UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**FIBRAS DE SISAL: ESTUDO DE PROPRIEDADES E
MODIFICAÇÕES QUÍMICAS VISANDO APLICAÇÃO
EM COMPÓSITOS DE MATRIZ FENÓLICA**

Jackson Dirceu Megiatto Junior

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

Ao meu maior incentivador Jackson Dirceu Megiatto, pelo seu exemplo de força, perseverança, confiança e, principalmente, por sempre acreditar em mim. Pai, meu eterno agradecimento...

À minha mais que irmã Érika Alice Proni Megiatto, pelo amor, carinho e cumplicidade sem os quais a vida não seria tão gostosa e divertida.

Á minha mãe Alice Lazara Proni Megiatto (in memorium).

AMO TODOS VOCÊS.

*“ A coisa mais bela que o homem pode
experimentalizar é o mistério. É essa emoção
fundamental que está na raiz de toda
ciência e toda arte. “*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à Deus pela oportunidade da vida e por permitir que eu chegasse até aqui.

À professora Dra Elisabete Frollini, pela orientação, paciência, perseverança, contribuição na minha formação pessoal, profissional e, sem dúvida, pela inestimável amizade formada ao longo dos meus estudos em São Carlos.

Ao professor Dr Alain Castellan pela orientação durante o estágio de 6 meses nos laboratórios do Institut du Pin, na Université Bordeaux 1, em Bordeaux, França.

Um agradecimento em especial à minha família em São Carlos, meus irmãos Camilo (Will), Frank (Meninão), Fabinho (Garela) e Flavio (Cruel), que juntos comigo fundaram e integraram a "Republica Mansão". Valeu véios pelos tempos inesquecíveis...

Agradeço também às minhas ciumentas, mas sempre presentes amigas da "velha guarda" Cassandra, Bibi, Alessandra, Priscilla, Janaina, Patrícia, Juliana, Fabiana, Telma, Flavia, Adriana e Naise e às da "nova geração" Lidiane, Melina, Poliana, Tânia, Gal, Gabriela e Teresa. Obrigado meninas, vocês tornaram a minha passagem por São Carlos muito mais agradável.

Ao meu grande amigo e parceiro Tiago (Bambi) pelo companheirismo e apoio em todas as fases da minha vida em São Carlos. Também ao Roni pela amizade sincera e ao Francisco (Zepella) pelas intermináveis discussões sobre software livre, reciclagem, naturalismo, religião, ciência e política. Valeu!

Ao pessoal do grupo de Físico-Química Orgânica:

-Em especial Cris e também Elaine pela convivência diária, experiências compartilhadas e pelo auxílio sempre oportuno, principalmente na fase final deste trabalho.

-Aos colegas integrantes do grupo materiais compósitos: Wanderson, Ilce, Vilmar, Alexandre e Franciéli. Obrigado pela convivência gratificante.

-Às "gigantes da celulose" Daniela e Érika e ao Mauricio. À amiga Márcia Barreto pelos conselhos de informática e pelo café da salinha.

-Aos técnicos Luisão e Márcia Zambon pelo auxílio nas atividades laboratoriais e às ex-colegas de trabalho Ludmila, Bia, Gabi, Fernanda e Rejane.

Aos amigos e amigas da turma de Bordeaux: Diego, Mauricio, Vinny, Bruno, André, Gustavo, Maria, Lorena, Alexandra, Cidalia, Sara, Luisa e Catia pela companhia, amizade e auxílio durante minha estada na França.

Ao amigo William Hoareau pela amizade e importantes contribuições a este trabalho.

Aos funcionários da oficina mecânica do IQSC-USP: Ednelson, Toninho, Alex e Milton pela confecção dos corpos de prova e demais serviços prestados. Ao técnico Carlos Bento pelas medidas de MEV. A todas as funcionárias da Biblioteca do IQSC, em especial a Eliana e Lia. Às meninas do Serviço de Pós-Graduação, Andréia e Silvia, pelos serviços prestados. Também ao Luis Henrique (Setor de Convênios, IQSC-USP) pelas prestações de contas do projeto FAPESP.

Aos companheiros Welter, Janildo, Toto, Foca, Gabriel (chuta pro céu), Marcelo, Wendell, Chicão e Sandrinho, que juntos formamos o invicto time QUÍMICA FUTSAL, Tri-Campeão Interquímicas e CEFER e Campeão Intercursos. Valeu rapaziada pela sólida amizade formada e por tantos troféus.

A galera da Atlético CAASO, pela oportunidade de vivenciar e organizar "eventos esportivos" universitários. Ao nosso imbatível time Futsal CAASO, tantas vezes campeão do TUSCA, SAMPIRA, TUFSCar, etc... Valeu pelo companheirismo e "treinos" noturnos. Também ao pessoal do time de futebol de campo "Turma 1998" campeão da 1º Taça Prof. Bráulio A. Ferreira (Interanos).

À FAPESP pela bolsa concedida e demais apoios financeiros.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS	xviii
RESUMO	xix
ABSTRACT	xxi
CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS	23
CAPÍTULO 2 – INTRODUÇÃO	26
2.1 – Materiais Compósitos	26
2.1.1 – Compósitos Poliméricos	28
2.2 – Fibras de Sisal	30
2.2.1 – Fibras de Sisal como Material de Reforço em Compósitos Poliméricos	34
2.3 – Resina Fenólica: Aplicação em Compósitos Reforçados com Fibras Naturais	36
2.4 – Compósitos Fenólicos Reforçados por Fibras de Sisal	40
2.4.1 – Interface Fibra-Matriz	41
2.5 – Modificações Químicas das Fibras de Sisal	42
2.6 – Introdução de Polibutadieno Hidroxilado à Matriz Fenólica	46
OBJETIVOS	49
CAPÍTULO 3 – FORMAS DE ANÁLISE	50
3.1 – Caracterização Química das Fibras de Sisal	50
3.1.1 – Caracterização Química	50
3.1.2 – Determinação do Grau de Cristalinidade	50
3.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura	50
3.1.4 – Análises Térmicas: Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimetria	50
3.1.5 – Resistência à Tração das Fibras	51
3.1.6 – Cromatografia Gasosa Inversa	51
3.1.6.1 – Determinação da Componente Dispersiva γ_s^D	53
3.1.6.2 – Determinação da Componente Específica (Propriedades ácido-base) γ_s^{SP}	54
3.2 – Caracterização de Termorrígidos e Compósitos	56
3.2.1. – Ensaio de Impacto <i>Izod</i>	56
3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura	57
3.2.3 – Absorção de Água	57
3.2.4 – Análise Térmica Dinâmica Mecânica	59
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1 – Materiais	64
4.2 – Métodos	64
4.2.1 – Síntese do Pré-Polímero Fenólico	64
4.2.2 – Adição de Polibutadieno Hidroxilado (PBHL) à Resina Fenólica	65

4.2.3 – Preparação de Termorrígidos Fenólicos e Termorrígidos PBHL/Fenólico	65
4.2.4 – Preparação dos Compósitos de Matriz Fenólica Reforçados com Fibras de Sisal	67
4.2.5 – Preparação dos Compósitos de Matriz PBHL/Fenólica Reforçados com Fibras de Sisal	68
4.3 – Tratamentos das Fibras	69
4.3.1 – Extração	69
4.3.2 – Tratamento da Fibra de Sisal com Lignina Hidroximetilada	69
4.3.2.1 – Caracterização das Ligninas Indulin e Organosolve	70
Determinação de pureza	70
a) Teor de lignina Klason insolúvel	70
b) Teor de lignina Klason solúvel	70
Determinação do teor de umidade	70
Determinação do teor de cinzas	71
Conteúdo de hidroxila fenólica	71
Solubilidade em cicloexano/etanol e em água	72
4.3.2.2 – Reação de Hidroximetilação das Ligninas Indulin e Organosolve	73
4.3.2.3 – Reação de Modificação das Fibras de Sisal com Lignina Indulin e Organosolve Hidroximetiladas	73
4.3.3 – Modificação Química da Superfície das Fibras de Sisal Via: Oxidação com Dióxido de Cloro (ClO_2) Seguido de Tratamento com Álcool Furfurílico (AF) e Poliálcool Furfurílico (PFA) e Graftização do Poliálcool Furfurílico via Geração de Radicais com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.	73
4.3.3.1 – Preparação do Dióxido de Cloro (ClO_2)	73
4.3.3.2 – Dosagem da Solução de Dióxido de Cloro	75
4.3.3.3 – Síntese do Poliálcool Furfurílico	75
4.3.3.4 – Oxidação das Fibras de Sisal com ClO_2	76
4.3.3.5 – Modificação das Fibras com Álcool Furfurílico e Poliálcool Furfurílico	77
4.3.3.6 – Modificação Química das Fibras de Sisal com PFA via Geração de Radicais com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.	78
4.3.4 – Tratamento das Fibras de Sisal com Polibutadieno Hidroxilado	78
4.4 – Extração e Caracterização da Hemicelulose e da Lignina de Sisal	79
4.4.1 – Extração da Hemicelulose	79
4.4.2 – Extração da Lignina Método Acidolise	80
4.4.3 – Purificação da Lignina	80
4.5 – Derivatização da Lignina Extraída do Sisal	81
4.5.1 – Oxidação da Lignina com Dióxido de Cloro (ClO_2)	81
4.5.2 – Modificação da Lignina com Álcool Furfurílico	81

4.5.3 – Modificação da Lignina com Polialcool Furfurílico	82
4.6 – Caracterização da Hemicelulose e da Lignina Isolada e das Ligninas Derivatizadas	82
4.6.1 – Ressonância Magnética Nuclear ^1H , ^{13}C e ^{31}P	82
4.6.2 – Espectroscopia de UV-Vis e Infravermelho (FTIR)	83
4.6.3 – Análise Térmica – Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimetria	83
4.7 – Caracterização das Fibras de Sisal	83
4.7.1 – Determinação do Teor de Umidade	83
4.7.2 – Determinação do Teor de Cinzas	84
4.7.3 – Lignina Klason	84
4.7.4 – Determinação do Teor de Holocelulose em Fibras Lignocelulósicas	85
4.7.5 – Determinação do Teor de Celulose	85
4.7.6 – Solubilidade em Hidróxido de Sódio 1%	86
4.7.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	86
4.7.8 – Análise Espectroscópica na Região de Ultravioleta Visível das Fibras de Sisal	87
4.7.9 – Análise de RMN-CPMAS (Cross Polarization Magic Angle Spin)	87
4.7.10 – Ensaio de Resistência à Tração de Fibras	87
4.7.11 – Difração de Raios-X	87
4.7.12 – Cromatografia Gasosa Inversa	88
4.7.13 – Análise Térmica	89
4.7.14 – Biodegradação	89
4.8. – Caracterização de Compósitos	89
4.8.1 – Ensaio de Resistência ao Impacto	89
4.8.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura	90
4.8.3 – Análise Térmica Dinâmica Mecânica	90
4.8.4 – Absorção de Água	91
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
5.1 – Caracterização Química das Fibras de Sisal	92
5.2 – Compósito Reforçados com Fibras de Sisal	93
5.2.1 – Efeito da Pressão de Moldagem	93
5.2.1.1 – Resistência ao Impacto	94
5.2.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura	96
5.2.1.3 – Absorção de Água	102
5.2.2 – Variação da Proporção e Comprimento de Fibras de Sisal Utilizadas na Preparação dos Compósitos	116
5.2.2.1 – Caracterização dos Compósitos	116
5.3 – Tratamentos Químicos da Superfície das Fibras de Sisal	141
5.3.1 – Modificação Química da Superfície da Fibra de Sisal com Lignina Hidroximetilada	141
5.3.3.1 – Caracterização Química da Lignina Indulin e Organosolve Utilizadas como Agente Modificador de Fibras	143

