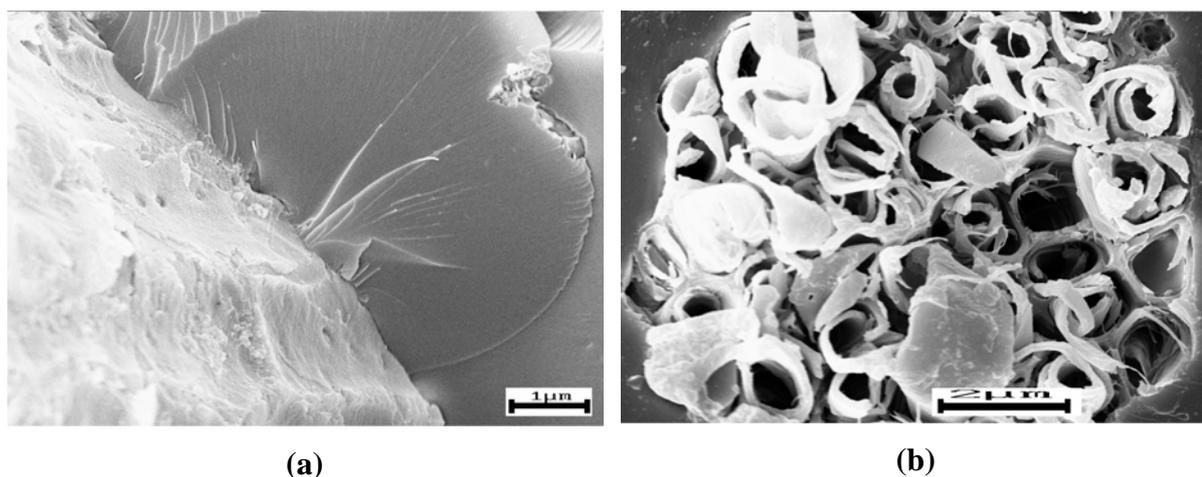


Figura 4.34 - Compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco verde (30% em massa, 6,0 cm de comprimento) (a) (x 5000) e (b) (x4000), após ensaio de impacto.

Foi observado em todos os compósitos reforçados com fibras de coco que não ocorre praticamente a penetração da resina nos feixes de fibra 4.34(b). Assim, o uso de modificadores, por exemplo, tratamento alcalino ou ar ionizado pode facilitar a difusão da resina pelo interior da fibra, levando a melhores resultados de resistência ao impacto e absorção de água (discutido posteriormente).

A figura 4.34(a) mostra, com detalhes a interface fibra/matriz dos compósitos após ensaio de impacto. Nela, pode ser observado que a adesão é homogênea, não ocorrendo mecanismo de “pull-out” e ausência de descolamento da fibra na interface. Na maioria dos casos, quando ocorreu a quebra da fibra, esta ocorreu próxima à matriz (conforme já mencionado, em muitos corpos-de-prova ocorreu o mecanismo de “fiber bridging”).

As micrografias das figuras 4.35 a 4.36 evidenciam as morfologias das matrizes após fratura dos compósitos lignofenólicos, com 100% de lignina na formulação da matriz e reforçados com 30% de fibra de coco (maduro), variando o modo de extrações da água do meio reacional, durante a preparação da resina (parte experimental).

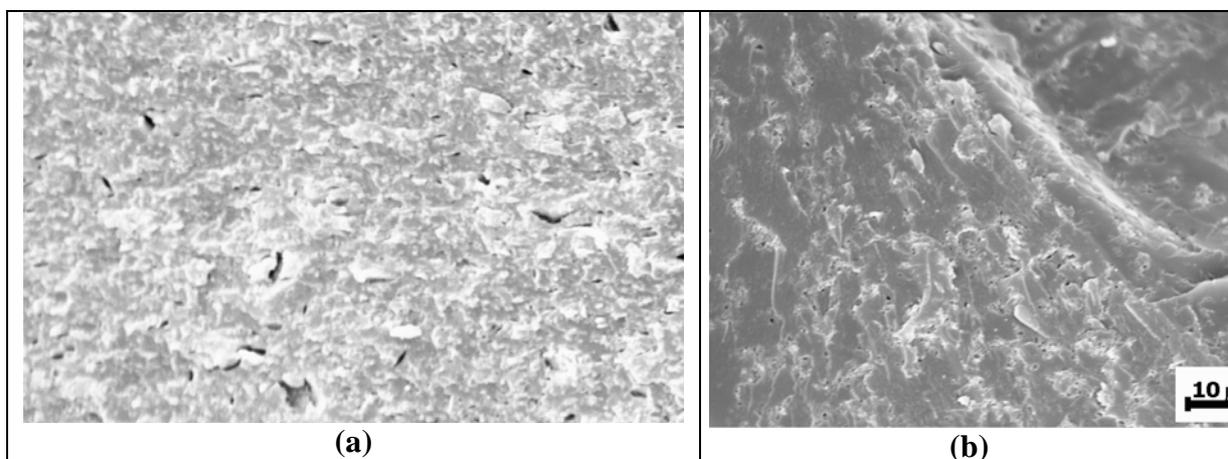


Figura 4.35 - Compósito 100% de lignina/30% fibra de coco (6,0 cm de comprimento), (a) método A, (b)método B, após fratura (x 5.000).

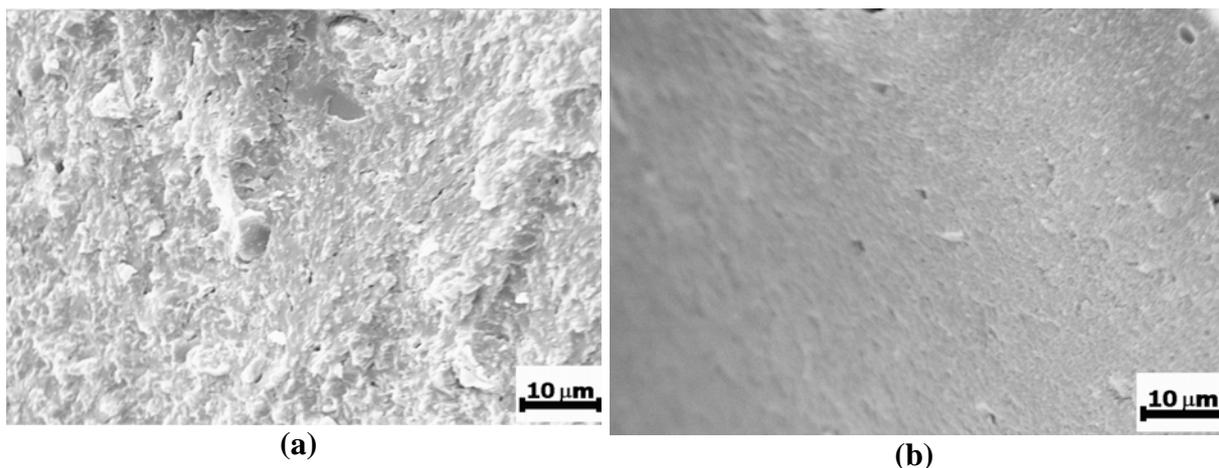


Figura 4.36 - Compósito 100% de lignina/30% fibra de coco (a) método C (b) método D, após fratura (x 5.000).

As figuras 4.35 e 4.36 mostram que as variações dos métodos de extrações de água dos pré-polímeros resultaram em diferentes aspectos superficiais das matrizes contendo 100% de lignina. Comparando as quatro micrografias das figuras 4.37 e 4.38 observa-se na figura 4.36(b) apesar desta apresentar uma superfície menos regular, ocorre a presença de vazios de dimensões menores que a figura 4.36(a). Estes vazios são gerados por vaporização de água tanto residual como também resultante das reações de cura, que se tornam insolúveis na resina curada, porém com o aumento da temperatura ocorre a vaporização, ocasionando esses vazios. Os vazios agem como concentradores de tensão, reduzindo a absorção de energia do compósito (PAIVA, 2001). Estas variações no número e tamanho de vazios pode ter sido um dos fatores que levou a variações na resistência ao impacto destes materiais (Tabela 25).

4.4.3.2 Compósito fenólico e lignofenólico reforçados com fibras de bananeira

Na figura 4.37 têm-se imagens das superfícies de fratura dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira (BP) (4,0 cm), após ensaio de impacto Izod.

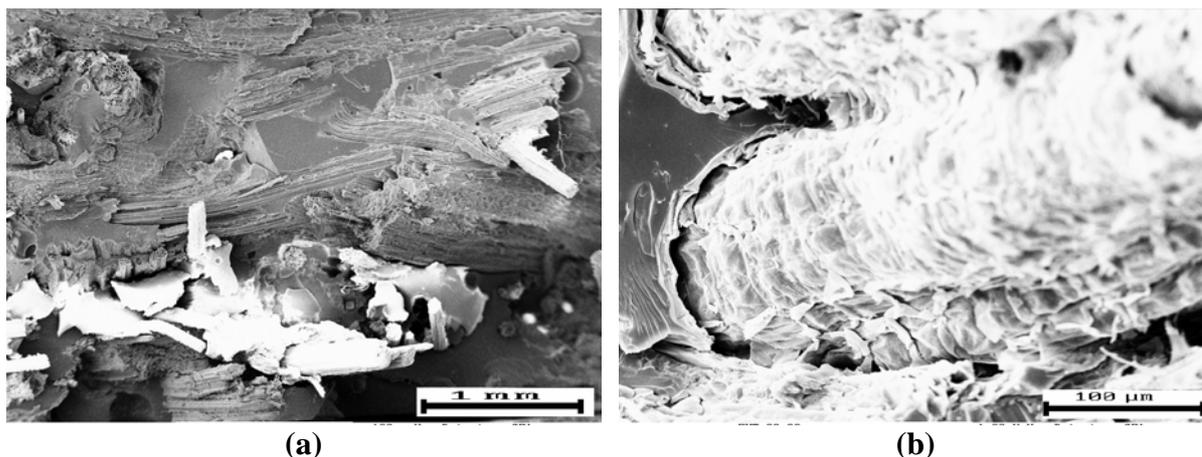


Figura 4.37 - Compósito fenólico reforçado com fibras de bananeira (30 % em massa, 4,0 cm de comprimento) (a)(x100) mostra a distribuição fibra/matriz, (b)(x1000) evidencia a interface fibra/matrix, após ensaio de impacto.

Na figura 4.37(a) observa-se diferentes mecanismos de fratura, como quebra da fibra distante da matriz, mas predominantemente o mecanismo de ‘pull-out’ em que as fibras são arrancadas da matriz após o impacto, conforme já mencionado. Apesar de ser um mecanismo que dissipa grande quantidade de energia, este é consequência da baixa interação da fibra com a matriz, o que pode não ser conveniente, conforme discutido anteriormente. Na figura 4.37(b) se observa uma fraca adesão fibra/matriz e a propagação da fratura em volta da fibra.

Com o objetivo de tentar melhorar as interações fibra/matriz, estas fibras foram submetidas a tratamentos com ar ionizado e solução alcalina. Porém, conforme já discutido, estas modificações não levaram a compósitos com melhor resistência ao impacto.

As figuras 4.38 mostram as micrografias dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira submetidos a modificadores de superfície.

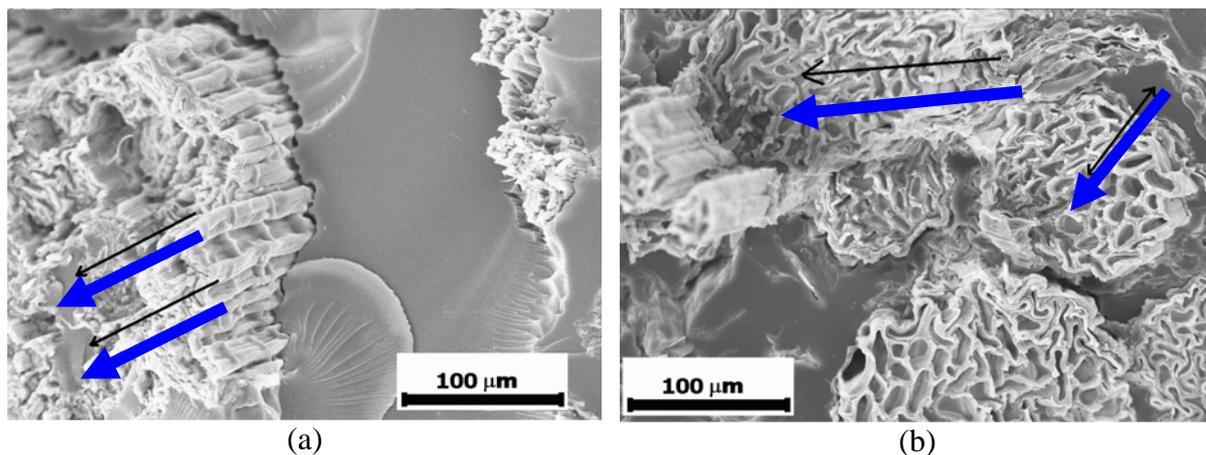


Figura 4.38 - Compósito fenólico reforçado com fibra de bananeira (BP) tratadas (a) com ar ionizado 3h (b) NaOH 5%/1h (50% em massa, 4,0 cm de comprimento) evidenciando a interface fibra/matriz (x 1.000).

Nas micrografias da figura 4.38 observa-se uma melhora na interface da fibra com a matriz, quando comparados aos compósitos reforçados com fibras não tratadas (Figura 4.37 b). Ainda nestes compósitos reforçados com fibra de bananeira tratada com ar ionizado e álcali observa-se a difusão da resina no feixe de fibras (indicado pelas setas azuis), revelando que ocorreu melhora na impregnação entre matriz e fibras.

Em linhas gerais, após avaliar de forma comparativa os compósitos reforçados com fibras modificadas ou não, tem-se que os tratamentos interferem nas propriedades mecânicas e adesivas das fibras. Dentre os tratamentos utilizados, o tratamento com ar ionizado se apresentou promissor, por ter melhorado a impregnação da matriz pela fibra sem a perda das propriedades mecânicas das fibras, quando comparado com os compósitos fenólicos reforçados com fibras não tratadas.

4.4.3.3 Compósito fenólicos reforçados com fibras de coco, após ensaio de flexão

A figura 4.39 mostra imagens de compósitos fenólicos reforçados com fibra de coco (maduro), após serem submetidos a ensaio de flexão.

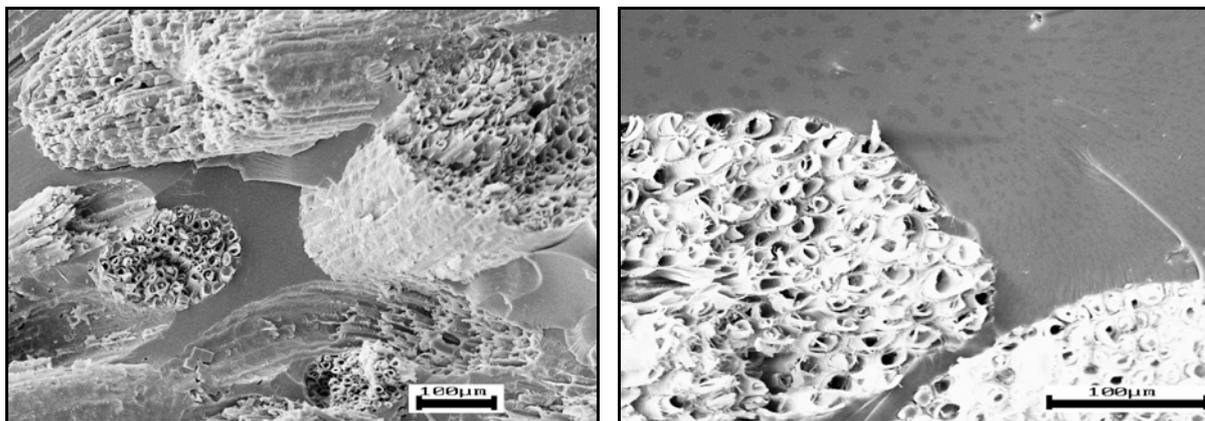


Figura 4.39 - Compósitos fenólicos com (a) 30% de fibra de coco (x 500),(b) 50% de fibra de coco (x1.000), após ensaio de flexão.

Pode-se observar na figura 4.39 que as fibras romperam juntamente com a matriz revelando uma boa adesão, pois há pouca ocorrência de mecanismo “pull-out” (regiões em que se observa o arrancamento de fibras). Com relação à interface fibra/matriz em todos os compósitos observados (imagens não mostrados) tem-se a ausência de descolamento, ou seja, os ensaios de flexão exerceram pouca influência diretamente na interface fibra/matriz.

4.4.4 Termogravimetria

As análises térmicas são importantes ferramentas de caracterização de materiais poliméricos, pois a estabilidade térmica dos mesmos consiste em propriedade importante para avaliar possíveis aplicações.

Na figura 4.40 estão mostradas as curvas TG das fibras de bananeira (BP) tratadas e não tratadas.

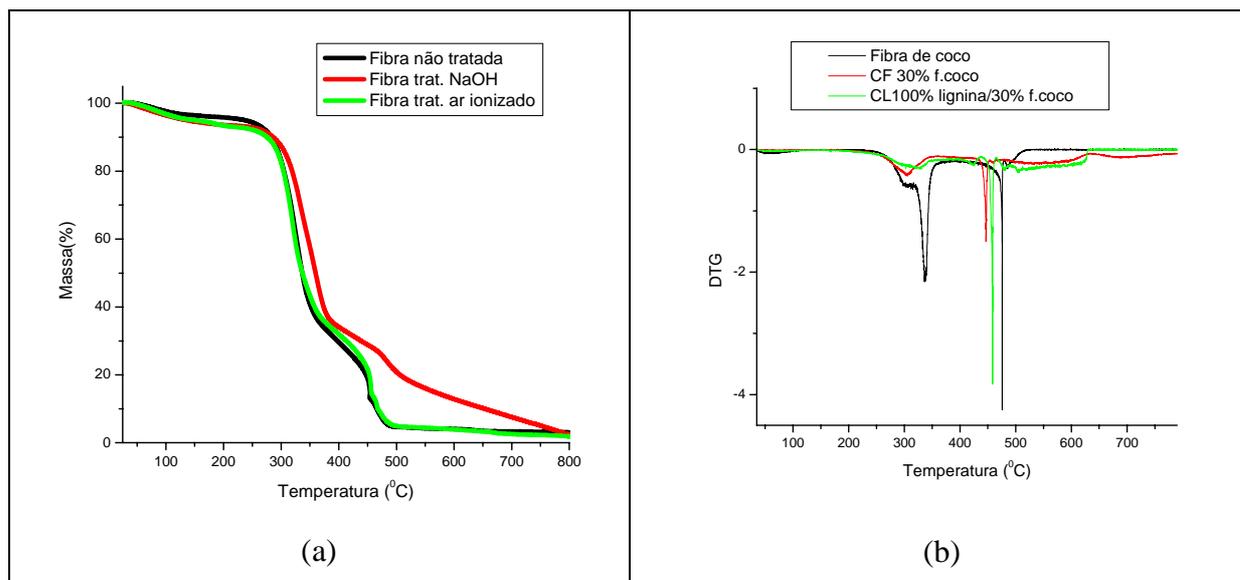


Figura 4.40 - Curvas TG(a) e DTG(b) das fibras de bananeira (B.P.) não tratadas, tratada com ar ionizado(3h) e NaOH 5%/1h, atmosfera de ar sintético, 20 mL/min e 10°C/min.