1 – Determinação da pureza, umidade e solubilidade	143
2 – Determinação do teor de hidroxilas fenólicas	144
5.3.1.2 – Caracterização Química das Fibras de Sisal Modificadas com Ligninas Indulin e Organosolve Hidroximetiladas	144
5.3.1.3 – Índices de Cristalinidade (I_c)	146
5.3.1.4 – Ensaio de Tração	147
5.3.1.5 – Análises Térmicas	148
5.3.1.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura	151
5.3.1.7 – Biodegradação	152
5.3.1.8 – Cromatografia Gasosa Inversa	156
5.3.1.9 – Caracterização dos Compósitos Reforçados com Fibras de Sisal Modificadas com Lignina Indulin e Organosolve Hidroximetiladas	161
5.3.10 – Absorção Água	165
5.3.11 – Análise Térmica Dinâmica Mecânica	170
5.3.2 – Tratamento Químico das Fibras de Sisal com ClO_2 + Álcool Furfurílico (AF), ClO_2 + Polialcool Furfurílico (PFA) e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + Polialcool Furfurílico (PFA)	173
5.3.2.1 – Extração, Purificação e Caracterização da Hemicelulose e da Lignina de Sisal	175
5.3.2.1.a – Rendimento de Composição Química	175
5.3.2.1.b – Caracterização Espectroscópica	176
1 – Espectroscopia na Região de Infravermelho	176
2 – Ressonância Magnética Nuclear – RMN ^{13}C e ^1H	181
3 – Ressonância Magnética Nuclear – RMN ^{31}P	187
5.3.2.1.c – Análises Térmicas	190
5.3.2.2 – Caracterização das Fibras de Sisal Modificadas com: ClO_2 + AF, ClO_2 + PFA e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA.	193
5.3.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura das Fibras de Sisal Modificadas com: ClO_2 + AF, ClO_2 + PFA e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA.	198
5.3.2.4 – Cromatografia Gasosa Inversa	200
5.3.2.5 – Ensaio de Tração	201
5.3.2.6 – Índices de Cristalinidade (I_c)	202
5.3.2.7 – Análises Térmicas	203
5.3.2.8 – Biodegradação	205
5.3.2.9 – Caracterização dos Compósitos Reforçados com Fibras de Sisal Modificadas com: ClO_2 + AF, ClO_2 + PFA e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA.	207
5.3.2.9.1 – Teste de Resistência ao Impacto <i>Izod</i>	207
5.3.2.9.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura	209
5.3.2.9.3 – Análise Térmica Dinâmica Mecânica	211
5.3.2.9.4 – Absorção de Água	213

5.4 – Adição de Polibutadieno Hidroxilado (PBHL) à Matriz Fenólica	216
5.4.1 – Propriedades dos Termorrígidos	216
5.4.2 – Propriedades dos Compósitos Reforçados com Fibras de Sisal Preparados a Partir de Matriz Fenólica Modificada com PBHL	221
5.4.3. - Propriedades dos Compósitos Reforçados com Fibras de Sisal Pré-Impregnadas com PBHL	225
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES	231
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	233
ANEXO 1	245
ANEXO 2	257
ANEXO 3	262
ANEXO 4	263
INDEX	264

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2 – INTRODUÇÃO

<i>Figura 1 - Classificação de compósitos .</i>	27
<i>Figura 2- Classificação de compósitos.</i>	27
<i>Figura 3 – Foto de plantas de sisal.</i>	30
<i>Figura 4 – Secagem das fibras de sisal em Valente, BA.</i>	31
<i>Figura 5 – Estrutura da celobiose (unidade repetitiva da celulose).</i>	32
<i>Figura 6 – Representação das estruturas de unidades de monossacarídeos presentes na poliose.</i>	32
<i>Figura 7 - Unidades presentes na lignina: p-hidroxifenila (1), guaiacila (2), siringila (3).</i>	33
<i>Figura 8 – Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular vistas das secções: (a) transversal e (b) longitudinal</i>	34
<i>Figura 9 – Formação do ânion fenolato e estabilização da carga negativa formada.</i>	36
<i>Figura 10 – Reação entre o ânion fenolato e o formaldeído produzindo o-hidroximetilfenóis e p-hidroximetilfenóis.</i>	37
<i>Figura 11 – Formação de derivados dimetilol e trimetilol</i>	37
<i>Figura 12 – Reação de auto-condensação de hidroximetilfenóis.</i>	38
<i>Figura 13 – Representação esquemática dos componentes presentes no pré-polímero fenólico.</i>	38
<i>Figura 14 – Reação de entrecruzamento da resina fenólica.</i>	39
<i>Figura 15 - Representação esquemática da hidroximetilação dos anéis fenólicos presentes nas unidades constituintes da macromolécula de lignina.</i>	43
<i>Figura 16 – Representação esquemática da modificação química das fibras</i>	44
<i>Figura 17 – Representação esquemática da modificação das fibras com ClO_2 + AF e ClO_2 + PFA.</i>	45
<i>Figura 18 – Estrutura química do polibutadieno hidroxilado (PBHL).</i>	47

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

<i>Figura 19 - Sistema utilizado na síntese do pré-polímero fenólico.</i>	65
---	----

<i>Figura 20 - Representação esquemática do sistema de moldagem por compressão utilizado. 1 = Prensa Hidráulica; 2 = Molde com sistema de aquecimento; 3 = Elevador hidráulico; 4 = Manômetro; 5 = Controlador de temperatura; 6 = Termômetro digital.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 21 – Sistema utilizado para mistura fibras/matriz polimérica.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 22 – Representação esquemática do processo de preparação dos compósitos de matriz PBHL/fenólica.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 23 – Sistema utilizado nas modificações das fibras de sisal com lignina hidroximetilada.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 24 – Esquema de preparação do dióxido de cloro.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 25 – Representação esquemática do processo de obtenção do PFA.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 26 - Estruturas guaiacila e siringila presentes na lignina.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 27 - Representação esquemática do processo de modificação das fibras com ClO_2 + AF e ClO_2 + P4FA.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 28 – Representação esquemática do processo de extração de hemicelulose.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 29 - Representação esquemática do processo de extração da lignina de sisal.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 30 - Representação esquemática do sistema utilizado para medidas de Resistência ao Impacto.....</i>	<i>90</i>

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

<i>Figura 31 – Teor de componentes químicos majoritários da fibra de sisal.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 32 - Resistência ao impacto, corpos-de-prova não entalhados, em função da força final de moldagem dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 33 - Mecanismos de falha em compósitos: 1- arrancamento ("pull-out") ; 2- deslizamento da fibra ("fiber bridging") ; 3- descolamento ou ("debonding"); 4- falha da fibra e 5- falha matriz.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 34 - Micrografias das superfícies de fratura do compósito fenólico moldado com força final de 12,5 ton: (a) Ampliação 100X e (b) 500X.....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 35 – Micrografias das superfícies de fratura do compósito fenólico moldado com força final de 15,0 ton: (a) Ampliação 100X e (b) 1000X.....</i>	<i>98</i>

<i>Figura 36 - Micrografias dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: (a) (ampliação 500X) e (b) (ampliação 100X) força de moldagem=17,5 ton e (c) (ampliação 1000X) e (d) (ampliação 500X) força de moldagem=20,0 ton.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 37 - Fotografia dos corpos-de-prova referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibra de sisal (3,0 cm): (A) Força de moldagem 20,0 ton, que apresentaram fratura completa e (B) Força de moldagem 12,0 ton que revelaram o mecanismo de "fiber bridging" depois de serem submetidas aos ensaios de impacto Izod.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 38 - Absorção de água (após 24 h de imersão) dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal e submetidos a diferentes pressões na etapa de consolidação de cura.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 39 - Resistência ao impacto Izod, corpos não entalhados, em função da pressão de moldagem na etapa final de cura dos compósitos de matriz fenólica reforçados com fibras de sisal.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 40 – Micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova após teste de resistência ao impacto dos compósito preparados com diversos valores de força final: (a) (500X) e (b) (800X) 10 ton, (c) (500X) 12,5 ton, (d) (500X) 15 ton, (e) (500X) 17,5 ton, (f) (500X), (g) (500X) e (h) (1000X) 20 ton.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 41 – Curvas de absorção de água referentes aos compósitos fenólicos preparados com diversos valores de força final de moldagem.</i>	<i>111</i>
<i>Figura 42 – Curvas de absorção de água referentes ao compósito preparado com 20 ton de força final de moldagem, em diferentes valores de temperatura.</i>	<i>112</i>
<i>Figura 43 - Média dos resultados de resistência ao impacto Izod dos compósitos reforçados com diferentes frações (em massa) de fibras de sisal, 3 cm, corpos não entalhados.</i>	<i>117</i>
<i>Figura 44 - Resistência ao impacto Izod dos compósitos reforçados com fibras de sisal (15% em massa) com diversos comprimentos.</i>	<i>119</i>
<i>Figura 45 – Micrografias obtidas a partir da superfície de fratura dos compósitos contendo diversas frações (em massa) de fibras de sisal: (a) (100X) e (b) (200X) 15%, (c) (100X) 20%, (d) (200X) 25%, (e) (100X) e (f) (200X) 30% e (g) (100X) e (h) (200X) 35%.</i>	<i>123</i>

<i>Figura 46 – Micrografias obtidas a partir da superfície de fratura dos compósitos contendo fibras de sisal com diferentes comprimentos: (a) (250X) 4 cm, (b) (250X) 5 cm, (c) (500X) e (d) (500X) 6 cm.</i>	124
<i>Figura 47 - Curvas de absorção de água referentes aos compósitos fenólicos contendo diversas frações de fibra (em massa).</i>	126
<i>Figura 48 - Curvas de absorção de água referentes aos compósitos fenólicos contendo fibras com diferentes comprimentos.</i>	130
<i>Figura 49 – Curvas DMTA do compósito fenólico reforçados com fibras de sisal não modificadas, 3 cm de comprimento e com 15% (em massa).</i>	134
<i>Figura 50 – Comportamento do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os compósitos reforçados com diversas frações de fibras de sisal não modificadas, 3cm.</i>	136
<i>Figura 51 – $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos reforçados com diversas frações de fibras de sisal não modificadas, 3 cm.</i>	137
<i>Figura 52 – Módulo de perda (E'') em função da temperatura para os compósitos reforçados com diversas frações em massa de fibras de sisal, 3 cm.</i>	138
<i>Figura 53 – Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os compósitos contendo 15% em massa de fibras de sisal com diferentes comprimentos.</i>	139
<i>Figura 54 – $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos contendo 15% em massa de fibras de sisal com diferentes comprimentos.</i>	139
<i>Figura 55 – Módulo de perda (E'') em função da temperatura para os compósitos contendo 15% em massa de fibras de sisal com diferentes comprimentos.</i>	140
<i>Figura 56 – Parte da estrutura química proposta para a lignina Indulin, $\text{Me}=\text{CH}_3$...</i>	142
<i>Figura 57 – Teor total de lignina Klason em função do tempo de reação das fibras de sisal modificadas com lignina Indulin e Organosolve hidroximetiladas.</i>	145
<i>Figura 58 – Curvas DSC das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com lignina hidroximetilada, atmosfera de N_2, fluxo de 20ml/min e razão de aquecimento de 20°C/min.</i>	149
<i>Figura 59 – Curvas TG das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com lignina hidroximetilada, atmosfera de N_2, fluxo de 20ml/min e razão de aquecimento de 20°C/min.</i>	150