As curvas TG da figura 4.40 das fibras tratadas e não tratadas apresentaram perfis semelhantes, com pequenas variações de perda de massa. Abaixo de 100°C, a perda de massa de todas as amostras está associada a perda de água associada com a umidade das fibras. Apesar destas serem secas antes das análises, a total eliminação da água é dificultada pelo caráter hidrofílico das fibras (PAIVA, 2006). As curvas TG mostram que as fibras de bananeira possuem estabilidade térmica até aproximadamente 275°C, quando ocorre o início a decomposição térmica, correspondente ao início da decomposição de polioses (hemiceluloses), seguida de celulose. Em torno de 350°C observa-se o início de outro processo de decomposição, provavelmente envolvendo ligações da lignina (protolignina), prosseguindo rapidamente com o aumento de temperatura até ocorrer a perda de massa, quase total a 450°C. O tratamento com NaOH provocou pequeno deslocamento da curva para temperatura superiores, quando comparadas à fibra não tratada, provavelmente devido a extração de componentes promovida pelo tratamento. O tratamento alcalino pode leva a extração de polioses, que iniciam decomposição térmica antes da celulose. Isto pode ter ocorrido com estas fibras, apesar de não ter sido detectado quando a análise da composição da fibra foi feita. O tratamento com solução de NaOH levou a extração de lignina, o que faz com que a curva correspondente a extração de lignina, o que faz com que a curva correspondente a fibra tratada com alcali tenha inclinação diferente entre 350-500°C. Já para as fibras de

bananeira tratadas com ar ionizado, praticamente não ocorreu variação na estabilidade térmica, quando comparadas com as fibras de bananeira não tratadas.

Na figura 4.41 estão mostradas as curvas TG dos compósitos fenólicos reforçados com as fibras de bananeira tratadas e não tratadas.

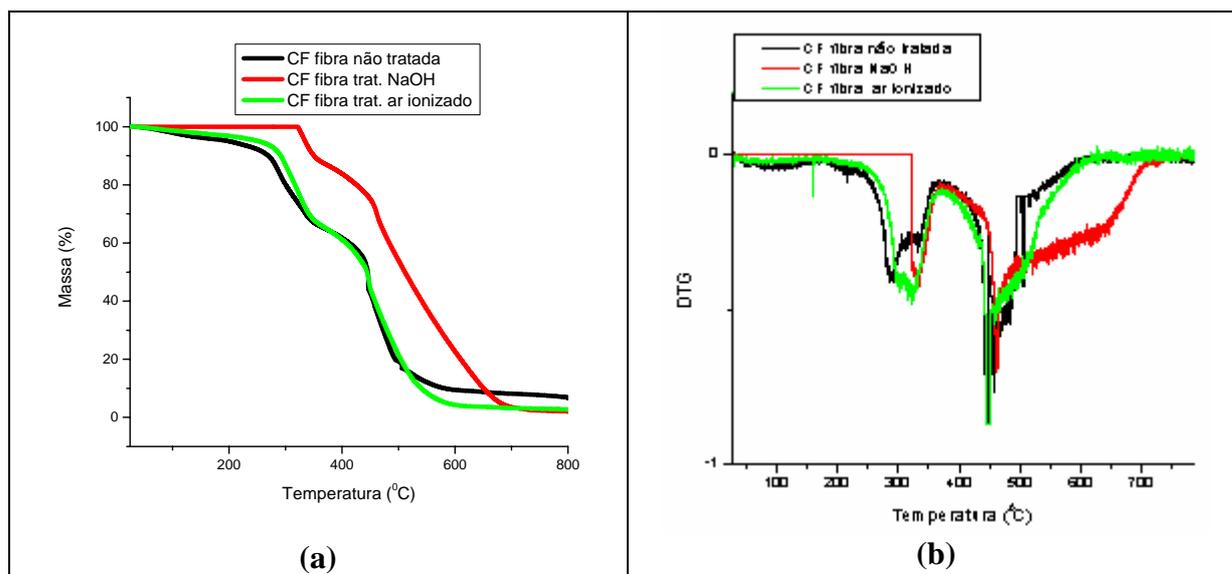


Figura 4.41 - Curvas TG(a) e DTG(b) dos compósitos fenólicos (CF) reforçados com fibras de bananeira (BP) não tratada(-), tratada com ar ionizado(3h) (-) e NaOH 5%/1h(-), atmosfera de ar sintético 20 mL/min e 10°C/min.

A pequena perda de massa até 100°C (Figura 4.41) estão relacionadas a umidade relativa ao material. Após essa temperatura, pode ocorrer ainda a volatilização de algumas moléculas de água fortemente ligadas às fibras. Entre 100 a 200°C, pode ocorrer o estágio de cura residual que resulta na liberação de água tanto da fibra quanto do polímero, que será discutido nos resultados de DSC, posteriormente. Assim, em princípio, a perda de massa neste intervalo indica a cura residual (PAIVA, 2006). Nos compósitos fenólicos em cerca de 300°C ocorre uma drástica perda de massa relacionada a diversas reações na amostra, oxidação (seguida da decomposição) envolvendo quebra homolítica de ligações entre o anel e as pontes metilênicas e entre o anel e a hidroxila fenólica, com a geração de espécies radiculares. A reação entre essas espécies radiculares pode levar a geração de grupos alcoólicos, que pode, resultar em grupos aldeído que se oxidam e resultam em CO₂ (PAIVA, 2006).

A vaporização de voláteis dos subprodutos gerados nas reações mencionadas (e muitos outros que podem ocorrer) leva a perda de massa observada a partir 300°C, neste trabalho.

Além disso, ocorre também a decomposição térmica das fibras a partir de aproximadamente 275°C. Pode-se observar que o compósito reforçado com fibras tratadas com NaOH inicia decomposição a temperaturas superiores a dos outros. Isto deve ser consequência da eliminação parcial de polioses (hemiceluloses) durante o tratamento, conforme já mencionado. Ainda, a intensa difusão da resina pelo interior da fibra e a excelente adesão fibra/matriz deve ter protegido a fibra, contribuindo para deslocar a curva para temperaturas mais altas, quando comparadas com compósitos reforçados por fibras não tratadas ou tratadas com ar ionizado.

A figura 4.42 mostra os resultados das análises TG da lignina Organossolve e dos pré-polímeros com variação na porcentagem de lignina Organossolve em sua formulação.

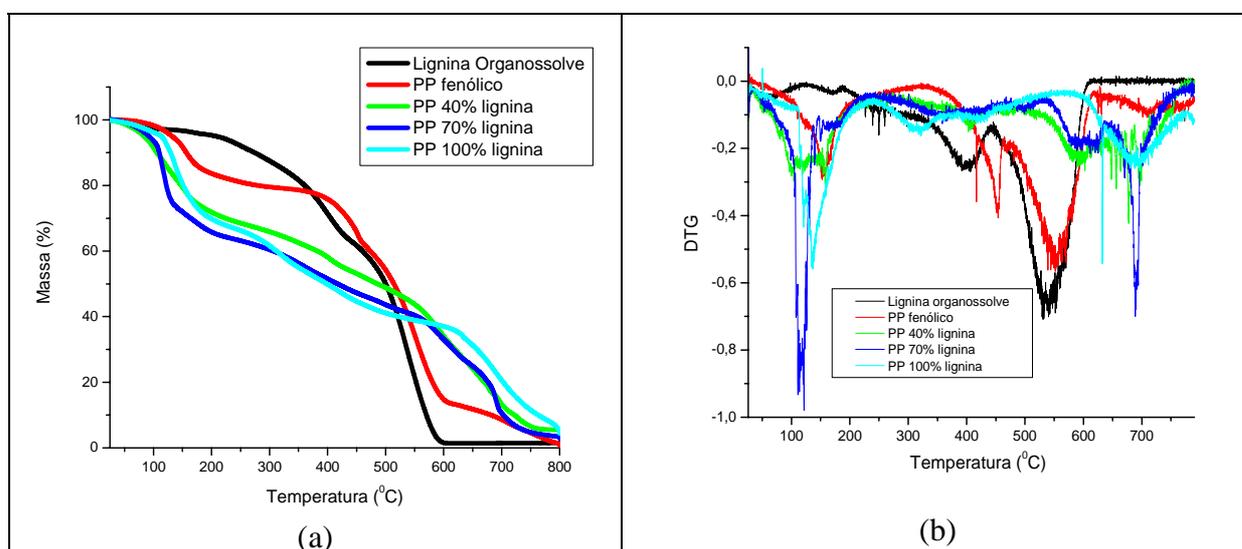


Figura 4.42 - Curvas TG (a) e DTG (b) dos pré-polímeros (PP) fenólico e lignofenólico com substituição de 40, 70 e 100% de lignina, lignina, atmosfera de ar sintético: 20 mL/min e 10°C/min.

Quando os pré-polímeros são submetidos a aquecimento, além da evaporação de voláteis eventualmente presentes, outros eventos podem ser detectados, já que os pré-polímeros fenólicos e lignofenólicos sofrem entrecruzamento térmico durante a análise. Assim, a volatilização da água liberada nas reações de condensação também será detectada. Em temperaturas mais altas (a partir de 350-400°C) ocorre a decomposição do material entrecruzado formado.

As amostras de pré-polímeros analisadas corresponderam àquelas obtidas após evaporação da água, sob pressão reduzida. No entanto, a perda de água até em torno de 100°C indica que a água presente não deveria ser somente consequência de umidade, ou seja, havia

água residual. A presença de lignina na formulação tornou o pré-polímero mais higroscópico, dificultando a evaporação da água, com relação ao pré-polímero fenólico, como mostram as curvas TG e DTG (Figura 4.42). Adicionalmente, em torno de 100°C podem começar reações de entrecruzamento, levando também a volatilização da água formada.

As curvas DTG mostram mais claramente que a incorporação de lignina ao pré-polímero desloca o pico em torno de 550°C do pré-polímero fenólico para temperaturas maiores.

A figura 4.43 mostra as análises TG das fibras de coco, compósito fenólico reforçado com 30% de fibras de coco e compósito lignofenólico 30% de fibras de coco/100% de lignina, método D.

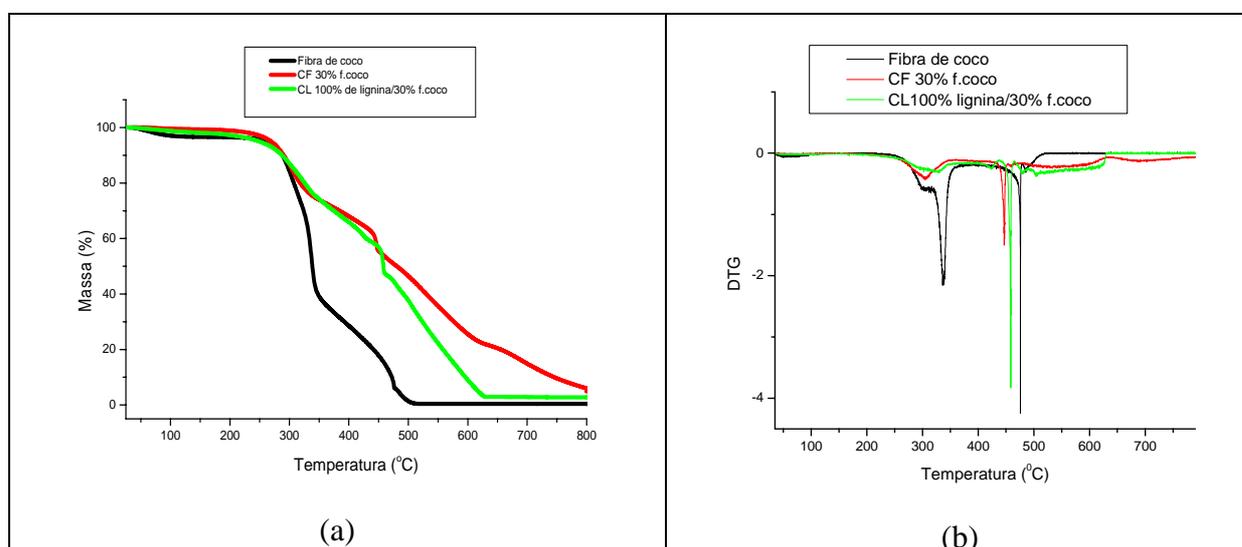


Figura 4.43 - Curvas TG (a) e DTG (b) das fibras de coco maduro (-) e compósito reforçados com fibras de coco: fenólico(-) e lignofenólico com 100% de lignina(-), método D, atmosfera de ar sintético: 20 mL/min e 10°C/min.

A curva DTG da fibra de coco (Figura 4.43, b) mostra a decomposição das polioses (hemiceluloses) como um “ombro” em torno de 275°C e da celulose em torno de 310°C. O alto teor de lignina desta fibra faz com que se tenha um pico intenso em torno de 475°C. As curvas relacionadas aos compósitos mostram a decomposição dos polissacarídeos das fibras em torno de 300°C. Em torno de 450°C, o compósito fenólico apresenta um pico correspondente a decomposição da matriz, conforme já mencionado, e também da lignina presente na fibra. O compósito lignofenólico apresenta um pico em torno de 450°C que envolve a decomposição da matriz lignofenólico e também da lignina presente na fibra.

4.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os pré-polímeros fenólicos e com variação da porcentagem de lignina, assim como os compósitos reforçados com fibra de coco e bananeira foram analisados por Calorimetria Exploratória Diferencial.

4.4.5.1 Lignina Organossolve, Pré-polímeros Fenólico e Lignofenólicos

As curvas DSC para a lignina e os pré-polímeros fenólico e lignofenólicos estão mostrados na figura 4.44.

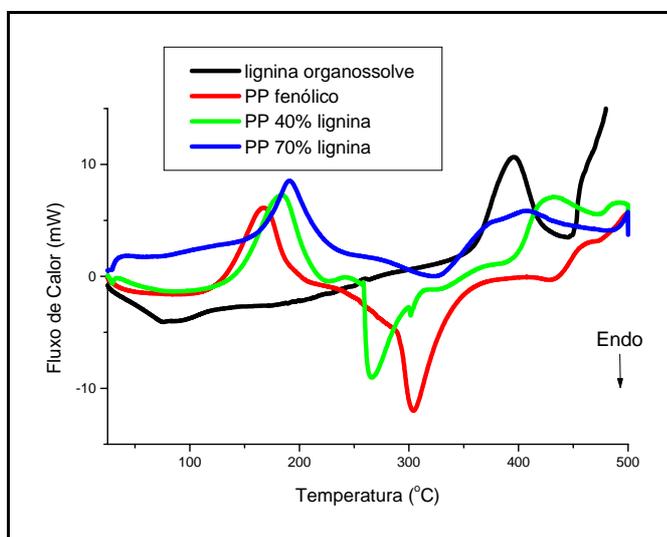


Figura 4.44 - Curvas DSC dos pré-polímeros (PP) fenólico (--) e lignofenólicos com 40%(--), 70%(--), e da lignina Organossolve(--), com taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de ar sintético, 20 mL/min.

A curva DSC do pré-polímero fenólico apresenta um pico exotérmico em torno de 150°C referente a reação de cura ocorrida durante a varredura. Para os pré-polímeros lignofenólicos, este pico está deslocado para temperaturas um pouco maior. Em torno de 300°C, observa-se um pico endotérmico, o qual pode estar relacionado com outras reações de condensação que levam à formação de ligações do tipo difenil-éter, com liberação de água. Ainda, este pico pode estar relacionado a reações de oxidação (decomposição) que levam à formação de grupos carboxílicos, os quais pela descarboxilação geram CO₂ (PAIVA, 2006). Ambas as reações levam, portanto, a picos endotérmicos. A lignina apresenta um pico exotérmico em torno de 400°C relacionados a processos de degradação.

No pré-polímero com 40% de lignina (menor porcentagem de substituição), o aparecimento do pico endotérmico é deslocado para temperatura inferior, cerca de 270°C e no pré-polímero com 70% de lignina (maior porcentagem de substituição) ocorre o alargamento do pico, que aparece então com menor intensidade, comportamento característico da ocorrência de diversos eventos térmicos no mesmo intervalo de temperatura.

Na figura 4.45 estão mostradas as curvas DSC de fibras de bananeira não tratadas e tratadas com álcali e ar ionizado.

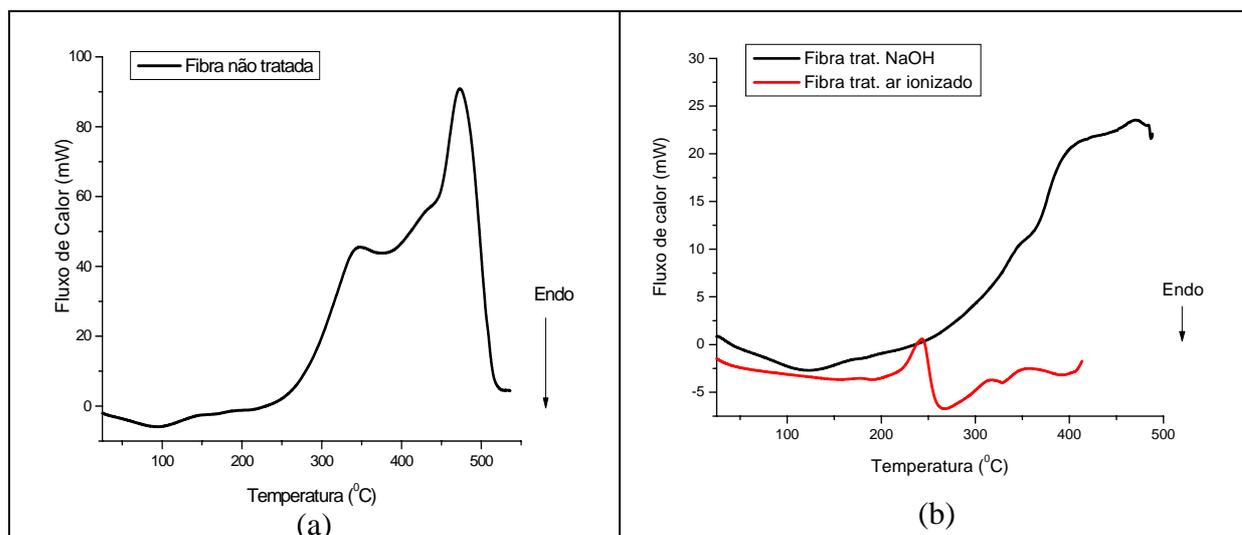


Figura 4.45 - Curvas DSC das fibras de bananeira não tratada (a) e tratada (b) com NaOH(--) e ar ionizado(--), com taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de ar sintético, 20 mL/min.

Na figura 4.45 o primeiro pico exotérmico da curva DSC das fibras de bananeira não tratadas, que inicia em torno de 320°C está relacionado à decomposição das polioses e celulose, concordando com a perda de massa nesta faixa observada nas curvas termogravimétricas. A degradação térmica da celulose leva a despolimerização e a formação de 1,6 anidroglicoses (PAIVA, 2006). O segundo pico é relacionado principalmente a quebra de ligação da protolignina presente na fibra e fica entre o intervalo de 400 e 500°C, sendo observada também perda de massa neste intervalo nas análises TG.

As curvas correspondentes as fibras tratadas apresentam um comportamento diferente daquele das fibras não tratadas. Esta diferença deve estar relacionada a extração de componentes e diminuição da cristalinidade das fibras devido aos tratamentos. A decomposição dos polissacarídeos geram voláteis, sendo que o pico correspondente pode ser exotérmico, refletindo principalmente a decomposição ou endotérmico, quando a volatilização

de subprodutos “mascarar” o pico exotérmico. A extração de componentes e/ou a diminuição de cristalinidade, deve ter facilitado a decomposição dos polissacarídeos, que para a fibra tratada com ar ionizado aparece como um pico endotérmico em torno de 250°C e outro exotérmico, em torno de 275°C. Provavelmente, o primeiro está relacionado a hemiceluloses e o segundo a celulose. Para a fibra tratada com NaOH as modificações na composição e na cristalinidade foram mais significativas que para as fibras tratadas com ar ionizado (Tabela 11). Assim, a curva DSC correspondente apresenta praticamente todos os eventos (incluindo decomposição da lignina) a partir de 250°C, sendo difícil identificar os eventos individualmente.