<i>Figura 60 – Primeira derivada das curvas TG das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com ligninas.....</i>	<i>151</i>
<i>Figura 61 – Micrografias dos feixes de fibras de sisal: (500X), (1000X) não modificadas; (1000X) tratadas com lignina Indulin por 30 min; (1000X) tratadas com lignina Indulin por 60 min; (1000X) tratadas com lignina Organosolve por 30 min; (1000X) tratadas com lignina Indulin por 60 min.....</i>	<i>152</i>
<i>Figura 62 – Resultados de biodegradação com solo simulado das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com lignina.....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 63 – Resultados de degradação enzimática com celulase das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com ligninas hidroximetiladas.</i>	<i>155</i>
<i>Figura 64 - Cromatogramas das sondas apolares referentes às colunas preenchidas com fibras de sisal não tratadas: C₅=pentano, C₆=hexano, C₇=heptano, C₈=octano, C₉=nonano e C₁₀=decano.</i>	<i>157</i>
<i>Figura 65 - Determinação da razão de inclinação (η) e do tempo de retenção (t_r) para picos assimétricos.....</i>	<i>158</i>
<i>Figura 66 - Dados de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com sisal não tratada.....</i>	<i>159</i>
<i>Figura 67 – Micrografias das fraturas dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: (100X) não modificadas; (250X) tratadas com lignina Indulin 30 min; (250X) tratadas com lignina Indulin 60 min; (200X) tratadas com lignina Organos. 30 min; (500X) tratadas com lignina Organos. 60 min.....</i>	<i>163</i>
<i>Figura 68 – Resultados dos ensaios de absorção de água referentes aos compósitos reforçados com fibras de sisal: não modificada , modificada com lignina Indulin, 30 min; modificada com lignina Indulin, 60 min; modificada com lignina Organos., 60 min e modificada com lignina Organos., 30 min.....</i>	<i>166</i>
<i>Figura 69 – Regressão linear dos resultados de absorção de água, para determinação do regime de difusão, referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: não modificada , modificada com lignina Indulin, 30 min; modificada com lignina Indulin, 60 min; modificada com lignina Organosolve, 60 min e modificada com lignina Organosolve, 30 min.....</i>	<i>167</i>

<i>Figura 70 – Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (D), referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: não modificada , modificada com lignina Indulin, 30 min; modificada com lignina Indulin, 60 min; modificada com lignina Organos., 60 min e modificada com lignina Organos., 30 min.</i>	<i>169</i>
<i>Figura 71 – Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos reforçados com fibras de sisal: não modificada , modificada com lignina Indulin, 30 min; modificada com lignina Indulin, 60 min; modificada com lignina Organos., 60 min e modificada com lignina Organos., 30 min.</i>	<i>170</i>
<i>Figura 72 – Modulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os compósitos reforçados com fibras de sisal: não modificada , modificada com lignina Indulin, 30 min; modificada com lignina Indulin, 60 min; modificada com lignina Organos., 60 min e modificada com lignina Organos. 30 min.</i>	<i>171</i>
<i>Figura 73 - Reação de Diels-Alder entre as orto e para quinonas da lignina e um reagente furânico.....</i>	<i>173</i>
<i>Figura 74 - Teores de açúcares da hemicelulose extraída das fibras de sisal.</i>	<i>176</i>
<i>Figura 75 – Espectro da região de infravermelho de hemicelulose extraída das fibras de sisal.....</i>	<i>177</i>
<i>Figura 76 – Espectro infravermelho da: lignina isolada do sisal, lignina oxidada com ClO_2, oxidada com ClO_2 e tratada com álcool furfurílico e oxidada com ClO_2 e tratada com poliálcool furfurílico.....</i>	<i>178</i>
<i>Figura 77 – Região do espectro de infravermelho correspondente à modos de vibração dos anéis aromáticos da: lignina isolada do sisal, lignina oxidada com ClO_2, oxidada com ClO_2 e tratada com álcool furfurílico e oxidada com ClO_2 e tratada com poliálcool furfurílico.</i>	<i>180</i>
<i>Figura 78 - Espectro de RMN ^1H da lignina isolada das fibras de sisal.</i>	<i>181</i>
<i>Figura 79 – Espectro de RMN-^{13}C da lignina isolada a partir das fibras de sisal.....</i>	<i>183</i>
<i>Figura 80 – Espectro de RMN-^{13}C da hemicelulose isolada a partir das fibras de sisal.</i>	<i>185</i>
<i>Figura 81 – Espectro de RMN-^1H da hemicelulose isolada a partir das fibras de sisal.</i>	<i>186</i>

<i>Figura 82 – Espectro RMN ³¹P da lignina de sisal: não modificada; Oxidada; Tratada com AF e Tratada com PFA.</i>	188
<i>Figura 83 – Estrutura química do PFA</i>	190
<i>Figura 84 – Curvas TG da lignina extraída do sisal: não modificada; oxidada com ClO₂; oxidada com ClO₂ e tratada com álcool furfurílico; oxidada com ClO₂ e tratada com poliálcool furfurílico, atmosfera de N₂ (20 mL/min) e razão de aquecimento de 10°C/min.</i>	190
<i>Figura 85 – Primeira derivada das curvas TG obtidas a partir da lignina extraída do sisal: não modificada; oxidada com ClO₂; oxidada com ClO₂ e tratada com álcool furfurílico; oxidada com ClO₂ e tratada com poliálcool furfurílico.</i>	192
<i>Figura 86 – Curvas DSC da lignina extraída do sisal: não modificada; oxidada com ClO₂; oxidada com ClO₂ e tratada com álcool furfurílico; oxidada com ClO₂ e tratada com poli-álcool furfurílico, atmosfera de N₂ (20mL/min) e razão de aquecimento de 10°C/min.</i>	193
<i>Figura 87 – Espectro de UV-Vis reflectância difusa das fibras de sisal.</i>	195
<i>Figura 88 - Espectro RMN CPMAS ¹³C de fibras de sisal: — não modificadas;</i>	196
<i>Figura 89 – Representação esquemática da estrutura da celulose.</i>	196
<i>Figura 90 - Espectro RMN CPMAS ¹³C de fibras de sisal: não modificadas;</i>	198
<i>Figura 91 – Micrografias das fibras de sisal: (500X) não modificada; (1000X) oxidada com ClO₂; (100X), (500X) tratada com ClO₂+AF; (1000X) tratada com ClO₂+PFA e (100X) tratada com K₂Cr₂O₇ + PFA.</i>	199
<i>Figura 92 - Curvas DSC das fibras de sisal: Não modificada; ClO₂ +AF; ClO₂ +PFA K₂Cr₂O₇ + PFA, atmosfera de N₂, fluxo de 20 mL/min e razão de aquecimento 20°C/min.</i>	203
<i>Figura 93 - Curvas TG das fibras de sisal : Não modificadas; ClO₂+AF; ClO₂+PFA K₂Cr₂O₇ + PFA (mostrada em destaque) atmosfera de N₂ (fluxo de 20 mL/min) e razão de aquecimento de 20°C/min.</i>	204
<i>Figura 94 – Resultados de biodegradação com solo simulado das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com AF e PFA.</i>	205
<i>Figura 95 – Resultados de degradação enzimática com celulase das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com AF e PFA.</i>	207

<i>Figura 96 – Micrografias da superfície de fratura dos corpos-de-prova dos compósitos reforçados com fibras de sisal: (100X) não modificada; (2500X) tratada com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$; (800X), (500X) tratada com $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$ e (800X), (1000X) tratada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PFA}$.</i>	210
<i>Figura 97 – $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos reforçados com fibras de sisal: não modificada, tratada com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$; tratada com $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$; tratada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{AF}$.</i>	211
<i>Figura 98 – Módulo de perda (E'') em função da temperatura para os compósitos reforçados com fibras de sisal: não modificada, tratada com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$; tratada com $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$; tratada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{AF}$.</i>	212
<i>Figura 99 – Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os compósitos reforçados com fibras de sisal: não modificada, tratada com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$; tratada com $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$; tratada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{AF}$.</i>	212
<i>Figura 100 – Resultados dos ensaios de absorção de água referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: não modificada, tratada com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$; tratada com $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$; tratada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{AF}$.</i>	214
<i>Figura 101 – Resistência ao impacto Izod (corpos-de-prova não entalhados) do termorrígido fenólico (TF) e do termorrígido fenólico contendo 5% (TF-5%), 10% (TF-10%) e 15% (TF-15%) de PBHL.</i>	217
<i>Figura 102 – Micrografias obtidas por MEV a partir da superfície de fratura do termorrígido fenólico: sem adição de PBHL (200X), (1000X) e (1000X), com adição de 5% (em massa) de PBHL, (1000X) e (2000X) com adição de 10% (em massa) de PBHL, (200X), (2000X) e (200X) com adição de 15% (em massa) de PBHL.</i>	219
<i>Figura 103 - Resistência ao impacto Izod (corpos-de-prova não entalhados) dos compósitos fenólicos sem adição de PBHL (CF) e contendo 2,5% (CF-2,5%); 5,0% (CF-5%); 7,5% (CF-7,5%) e 10% (CF-10%) de PBHL.</i>	222
<i>Figura 104 – Micrografias obtidas por MEV a partir da superfície de fratura do compósito: (200X) sem adição de PBHL; (500X) e (600X) com adição de 2,5% de PBHL; (500X) com adição de 5,0%; (200X) com adição de 7,5% de PBHL e (200X) com adição de 10% de PBHL.</i>	224

<i>Figura 105 - Resistência ao impacto Izod (corpos-de-prova não entalhados) dos compósitos: CF=sem adição de PBHL, I-PBHL=fibra pré-impregnada com 10 % de PBHL e 2,5; 5,0; 7,5; 10,0%=teor de PBHL na matriz fenólica do compósito.....</i>	<i>226</i>
<i>Figura 106 - Micrografias obtidas por MEV a partir da superfície de fratura do compósito reforçado com fibras pré-impregnadas com PBHL:(a) (1500X); (b) (700X)</i>	<i>226</i>
<i>Figura 107 – Curva de absorção de água dos compósitos preparados a partir de matriz fenólica não modificada (NM) e modificada com várias frações (2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 % em massa) de PBHL e reforçado com fibra de sisal pré-impregnada com PBHL (I-PBHL).....</i>	<i>228</i>

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 1 – Parâmetros do ciclo de cura adotado para preparação dos compósitos... 66

Tabela 2 – Volumes utilizados na preparação do ClO_2 74

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 3 - Teor de componentes químicos majoritários das fibras de sisal...... 92

Tabela 4 - Parâmetros do ciclo de cura (PAIVA, 2002)...... 94

Tabela 5 - Parâmetros do novo ciclo de cura...... 95

Tabela 6 – Parâmetros do ciclo de cura para o compósito preparado com força final de moldagem de 12,5 ton...... 104

Tabela 7 – Parâmetros do ciclo de cura para o compósito preparado com força final de moldagem de 15 ton. 104

Tabela 8 – Parâmetros do ciclo de cura para o compósito preparado com força final de moldagem de 20 ton. 105

Tabela 9 – Parâmetros referentes à difusão de moléculas de água nos compósitos considerando comportamento fickiano. 113