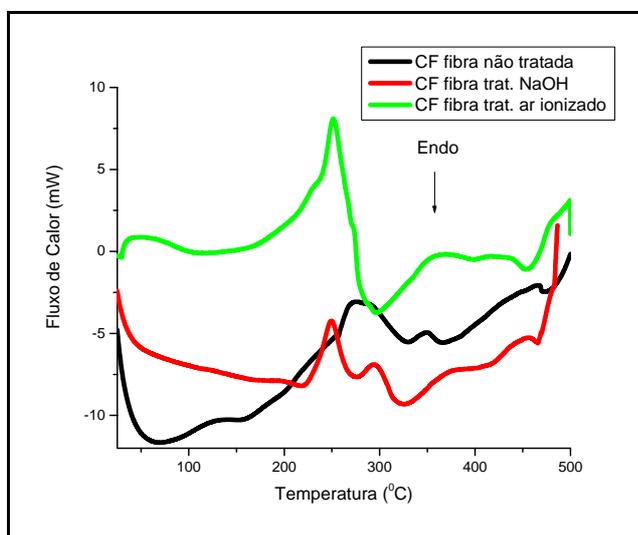


Figura 4.46 - Curvas DSC dos compósitos fenólicos (CF) reforçados com fibras de bananeira não tratada (--) e tratada com NaOH(--) e ar ionizado(--), com taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de ar sintético (20 mL/min).

Nas curvas DSC dos compósitos fenólicos da figura 4.46 não se observa picos exotérmicos na faixa de temperatura em que a cura foi previamente realizada, ou seja 120-150°C, significando que a cura foi praticamente completa. Observa-se um pico exotérmico que pode estar relacionada à etapa de cura residual, entre a 200 e 250°C, que pode envolver reações diferentes daquelas que ocorrem entre 120 a 150 °C. Destaca-se que nem sempre se deseja a ocorrência de todos os estágios de cura, pois isto pode levar a materiais frágeis (PAIVA, 2006). Porém, deve-se ressaltar que em torno de 250°, a interpretação dos eventos térmicos torna-se mais complexa, pois ocorre a sobreposição de eventos relacionados a fibra e matriz dificultando a relação entre picos e reações de decomposição.

Os compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco (não mostrados) apresentaram curvas DSC que guardam semelhança com as de compósitos reforçados com fibras de bananeira.

A figura 4.47 mostra a curva DSC de compósitos com matriz contendo 100% de lignina em sua formulação com variação do tipo de fibra utilizada.

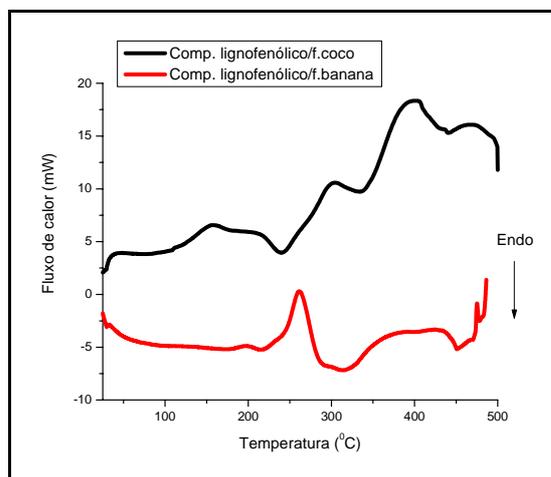


Figura 4.47 - Curvas DSC dos compósitos lignofenólicos com 100% de lignina em sua formulação, método D, reforçados com fibras de coco (--) e fibra de bananeira(--), taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de ar sintético, 20 mL/min.

Conforme já mencionado, decomposições térmicas que acontecem com liberação de voláteis podem ser detectadas como picos exotérmicos ou endotérmicos. Em torno de 250°C, observa-se um pico endotérmico para o compósito reforçado com fibras de coco e um exotérmico para aquele reforçado com fibras de bananeira. Estes picos podem estar relacionados à decomposição dos polissacarídeos das fibras e/ou a reações de cura que ocorreriam com liberação de água, dentre outros eventos. A presença de lignina na fibra e na matriz faz com que acima de 350°C se tenha uma “banda” exotérmica que deve incorporar eventos relacionados à ruptura de ligações tanto na matriz com a fibra.

4.4.6 Ensaio de Absorção de Água

4.4.6.1 Considerações sobre o ensaio

O mecanismo de difusão de água em materiais é resultado da movimentação randômica das moléculas e pode, teoricamente, ser classificado em três categorias:

- I. difusão Fickiano em que a taxa de difusão é menor que a mobilidade dos segmentos de cadeias. O equilíbrio de sorção é rapidamente estabilizado, sendo inicialmente dependente do tempo, até um certo limite, posteriormente se tornando independente da cinética de intumescimento.
- II. no outro extremo em que a taxa de difusão e mobilidade são maiores quando comparados a processos de relaxação das cadeias. O processo de sorção é fortemente dependente da cinética de intumescimento.
- III. não Fickiano (difusão anômala) que ocorre quando a mobilidade de permeação da água e relaxação dos segmentos das cadeias são comparáveis. Quando a difusão é analisada com os polímeros no estado vítreo ou em regiões próximas a temperatura de transição vítrea, em que os segmentos têm pouca mobilidade, este comportamento pode ser encontrado.

Para avaliar em qual o caso se enquadra o material sob análise, pode-se considerar a curva de sorção versus tempo representada por:

$$M_T/M_\infty = k t^n \quad (4.1)$$

sendo M_T relativo ao ganho de massa com relação ao tempo t , M_∞ relativo ao ganho de massa no equilíbrio e k e n são constante. Para sistemas fickianos $n \sim 1/2$, sistemas anômalos $1/2 < n < 1$ e se o comportamento segue o caso II, $n \geq 1$ (MAROM, 1994).

A figura 4.48 mostra de forma esquemática uma espécie exposta a umidade.

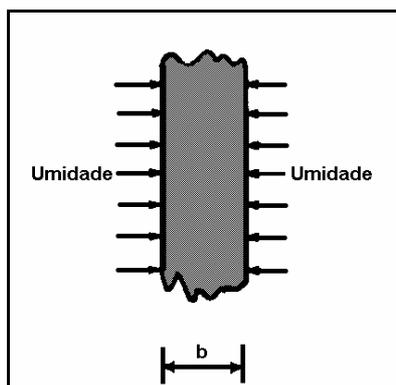


Figura 4.48 - Representação esquemática da difusão de água em uma dimensão de uma espécie exposta por ambos lados à umidade (MAROM, 1994).

Para uma espécie de espessura 'b', exposta a água por todos os lados, como mostrado na figura 4.48, o coeficiente de difusão de água, D é igual a:

$$\frac{M_T}{M_\infty} = \frac{4}{b} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{0,5} t^{0,5} \quad (4.2)$$

O estudo de absorção de água foi realizado para matrizes termorrígidas fenólicas, compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco e bananeira e variação na porcentagem de lignina na formulação da matriz.

No presente trabalho, todos os dados foram obtidos a temperatura ambiente.

4.4.6.2 Termorrígido fenólico (sem fibra)

A figura 4.49 mostra a curva obtida para o termorrígido fenólico.

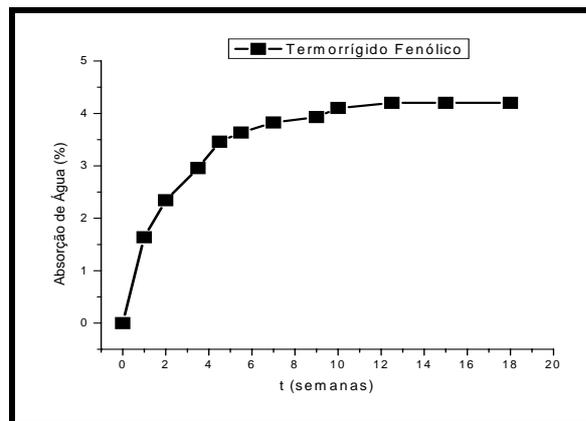


Figura 4.49 - Absorção de água em função do tempo para o termorrígido fenólico.

A figura 4.49 mostra que após 12 semanas ocorre a saturação de água do termorrígido (em torno de 4%).

As figuras 4.50 e 4.51 mostram os gráficos obtidos utilizando as equações 4.1 e 4.2 e os pontos a partir dos quais se faz regressão linear para obtenção dos valores de n , k e D para o termorrígido fenólico.

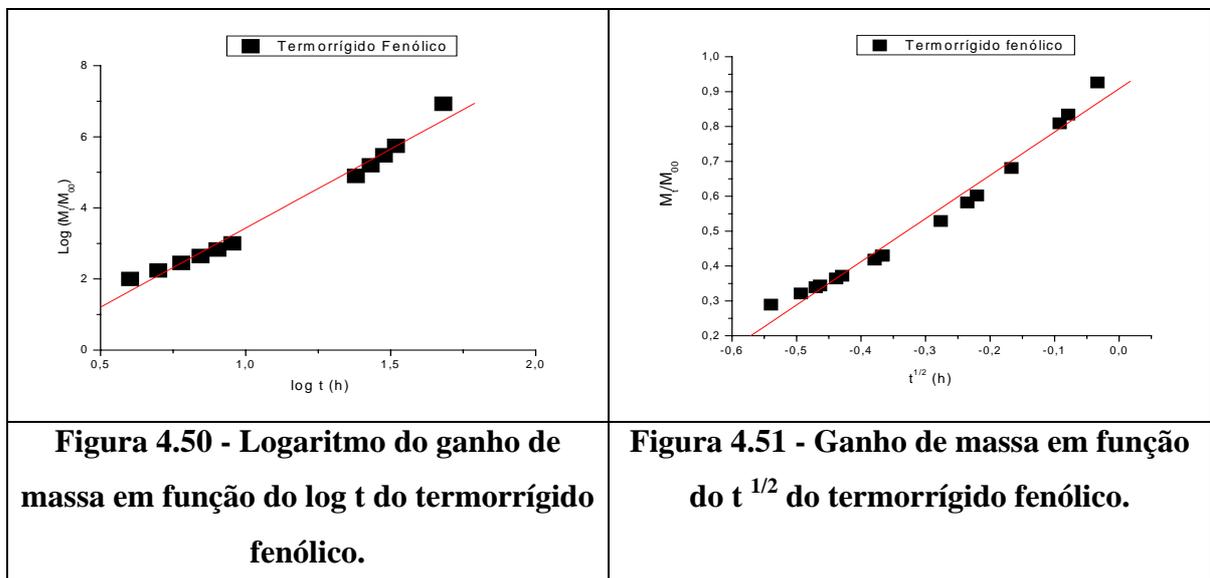
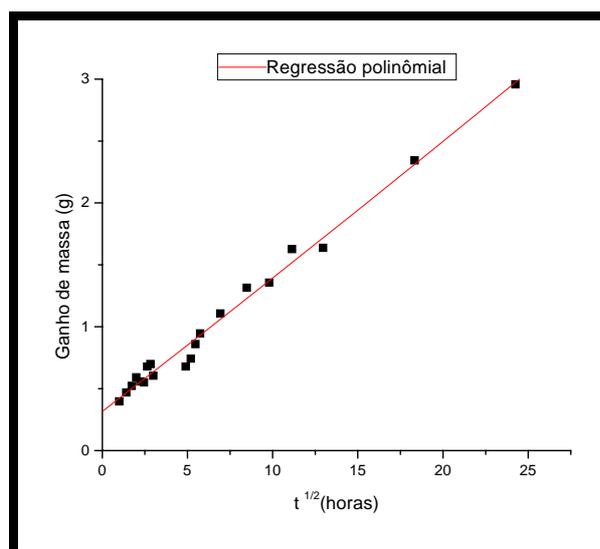


Tabela 29 - Coeficiente de difusão, valores de n e k de termorrígido fenólico

Amostra: termorrígido fenólico	
Coeficiente de difusão(cm^2/min), $D \times 10^7$	0,001
N	0,3
$k(\text{g}/\text{g}.\text{min}^2)$	0,08

O valor de n é menor que 0,5, que em princípio qualifica o comportamento de sorção como anômalo, ou seja, quando $n < 0,5$. Por isto, traçou-se a curva de M_T versus raiz quadrada do tempo, sendo M_T = ganho de massa e obteve-se a seguinte curva:

**Figura 4.52 - Ganho de massa versus $t^{1/2}$ para termorrígido fenólico.**

Na figura 4.52 observa-se uma reta relacionada a um perfil típico de comportamento fickiano. Este tipo gráfico foi feito também para os compósitos (não mostrados) sendo obtidas curvas semelhantes.

Os valores de D e K serão posteriormente discutidos de forma comparativa.

4.4.6.3 Compósitos fenólicos reforçados com fibra de coco

O gráfico da figura 4.53 mostra a absorção de água para os compósitos fenólicos e lignofenólico (Organossolve e Indulin com 40% de lignina) reforçados com fibras de coco.

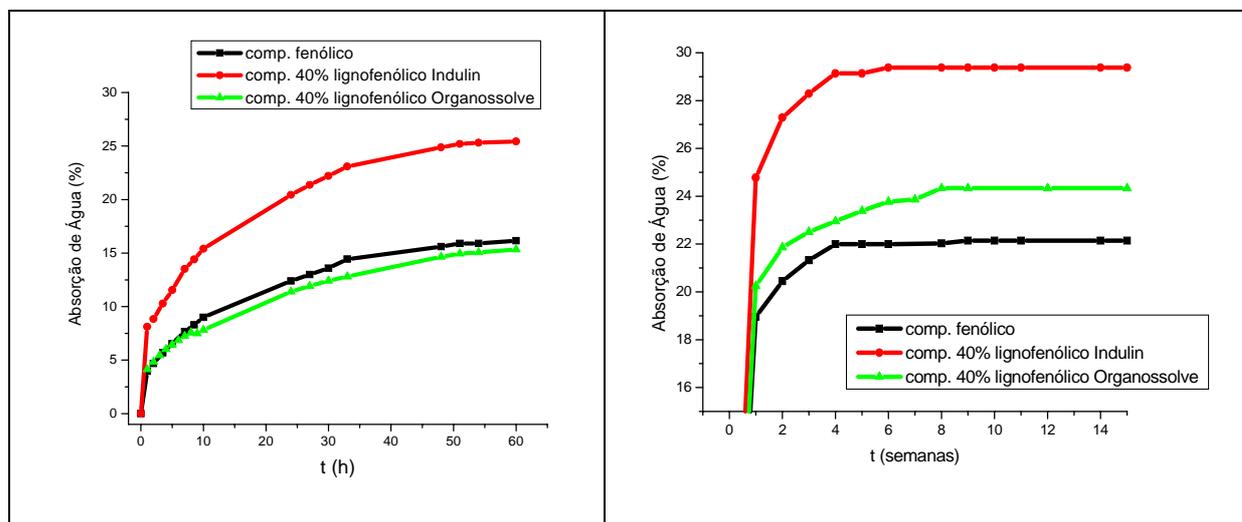
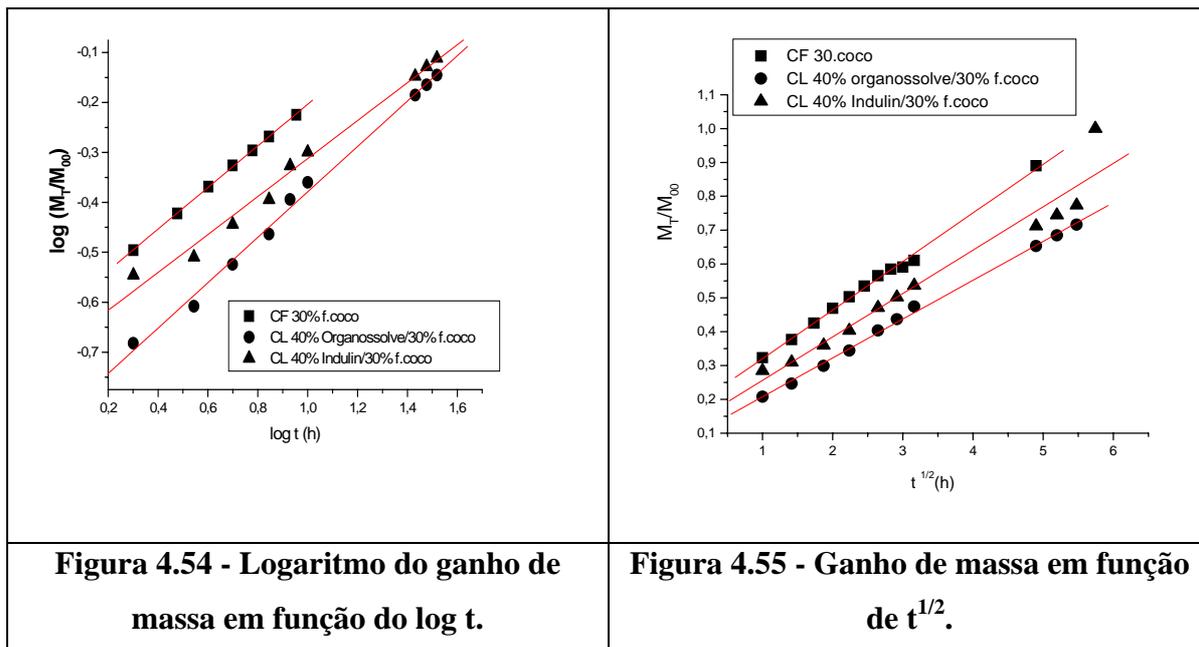


Figura 4.53 - Absorção de água em função do tempo para compósito fenólico (CF) e lignofenólicos (CL) reforçados com 30% (em massa, comprimento médio 6,0 cm) de fibra de coco.

O compósito lignofenólico (Indulin) apresentou maior absorção de água quando comparado aos compósitos fenólico e lignofenólico (Organossolve). Este comportamento pode estar relacionado a maior presença de grupos polares na lignina Indulin, assim como a uma interface com vazios, que podem acomodar moléculas de água. Estes vazios podem prejudicar a transferência de carga da matriz para a fibra durante o impacto, diminuindo a resistência ao impacto do material, como de fato foi observado para o compósito lignofenólico (Indulin) (Tabela 26).

As figuras 4.54 e 4.55 mostram os gráficos com os pontos a partir dos quais se fez a regressão linear para obtenção dos valores de n , k e D para os compósitos fenólicos e lignofenólicos reforçados com fibras de coco.



A incorporação de fibras vegetais como reforço em matriz polimérica agravam a complexidade da absorção de água, pois a matriz e o reforço diferem significativamente no que diz respeito a difusão de água.

A tabela 30 mostra os valores de D , n , e k obtidos para os compósitos fenólicos e lignofenólicos reforçados com 30% de fibra de coco.

Tabela 30 - Coeficiente de difusão (D), valores de n e k para compósitos de matriz fenólica e lignofenólicas.

Compósito 30% fibra de coco	Fenólico	Lignofenólico Indulin	Lignofenólico Organossolve
Coeficiente de difusão(cm^2/min), $D \times 10^7$	0,3	0,4	0,33
N	0,4	0,4	0,4
$k(\text{g}/\text{g}.\text{min}^2)$	0,14	0,34	0,20

Comparando o coeficiente de difusão do termorrígido fenólico (Tabela 29) com o dos compósitos fenólicos e lignofenólicos reforçados com fibras e coco (Tabela 30), observa-se que este parâmetro assume um valor consideravelmente maior para os compósitos. No termorrígido, a difusão da água deve ocorrer preferencialmente nos volumes livres entre os pontos de entrecruzamento, enquanto que nos compósitos se tem a presença das fibras

hidrofílicas, com volumes livres também no interior dos feixes de fibras. Ainda, pode-se ter vazios na interface fibra/matriz, os quais podem facilitar a difusão da água. O valor de k esta relacionado a afinidade do material por água (POTHAN, 2004). Comparando-se os valores de k para o termorrígido fenólico (Tabela 29) e para o compósito fenólico (Tabela 30) observa-se que a presença de fibras leva a maior valor de k . Comparando os três tipos de compósitos, observa-se que a presença de estruturas do tipo lignina Indulin na matriz aumenta ainda mais a afinidade por água, devido a maior presença de grupos polares.