Tabela 10 - Coeficiente de difusão D , $(\text{mm}^2/\text{s}) \times 10^3$ calculados para os compósitos moldados com diferentes valores de pressão final de consolidação de cura...... 115

Tabela 11 – Parâmetros referentes à difusão de moléculas de água nos compósitos considerando comportamento fickiano. 127

Tabela 12 - Coeficiente de difusão D , $(\text{mm}^2/\text{s}) \times 10^3$ calculados para os compósitos reforçados com diferentes frações de fibras 128

Tabela 13 - Parâmetros referentes à difusão de moléculas de água nos compósitos considerando comportamento fickiano. 131

Tabela 14 - Coeficiente de difusão D , $(\text{mm}^2/\text{s}) \times 10^3$ calculados para os compósitos contendo fibras com diferentes comprimentos...... 131

Tabela 15 - Lignina Klason e % de cinzas de ligninas de diferentes fontes. 143

Tabela 16 - Umidade, solubilidade em cicloexano/etanol e água de lignina de diferentes fontes. 143

Tabela 17 - Teor de hidroxilas fenólicas em ligninas de diferentes fontes. 144

<i>Tabela 18 - Teor de componentes químicos majoritários das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente, durante 30 e 60 min, com lignina indulin e organossolve hidroximetiladas.</i>	146
<i>Tabela 19 – Índice de cristalinidade das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com lignina hidroximetilada.</i>	147
<i>Tabela 20 – Resistência a tração e alongamento das fibras de sisal em estudo.</i>	147
<i>Tabela 21 - Componentes de energia dispersivas e caráter ácido/base da superfície das fibras de sisal, 30 °C.</i>	159
<i>Tabela 22 – Resistência ao impacto Izod (corpos de prova não entalhados) dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente e os respectivos valores de desvio padrão.</i>	162
<i>Tabela 23 – Parâmetros referentes à difusão de moléculas de água (temperatura ambiente) nos compósitos considerando comportamento fickiano.</i>	168
<i>Tabela 24 – Coeficiente de difusão (D), calculado a partir da regressão da parte inicial das curvas de absorção de água (temperatura ambiente).</i>	169
<i>Tabela 25 - Absorções características da macromolécula de lignina no infravermelho e seus respectivos modos de vibração (HOAREAU, 2004).</i>	179
<i>Tabela 26 - Principais atribuições do espectro de RMN-¹H da lignina.</i>	182
<i>Tabela 27 - Principais atribuições do espectro de RMN-¹³C da lignina (HOAREAU, 2004).</i>	184
<i>Tabela 28 - Principais sinais do espectro de RMN-¹³C da hemicelulose.</i>	185
<i>Tabela 29 - Principais atribuições do espectro de RMN-¹H da hemicelulose.</i>	186
<i>Tabela 30 – Quantificação das diferentes hidroxilas presentes na estrutura da lignina não modificada e quimicamente modificada, obtida a partir dos espectros de RMN ³¹P das ligninas fosforolizadas.</i>	189
<i>Tabela 31 – Tabela dos principais picos do espectro de ¹³C-CPMAS das fibras de sisal.</i>	197
<i>Tabela 32 - Componentes de energia dispersivas e caráter ácido/base da superfície das fibras de sisal, 30 °C.</i>	200
<i>Tabela 33 - Resistência à tração e alongamento das fibras de sisal submetidas aos diferentes tratamentos.</i>	202

<i>Tabela 34 – Índice de cristalinidade das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com lignina hidroximetilada.</i>	<i>202</i>
<i>Tabela 35 - Resistência ao impacto Izod dos compósitos fenólicos(não entalhados) reforçados com fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente e os respectivos valores de desvio padrão.....</i>	<i>208</i>
<i>Tabela 36 – Valores de n e k calculados a partir da curva de regressão linear dos resultados de absorção de água segundo o modelo de Fick.....</i>	<i>215</i>
<i>Tabela 37 - Coeficiente de difusão D, (mm²/s)_x10³ calculados para os compósitos reforçados com fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente.....</i>	<i>216</i>
<i>Tabela 38 – Valores de n e k calculados a partir da curva de regressão linear dos resultados de absorção de água segundo o modelo de Fick.....</i>	<i>229</i>
<i>Tabela 39 - Coeficiente de difusão D, (mm²/s)_x10³ calculados para os compósitos reforçados com fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente.....</i>	<i>229</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

AF	=	Álcool furfurílico
AN	=	Caráter ácido da superfície do sólido
ClO₂	=	Dióxido de cloro
CHCl₃	=	Clorofórmio
CPMAS	=	Cross Polarization Magic Angle Spin
D	=	Coeficiente de difusão
DSC	=	Calorimetria exploratória diferencial
DN	=	Caráter básico da superfície do sólido
dTG	=	Primeira derivada da curva de termogravimetria
E'	=	Módulo de armazenamento
E''	=	Módulo de perda
G	=	Guaiacila, unidade básica da lignina
H	=	Hidroxifenila, unidade básica da lignina
IGC	=	Cromatografia Gasosa Inversa
I_c	=	Índice de cristalinidade
K₂Cr₂O₇	=	Dicromato de potássio
Kgf	=	Kilograma força
L	=	Espessura do corpo-de-prova do teste de absorção de água
M_{oo}	=	Massa de água absorvida no ponto de saturação
M_t	=	Massa de água absorvida no instante t
MEV	=	Microscopia Eletrônica de Varredura
n e k	=	Constantes da Lei de difusão de Fick
PFA	=	Poliálcool furfurílico
PBHL	=	Polibutadieno hidroxilado
S	=	Siringila, unidade básica da lignina
T	=	Temperatura
TG	=	Termogravimetria
Tg	=	Temperatura de transição vítrea
THF	=	Tetraidrofurano
t	=	Tempo
t_r	=	Tempo de retenção
ton	=	Toneladas

RESUMO

Este trabalho relata a utilização das fibras de sisal (*Agavea sisalana*) como agente de reforço na preparação de compósitos de matriz termorrígida fenólica. Considerando que não se encontra na literatura informações detalhadas sobre a estrutura química de dois dos principais constituintes da fibra de sisal, lignina e hemiceluloses (polioses) foram extraídas e caracterizadas. A primeira etapa deste trabalho correspondeu a otimização dos principais parâmetros envolvidos no processo de preparação dos compósitos, tais como: pressão final de moldagem aplicada, ciclo de cura da matriz fenólica e fração e comprimento das fibras de sisal a serem empregadas como agente de reforço. Os resultados obtidos indicaram que um maior valor de força final de moldagem (20 ton) pode levar a compósitos com melhores propriedades desde que esta maior pressão seja aplicada no ponto de gelificação da matriz fenólica durante o ciclo de cura. Com relação a formulação dos compósitos, uma fração de 15% (em massa) de fibras com 3 cm de comprimento, distribuídas de forma aleatória, levou à melhores propriedades. Na segunda etapa as fibras de sisal foram submetidas a tratamentos químicos envolvendo diferentes agentes modificadores com a finalidade de intensificar as interações fibra-matriz na interface. A primeira modificação envolveu reação com a macromolécula de lignina. Foram utilizadas duas ligninas, extraídas de duas fontes diferentes e por dois processos distintos: lignina de bagaço de cana-de-açúcar, extraída pelo processo Organosolve e a lignina, conhecida como Indulin, extraída do licor residual do processo de polpação Kraft da madeira (*Pinus*). Ambas as ligninas foram hidroximetiladas (utilizando formaldeído como reagente), visando aumentar sua reatividade. Em seguida, foram realizadas várias modificações das fibras de sisal com as duas ligninas hidroximetiladas, envolvendo diferentes intervalos de tempo de tratamento. Além desta modificação química envolvendo ligninas hidroximetiladas, também foi realizado um segundo estudo sobre tratamento das fibras de sisal em que o álcool furfurílico (AF), proveniente do furfural o qual pode ser obtido de fontes renováveis, e poliálcool furfurílico (PFA), sintetizado previamente a partir do AF, foram utilizados como agentes modificadores de fibras. Para estes tratamentos com AF e PFA, foram propostas duas modificações químicas envolvendo os sítios reativos presentes em dois componentes químicos das fibras de sisal: os polissacarídeos e a lignina. A modificação encerrando os polissacarídeos se baseou na reação entre estes e o poliálcool furfurílico (PFA). Nesta reação, foi utilizado o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) como agente gerador de centros-ativos, tanto na estrutura química da celulose como na do PFA. A outra modificação química proposta envolveu a reação entre o AF e o PFA com a macromolécula de lignina também presente naturalmente nas fibras de sisal (protolignina). Esta modificação se baseia na oxidação seletiva das unidades guaiacila e siringila da protolignina com dióxido de cloro (ClO_2) e posterior reação com AF e PFA via mecanismo de Diels-Alder. No geral, os resultados indicaram que todos os tratamentos realizados aumentaram a compatibilidade entre fibra e matriz, intensificando as interações na região interfacial. Esta maior adesão fibra-matriz foi a principal responsável pelo melhor desempenho apresentado pelos compósitos contendo fibras modificadas no teste de absorção de água em comparação com aquele reforçado com fibras não modificadas. No entanto, apesar das modificações químicas realizadas promoverem maior compatibilidade fibra-matriz intensificando as interações na interface, estes tratamentos levaram a uma redução na resistência ao impacto dos compósitos reforçados por estas fibras, sendo este efeito consideravelmente mais pronunciado para os compósitos reforçados com fibras submetidas à $K_2Cr_2O_7$ e ClO_2 . Esta redução foi consequência dos meios reacionais a que as fibras foram expostas terem sido agressivos às mesmas, fazendo com que se tornassem mais frágeis. A terceira e última etapa do presente trabalho correspondeu à adição de polibutadieno hidroxilado (PBHL), um elastômero, à matriz fenólica. Esta etapa teve por objetivo aumentar a tenacidade do termorrígido fenólico

e, por consequência, dos compósitos, através da introdução de um material mais flexível. De acordo com os resultados obtidos, a adição de 10% (em massa) de PBHL à resina fenólica produziu um termorrígido com maior resistência ao impacto. No entanto, para os compósitos preparados a partir das blendas, a adição de frações de PBHL superiores a 2,5% (em massa) provocou redução nos valores de resistência ao impacto dos materiais. Esta redução foi causada pela formação de aglomerados de partículas de PBHL na interface e nas fibras de sisal, o que diminuiu a eficiência do processo de tenacificação. A formação destes aglomerados sobre a superfície das fibras indicou que o PBHL apresenta maior afinidade com as fibras de sisal à matriz fenólica, sugerindo que o PBHL poderia ser utilizado como agente de acoplamento entre fibra de sisal e matriz fenólica. Desta forma, foi preparado um compósito fenólico reforçado por fibras de sisal pré-impregnadas com PBHL. Os resultados obtidos na caracterização deste compósito demonstraram que o PBHL forma uma fina camada sobre a superfície das fibras e que esta camada polimérica aderida à superfície das fibras intensifica as interações com a matriz fenólica, diminuindo a absorção de água do compósito. Porém, a pré-impregnação das fibras com PBHL praticamente não alterou os valores de resistência ao impacto do compósito. O conjunto de dados obtidos mostra que as fibras de sisal têm um bom desempenho na atuação como reforço de matriz termorrígida fenólica. Dentre os tratamentos químicos realizados sobre a fibra de sisal, com a finalidade de melhorar ainda mais o seu desempenho como material de reforço em matrizes fenólicas, pode-se considerar que a modificação envolvendo reação com ligninas hidroximetiladas foi a que se mostrou mais eficiente. A introdução de frações de lignina na superfície das fibras intensificou as interações fibra/matriz na interface, o que pode ser comprovado pela menor absorção de água apresentada pelos compósitos reforçados por estas fibras. Apesar deste tratamento causar certa diminuição na resistência ao impacto dos materiais, o ganho obtido na diminuição da absorção de água do compósito supera a perda na propriedade mecânica avaliada.

ABSTRACT

Considering the importance of developing new and valorized application areas for sisal fiber and also that detailed information on the chemical structure of its main constitutive polymers is scarce, first hemicelluloses and lignin were extracted and characterized and then sisal fibers reinforced phenolic composites were prepared. While it is clear that substituting sisal fibers, a renewable resource, for the non-renewable components of the phenolic matrix would be beneficial for the environment, it is also hoped that such a substitution could lead to the development of composite materials with improved properties. Due to the joint goal of developing a novel material and investigating its properties, this work was divided into three stages. In the first stage, the key parameters for the preparation of the composites were optimized. These parameters included the final pressure applied on the mold at the phenolic matrix cure step, and the fraction and length of the sisal fibers used as reinforcement agents. The results showed that the higher final molding pressure (20 ton) leads to composites with better material properties. Under the conditions considered in the present work, of the present preparation method, the material containing 15% (w/w) of fibers with 3 cm of length randomly distributed presented the best performance. After optimizing the process conditions, the sisal fibers were subjected to a number of surface modifications in order to improve the interactions fiber-matrix at interface. The first chemical modification performed on the fibers involved reaction with lignin macromolecules. Two types of lignins were used: lignin of sugar cane bagasse extracted by the Organosolve process and another Indulin obtained using the wood (*Pinus*) Kraft pulping process. Both lignins were methylated via reaction with formaldehyde to increase their reactivity. These methylated lignins were used to modify the sisal fibers. In addition to chemical modification with lignins, the surfaces of the sisal fibers were also modified by furfuryl alcohol (FA) and polyfurfuryl alcohol (PFA). For these treatments with FA and PFA, two chemical modifications were proposed involving the sites present in two components of the sisal fibers: the polysaccharides and the lignin. The polysaccharide modification was based on the reaction between them, mainly cellulose, and the polyfurfuryl alcohol (PFA). In this reaction, potassium dichromate was used ($K_2Cr_2O_7$) as a generator of radicals on carbohydrates and PFA chemical structures. This generation of radicals in both chemical structures catalyzes the grafting reaction of PFA on the surface of the fibers. The other chemical modification involved the reaction between FA and PFA with the lignin present naturally in the sisal fibers (protolignin). This modification is based on the selective oxidation reaction of the guaiacyl and syringyl units of the protolignin with chloride dioxide (ClO_2) and subsequent Diels-Alder reaction between the furfuryl and polyfurfuryl alcohols. This combination of reactions yields new surface sites on the fibers thus allowing for a stronger interaction between the sisal fibers and matrix. While the interactions the fiber-matrix interface were indeed improved by the lignin and alcohol modifications, the mechanical properties of the sisal fibers were degraded by the treatments. Further, the impact strength of composites decreased.

The third and last stage of the present work was the investigation of rubber toughening of the phenolic thermoset and, analogously, the composites reinforced with sisal fibers. For this purpose, hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) was added to phenolic resin. The results showed that the addition of 10% (w/w) of HTPB to the phenolic resin increases the impact strength of the thermoset. However, in the case of the composites, the addition of superior fractions to 2,5% (w/w) results in a reduction of impact strength. This reduction was caused by the formation of aggregates of HTPB particles at the matrix-fiber interface and on surface sisal fibers. The formation of the aggregates reduced the efficiency of the toughening

process. The formation of the aggregates on the surface of the sisal fibers indicates that HTPB shows more compatibility with the sisal fibers than phenolic matrix. The strong affinity between the sisal fibers and the HTPB suggests that HTPB could be used as coupling agent between the sisal fiber and the matrix. A composite reinforced with sisal fibers modified with HTPB was indeed prepared. The results demonstrated that HTPB forms a thin coating on the surface of the fibers and that this polymeric coating increased interactions at the fiber-matrix interface. As a result, water uptake of the composite was decreased. However, no change in the values of the impact strength of composite was observed.

As a whole, the data presented in this thesis show that the sisal fibers demonstrate good performance as a thermoset phenolic matrix reinforcers. Reinforcement with sisal fibers has large scale potential as a substitute of synthetic fibers depending on the intended application of the material.

1 - Considerações Gerais

Desde os tempos mais remotos, a humanidade tem buscado desenvolver novos materiais, em parte para facilitar as suas tarefas diárias assim como gerar conforto e bem estar. A história evolutiva da humanidade está diretamente ligada a sua capacidade de produzir e desenvolver novos materiais. Termos como: Idade da Pedra, Idade do Ferro e do Bronze são comumente empregados para determinar intervalos de tempo. Durante o seu desenvolvimento intelectual, o homem vem colecionando conhecimento sobre os mais diversos tipos de materiais. O primeiro material utilizado pelo homem foi a pedra, passando pela madeira, couro, fibras vegetais, cerâmica, vidro, metais e, mais recentemente, os polímeros. Na atual era da civilização, existe uma gama enorme de materiais utilizados para os mais diversos fins, sendo possível classificar este período de tempo como a Era dos Materiais (HERAKOVICH, 1998; CHAWLA, 1998; SEYMOUR, 1990).

Atualmente, as necessidades das modernas sociedades demandam por um crescente e constante desenvolvimento tecnológico. Entretanto, o processo de elaboração e domínio de novas tecnologias passa por várias etapas. Entre estas etapas, a final e geralmente limitante do processo é a elaboração de materiais com alto desempenho que atendam aos pré-requisitos exigidos para determinada aplicação. A medida em que as tecnologias se sofisticam, torna-se mais difícil que os materiais até então disponíveis satisfaçam plenamente às necessidades, seja por questões de propriedades mecânicas, características, formas de obtenção ou custo (GIACOMINI, 2003; CHAWLA, 1998)

O desenvolvimento de modernas aeronaves comerciais, fabricação de equipamentos eletrônicos, transmissão de informações, produção de instrumentos cirúrgicos, elaboração de estruturas na construção civil, entre outras inúmeras aplicações, estão intimamente ligados ao desenvolvimento de materiais adequados para estes fins. Esta enorme e diversa demanda por materiais que atendam a todas as especificações exigidas pelas modernas aplicações tecnológicas, tem motivado o desenvolvimento da área de materiais conjugados ou compósitos, tendo em vista a grande dificuldade de se encontrar um único tipo de material que possa satisfazer a todas as exigências (CHAWLA, 1998; HERACOVICH, 1998).

Na busca por novos materiais, em muitos casos se busca também utilizar recursos provenientes de fontes renováveis, seja para reduzir o impacto ambiental ou os custos de produção. A possibilidade de reciclagem e de biodegradação, são fatores importantes no planejamento, desenvolvimento e aplicação de novos materiais. O avanço na legislação ligado ao aspecto ambiental tem provocado uma mudança na indústria, no sentido de

desenvolver processos e produtos compatíveis com o meio ambiente (HOAREAU, 2005; GANDINI, 2002).

Neste contexto, as fibras vegetais, também chamadas de fibras naturais ou lignocelulósicas, estão se tornando alternativas importantes para utilização como material de reforço de matrizes poliméricas, em substituição às tradicionais fibras sintéticas, o que pode representar uma considerável expansão de mercado para países agroindustriais, como o Brasil.

O presente trabalho está inserido em um amplo projeto que visa a valorização destas fibras vegetais, assim como da lignina e celulose que podem ser obtidos a partir destas fibras (PAIVA, 2006; ASS, 2006; TRINDADE, 2005; RAMOS, 2005; RAZERA, 2004). Dentre as diversas fibras naturais existentes, as de sisal correspondem a uma das mais utilizadas, devido principalmente às suas excelentes propriedades mecânicas. A fibra beneficiada é destinada principalmente à indústria de cordoaria (para confecção de cordas, cordéis, tapetes, capachos e outros); também é excelente matéria-prima para a obtenção de celulose e produção de papéis finos (AGOPYAN, 2005).

Visando a valorização da fibra de sisal, neste projeto a fibra de sisal foi utilizada como agente de reforço de matrizes poliméricas fenólicas.

A primeira etapa do trabalho foi dedicada à otimização do processo de produção dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal, através do estudo envolvendo parâmetros do processo, tais como: ciclo de cura (variação do intervalo de tempo e temperatura do processo de cura); processo de moldagem (pressão final de consolidação de cura) e variação na proporção e comprimento das fibras.

Após o estabelecimento dos melhores parâmetros do processo de preparação dos compósitos, deu-se início a segunda etapa do projeto em que foram realizadas modificações químicas na superfície das fibras de sisal. Estes tratamentos visaram aumentar a compatibilidade entre as fibras de sisal e a matriz fenólica, otimizando as interações fibra-matriz na região de interface, o que exerce muita influência nas propriedades do material obtido. Ainda nesta etapa, foi realizado também um estudo para avaliar o efeito dos tratamentos químicos realizados sobre a biodegradação das fibras.

Na terceira e última etapa do projeto, foi realizada a adição de um terceiro material à formulação do compósito fenólico reforçado com fibras de sisal, que no caso, correspondeu à introdução de polibutadieno hidroxilado à matriz fenólica. A adição de polibutadieno hidroxilado à matriz fenólica teve como objetivo introduzir um material com maior

flexibilidade (polibutadieno hidroxilado) a um material rígido (matriz fenólica), visando principalmente aumentar a resistência ao impacto do compósito final obtido.

2 - INTRODUÇÃO

2.1 – MATERIAIS COMPÓSITOS

Um compósito pode simplificarmente ser definido como um material que apresenta duas ou mais fases distintas, sendo, portanto um material heterogêneo. O componente, descontínuo (chamado de reforço), fornece a principal resistência ao esforço, e contínuo (chamado de matriz) é o meio de transferência deste esforço (MANO, 1991). A finalidade da combinação consiste em agregar características específicas para o material resultante, as quais dependerão da aplicação desejada. Os materiais compósitos podem ser projetados de forma a obter excelentes combinações de resistência, tenacidade, densidade, dureza, condução, resistência à altas temperaturas e corrosão (HERAKOVICH, 1998; MANO, 1991).

Existem vários exemplos na natureza em que materiais compósitos estão presentes. Uma das estruturas mais eficientes que se conhece é o corpo humano. A representação esquemática de feixes de músculos é um bom exemplo de um eficiente uso de compósitos fibrosos. Os músculos estão presentes em camadas de fibras, em diferentes ângulos e em diferentes concentrações. O sistema resulta em uma estrutura eficiente e versátil, como as que se deseja produzir em materiais estruturais. Outro exemplo de compósito fibroso natural é a madeira. A estrutura da madeira é composta por fibrilas de celulose imersas em matriz de lignina. As fibrilas de celulose apresentam elevada resistência à tração, mas são flexíveis, isto é, possuem baixa rigidez, enquanto a matriz de lignina une as fibras fornecendo rigidez e tenacidade (HERAKOVICH, 1998, CHAWLA, 1998).

Os primeiros materiais compósitos produzidos pelo homem surgiram após a humanidade ter abandonado as cavernas, quando surgiu a necessidade de se construir moradias. Inicialmente, esta necessidade foi suprida pela enorme quantidade de madeira e pedras disponíveis. No entanto, a escassez destes materiais em algumas regiões fez com que o homem passasse a utilizar barro para a produção de tijolos secos ao sol. Estes tijolos eram muito quebradiços o que foi consideravelmente melhorado pela introdução de palhas de arroz ou milho (materiais de reforço) ao barro (matriz), deixando-os mais resistentes e duráveis (GIACOMINI, 2003).