Os três compósitos apresentam valor de n próximos de 0,4. Como os gráficos de ganho de massa versus $t^{1/2}$ resultaram em uma tendência para reta, pode-se considerar como aproximação que o comportamento destes compósitos é fickiano.

Variações na porcentagem de fibras nos compósitos normalmente influencia no comportamento de absorção de água, pois o aumento de fibra no sistema normalmente aumenta a quantidade de materiais com maior permeabilidade no sistema e interface fibra/matriz.

O gráfico da figura 4.56 mostra a absorção de água para os compósitos fenólicos com 30, 50 e 60 % em massa de fibra de coco.

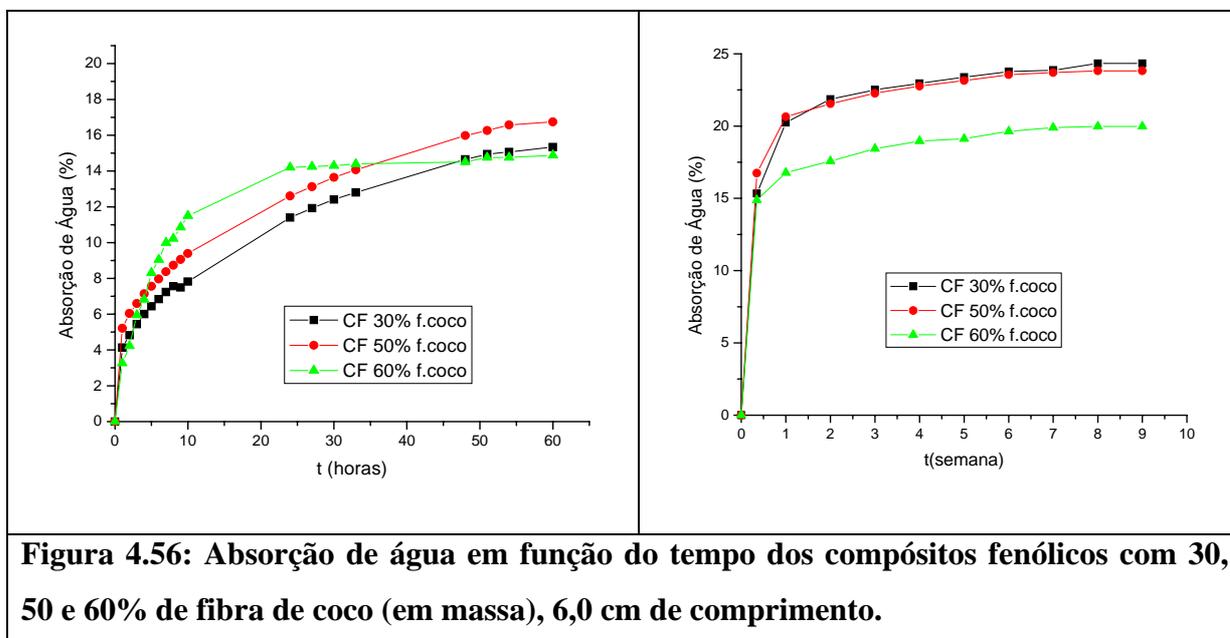
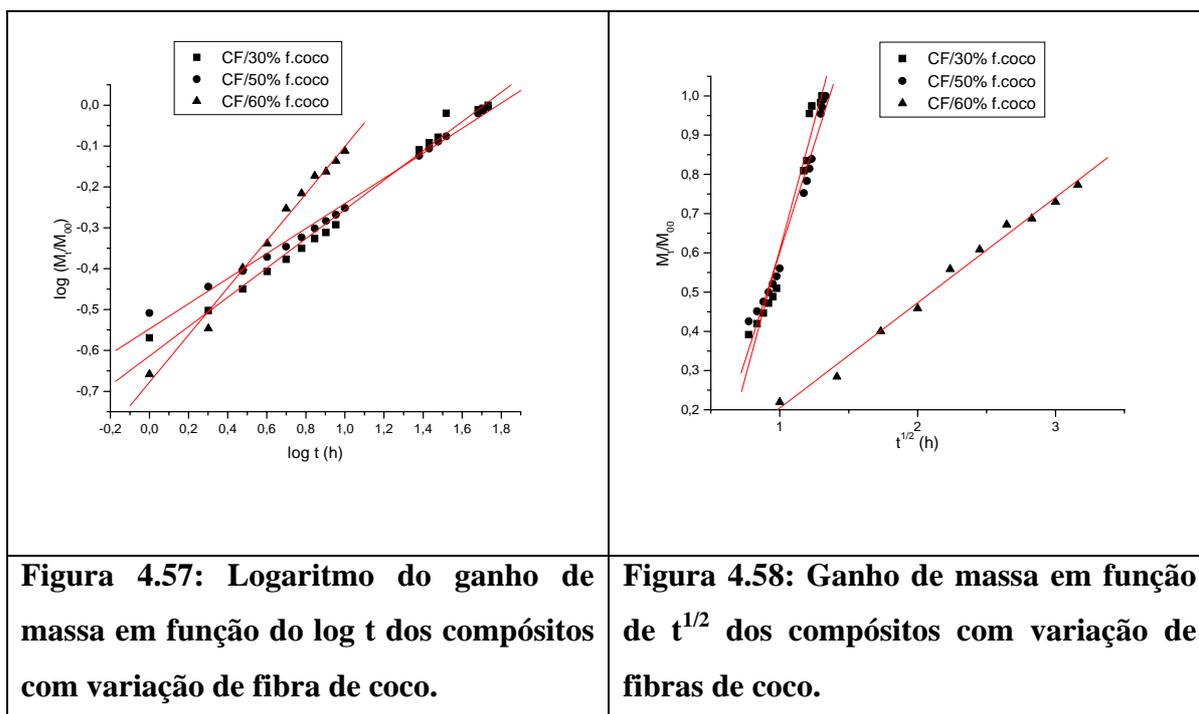


Figura 4.56: Absorção de água em função do tempo dos compósitos fenólicos com 30, 50 e 60% de fibra de coco (em massa), 6,0 cm de comprimento.

Comparando-se as curvas da figura 4.56 observa-se que a absorção de água não foi influenciada pela porcentagem de fibras no compósito, ou seja, não aumenta conforme a proporção de fibra. Deve-se ressaltar que os experimentos foram feitos sem proteção lateral

dos corpos-de-prova, o que leva à simulação das condições mais drásticas a que o material pode ser submetido, ou seja, imersão em água, com as fibras expostas nas laterais, sem proteção de camada de matriz, o que quando existe deve minimizar a absorção de água, considerando que a matriz é menos hidrofílica que a fibra lignocelulósica.

As figuras 4.57 e 4.58 mostram os gráficos com os pontos dos quais geram a regressão linear para obtenção dos valores de n , k e D para compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco.



Na Tabela 31 estão o coeficiente angular e valores de n e k dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco.

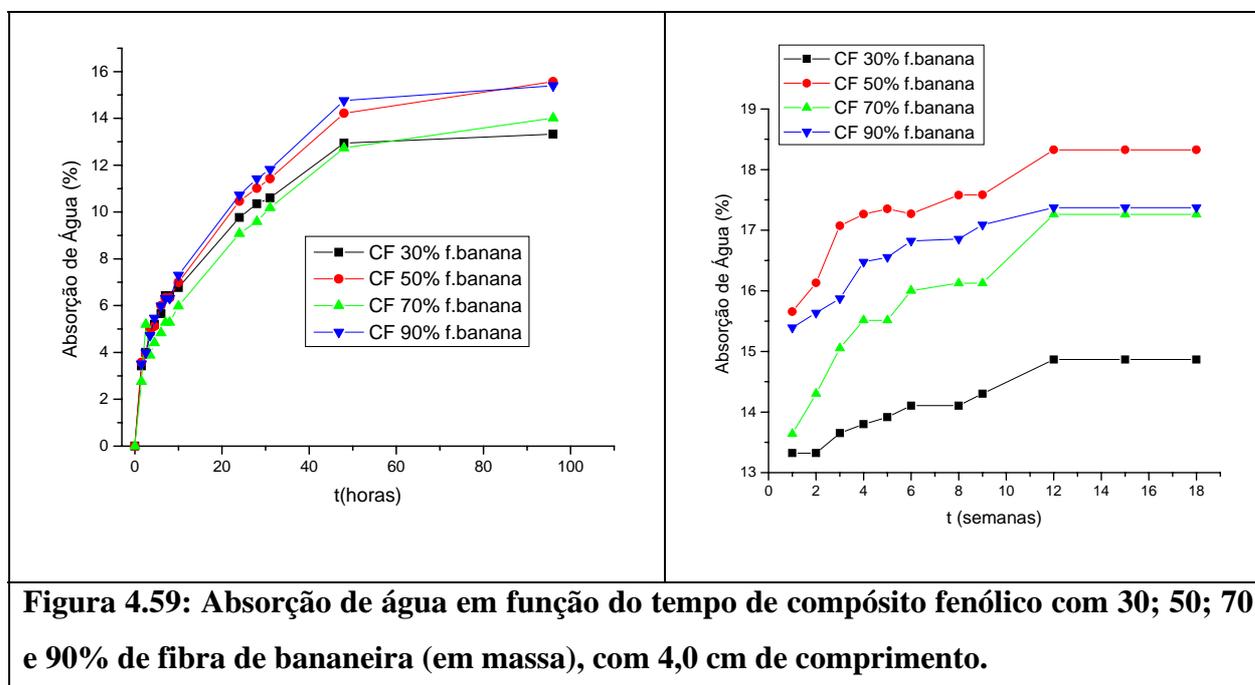
Tabela 31: Coeficiente de difusão, valores de n e k de dos compósitos com variação de fibra de coco.

Compósito fenólico/ fibra de coco	30% (em massa)	50% (em massa)	60% (em massa)
$D \times 10^7$ (cm ² /min)	0,3	0,3	0,2
n	0,4	0,3	0,3
k (g/g.min ²)	0,24	0,26	0,13

Os dados da tabela 31 indicam que a difusão da água é um pouco mais difícil quando se tem 60% de fibras de coco e que a afinidade por água (k) também diminui. Estes resultados parecem indicar que nestes compósitos, a difusão da água ocorre mais facilmente pela matriz. Quando a proporção da matriz é menor que 50% (em massa) este efeito é mais evidente.

4.4.6.4 Compósito fenólico reforçado com fibra de bananeira

Nos gráficos da figura 4.59 estão mostrados os resultados dos ensaios de absorção de água dos compósitos reforçados com fibra de bananeira.



As curvas da figura 4.59 mostram que compósitos com porcentagem de fibras acima de 30% absorvem consideravelmente mais água, embora a absorção não seja proporcional ao aumento da porcentagem de fibras. Estes resultados parecem indicar que o processamento do compósito é mais difícil com uma proporção de fibras acima de 30%. Provavelmente as fibras estão menos protegidas pela matriz e/ou o número de microvazios é maior, aumentando a absorção de água.

Quando se compara a curva de compósitos fenólicos reforçados com fibra de bananeira e coco (Figuras 4.54 e 4.57) com a mesma porcentagem de fibra, observa-se que os compósitos reforçados com as fibras de bananeira absorveram uma menor porcentagem de água. Através das medidas de IGC encontrou-se que as fibras de bananeira têm maior número

de grupos ácido na superfície, e, portanto, tendem a ter mais afinidade por água que as fibras de coco (POTHAN; THOMAS, 2004). Estes resultados mostram que quando as fibras fazem parte de um compósito, não é necessariamente a característica da superfície da fibra que é determinante na absorção de água. A absorção de água será influenciada também pela difusão e armazenamento da água nos volumes livres entre os pontos de entrecruzamento da matriz, nos microvazios da interface fibra/matriz, nos canais internos existentes nas fibras, dentre outros fatores.

As figuras 4.60 e 4.61 mostram os gráficos com os pontos dos quais geram a regressão linear para obtenção dos valores de n , k e D para compósitos reforçados com fibras de bananeira.

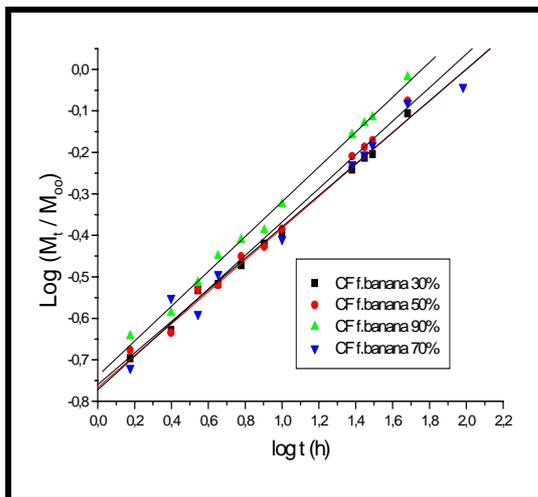


Figura 4.60: Logaritmo do ganho de massa em função de $\text{log } t$ dos compósitos com variação de % fibra de bananeira.

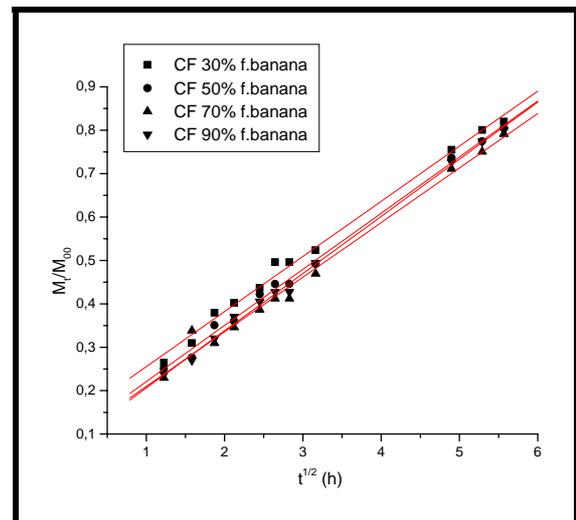


Figura 4.61: Ganho de massa em função de $t^{1/2}$ dos compósitos com variação de % fibra de bananeira.

Na Tabela 32 estão os resultados dos valores n e K e do coeficiente de difusão com compósitos fenólicos com variação de porcentagem de fibra de bananeira.

Tabela 32: Coeficiente de difusão, valores de n e k de compósitos fenólicos com variação na porcentagem de fibra de bananeira.

Compósito fenólico/ fibra de bananeira	30%	50%	70%	90%
$D \times 10^7$ (cm ² /min)	0,3	0,3	0,3	0,3
n	0,4	0,4	0,4	0,4
k (g/g.min ²)	0,17	0,17	0,16	0,18

Apesar dos compósitos reforçados com porcentagem de fibras superior a 30% terem absorvidos mais água, a difusão da água e a afinidade do material por água (D e k) praticamente não foi alterado quando se passou de 30% para porcentagens maiores.

Nos gráficos das figuras 4.62 estão os resultados dos ensaios de absorção de água dos compósitos reforçados com fibras de bananeira modificadas.

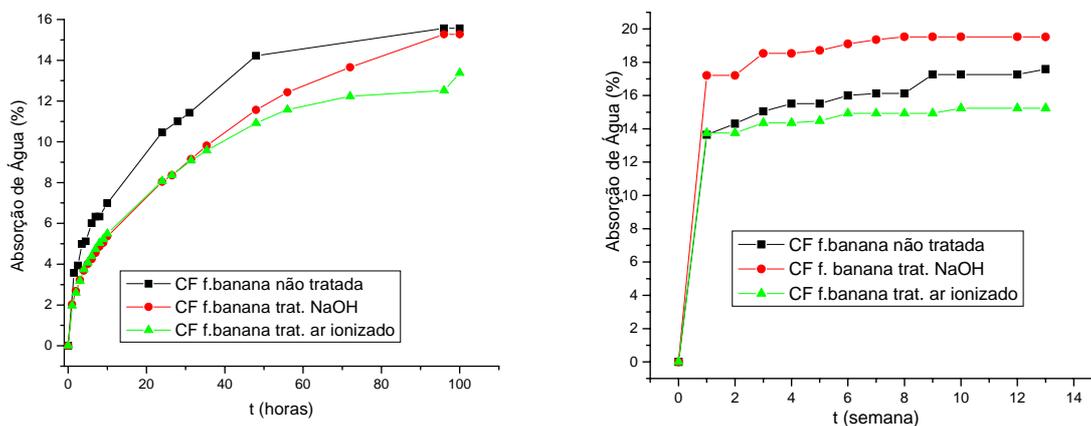


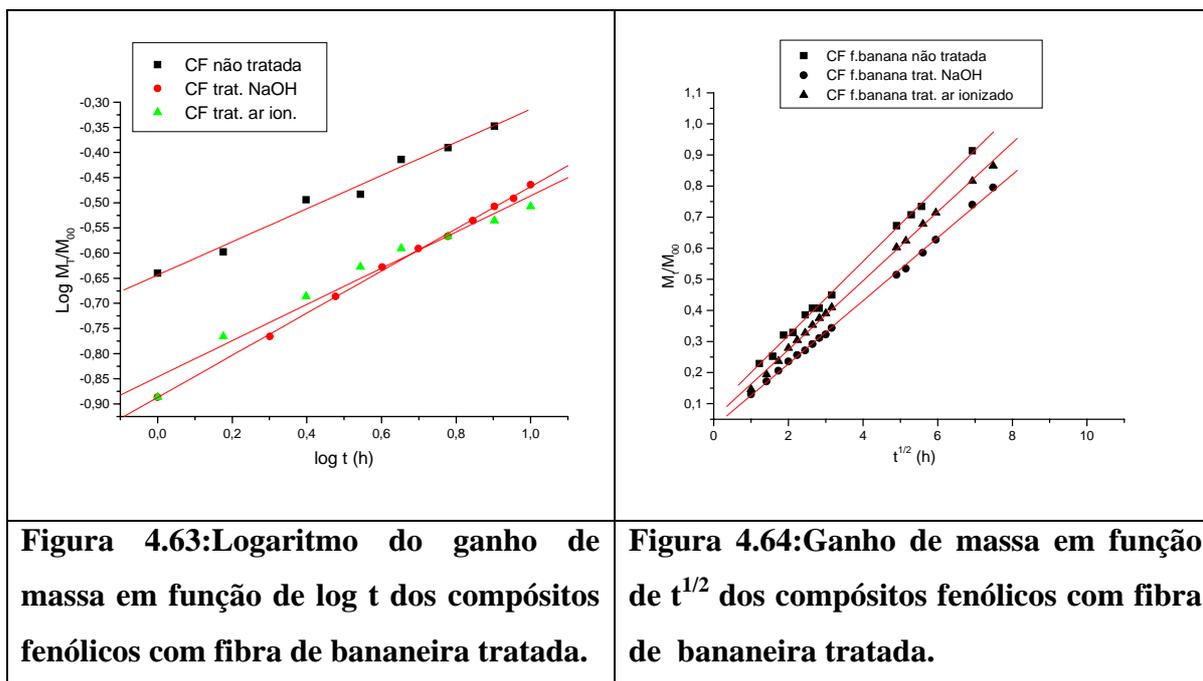
Figura 4.62: Absorção de água de compósito fenólico com 50% de fibra de bananeira (em massa) tratadas, comparadas com compósitos com fibras não tratadas.

O tratamento das fibras de bananeira influencia no comportamento de absorção de água dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira modificadas, sendo que compósitos com fibras tratadas com NaOH apresentam uma maior porcentagem de absorção

de água e aqueles reforçados com fibras tratadas com ar ionizado absorveram menor água. Ambos os tratamentos intensificaram as interações fibra/matriz na interface, aumentando a difusão da resina pelo interior da fibra. Este parece ter sido o fator mais importante para compósitos reforçados com fibras tratadas com ar ionizado, que apresentaram menor absorção de água. Para as fibras tratada com NaOH, o fator determinante parece ter sido a extração de componentes e a redução considerável na cristalinidade, que facilitou a difusão da água através das fibras e o alojamento destas, por ter maior proporção de domínios não cristalinos.

Os dados da tabela 31 indicam que pelo motivo acima mencionado a difusão da água é um pouco mais difícil no compósito reforçados com fibras tratadas com ar ionizado. No que se refere a afinidade por água (k), a fibra não tratada, com todos os seus constituintes presentes, foi a que apresentou maior afinidade. Os valores de n são iguais para todos os compósitos, que se aproximam do regime fickiano.

As figuras 4.63 e 4.64 mostram os gráficos com os pontos a partir dos quais se geram a regressão linear para obtenção dos valores de n, k e D para compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira tratadas e não tratadas.



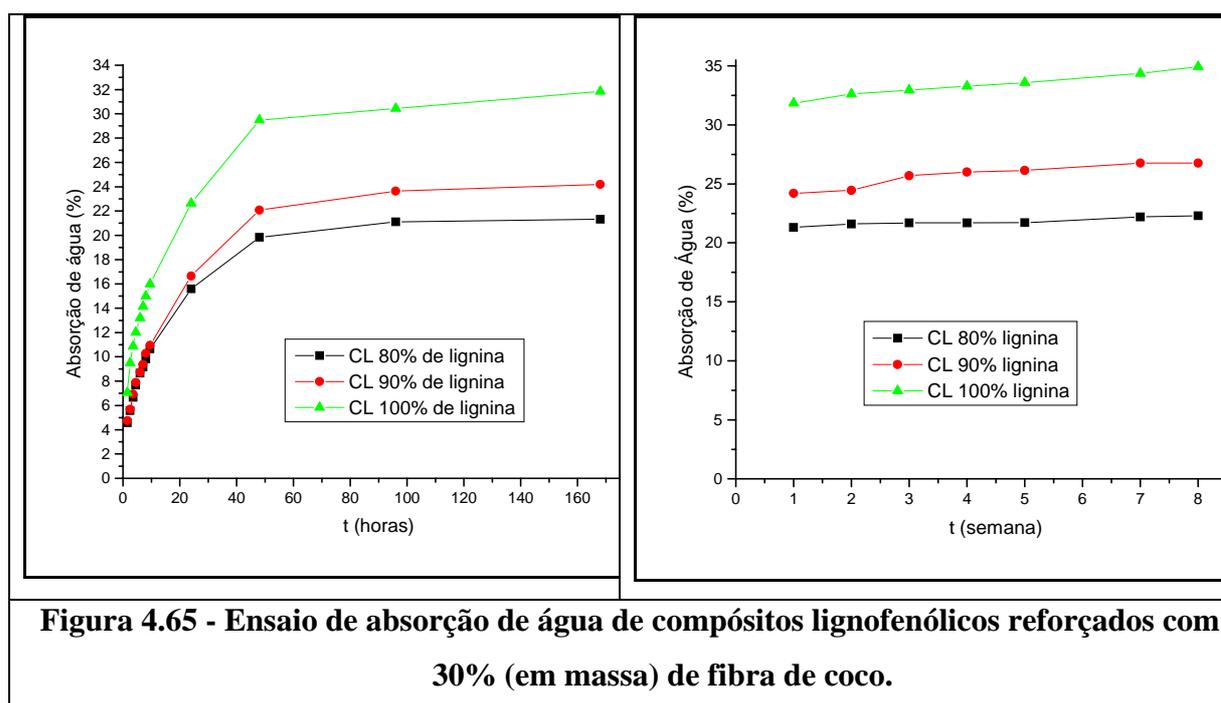
Na tabela 33 estão o coeficiente de difusão(D), valores de n e K dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira.

Tabela 33 - Coeficiente de difusão (D), valores de n e k dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira tratadas e não tratadas.

Compósito fenólico/ fibra de bananeira	não tratada	NaOH	Ar ionizado
$D \times 10^7$ (cm ² /min)	0,3	0,3	0,2
N	0,4	0,4	0,4
k (g/g.min ²)	0,17	0,13	0,14

4.4.6.5 Compósito lignofenólico reforçados com fibra de coco

Nas figuras 4.65 estão os gráficos de absorção de água dos compósitos preparados com variação da porcentagem de lignina Organossolve na formulação do pré-polímeros.



As curvas da figura 4.65 mostram que conforme aumenta a porcentagem de lignina, na composição da matriz, aumenta a absorção de água, o que deve ser consequência da presença de grupos polares na lignina, os quais aumentam a afinidade da matriz por água.

Deve-se ressaltar que comparando os compósitos fenólicos com os lignofenólicos, independentemente do tipo de fibra lignocelulósica, os compósitos fenólicos apresentam uma menor porcentagem de absorção de água quando comparados aos lignofenólicos. Isto se deve

ao aumento de grupos polares na matriz, devido a introdução de lignina em sua formulação. O compósito com 100% de lignina utilizando o pré-polímero relacionado ao método A (veja parte experimental) de extração de solvente.

As figuras 4.66 e 4.67 mostram os gráficos com os pontos dos quais é gerada a regressão linear para obtenção dos valores de n , k e D para compósitos lignofenólicos com variação de lignina na formulação, reforçados com 30% de fibras de coco.

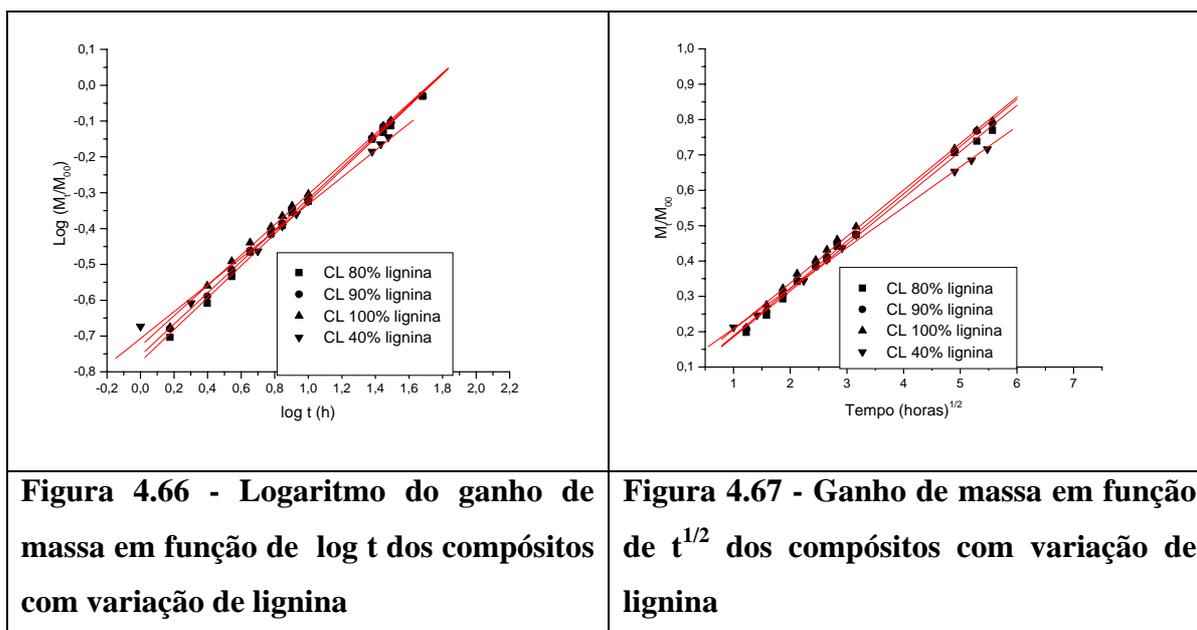


Tabela 34 - Coeficiente de difusão, valores de n e k dos compósitos com variação de lignina em sua formulação.

Amostra: compósito lignofenólico	40% de lignina	80% de lignina	90% de lignina	100% de lignina(método A)
Coeficiente de difusão(cm^2/min), $D \times 10^7$	0,5	0,7	0,6	0,6
n	0,4	0,4	0,4	0,4
$k(\text{g}/\text{g}.\text{min}^2)$	0,17	0,18	0,2	0,2

Os valores de n são iguais para todos os compósitos, podendo-se considerar que aproximadamente seguem o regime fickiano. Os valores de D são maiores para os compósitos com maior porcentagem de lignina na matriz, embora não aumente de acordo com o aumento da proporção. Os valores de k mostram uma tendência de aumento conforme aumenta

proporção de lignina. Tanto os valores de D como k devem refletir a maior afinidade por água da matriz lignofenólica.

Nas figuras 4.68 estão os gráficos de absorção de água dos compósitos com a variação da porcentagem de lignina Organossolve na formulação do pré-polímeros.

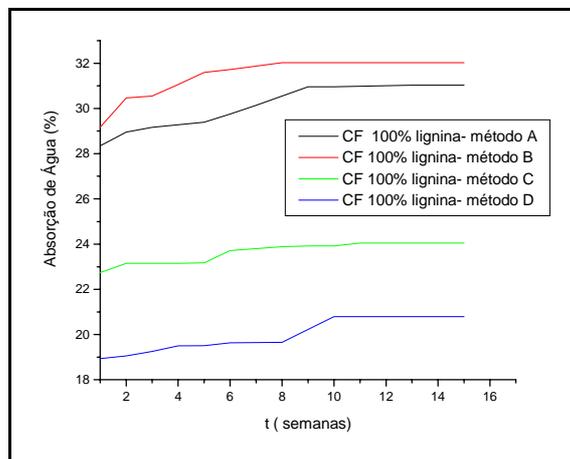
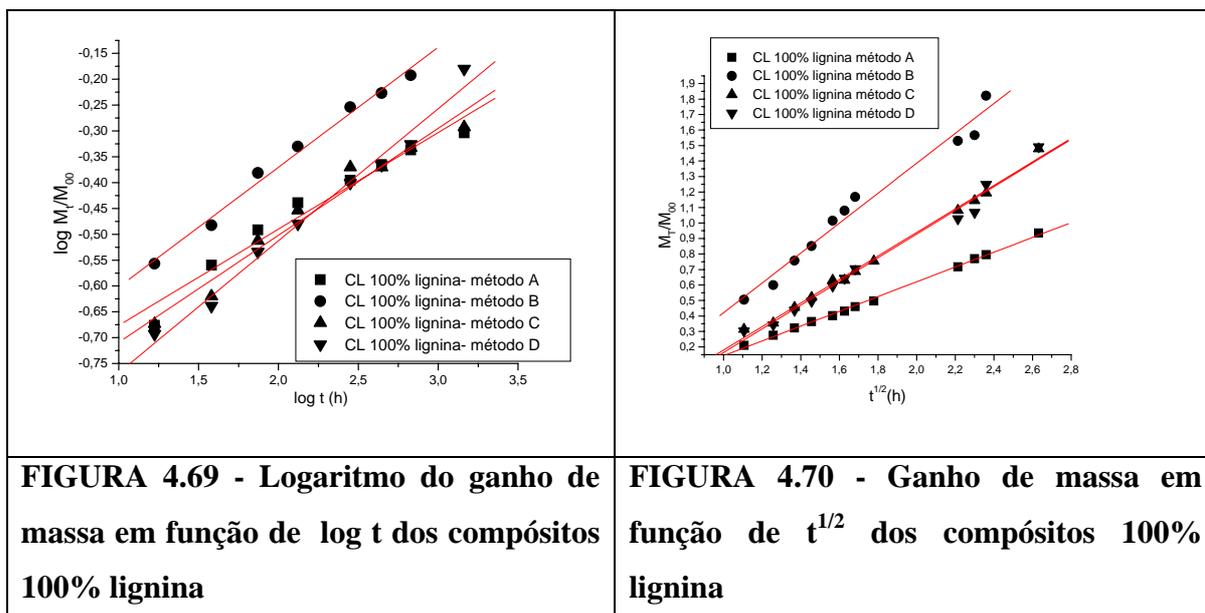


FIGURA 4.68 - Ensaio de absorção de água em função do tempo de compósitos lignofenólicos com 100% de lignina reforçados com 30% (em massa) de fibra de coco.

Os resultados de absorção de água mostram que os diferentes métodos de isolamento dos pré-polímeros, a partir dos quais os compósitos foram preparados, influenciam na propriedade de absorção de água dos compósitos.

As figuras 4.69 e 4.70 mostram os gráficos com os pontos a partir dos quais é gerada a regressão linear para obtenção dos valores de n, k e D para compósitos com 100% de lignina em suas formulações.



Na tabela 35 estão os resultados de coeficiente de difusão (D), e valores de n e k dos compósitos com 100% de lignina na formulação do pré-polímero.

Tabela 35 - Coeficiente de difusão(D), valores de n e k dos compósitos com 100% de lignina em suas formulações e 30% de fibras de coco.

Compósito 100% lignina	Método A	Método B	Método C	Método D
$D \times 10^7$ (cm ² /min)	0,6	0,7	0,6	0,5
n	0,4	0,3	0,4	0,4
k (g/g.min ²)	0,20	0,14	0,12	0,09

Observando-se as curvas da figura 4.68 e os dados da tabela 35, verifica-se que o compósito preparado com pré-polímero isolado pelo método D absorvem a menor quantidade de água (Figura 4.68) que se difundiu com o menor coeficiente (D) a evaporação de solvente foi eficiente, a adesão fibra/matriz no compósito foi consideravelmente superior que para os compósitos preparados com pré-polímeros A-C. Assim, os parâmetros mencionados anteriormente para o compósito/pré-polímero D devem refletir principalmente o fato de se ter um menor número de microvazios na interface.

É interessante observar que a resistência ao impacto dos compósitos aumenta conforme diminui o coeficiente de difusão da água:

Tabela 36 - Coeficiente de difusão(D) de água e resistência ao impacto Izod de compósitos com 100% de lignina na formulação da matriz e 30% de fibras de coco.

Compósito 100% de lignina	C	B	A	D
$D \times 10^7$ (cm ² /min)	0,6	0,7	0,6	0,5
Resistência ao Impacto (J/m)	87,9 ± 8,5	118,0 ± 10,2	381,4 ± 17,6	643,8 ± 32,2

Estes resultados parecem indicar que a menor presença de vazios na interface corresponderam ao fator mais importante para definir a absorção e difusão de água, além de ter facilitado a transferência de carga da matriz para a fibra no impacto, parecendo ser este um mecanismo importante na definição da resistência ao impacto destes materiais.

4.4.7 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

O DMA é uma ferramenta eficiente para determinação da temperatura de transição vítrea, T_g de materiais poliméricos, dentre outros parâmetros que podem ser avaliados. A T_g dinâmica pode ser indicada como a temperatura em que ocorre o máximo de $\tan \delta$, o máximo de E'' ou no ponto médio da curva E' versus temperatura (MURAYAMA, 1982), (GEETHAMMA, 2005).

As propriedades dinâmicas mecânicas dos compósitos são determinadas pelas propriedades de seus componentes, morfologia do sistema e a natureza da interface entre as fases (PAIVA, 2006).

É importante considerar que apesar da estrutura entrecruzada das matrizes fenólicas como as consideradas no presente trabalho, o entrecruzamento pode não ser completo, e que pode ocorrer a movimentação de segmentos de cadeias situados entre as ligações. A cura residual pode ocorrer durante a varredura/DMA, sendo observado como um aumento no módulo de armazenamento em relação à temperatura.

Nas análises de resultados de compósitos reforçados com fibra lignocelulósicas (tanto de coco, como de banana), deve-se considerar que há diferença entre os coeficiente de expansão térmica das fibras e das matrizes, o que podem influir nos resultados (TRINDADE, 2005).

4.4.7.1 Compósitos Fenólicos reforçados com Fibras de Coco

A figura 4.71 mostra as curvas DMTA dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco.

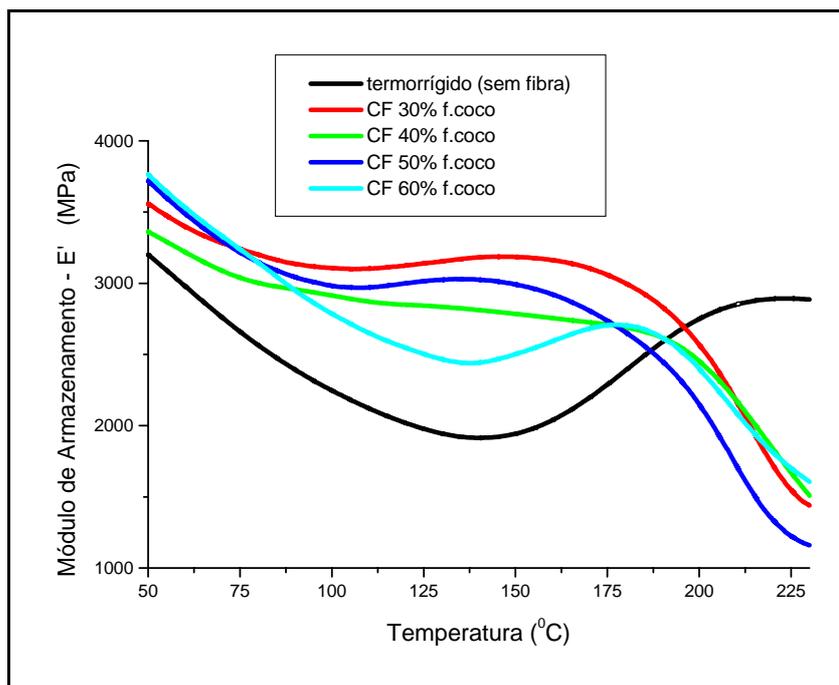


Figura 4.71 - E' versus temperatura do termorrígido(—) e compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco (—)30%, (—)40%, (—)50%, (—)60%, (6,0 cm de comprimento).

Nos compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco observa-se um aumento no módulo de armazenamento com relação ao termorrígido, porém não necessariamente proporcional ao aumento da porcentagem de material fibroso no material. Em torno de 185 °C ocorre um aumento no módulo do material termorrígido, relacionado à cura residual, o que não é observado para os compósitos. A menor quantidade de resina fenólica nos compósitos deve ter facilitado a cura previamente, não se observando praticamente cura residual durante a varredura. Este fator leva também a um material de maior rigidez, refletido nos valores de E' no geral superior para os compósitos. Para estes, a diminuição no módulo a partir de aproximadamente 200°C pode estar relacionado ao início da degradação das fibras, assim como uma transição da matriz para material mais flexível (transição vítrea, Tg).

Nos compósitos reforçados com fibra de coco, ocorreu uma forte adesão fibra/matriz (observado via microscopia eletrônica de varredura e confirmado com os dados de absorção de água, conforme já discutido), o que pode levar a uma eficiente transferência de esforço fibra/matriz, o que pode também estar contribuindo para maiores valores de E' para os compósitos, quando comparados ao termorrígido.

A figura 4.72 mostra o módulo de perda, E'' e $\tan \delta$ para os compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco.