Como existe uma grande variedade de matrizes e materiais de reforço que podem ser empregados na preparação de compósitos, faz-se necessário estabelecer um sistema de classificação para estes materiais conjugados. Os compósitos podem ser classificados segundo a forma física que se encontra o material a ser empregado como agente de reforço.

Assim, os compósitos podem ser classificados em duas categorias diferentes: particulados (reforçados por partículas) e fibrosos (reforçados por fibras longas ou curtas). Porém, devido ao desenvolvimento desta área, este sistema de classificação torna-se incompleto. A figura 1 mostra um esquema de classificação mais elaborado para os materiais compósitos (MATTHEWS, 1994).

Figura 1- Sistema de classificação de compósitos (MATTHEWS, 1994).

Existem diversos tipos de materiais que podem ser empregados como matriz. Estes materiais utilizados como matriz, os quais podem ser classificadas de acordo com o esquema representado na figura 2 (MATTHEWS, 1994).

Figura 2- Classificação de compósitos (MATTHEWS, 1994).

Os compósitos preparados no presente trabalho são classificados como fibrosos (reforçados por fibras de sisal) de matriz polimérica termorrígida (fenólica).

2.1.1 – COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Devido às vantagens dos polímeros em relação aos demais materiais, como fácil processamento, baixo custo, alta produtividade e versatilidade, os compósitos de matriz polimérica têm encontrado um grande número de aplicações, variando desde as indústrias aeroespacial e automotiva, passando por aplicações militares e construção civil até a confecção de equipamentos esportivos (GEORGOPOULOS, 2005; THIELEMANS, 2004).

Esta diversidade de aplicações se deve ao grande número de combinações possíveis existentes quando se mistura um material de reforço em matrizes poliméricas. Pode-se considerar que as futuras aplicações dos materiais compósitos poliméricos serão limitadas exclusivamente pela criatividade individual e pelos interesses das sociedades em explorar esta área (HERAKOVICH, 1998).

Os materiais empregados como agentes de reforço, na preparação de compósitos de matriz polimérica podem ser classificados como reforço particulado ou reforço fibroso. No primeiro caso pode não ocorrer mudança significativa nas propriedades do material final, quando comparado à matriz polimérica. O material particulado atua mais como um enchimento, com a finalidade de diminuir o custo de produção do compósito, do que como um material de reforço. Por outro lado, a utilização de reforço fibroso normalmente promove um aumento significativo na resistência mecânica e na rigidez das matrizes poliméricas. Os compósitos reforçados com materiais fibrosos normalmente são preparados a partir de fibras de alto módulo de elasticidade e resistência mecânica, embutidas ou ligadas na matriz com interfaces distintas entre elas (fronteira). Em geral, as fibras são os principais membros de solicitação mecânica, enquanto as vizinhanças da matriz as mantém na localização e direção desejada, agindo como um transportador médio de carga e protegendo as fibras de danos ambientais, decorrentes, por exemplo de altas temperaturas e umidade (FROLLINI, 2002). Desta forma, fibras e matriz conservam suas identidades química e física e, ainda, produzem uma combinação de propriedades que não podem ser conseguidas com um dos componentes agindo sozinho (PAIVA, 2002).

O avanço da indústria química na metade do século XX proporcionou o desenvolvimento e produção em larga escala das chamadas fibras avançadas ou de alto desempenho, como as fibras de carbono. Estas fibras, juntamente com as fibras de vidro,

passaram a ser empregadas como agentes de reforço em compósitos poliméricos, dando origem a uma nova classe de materiais designada como Materiais Compósitos Avançados (Advanced Composite Materials-ACM). Esta área (ACM) teve um impulso a partir de 1970, quando a indústria aeronáutica enfrentou um progressivo aumento no custo de combustível. Assim, a necessidade de tornar as aeronaves mais leves incentivou a substituição de peças por materiais compósitos (FROLLINI, 2002; GIACOMINI, 2003).

Apesar de inúmeras vantagens, estas fibras sintéticas apresentam alguns inconvenientes quanto ao seu manuseio e processamento. Estas fibras podem causar problemas de saúde aos trabalhadores como irritações na pele e no sistema respiratório durante o manuseio. Ainda as fibras sintéticas são abrasivas, produzindo desgaste nos equipamentos durante o processamento. Estes dois fatores são os principais responsáveis pelo relativo elevado custo de produção destas fibras, visto que são necessários investimentos em acessórios e treinamentos de segurança, assim como freqüente manutenção dos equipamentos usados. No entanto, o principal problema a ser considerado na aplicação destas fibras sintéticas corresponde ao impacto ambiental, tendo em vista que estas apresentam baixa velocidade de degradação no meio ambiente e são produzidas a partir de matérias-prima oriundas de fontes não renováveis. A crescente preocupação da sociedade com o meio ambiente, em conjunto com a aprovação de leis ambientais mais rígidas, tem forçado a indústria, principalmente a automobilística e a de embalagens, a procurar novas fontes e matérias-prima que possam substituir os tradicionais compósitos poliméricos reforçados com fibras sintéticas (GEORGOPOULOS, 2005; ESPERT, 2004).

Nesta procura por materiais que provoquem menor impacto ambiental, a resistência à degradação biológica deve ser considerada como um aspecto importante na elaboração de novos materiais. Esta questão torna-se mais relevante ainda em aplicações temporárias em que o tempo de serviço é restringido. Por exemplo, no caso de embalagens, após o uso o descarte torna-se uma preocupação, sendo requerido materiais que apresentem maior velocidade de biodegradação no meio ambiente (SAIN, 2005; MODELLI, 2004).

Dentro deste contexto, os polímeros e as fibras naturais têm suscitado grande interesse nos últimos anos. Estes materiais podem ser obtidos a partir de fontes renováveis, são biodegradáveis, apresentam baixo custo, possuem baixa densidade específica, sendo, portanto, excelentes candidatos a substituir os tradicionais polímeros e fibras sintéticas (MISHRA, 2004). Aliada à questão ambiental, está a econômica. As fibras e polímeros naturais podem ser obtidos a partir da biomassa. O Brasil, país com vocação agrícola, possui um dos maiores potenciais em biomassa do mundo, além de maior extensão territorial com

possibilidade de cultivo. A exploração sistemática destes recursos, visando o desenvolvimento sustentado e aplicações diversificadas daquelas que já são consideradas atualmente, pode representar inclusive uma fonte alternativa de emprego no setor agrícola, além de providenciar uma solução para a poluição do meio ambiente, encontrando novas aplicações para matéria-prima excedente (FROLLINI, 2002).

Estudos envolvendo fibras naturais, como as de sisal, juta, curauá, coco, entre outras, em substituição as tradicionais fibras sintéticas, como fibras de vidro e carbono, em aplicações como agentes de reforço em matrizes poliméricas, têm crescido muito nos últimos anos (TRINDADE, 2005; MATHUR, 2005; PLACKETT, 2005; GEETHAMMA, 2005). Dentre as diversas fibras naturais existentes, o sisal corresponde a uma das mais utilizadas, devido às suas excelentes propriedades (LI, 2000).

2.2 – FIBRAS DE SISAL

O sisal (Figura 3) é originário de Yucatan (México) e seu nome popular provém de uma erva nativa denominada *zizal-xiu* (MEDINA, 1959). Em relação à denominação botânica, o sisal pertence à classe Monocotiledônea, série Liliiflorea, família *Agavaceae*, subfamília *Agavoidea*, gênero *Agave*, espécie *Agave sisalana*. A designação *Agave* provém do grego *agavos* que significa admirável, magnífico; e *sisalana* significa rigidez (PAIVA, 2002).

Figura 3 – Foto de plantas de sisal (Revista Globo Rural, 2002).

O sisal foi plantado no Brasil em 1903 no estado da Bahia, e posteriormente foi levado para outros estados nordestinos (PAIVA, 2002). Atualmente, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de fibras de sisal, sendo a Bahia e a Paraíba os principais estados produtores, onde aproximadamente um milhão de pessoas dependem desta cultura para sobrevivência. Segundo o Conselho Nacional de Abastecimento-CONAB, órgão vinculado ao Ministério da Agricultura e Abastecimento, o Brasil produziu 134.900 toneladas de fibras de sisal em 2004, sendo que 95% desta produção foram extraídas por 75 municípios localizados

no semi-árido do estado da Bahia. Este dado revela que esta cultura é uma excelente fonte de renda para esta região. Ainda, segundo o CONAB, a maior parte da produção de fibras de sisal é destinada à exportação, na forma de fibra "crua", assim como na forma de produtos manufaturados, como cordas e tapetes. Atualmente, a fibra de sisal brasileira é exportada para 38 países, gerando uma receita de aproximadamente US\$ 100.000,00 (CONAB, 2004).

O cultivo da planta é feito de maneira muito simples na região Nordeste do Brasil, já que é uma cultura pouco exigente (Revista Globo Rural, 2002). Os tratos culturais são resumidos a capina e a erradicação dos brotos, também chamado de "filhotes". O corte é feito manualmente com foice ou faca, bem rente ao tronco, com o cuidado de se deixar pelo menos dez folhas na planta. O próximo passo corresponde ao desfibramento, processo em que se separa a polpa das fibras, raspando as folhas mecanicamente. Em geral, é feito com uma máquina rudimentar chamada "paraibana", que exige enorme esforço dos operadores, apresenta pouco rendimento e expõe os trabalhadores a riscos de acidente. Após essa fase, as fibras são lavadas, secas (Figura 4) e enfardadas antes de seguirem para a indústria.

Figura 4 – Secagem das fibras de sisal em Valente, BA (Revista Globo Rural, 2002).

Do ponto de vista anatômico, as fibras extraídas do sisal se inserem no grupo de fibras denominadas estruturais cuja função é dar sustentação e rigidez as folhas. Quando se procede a extração, as fibras surgem na forma de feixes, variando em comprimento desde 40 cm até 2 m (média de 1,2 m), mais espessa na base, de seção angular ou quase cilíndrica, com diâmetro de aproximadamente 100-300 μm e coloração creme (MATTOSO, 1997; LI, 2000). As fibras são rígidas, inflexíveis, apresentam superior resistência em comparação às demais fibras naturais, além de boa durabilidade (SAPUAN, 2005).

As fibras de sisal, assim como as demais fibras lignocelulósicas, são constituídas de celulose, hemicelulose, lignina, pectina, cera e substâncias solúveis em água, sendo os três primeiros componentes mencionados os principais responsáveis pelas propriedades físicas das fibras (GEORGOPOULOS, 2005).

A celulose é o material de origem vegetal mais abundante da Terra, sendo o componente orgânico principal das fibras naturais, consistindo de uma cadeia linear de unidades de **celobiose** interligadas. É um polissacarídeo com fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. Na figura 5, está mostrada a unidade repetitiva da celulose, a **celobiose** (ROWELL, 2000).

Figura 5 – Estrutura da celobiose (unidade repetitiva da celulose) (FENGEL, 1989).

As hemiceluloses, também chamadas de polioses, correspondem a polissacarídeos com grau de polimerização menor (da ordem de 10 a 100 vezes) com relação ao da celulose (FENGEL, 1989). Em sua composição podem aparecer, condensadas em proporções variadas, unidades de vários monossacarídeos, representados na figura 6.