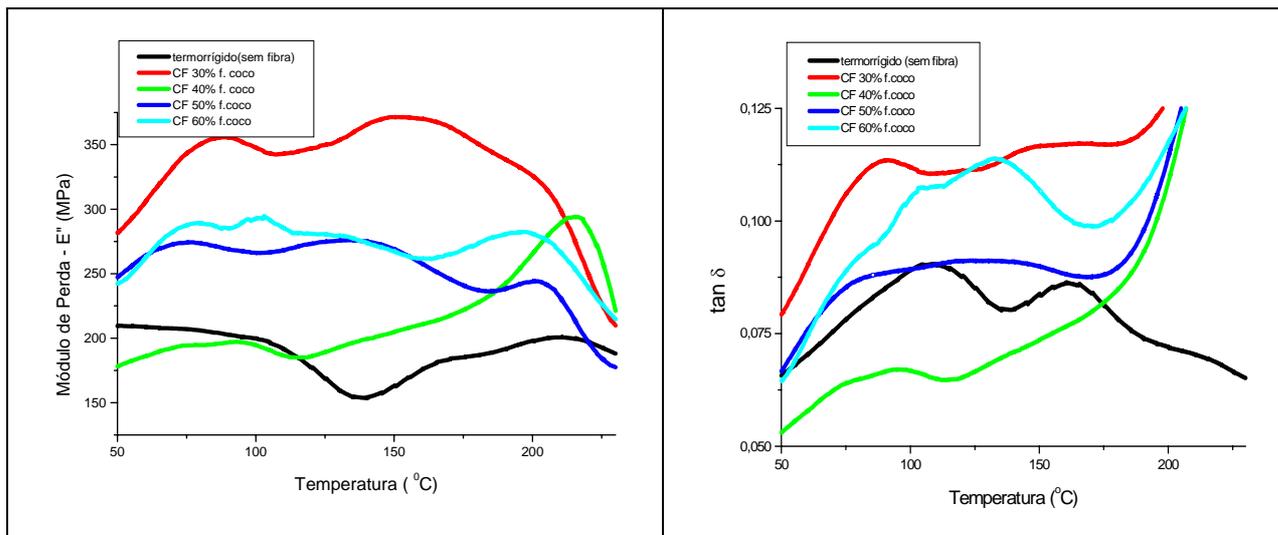


Figura 4.72 - E'' e $\tan \delta$ versus temperatura para os compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco (—)termorrígido, (—)30% de fibra, (—)40% de fibra, (—)50% de fibra, (—)60% de fibra (comprimento de fibra: 6,0 cm).

Geethamma et al. (2005) afirmam que a incorporação de fibra causa um incremento no módulo de perda, E'' , indicando o aumento da dissipação de calor dos compósitos quando comparados ao termorrígidos. A introdução de fibra no sistema restringe a mobilidade das cadeias poliméricas imediatamente próximas às fibra, e em consequência disto a transição vítrea da matriz pode ocorrer em ampla faixa de temperatura. Este fator pode estar levando ao comportamento observado a partir de aproximadamente 125°C para os compósitos, em que se observam ‘bandas’ largas para os compósitos (E'') o que se reflete também nas curvas $\tan \delta$.

4.4.7.2 Compósitos com variação da porcentagem de lignina na formulação do pré-polímero.

As figuras 4.73 a 4.77 mostram as curvas DMTA dos compósitos com 40, 50, 60, 70, 80, 90% de lignina na formulação da matriz e reforçados com 30% de fibras de coco.

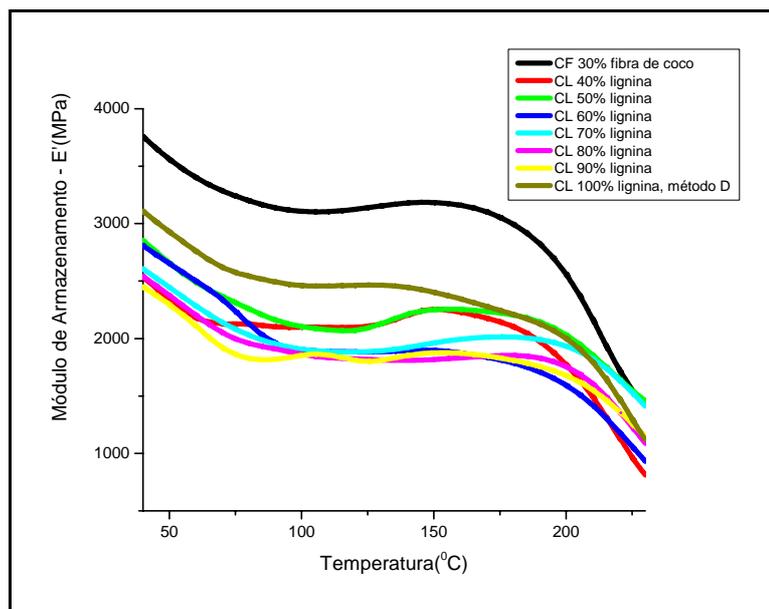


Figura 4.73 - E' versus temperatura para compostos (—)fenólicos e com variação de porcentagem de lignina na formulação da matriz: (—)40% de lignina, (—)50% de lignina, (—)60% de lignina, (—)70% de lignina, (—)80% de lignina, (—)90% de lignina; (—)100% de lignina (30% de fibras de coco, comprimento de 6,0 cm).

Nas curvas de módulo de armazenamento da figura 4.73 observa-se a introdução da lignina na formulação da resina, levou ao decréscimo do módulo de armazenamento, o que pode ser indicativo da redução do entrecruzamento. Quando lignina é usada como “macromonômero” em substituição ao fenol, o estabelecimento de ligações cruzadas dever ser mais difícil, devido a dificuldade de acesso (impedimento estérico) aos anéis fenólicos desta macromolécula. O composto contendo 100% de lignina em sua formulação apresenta maior módulo (até aproximadamente 150°C) que os demais lignofenólicos para os quais, porém, não se observa uma variação no módulo proporcional a porcentagem de lignina na formulação. Ainda, como a lignina possui vários grupos polares, a presença destes grupos pode levar a maior absorção de umidade, o que exerce um efeito plastificante no material.

As figuras 4.74 e 4.75 mostram os módulo de perda, E'' para os compostos com variação da porcentagem de lignina na formulação da matriz.

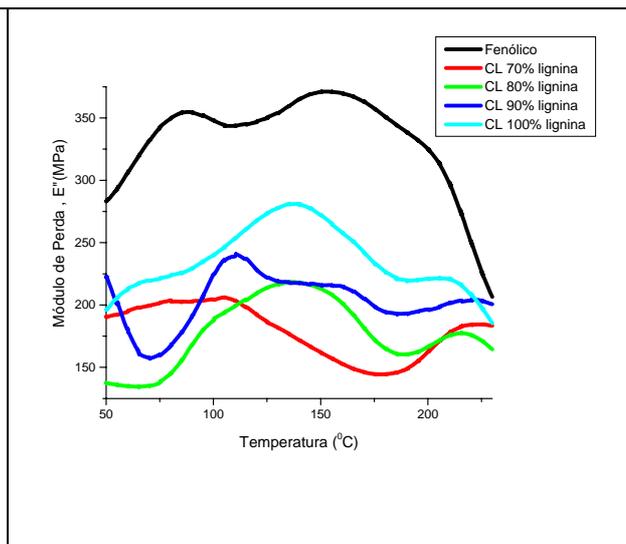
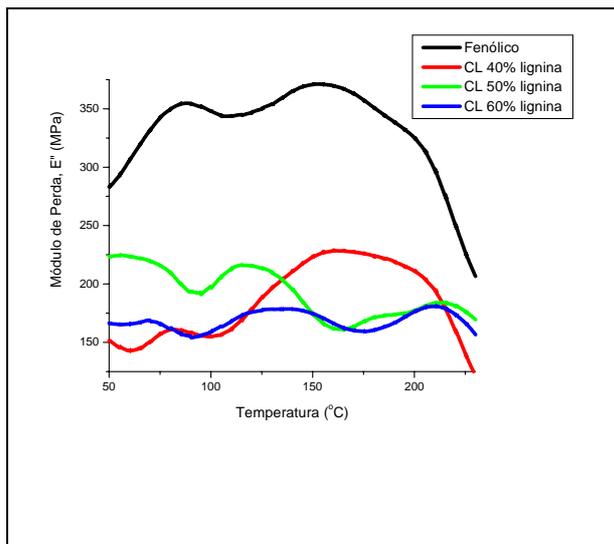


Figura 4.74 - E'' versus temperatura para os compósitos fenólicos (—) e com 40% (—), 50% (—) e 60% (—) de lignina na formulação; (30% de fibras de coco, comprimento de 6,0 cm).

Figura 4.75 - E'' versus temperatura para os compósitos fenólicos (—) com 70% (—), 80% (—) e 90% (—) de lignina na formulação; (30% de fibras de coco, comprimento de 6,0 cm).

As figuras 4.76 e 4.77 mostram $\tan \delta$ x temperatura para os compósitos com variação da porcentagem de lignina na formulação da matriz.

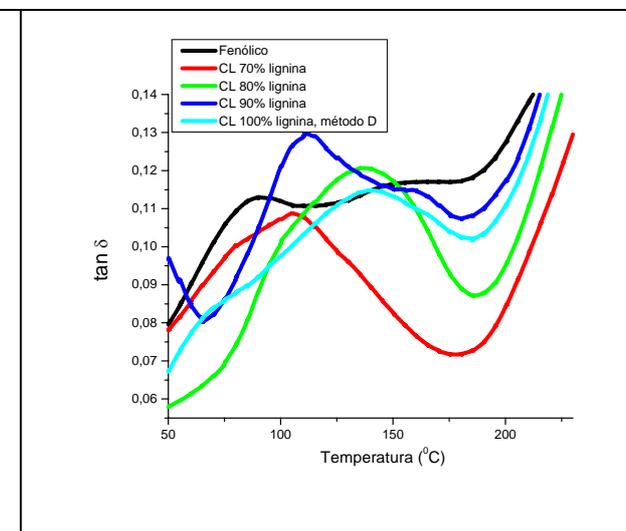
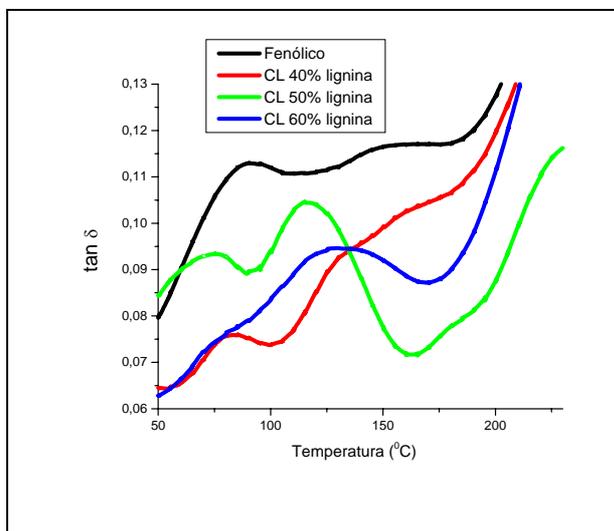


Figura 4.76 - $\tan \delta$ versus temperatura dos compósitos (—)fenólicos e com variação de, (—)40% de lignina,(—)50% de lignina(—)60% de lignina na formulação.

Figura 4.77 - $\tan \delta$ versus temperatura dos compósitos (—)fenólicos e com variação de (—)70% de lignina,(—)80% de lignina, (—)90% de lignina, (—)100% de lignina na formulação.

A presença de lignina na formulação da matriz e de fibras como agente de reforço, provoca alargamentos nas curvas E'' , tornando mais complexa a análise das mesmas, o que se reflete também nas curvas $\tan \delta$.

Nas figuras 4.78 e 4.79 estão mostrados os resultados para os compósitos com 100% de lignina, variando o método de extração do solvente (na etapa de preparação do pré-polímero, veja parte experimental).

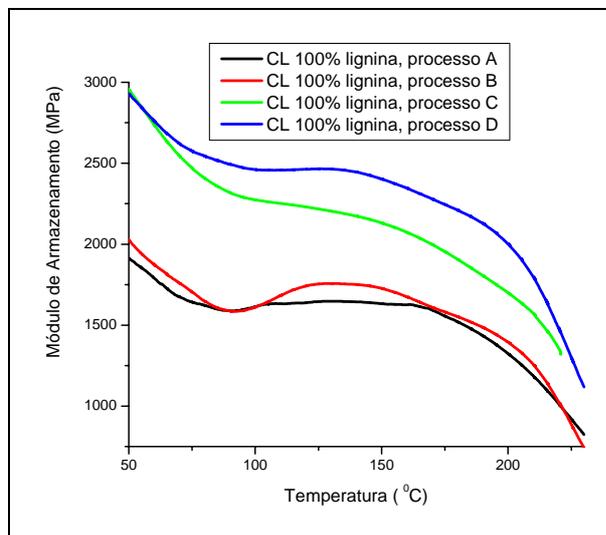


Figura 4.78 - E' versus temperatura dos compósitos com 100% de lignina na formulação da matriz: processo A (-), processo B (-), processo C (-), processo D(-) (30% de fibra de coco, comprimento de 6,0 cm).

Na figura 4.78 se observa que o compósito preparado com o pré-polímero lignofenólico obtido pelo processo D, apresenta maior módulo de armazenamento (E') que os demais compósitos com 100% de lignina na formulação da matriz. Este compósito (processo D) também apresentou maior resistência ao impacto e menor absorção de água que os demais. No caso do módulo de armazenamento, a diminuição (compósito A-C) pode estar relacionada também a presença de solvente remanescente do processo de obtenção do pré-polímero e que tenha permanecido “aprisionado” na estrutura da matriz. Conforme já discutido previamente, somente para o pré-polímero D foi possível uma boa separação do polímero lignofenólico do meio reacional.

Na figura 4.79 estão o módulo de perda e $\tan \delta$ dos compósitos com 100% de lignina.

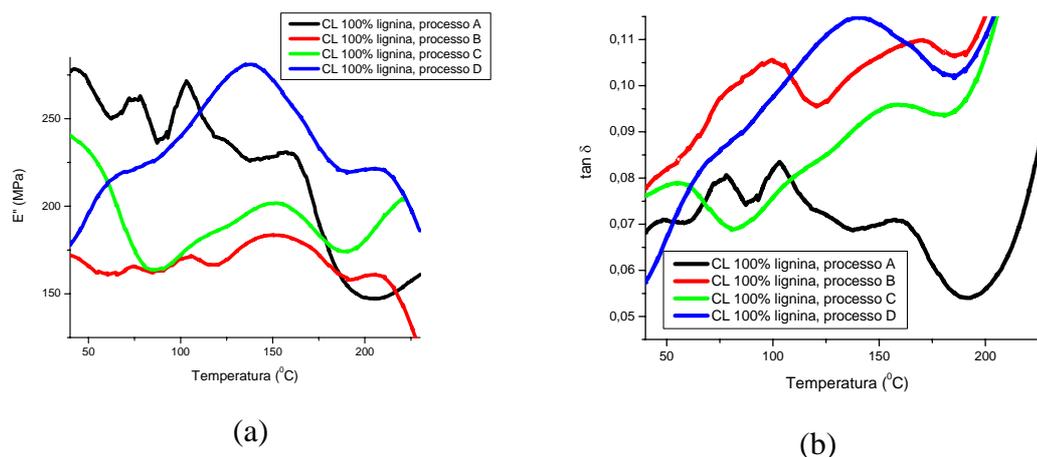


Figura 4.79 - Módulo de perda(a) e $\tan \delta$ (b) versus temperatura para os compósitos com 100% de lignina em sua formulação: processo A(-), processo B(-), processo C(-), processo D(-) (30% de fibra de coco, comprimento de 6,0 cm).

A presença de 100% de lignina na composição da matriz, por ter estas macromoléculas em sua estrutura vários tipos de anéis diferentes, seqüências diversificadas, leva a observação de “bandas” alargadas nas curvas de módulo de perda (Figura 4.79). Os compósitos preparados com pré-polímeros (A-C), apresentam no geral um maior número de picos que aqueles preparados com (D), tanto no que se refere a E' como a $\tan \delta$. A possível presença de solvente aprisionado em diferentes regiões da matriz pode levar a um efeito plastificante, que contribuiria para o surgimento destes picos.

4.4.7.3 Compósitos Fenólicos reforçados com Fibras de Banana

A figura 4.80 mostra as curvas DMTA dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de banana.

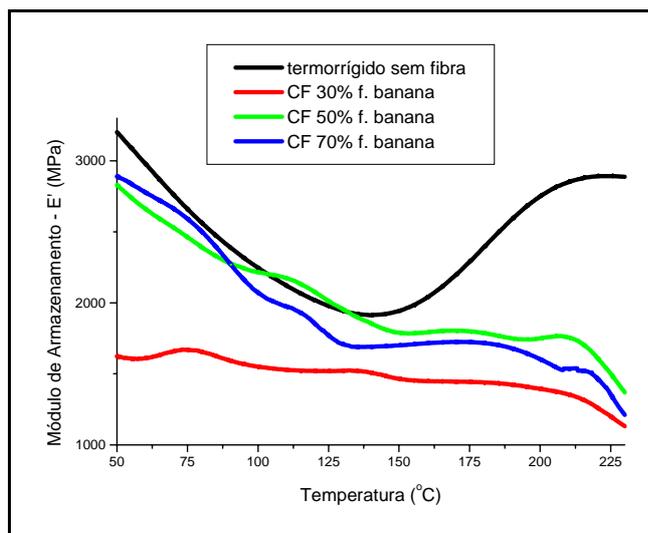


Figura 4.80 - Módulo de Armazenamento versus temperatura para os compósitos fenólicos reforçados com fibras de banana: (—)termorrígido, (—)comp. 30% de fibra,(—)50% de fibra, (—)70% de fibra(comprimento de fibra 4,0 cm) .

A introdução de fibras de banana na resina fenólica ocasionou a redução da rigidez causada pelo entrecruzamento da matriz fenólica, como observado no geral pelo decréscimo dos valores de módulo de armazenamento (E') quando se compara a curva do termorrígido sem fibra com aquelas dos compósitos (Figura 4.80).

Ray et al (2002) afirmam que o valor de E' decresce devido à dissipação de energia na transferência de esforço na interface fibra/matriz e em compósito com interface fraca ocorre uma maior dissipação desta energia.

Na figura 4.81 estão o módulo de perda e $\tan \delta$ dos termorrígidos fenólico e com variação na porcentagem de fibra de banana.

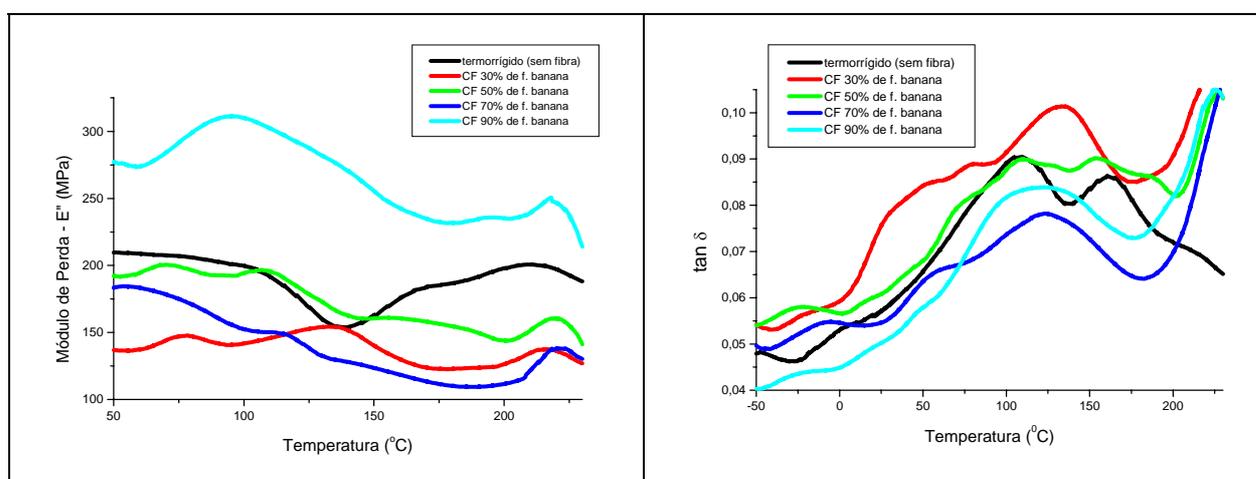


Figura 4.81 - Módulo de perda e $\tan \delta$ versus temperatura dos termorrígidos fenólicos(—) e compósitos fenólicos reforçados com fibras de banana 30% de fibra, (—), 50% de fibra (—), 70% de fibra(—), 90% de fibra (—)(comprimento de fibra: 4,0 cm).