Figura 6 – Representação das estruturas de unidades de monossacarídeos presentes na poliose (FENGEL, 1989).

A lignina é uma macromolécula complexa, não cristalina, tendo em sua estrutura grupos aromáticos e alifáticos, com vários anéis fenilpropânicos substituídos, ligados através de diferentes tipos de ligações (ROWELL, 2000; FENGEL, 1989). Por possuir unidades diversificadas em sua estrutura, a lignina não deve ser considerada como uma substância única, mas como uma classe de materiais correlatos (FENGEL, 1989).

Costuma-se dividir a lignina em duas classes: **ligninas guaiacila** e **ligninas guaiacila-siringila**. Nas guaiacilas, existem principalmente unidades guaiacila e nas guaiacila-siringila existem unidades guaiacila e siringila em proporções aproximadas, sendo que ambas as classes possuem proporções menores de unidades *para*-hidroxifenila. Na figura 7 estão mostradas as unidades presentes na lignina (FENGEL, 1989).

Figura 7 - Unidades presentes na lignina: *p*-hidroxifenila (1), guaiacila (2), siringila (3) (FENGEL, 1989).

Simplificadamente, as fibras naturais, como as de sisal, podem ser consideradas como materiais compósitos naturais em que as cadeias de celulose, principal componente responsável pelas excelentes propriedades mecânicas destas fibras, são impregnadas por uma matriz não cristalina de lignina que protege as cadeias de celulose e confere maior resistência e rigidez as fibras (SAIN, 2005). A compatibilização entre as cadeias hidrofílicas de celulose e a matriz com grupos hidrofóbicos de lignina é feita pelas hemiceluloses, sendo as xilanas presentes nas hemiceluloses a principal interface entre a celulose e a lignina. Esta intrincada associação entre celulose, hemicelulose e lignina dá origem a estrutura da parede celular das fibras lignocelulósicas (MALHERB, 2002). A figura 8 mostra, de maneira esquemática, um modelo de associação dos componentes macromoleculares nas parede celular das fibras naturais.

As fibras vegetais apresentam certa falta de uniformidade, pois parâmetros como a idade da planta, origem, fatores climáticos, processos de extração e métodos de análises dos constituintes influenciam não só na estrutura da fibra, mas também na sua composição química (MISHRA, 2004).

Figura 8 – Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular vistas das secções: (a) transversal e (b) longitudinal (FENGEL, 1989).

Rowell encontrou que as fibras de sisal contêm 43-56% de celulose, 7-9% de lignina, 21-24% de hemicelulose e 0,6-1,1% de cinzas (2000). Joseph relatou que o sisal apresenta 85-88% de celulose (2002) e Chand and Hashmi mostraram que o teor de celulose e lignina das fibras de sisal variam entre 50-61% e 3-4%, respectivamente (2000). Esta heterogeneidade na composição química, normalmente é reflexo dos fatores previamente mencionados (fatores climáticos, processos de extração, dentre outros).

2.2.1 – Fibras de Sisal como Material de Reforço em Compósitos Poliméricos

Na literatura, pode-se encontrar vários trabalhos envolvendo materiais compósitos reforçados com fibras de sisal, como por exemplo, termoplásticos (polietileno, polipropileno) (JOSEPH, 2002; ESPERT, 2004), (MARTIN, 2000), termorrígidos (PAIVA, 2006; TRINDADE, 2005; RAZERA, 2004; OKSMAN, 2000), biocompósitos (ALVAREZ, 2004) e borracha natural (JACOB, 2004).

Luyt e co-autores estudaram as propriedades térmicas de compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) reforçados com fibras curtas de sisal. Neste estudo, os autores verificaram que a introdução destas fibras diminuiu a estabilidade térmica da matriz de PEBD sendo esta diminuição proporcional ao volume de fibras empregado (LUYT, 2005).

Alvarez e co-autores estudaram o efeito de diferentes tratamentos químicos realizados nas fibras de sisal sobre as propriedades de compósitos preparados a partir de matriz polimérica a base de amido conhecida comercialmente como MaterBi-Y[®]. Neste trabalho, as fibras de sisal foram acetiladas utilizando anidrido acético como reagente. Segundo os autores, o compósito contendo fibras acetiladas apresentou menor absorção de água e maior resistência ao impacto em relação aos compósitos contendo fibras não modificadas. No mesmo trabalho, as fibras de sisal foram submetidas também a tratamento alcalino (solução de NaOH 5%, durante 2 dias) . De acordo com os resultados obtidos, estes compósitos contendo fibras tratadas com solução alcalina apresentaram o melhor desempenho nos testes de resistência a flexão em comparação com os demais compósitos. Entretanto, o tratamento alcalino não alterou de forma significativa a performance do compósito no teste de absorção de água ([ALVAREZ, 2005](#)).

Apesar do potencial das fibras de sisal para utilização como reforço em materiais compósitos poliméricos, a sua aplicação ainda não é tão efetiva quanto à de fibras sintéticas e o seu uso ainda requer estudos que indiquem, por exemplo, as matrizes mais adequadas para serem usadas.

Além da já mencionada heterogeneidade na estrutura e composição química, as fibras de sisal também apresentam restrições quanto às condições de processamento. Por serem naturais, o tratamento térmico, normalmente imposto às fibras durante a etapa de confecção dos compósitos, provoca mudanças físicas e químicas. A degradação térmica das fibras causa deterioração das suas propriedades mecânicas. Esta degradação também resulta em liberação de gases durante o processamento, quando a temperatura atinge valores acima de 200°C, o que pode criar alta porosidade e baixa densidade, comprometendo o desempenho mecânico do compósito final obtido ([GEORGOPOULOS, 2005](#)).

Dentre as desvantagens das fibras naturais, como as de sisal, talvez a principal corresponda à sua natureza hidrofílica. Devido ao alto teor de polissacarídeos (hemicelulose e celulose), as fibras de sisal (e outras lignocelulósicas) apresentam alta higroscopicidade em relação às fibras sintéticas. Este caráter hidrofílico tem limitado a sua aplicação como agente de reforço, principalmente em matrizes poliméricas hidrofóbicas, devido à falta de compatibilidade entre os componentes do compósito. Esta falta de compatibilidade leva à materiais com baixa adesão fibra-matriz na região interfacial. A estrutura e natureza da interface fibra-matriz desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas dos materiais compósitos, pois é por meio dela que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra ([TRINDADE, 2005](#); [GEORGOPOULOS, 2005](#); [THIELEMANS, 2005](#)).

2.3 – Resina Fenólica Aplicação em Compósitos Reforçados com Fibras Naturais

Quando se aplica fibras de sisal como reforço na elaboração de compósitos fenólicos, como no presente trabalho, o problema de falta de adesão é minimizado, tendo em vista que existe certa interação entre as fibras hidrofílicas de sisal e a matriz fenólica. Esta interação ocorre devido à presença de grupos polares na estrutura química da matriz fenólica, sendo este fator uma vantagem apresentada por esta matriz com relação as matrizes termoplásticas hidrofóbicas. Além desta vantagem, deve se considerar que na área de compósitos a maior parte de trabalhos encontrados na literatura, aborda a preparação e caracterização de compósitos de matriz termoplástica. Comparativamente, poucos trabalhos têm sido desenvolvidos considerando matrizes termorrígidas e, dentre estes, um número menor se refere à matriz termorrígida fenólica (FROLLINI, 2004). **Neste contexto, se insere a opção por matriz fenólica no presente trabalho.**

Resina fenólica pode ser obtida a partir da reação de condensação entre um fenol e um aldeído, geralmente o formaldeído, sob catálise ácida ou básica. As resinas fenólicas obtidas sob catálise ácida são chamadas de *novalacas* e são sintetizadas pela reação de excesso de fenol com formaldeído. O segundo tipo de resinas fenólicas corresponde ao *resol*, a qual é obtida pela reação do fenol com um excesso de formaldeído utilizando-se catalisadores como NaOH, KOH, Ca(OH)_2 , e Ba(OH)_2 (KNOP, 1985).

No presente trabalho, a resina fenólica utilizada como matriz correspondeu a um *resol*, ou seja, foi sintetizada a partir da reação entre o fenol e um excesso de formaldeído, sob catalise básica (KOH).

Na etapa inicial da síntese da resina fenólica ocorre a formação do ânion fenolato pela ação do catalisador KOH e conseqüente solubilização do fenol no meio. O ânion fenolato é estabilizado por “deslocalização” de carga negativa sendo que as maiores densidades de carga encontram-se nas posições *orto* e *para* do anel fenólico, como mostra a figura 9.

Figura 9 – Formação do ânion fenolato e estabilização da carga negativa formada.

Em seguida, ocorre a reação entre o ânion fenolato e o formaldeído, que se encontra na forma de metileno glicol, uma vez que é utilizada uma solução aquosa contendo 37% de formaldeído. A reação pode ser vista como um ataque eletrofílico do formaldeído às posições

ativadas do anel resultando na introdução de grupos hidroximetila nestas posições ativadas. A figura 10 mostra o esquema das reações envolvidas (KOPF, 1985).

Figura 10 – Reação entre o ânion fenolato e o formaldeído produzindo o-hidroximetilfenóis e p-hidroximetilfenóis.

Os hidroximetilfenóis ou “metilóis” resultantes são mais reativos frente ao formaldeído que o fenol original, devido à ativação do anel frente a um ataque eletrofílico, em decorrência do efeito eletrônico doador de elétrons do grupo hidroximetila para o anel aromático ($-\text{CH}_2-$ ligado ao anel doa elétrons por efeito indutivo e por hiperconjugação). Na sequência, rapidamente ocorre outra substituição com a formação de derivados dimetilol e trimetilol. Os possíveis produtos estão mostrados na figura 11 (SAUNDERS, 1988).

Figura 11 – Formação de derivados dimetilol e trimetilol (SAUNDERS, 1988).

Os hidroximetilfenóis formados são relativamente estáveis em meio alcalino, mas podem ocorrer reações de autocondensação gerando fenóis dinucleares e polinucleares ligados entre si, geralmente, por pontes metilênicas. Água e formaldeído são os subprodutos da reação (Figura 12).

Figura 12 – Reação de auto-condensação de hidroximetilfenóis.

Desta forma, o produto final da reação entre o fenol e o formaldeído, sob catálise básica, é uma mistura complexa de fenóis mono e polinucleares ligados entre si, geralmente, por pontes metilênicas. Esta mistura é chamada de pré-polímero e pode ser representada de acordo com o esquema da figura 13 (SAUNDERS, 1988).

Figura 13 – Representação esquemática dos componentes presentes no pré-polímero fenólico.

Após a evaporação da água (solvente e/ou gerada como subproduto da reação de auto-condensação) obtém-se a resina fenólica. A resina fenólica apresenta grande interesse comercial sendo aplicada em revestimento para exteriores e, principalmente, como adesivo e vedação (PAIVA, 2002). A resina fenólica pode sofrer reação de cura ou entrecruzamento, transformando o material resinoso em um sólido infusível e insolúvel, ou seja, em um material termorrígido. A figura 14 apresenta de forma simplificada uma reação de entrecruzamento térmico da resina fenólica.

Figura 14 – Reação de entrecruzamento da resina fenólica.