Nas curvas de $\tan \delta$, quando se compara a matriz termorrígida com os compósitos observa-se que a introdução de fibras no compósito ocasionou um alargamento dos picos, talvez devido a diferentes influências que as fibras têm sobre as cadeias, ou seja, diferentes interações fibra/matriz (RAY, 2002).

5 CONCLUSÕES

As fibras de coco e bananeira, nos diversos comprimentos e proporções em massas considerados, levaram a compósitos fenólicos e lignofenólicos com maior resistência ao impacto, quando comparados aos respectivos termorrígidos, revelando que as fibras atuaram como material de reforço e não somente como carga.

Os compósitos fenólicos reforçados com fibras de bananeira apresentaram propriedades mecânicas superiores, quando comparados aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de coco, devido a menor proporção de celuloses destas últimas. No entanto, o desempenho das fibras de bananeira (modificadas ou não) como agente de reforço de matriz polimérica, ficou aquém do esperado, considerando o que é encontrado na literatura. Esta atuação das fibras de bananeira pode estar ligada a condições de plantio, desfibrilamento, dentre outros fatores, que não foram controlados durante o desenvolvimento deste trabalho, devido a dificuldades de se acompanhar *in loco* as etapas que antecederam o recebimento das fibras. Estes resultados mostram que fibras de origem natural, usadas como agentes de reforço, idealmente devem ter acompanhamento de crescimento da planta, isolamento das fibras, feitos de forma criteriosa, ou seja, os cultivos feitos de forma separada, não junto com fibras produzidas para outras aplicações em que as propriedades mecânicas não sejam tão importantes como em compósitos.

Os resultados de absorção de água no geral foram importantes, pois além de indicar a afinidade do material por água, trouxeram também, dentre outras, informações sobre a interface fibra/matriz. No caso dos compósitos preparados a partir de pré-polímeros em que fenol foi totalmente substituído por lignina, os testes de absorção de água também foram importantes no sentido de indicar o melhor processo a ser utilizado na preparação dos pré-polímeros, sendo os resultados condizentes com aqueles obtidos via ensaio de impacto.

No que se refere a compósitos lignofenólicos, principalmente naquele em que fenol foi totalmente substituído por lignina, embora a fibra de coco não tenha boas propriedades mecânicas devido ao baixo teor de celulose, o alto teor de lignina presente nesta fibra aumentou consideravelmente a afinidade fibra/matriz (também com alto teor de estruturas típicas de lignina). A intensificação das interações na interface possivelmente facilitou a transferência de carga da matriz para a fibra durante o impacto, levando ao material com mais alta resistência ao impacto, dentre os considerados no presente trabalho. Estes resultados abrem novas perspectivas para utilização de outras fibras com baixo teor de celulose e alto

teor de lignina, como o bagaço de cana de açúcar, as quais normalmente não apresentam boas propriedades como reforço de material polimérico.

Deve-se destacar o fato de ter sido possível preparar compósitos com boas propriedades, em que lignina foi usada como “macromonômero” na preparação da matriz polimérica, sendo esta reforçada com fibras naturais, ou seja, obteve-se compósitos a partir de alta porcentagem de material oriundo de fontes renováveis.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ANDERSON, T.L. **Fracture Mechanics: Fundamentals and applications**. 2 ed. New York, CRC, 1995. p.345-376.

ASTEN, A.V.; VEENENDAAL N. V.; KOSTER S. Surface characterization of industrial fibers with inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**; v. 888; p.175-196, 2000.

AZIZ, S.H.; ANSELL M.P.; CLARKE S.J.; PANTENY S.R. Modified polyester resins for natural fibre composites. **Composites Science and Tecnology**, v. 65, p. 525-535, 2005.

BAIARDO, M.; ZINI, E.; SCANDOLA, M. Flax fibre-polyester composite. **Composites: Part A**, v. 35, p. 703-710, 2004.

BALCEROWIAK, W.; HETPER, J.; KALEDKOWSKI, B. GRYTA M. A new approach to the determination of heat of phenolics resol sythesis. **Thermochimica Acta**, v. 320, p. 209-214, 1998.

BELGACEM, M. N , BATAILLE P., SAPIEHA S. Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.53, n.4, p. 379-385, 1994.

BELGACEM, M. N, CZEREMUSZKIN G.; SAPIEHA S. Surface Characterization of Cellulose Fibres by XPS and Inverse Gas Chromatography. **Cellulose**, v.2, p.145-157, 1995.

BELGACEM, M. N.; BLAYO A.; GANDINI, A. Surface characterization of polysaccharaides, lignins, printing ink pigments and ink fillers by inverse gas chromatography. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 182, p. 431-436,1996.

BELGACEM, M. N.; GANDINI A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the surface of fibre and powders. In: **INTERFACIAL Phenomena in chromatography**, New York, Marcel Dekker Inc.,1999.v.1, p. 41-124.

BISANDA E. T. N., ANSELL M. P. The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites. **Composites Science Technology**, v.41, p.165 -178, 1991.

BLEDZKI, A. K. ; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress Polymer Science**, v. 24, p. 221-274,1999.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress Polymer Science**, v.24, p.221-274, 1999.

BLEDZKI, A. K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J.; Natural fiber polymer composites: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, p. 351-363, 1996.

BRAHMAKUMAR M., PAVITHRAN, C. PILLAI R. M. Coconut fibre reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fibre on fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites. **Composites Science and Technology**, v.65, p.563-569, 2005.

BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN S.H. Enhancing the reativity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, p. 967-979, 1992.

CANCHÉ-ESCAMILLA, G. CAUICHI-CUPUL, J. I.; MEDIZÁBAL, E.; PUIG, J. E.; VÁZQUEZ-TORRES, H.; HERRERA-FRANCO, P. J. Mechanical properties of acrylate-grafted henequem cellulose fibers and their application in composites. **Composites: Part A**, v. 30, p. 349-359, 1999.

CARVALHO, G.; FROLLINI, E. Lignina em espumas fenólicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.1, p. 66-75, 1999.

CERRUTI, B.M. Estabilização de suspensões aquosas de alumina pela adição de taninos e quitosana quartenizada. São Carlos. 2005. 86p. Dissertação(mestrado em Físico-Química)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

CETIN, N. S.; OZMEN N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production. I. Organosolve lignin modified resins. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.22, p. 477-480, 2002.

CHAWLA, K.K. **Composite materials: science and engineering**. New York:Springer-Verlag, 1987. 294p.

CORRÊA, C. A. **Caracterização mecânica: tração e impacto**. São Carlos: Associação Brasileira de polímeros – ABPol. 2000, 65p.

CORRÊA, C. A.; YAMAKAWA, R. S.; HAGE, J. R. Determinação de temperatura de Transição dúctil-frágil de plásticos através de testes de impacto instrumentado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 1, p. 76-84, 1999.

COSTA, L. ; MONTELARA, R.D.; CARMINO, G.; WEIL, E.D.; PEARCE E. M. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, p. 23-30, 1997.

DANIELSON , B.; SIMONSON, R. Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 1. Partial replacement of phenol by kraft lignin in phenol formaldehyde adhesives for plywood. **Journal Adhesion Science Technology**, v. 12, n. 9, p. 923-939,1998.

DANIELSON, B.; SIMONSON, R. Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 2. Evaluation of an industrial trial. **Journal Adhesion Science Technology**, v.12, n.9, p.941-946, 1998.

DEVI, L.U.; BHAGAWAN S.S.; THOMAS S. Mechanical properties of pineapple leaf fiber-reinforced polyester composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, p. 1739-1748, 1997.

ESPERT, A.; VILAPLANA, F. KARLSSON S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. **Composites: Part A**, v. 35, p. 1267-1276, 2004.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure and reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 615 p.

FROLLINI, E.; PAIVA, J. M. F.; TRINDADE W. G. ; RAZERA I. A. T.; TITA, S. P. Plastics and composite from lignophenols. In: Wallenberger F. T., Weston, N. **Natural Fibers, Plastics and Composites**, 2004, p. 42-86.

FUNAOKA, M. A new type of phenolic lignin-based network polymer with the structure-variable function composed of 1,1 diarylpropane units. **Polymer International**, v. 47, p. 277-290, 1998.

GASSAN J, A study of fibre and interface parameters affecting the fatigue behaviour of natural fibre composite. **Composites: Part A**, v. 33, p. 369-374, 2002.

GASSAN J, BLEDZKI A. K. Possibilities of improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres. **Composites Science Technology**, v. 59, p. 1303-1309, 1999.

GASSAN J. About the surface characteristic of natural fibres. **Macromolecules Materials and Engineering** , v.283, p.132-139, 2000.

GASSAN, J.; BLEDZKI, A. K. Alkali treatment of jute fibers: relationship between structure and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 623-629, 1999.

GAUTHIER, R.; JOLY, A. C. C.; GAUTHIER, H. ESCOUBES, M. Interfaces in polyolifen/cellulosic fiber composites: chemical coupling, morphology, correlation with adhesion and ageing in moisture. **Polymer Composites**, v. 19, n.3, p.287-300, 1998.

GEETHAMMA V.G.; KALAPRASAD G.; GROENINCKX G., THOMAS S. Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites. **Composites: Part A**, v. 36, p. 1499-1506, 2005.

GEORGE, J.; SREEKALA, M.S.; THOMAS S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 9, p. 1471-1485, 2001.

GUTIERREZ, M. C ; OSUNA S.; BARÁIBAR I. Solid surface mapping by inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1087, n. 1-2, p. 142-49, 2005.

GUTIERREZ, M. C, RUBIO J.; OTEO J. L.; Inverse gas chromatography: a new approach to the estimation of specific interactions. **Journal of Chromatography A**, v. 845; p.53-60, 1999.

HON, D. N. S Pragmatic approaches to utilization of natural polymers: challenges and opportunities In FROLLINI, E.; LEÃO A.; MATTOSO L. H. C.(Ed.) **Natural polymers and agrofibers based composites**. 2000, p. 1-14.

IDICULA, M.; MALHOTRA, S.K.; JOSEPH, K.; THOMAS S. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p.1077-1087, 2005.

JOSEPH A., SREEKALA M.S., OOMEN Z., KOSHY P., THOMAS S.A. A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibre and glass fibres. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 1857-68, 2002.

JOSEPH, K; MATTOSO L.H. C Sisal fibre reinforced polymer composites: status and future In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMER AND COMPOSITES, 3., 2000, São Pedro. Proceedings. São Paulo: USP/UNESP/Embrapa, 2000. p. 333-43.

JOSHI, S.V. ; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3.p. 371-376, 2004.

KAZAYAWOKO M.; BALATINECZ J. J.; ROMANSKY M. Thermodynamics of adsorption of n-alkanes on maleated wood fibers by inverse gas chromatography **Journal of Colloid and Interface Science** v.190, p. 408-415, 1997.

KNOP, A.; PILATO, L. A. **Phenolic resins: chemistry, applications and performance**. Berlin, Springer-Verlag, 1985. 313p.

KURUVILLA, J.; THOMAS S.; PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer**,v.37, n.23, p. 5139-49, 1996.

KURUVILLA, J.; VARGHESE, S.; KALAPRASAD, G.; THOMAS, S.; PRASANNAKUMARI, G.; KOSHY, P.; PAVITHRAM J. Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behaviour of short sisal fibre reinforced polymer composites. **European Polymer Journal**, vol. 32, n.10, p. 1243-1250, 1996.

MALLICK, P.K. **Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing and design**. New York, Marcel Dekker, 1988. 312p.

MATSUSHITA, Y.; WADA, S.; FUKUSHIMA K.; SEIICHI, Y. Surface characteristics of phenol-formaldehyde-lignin resin determined by contact angle measurement and inverse gas chromatography. **Industrial Crops and Products**, v.23, n. 2, p. 115-121, 2006.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials:engineering and science**. Great Britain, Chapman & Hall, 1994. 470 p.

MOHANTY, A. K.; MISTRA M. Studies on jute fiber in composites: a literature review. **Polymer Plastic Technology Engineering**, v. 34, n.5, p.729-792, 1995.

MOHANTY, A.K.; WIBAWO, A.; MISRA, M. DRZAL, L.T. Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, p. 363-370, 2004.

MOROM, G. The role of water transport in composite materials In: COMYN, J. **Polymer permeability**. London: Chapman & Hall, p. 341-373, 1994.

MOTHÉ C. G., ARAÚJO C. R Properties of polyurethane elastomers and composites by thermal analysis. **Thermochimica Acta** ,v. 357-358, p. 321-325, 2000.

OLIVARES, M.; ACEITUNO H.; NEIMAN.G.; RIVERA E.; SELLERS T. J. Lignin-modified phenolics adhesives for bonding radiata pine plywood. **Forest Products Journal**, v. 45, n.1,p. 76-90, 1995.

PAIVA, J. M. F.; SILVA, S. P.; TANAKA, I. A.;TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E. Impact strength of phenolic matrices reinforced with lignocellulosic material. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 3., São Pedro, 2000. **Proceedings**. São Paulo, USP/UNESP/Embrapa, 2000, p. 460-468.

PAIVA, J. M. F.; TRINDADE W. G.;FROLLINI E., PARDINI L.C Carbon fiber reinforced carbon composites from renewable sources. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 43, n. 4, p. 1187-1211, 2004.

PAIVA, J. M. F.; TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E. Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.2, p.170-176, 2000.

PAIVA, Jane Maria Faustich de. **Compósito lignocelulósicos: matrizes polímeras de resinas fenólicas reforçadas com fibra de bagaço de cana-de-açúcar**.1997. 148 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

PAIVA, Jane Maria Faustich de. **Compósitos de Matrizes Termorrígidas Fenólicas e Lignofenólicas Reforçadas com Fibras Vegetais**. 2001. 266 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

PAVITHRAN C.; MUKHERJEE P. S.; BRAHMAKUMAR M.; DAMODARAN, M. Impact properties of natural fibre composites. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 2, p. 455–459, 1991.

PICCOLO, Rogério Sebastião de Jesus. **Síntese e caracterização de resinas lignina-fenol-formaldeído**. São Carlos, 1993. 115p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

- PIZZI, A.; FLORA, A. C; KLASHORST G.H.V.D. Soda bagasse lignin adhesives for particleboard. In: **WOOD adhesives: chemistry and technology**. New York, Marcel Dekker, 1983. p. 83-95.
- POTHAN L. A.; OOMMEN, Z.; THOMAS S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composite. **Composites Science and Tecnology**, v. 63, p. 203-293, 2003.
- POTHAN, L. A.; THOMAS, S., Effect of hybridization and Chemical modification on the water-absorption behavior of banana fiber-reinforced polyester composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 3856-3865, 2004.
- RAJ, R.G.; KOKTA, B.V. Mechanical properties of surface-modified cellulose fiber-thermoplastic composites. In: **EMERGING** Technologies for materials and chemcials from biomass. Washington, ACS, 1992, p. 76-87.
- RANA, A.K.; MANDAL A.; BANDYOPADHYAY Short jute fiber reinforced polypropylene composites: effect of compatibiliser, imapct modifier and fiber loading. **Composites Science and Tecnology**, v. 63, p. 801-806, 2003.
- RAY, D. ; SARKAR B. K.; DAS S.; RANA A. K.; BOSE N.R. The mechanical properties of vinyester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres. **Composites: Part A**, v. 32, p.119-127, 2001.
- RAY, D.; SARKAR B. K.; DAS S.; RANA A. K. Dynamic mechanical and thermal analysis od vinyester-resin-matrix composites reinforced with untreated and alkali-treated jute fibres. **Composite Science and Technology**, v.62, p. 911-917, 2000.
- RAZERA, I. A. T. **Estudo de propriedades de compósitos de matriz termorrígida fenólica reforçados com fibras de juta**. São Carlos, 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- RAZERA, I. A. T; FROLLINI E. Composite based on jute fibers and phenolics matrices:properties of fibers amd composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 1077-1085, 2004.
- RAZERA, I. A. T; FROLLINI E. Use of coir as a reinforcing material of phenolic and lignophenolic matrix composites: Fiber characterization and composite properties. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMER AND COMPOSITES, 5, 2004, São Pedro. Proceedings. São Paulo; USP/UNESP/Embrapa, 2004. p. 321-29.
- ROUT, J.; MISRA, M.; THIPATHY S.S.; NAYAK S. K.; MOHANTY A. K. The Influence of fibre treatment on the performance of coir-polyester composites. **Composite Science and Technology** v. 61, p.1303-1310, 2001.

ROWELL, R. M.; SANADI, A. R.; CAULFIELD D. F.; JACOBSON R. E. Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. In: **LIGNOCELLULOSIC-Plastics Composites**. São Paulo, USP/UNESP, 1997. p. 23-51.

ROZMAN, H.D.; TAN, K.W.; KUMAR, R. N.; ABUBAKAR, A.; ISHAK, Z.A.M.; ISMAIL, H. The effect of lignin as compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites. **European Polymer Journal**, v. 36,n. 7, p. 1483-94, 2000.

SATYANARAYANA, K. G.; LKULKARNI, A. G.; Rohatgi P. K. Composite reinforcement of natural fibers: a review. **Journal Science Industrial Res.** 1981, 40, 222.

SAUNDERS, K.J. **Organic Polymer Chemistry**. New York, Chapman and Hall, 1988. p.316-337.

SAWYER, L.C.; GRUBB, D. T. **Polymer Microscopy**. London. ed. Chapman and Hall, 1994, p. 134-219.

SHAH, V.H. Properties mechanical. In: **HANDBOOK** of Plastics Testing Technology. New York : John Wiley-Interscience Publication, 1998, p.22-39.

SHIN, F. G.; XIAN, X-J, ZHENG, W-P.; YIPP, M.W. Analysis of the mechanical properties and microstructures of bamboo-epoxy composites. **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 10, p. 3483-90, 1990.

SILVA G. G.; SOUZA D. A.; MACHADO J. C. ; HOURSTON D. J. Mechanical and thermal characterization of native brazilian coir fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, vol 76; p. 1197-1206; 2000.

SILVERTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan,1994. 300 p.

SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 861-869, 2003.

SREEKALA, M.S.; KUMARAN, M.G.; THOMAS, S. Water sorption in oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites. **Composites: Part A**, v. 33, p. 763-777, 2002.

SREEKALA, M.S.; THOMAS, S. Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 861-869, 2003.

STANDARD Test Method for Water Absorption of Plastics. In: ASTM CD-Rom of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 1991. D570

STANDARD test methods for determining the pendulum impact resistance of notched specimens of plastics. In: ASTM CD-Rom of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 1991. D256-93a.

STANDART test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. In: ASTM CD-ROM of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 1991. CD-ROM, 790-96 A.

STRAIT, L. H.; RUDE T.J. RUHALA L.A. Measurement of fiber density by Helium pycnometry. In: REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2.ed. New York, John Wiley, 1995. p. 1948-1957.

SUN C.; BERG, J.C.A review of the different techniques for solid surface acid-base characterization. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 105, p. 151-175, 2003.

THIELEMANS W., CAN E., MORE S. S., WOOL R.P. Novel applications of lignin in composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p.323-331, 2002.

THIELMANN, F. Introduction into the characterisations of porous materials by inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1037, p. 115-123, 2004.

TRINDADE, W. G.; RAZERA, I. A. T.; LEÃO A. L.; FROLLINI, E. A influência do tratamento do ar ionizado e álcali na resistência ao impacto de compósitos fenólicos e lignofenólicos reforçados com juta e curauá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6.,2001, São Pedro. **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros**. São Paulo: Associação Brasileira de Polímeros, 2001.

TRINDADE, W.G.; HOAREAU, W.; MEGIATTO, J. D.; RAZERA I. A. T.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface grafted furfuryl alcohol sugarcane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 5, p. 2485-96, 2005.

TRINDADE, W.G.; HOAREAU, W.; RAZERA I. A. T.; FROLLINI, E. CASTELLAN, A. Phenolics thermoset matrix reinforced with sugar cane bagasse fibers: attempt to develop a new fiber surface chemical modification involving foramation of quinones followed by reaction with furfuryo alcohol. **Macromolecular and Materials Engineering**, v. 289, p. 728-736, 2004.

TWE M. M.; LIAO K. Effects of environmental aging on the mechanical properties os bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. **Composites: Part A**, v. 33, p. 43-52, 2002.

UEHARA, T. Effect of Corona Discharge Treatment on Cellulose Prepared from Beech Wood. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 41, p. 1695-1706, 1990.

Van DAM J.E.G.; VAN DEN OEVER M.J.A.; KEIJSERS E. R. P; VAN DER PUTTEN, J. C.; ANAYRON C.; JOSOL F.; PERALTA A. Process for production of high density/high performance binderless board from whole coconut husk. Part II: Coconut husk morphology, composition and properties. **Industrial Crops and Products**, in press.

VAN DAM J.E.G.;VAN DEN OEVER M.J.A.; TEUNISSEN W.; KEIJSERS E. R. P; Peralta A. Process for production of high density/high performance binderless board from whole coconut binder resin. Part I: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. **Industrial Crops and Products**, v.19, p. 207-216, 2004.

VÁSQUEZ G. GONZÁLEZ J., FREIRE S. ANTORRENA, G. Effect of chemical modification of lignin on the gluebond performance of lignin-phenolics resins. **Bioresource Technology**, v. 60, p.191-198, 1997.

VOELKEL A. Inverse gas chromatography in characterization of surface. *Chemometrica and Intelligent Laboratory Systems*, v. 72, p. 205-207, 2004.

WANG, W. ; SAIN M.; COOPER P.A. Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. **Composites Science and Tecnology**, v. 66, p. 379-386, 2006

WEYERNBERG, I.V.; IVENS, J.; COSTER, A.; KINO, B.; BAETENS, E.; VERPOEST, I. Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p.1241-1246, 2003.

WIELAGE, B.; LAMPKE, Th.; UTSCHICK H.; SOERGEL F. Processing of natural-fibre reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties. **Journal of Materials Processing Tecnology**, v. 139, p. 140-146, 2003.

WIM, T.; WOOL R. P. Butyrate kraft lignin as compatibilizing agent for natural fiber reinforced thermoset composites **Composite Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n.3, p. 327-338, 2004.

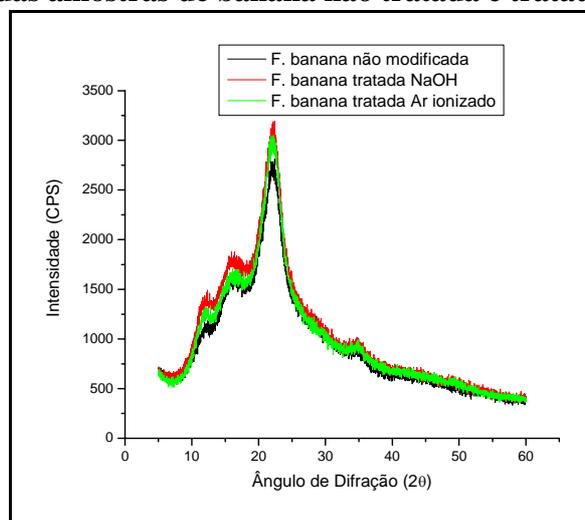
XIAO, B; SUN X. F.; SUN R. C. The chemical modification of lignin with succinic anhydride in aqueous systems. **Polymer Degradation and Stability**, v.71, p.223-231, 2001.

YOKOSAWA, M.M. Polieletrófitos sintéticos e derivados de polímeros naturais na estabilização de suspensões aquosas de alumina. São Carlos. 2001. Tese(Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

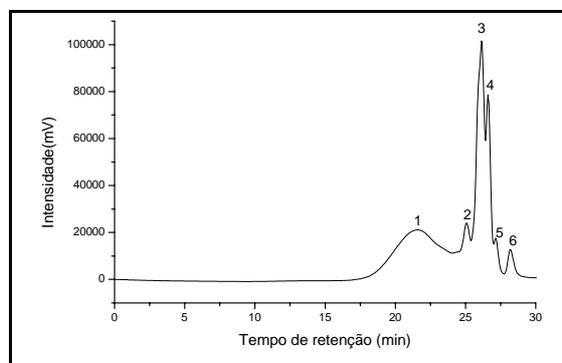
YOUNG, R. A Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications. In: Leão, A. L.;Frollini, E.; Carvalho, F. X.; eds. **Lignocellulosic Plastics Composites**, São Paulo, 1-21, 1997.

ZÁRATE E. N.; ARANGUREN M. I.; REBOREDO M. M. Resol/Vegetable fibers composites, **Journal of Applied Polymer Science**, v.25 , p. 1354-1362, 1999.

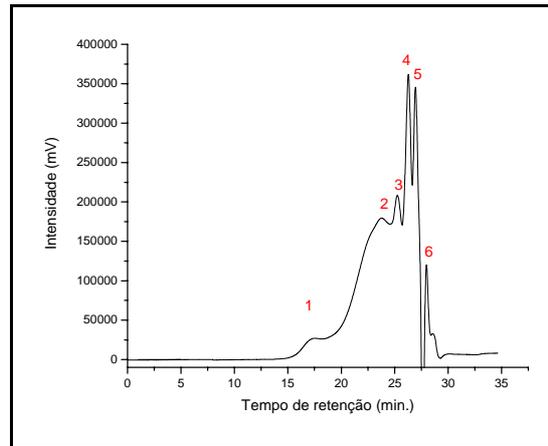
ZÁRATE, C. N.; ARANGUREN, M. I.; REBOREDO, M. M. Influence of fibers volume fraction and aspect ratio in resol-sisal composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 2714-2722, 2003.

ANEXO A**Difração de raios-X das amostras de banana não tratada e tratadas**

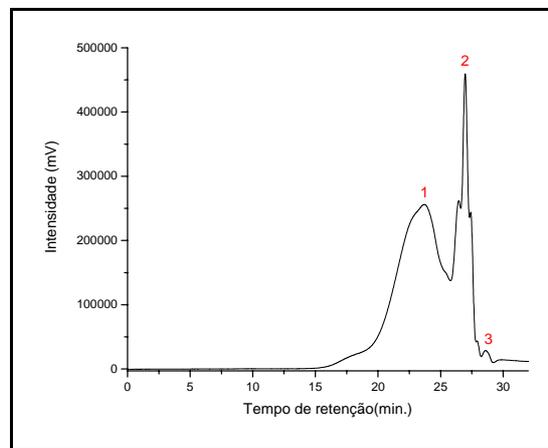
Difratograma das fibras de banana não tratadas e tratadas por diferentes tratamentos.

ANEXO B**Cromatogramas referentes às análises de cromatografia de exclusão por tamanho dos pré-polímeros não acetilados com variação na porcentagem de lignina em sua formulação.**

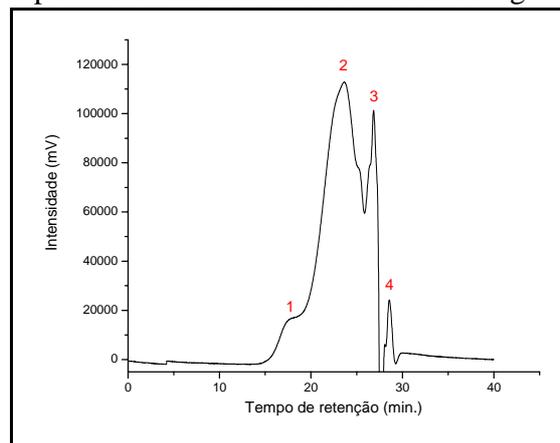
Cromatograma do pré-polímero não acetilado com 40% de lignina em sua formulação.



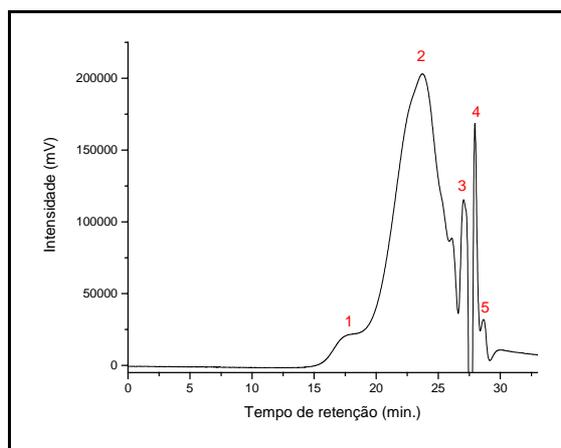
Cromatograma do pré-polímero não acetilado com 50% de lignina em sua formulação.



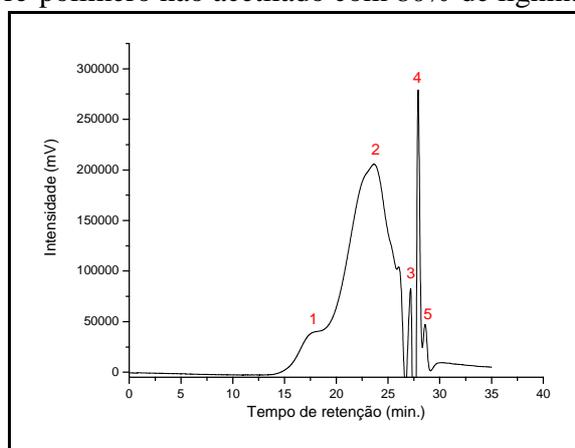
Cromatograma do pré-polímero não acetilado com 60% de lignina em sua formulação.



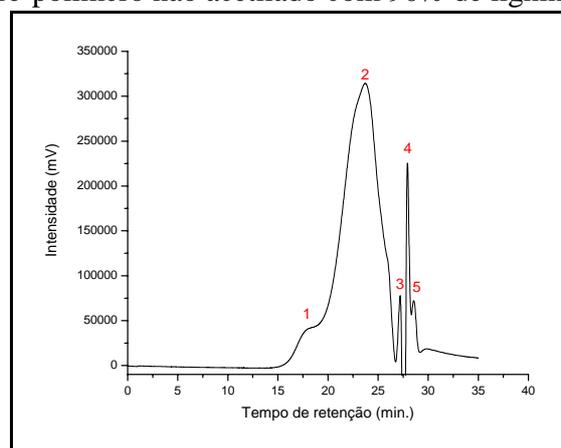
Cromatograma do pré-polímero não acetilado com 70% de lignina em sua formulação.



Cromatograma do pré-polímero não acetilado com 80% de lignina em sua formulação.



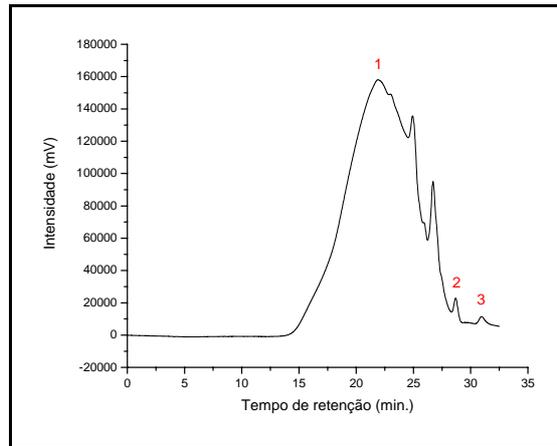
Cromatograma do pré-polímero não acetilado com 90% de lignina em sua formulação.



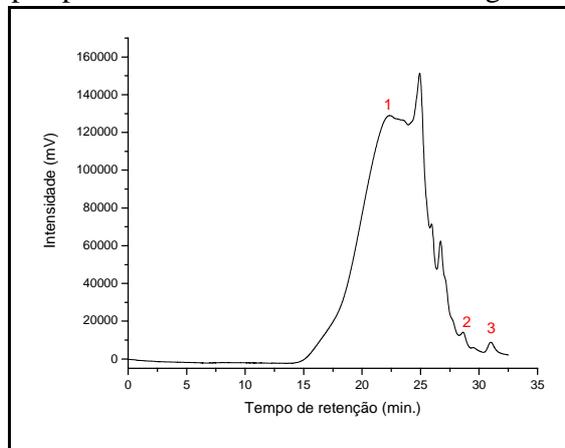
Cromatograma do pré-polímero não acetilado com 100% de lignina em sua formulação.

ANEXO C

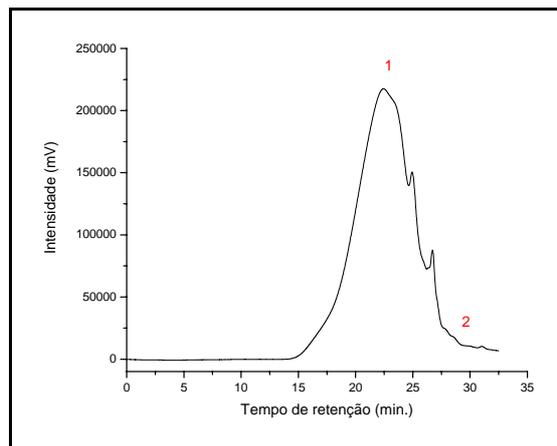
Cromatogramas referentes às análises de cromatografia de exclusão por tamanho dos pré-polímeros acetilados com variação na porcentagem de lignina em sua formulação.



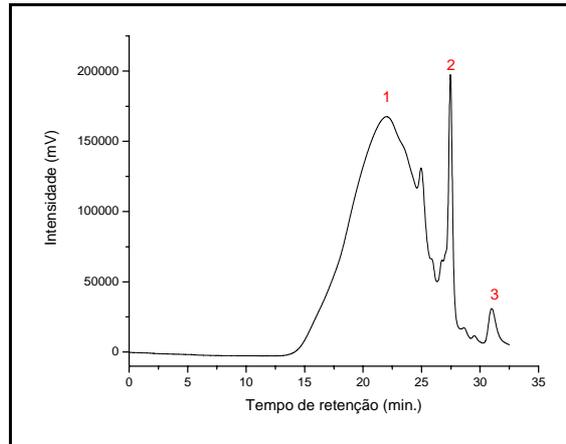
Cromatograma do pré-polímero acetilado com 40% de lignina em sua formulação.



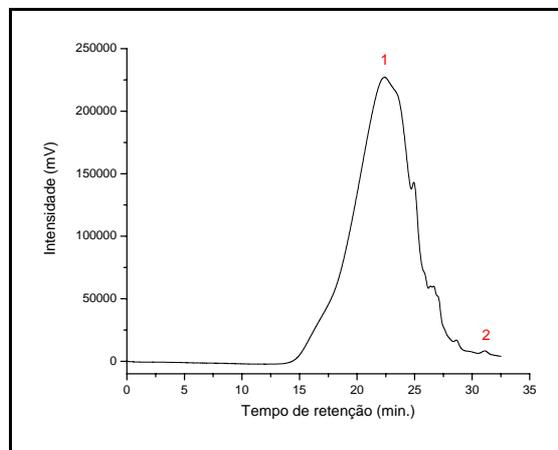
Cromatograma do pré-polímero acetilado com 50% de lignina em sua formulação.



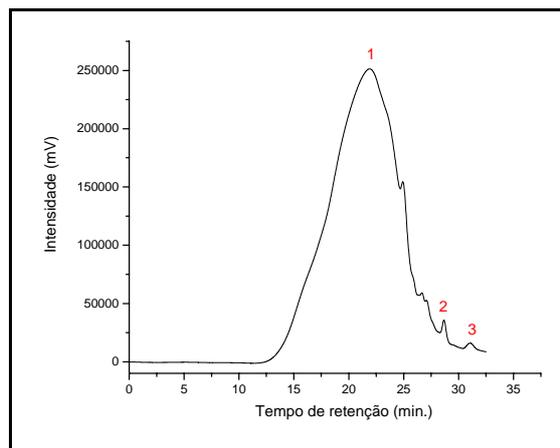
Cromatograma do pré-polímero acetilado com 60% de lignina em sua formulação.



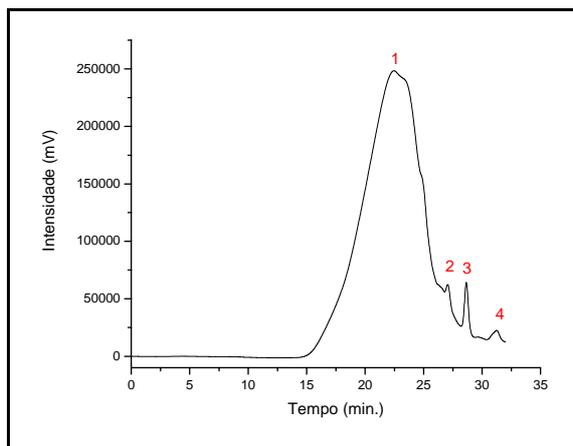
Cromatograma do pré-polímero acetilado com 70% de lignina em sua formulação.



Cromatograma do pré-polímero acetilado com 80% de lignina em sua formulação.



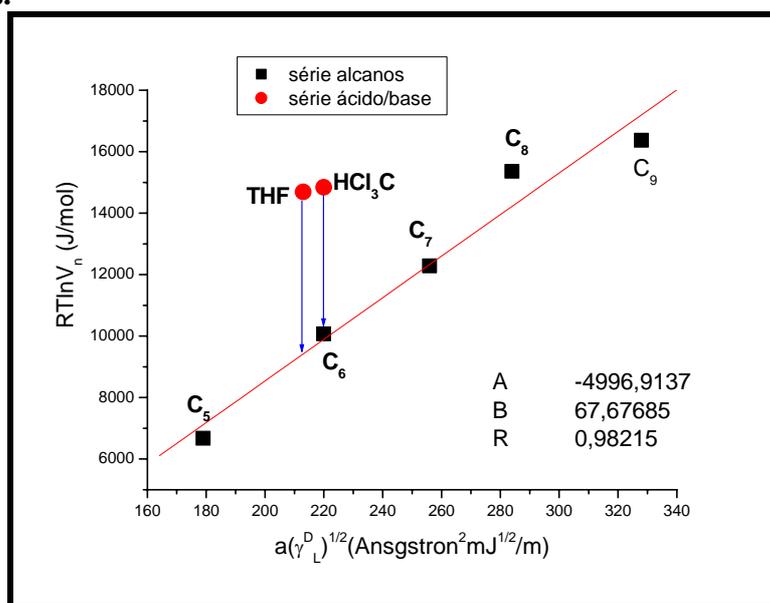
Cromatograma do pré-polímero acetilado com 90% de lignina em sua formulação.



Cromatograma do pré-polímero acetilado com 100% de lignina em sua formulação.

ANEXO D

Gráficos referentes às análises de cromatografia gasosa inversa das fibras de banana e coco moídas.



Coluna com fibras de banana.