Através da moldagem térmica e por compressão, a partir da resina fenólica pode se obter objetos com as mais diferentes geometrias. O interesse comercial destas resinas se deve ao fato destes termorrígidos fenólicos apresentarem excelentes propriedades tais como:

- a) **Superior resistência ao fogo e baixa emissão de fumaça:** O termorrígido fenólico apresenta excelente propriedade retardante de chama, sendo muito utilizado no revestimento de interior de aeronaves e na fabricação de componentes para a indústria aeroespacial.
- b) **Excelente estabilidade térmica, dimensional e elevada resistência química:** Rotineiramente, engenheiros especificam as fenólicas para moldagens que exijam medidas de precisão e aplicação do material em ambientes agressivos. A alta estabilidade dimensional permite a utilização dos fenólicos na preparação de diversos utensílios para as mais diversas aplicações.

-
- c) **Baixa absorção de água:** Devido à baixa absorção de água, estas resinas são excelentes para aplicações como isolantes elétricos e revestimentos para exteriores, além da tradicional aplicação em adesivos para laminados (MA, 2005; SAHEB, 1999; DANIELSON, 1998; SAUNDERS, 1988; KOPF, 1985).

As excelentes propriedades macroscópicas apresentadas pelos termorrígidos fenólicos são resultados da estrutura química tridimensional altamente entrecruzada destes materiais. Porém, esta alta densidade de entrecruzamento ("crosslink") resultante da reação de cura também é responsável pela principal desvantagem destes termorrígidos fenólicos, ou seja, baixa resistência à fratura. Em outras palavras, os fenólicos são mais frágeis, quando comparados a muitos outros plásticos, o que impede o uso deles em algumas aplicações.

Considerando as inúmeras vantagens de aplicação dos termorrígidos fenólicos e que a baixa resistência ao impacto deste material, compromete uma ampla utilização, busca-se a melhora desta propriedade pela introdução de reforços fibrosos vegetais, como as fibras de sisal. Além de melhorar propriedades mecânicas, a substituição de parte da resina por fibras vegetais diminui o custo do produto, além de substituir materiais provenientes de fontes não-renováveis (resina fenólica) por materiais provenientes de fontes renováveis (ESPERT, 2004; KUSAK, 1998).

Levando-se em consideração os argumentos apresentados no último parágrafo, aliado a já mencionada vantagem da resina fenólica apresentar certa compatibilidade com as fibras naturais hidrofílicas, as resinas fenólicas podem ser consideradas excelentes materiais a serem empregado como matriz na elaboração de compósitos reforçados por fibras de sisal, como ocorreu no presente trabalho.

2.4 – Compósitos Fenólicos Reforçados por Fibras de Sisal

Apesar das vantagens apresentadas pelos compósitos fenólicos, um dos problemas a ser contornado na preparação destes materiais reforçados com fibras de sisal corresponde à absorção de água por parte destas fibras. Devido principalmente a natureza hidrofílica e alta capilaridade, a introdução de fibras naturais aumenta a capacidade de absorção de água do material, quando comparado com o compósito reforçado com fibras sintéticas. 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 (ALVAREZ, 2004; POTHAN, 2004, ESPERT, 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). Estes fatores têm limitado o desenvolvimento da área de compósitos reforçados com fibras vegetais, como o sisal ([HERRERA-FRANCO, 2005](#)).

As propriedades do material, como a alta absorção de água, podem ser melhoradas, se ocorrer intensificação na interação entre a fibra e a matriz. Este é um dos pontos fundamentais desta área: modificar a fibra, a matriz, ou ambos, de tal forma que as interações fibra/matriz na interface sejam otimizadas ([BRAHMAKUMAR, 2005](#); [TSERKI, 2005](#)).

2.4.1 – Interface Fibra-Matriz

O desenvolvimento de uma ligação química ou interação física, na região interfacial, promove a adesão necessária entre a fibra e a matriz, produzindo compósitos com melhores propriedades. Muitas vezes é preciso melhorar a adesão entre as duas superfícies com a utilização de agentes de acoplamento ou modificadores de superfície ([TSERKI, 2005](#)).

A obtenção de uma interface distinta depende da adesão fibra-matriz, e esta adesão pode depender de vários fatores ou mecanismos, tais como interdifusão, atração eletrostática, ligação química, adesão mecânica entre outros ([HULL, 1981](#)).

Conforme já mencionado, a qualidade da interface fibra-matriz é importante para a aplicação de fibras naturais como material de reforço em compósitos. Para otimizar esta interface podem ser utilizados vários procedimentos. Encontra-se na literatura diversos tratamentos propostos para modificar a superfície das fibras, a fim de intensificar a adesão fibra-matriz. Dentre os tratamentos, pode-se destacar a modificação química da fibra através de reações para modificar a natureza química da superfície da fibra e aumentar a compatibilidade com a matriz polimérica ([THIELEMANS, 2005](#); [LI, 2000](#); [MOHANTY, 2001](#)).

Herrera-Franco e co-autores, estudaram o efeito do tratamento das fibras de henequem com NaOH e posterior modificação com silano (agente de acoplamento) nas propriedades de compósitos de matriz de polietileno. Verificaram através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que estes tratamentos intensificaram a adesão fibra-matriz, produzindo compósitos com maior resistência a tração e flexão, enquanto o valor do módulo permaneceu relativamente inalterado ([HERRERA-FRANCO, 2005](#)).

Torres e co-autores, usando o teste de fragmentação de fibras simples (Single Fibre Fragmentation Test - SFFT), relataram que o tratamento químico das fibras de sisal com ácido esteárico [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$] aumentou em 23% a adesão fibra-matriz em compósitos de polietileno. Esta intensificação na adesão fibra-matriz também foi constatada via imagens MEV ([TORRES, 2005](#)).

2.5 – Modificações Químicas das Fibras de Sisal

O objetivo do tratamento químico é modificar ou introduzir grupos na superfície das fibras que possam atuar como agentes de acoplamento, ou seja, possam aumentar a compatibilidade (adesão) entre as fibras naturais e as matrizes poliméricas, intensificando as interações na região de interface, resultando em compósitos com melhores propriedades (MODELLI, 2004; BLEDZKI, 1999). Porém, a modificação química consiste em uma etapa adicional na preparação dos compósitos, aumentando o custo de produção e, dependendo do caso, reduzindo o interesse da utilização de fibras naturais como agente de reforço em matrizes poliméricas. Tendo isso em vista, um importante aspecto a ser considerado é que idealmente os reagentes utilizados nas modificações químicas não devem ter alto custo e as modificações devem envolver compostos provenientes de fontes renováveis (TRINDADE, 2005). A utilização de reagentes obtidos de fontes não renováveis, pode, pelo menos em parte, anular o benefício oriundo da utilização de fibras vegetais.

Neste contexto, insere-se o presente estudo, que tem como um dos objetivos melhorar a interação entre fibra e matriz, via modificação de superfície das fibras através de reações químicas, usando principalmente reagentes obtidos a partir de biomassa.

No presente trabalho os tratamentos químicos das fibras de sisal envolveram agentes modificadores provenientes de fontes renováveis (biomassa).

Um dos tratamentos correspondeu à utilização da macromolécula de lignina como agente modificador das fibras. Devido a sua estrutura diversificada, em que estão presentes grupos como hidroxilas polares, cadeias hidrocarbônicas não polares e anéis aromáticos, pode-se vislumbrar sua utilização como agente modificador das superfícies das fibras lignocelulósicas, via reações químicas com sítios destas superfícies, visando intensificar as interações destas fibras com as matrizes poliméricas. Se a reação ocorre, tem-se então uma fibra lignocelulósica com sua superfície “enriquecida” de frações típicas da molécula de lignina.

Sabe-se que a lignina participa de reações com fenol (PAIVA, 2006) e, assim, a introdução de lignina na superfície da fibra pode facilitar reações entre fibra-matriz, levando a uma maior adesão nesta região (interface). Ainda, a introdução de anéis aromáticos hidrofóbicos na superfície, deve dificultar a absorção de água por parte do compósito reforçado com estas fibras.

A lignina pode ser extraída das plantas por diferentes processos. Dentre estes diversos processos, pode-se destacar os processos Organosolve e o processo de polpação Kraft.

O processo Organosolve consiste na extração de lignina de fibras lignocelulósicas pela ação de solvente orgânico/água, normalmente sob catálise ácida. Este processo apresenta uma vantagem com relação aos demais processos de extração de lignina, pois a macromolécula extraída apresenta baixa molar, o que lhe confere um maior número de sítios reativos, tornando-a mais apropriada para o uso como agente modificador (FROLLINI, 2004). Já o processo de polpação Kraft é o processo de deslignificação mais utilizado na indústria de papel e celulose (THIELEMANS, 2005).

No presente trabalho, foram utilizados como agente modificador de fibras de sisal lignina obtida de bagaço de cana-de-açúcar, extraída pelo processo Organosolve, e uma lignina comercial extraída do licor residual resultante do processo de polpação Kraft da madeira.

Ambas as ligninas foram caracterizadas quanto à sua composição química e sofreram reação de hidroximetilação (utilizando formaldeído como reagente), com a finalidade de aumentar a sua reatividade. A figura 15 mostra um esquema da reação de hidroximetilação da lignina.

Figura 15 - Representação esquemática da hidroximetilação dos anéis fenólicos presentes nas unidades constituintes da macromolécula de lignina (TITA, 2002).

Em seguida, foram realizadas várias modificações das fibras de sisal com as duas ligninas hidroximetiladas, envolvendo diferentes intervalos de tempo de reação. A figura 16 ilustra uma representação esquemática da modificação química das fibras lignocelulósicas via reação com a lignina hidroximetilada, considerando-se como sítios da superfície das fibras grupos hidroxilas (presentes na lignina, hemicelulose e celulose) e um anel aromático (presente na lignina).

Figura 16 – Representação esquemática da modificação química das fibras lignocelulósicas com lignina hidroximetilada (TITA, 2002).

Além desta modificação química envolvendo a macromolécula de lignina também foram realizados outros dois tratamentos químicos empregando-se dois reagentes também obtidos a partir da biomassa: o álcool furfurílico (AF) e o poliálcool furfurílico (PFA). O furfural, que pode ser obtido a partir do sabugo de milho por exemplo, é um reagente industrial produzido à razão de aproximadamente 200 000 t/ano (GANDINI, 2002). O furfural é o precursor de uma grande série de monômeros, sendo o álcool furfurílico (AF) o de maior interesse. A principal aplicação industrial do AF é a produção das resinas furânicas, principalmente o poliálcool furfurílico (PFA).

Para este tratamento com AF e PFA, foram propostas modificações químicas envolvendo os sítios reativos presentes na estrutura química da lignina e dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose).

Uma das modificações tinha como objetivo a reação entre os polissacarídeos presentes naturalmente nas fibras de sisal e o PFA. Nesta reação, foi utilizado o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) como agente gerador de centros-ativos, tanto na estrutura química dos polissacarídeos como na do PFA. Esta geração de radicais em ambas as estruturas químicas catalisa a reação de graftização do PFA sobre a superfície das fibras.

Para a modificação envolvendo a lignina presente nas fibras de sisal (protolignina), aplicou-se a metodologia desenvolvida no Laboratoire de Chimie de Substances Végétales (LCSV, Université de Bordeaux-1, França) pelo Professor Dr. Alain Castellan. Esta técnica combina uma reação de oxidação com dióxido de cloro (ClO_2) das unidades guaiacila e siringila da lignina que as transforma em *orto* e *para* quinonas (as unidades *para* –hidroxilas

são pouco reativas) com uma reação de Diels-Alder que utiliza a reatividade do dieno ou do heterodieno das quinonas formadas. As quinonas formadas na superfície das fibras podem reagir com o álcool furfurílico (AF) e com o poliálcool furfurílico (PFA). Castellan relatou que os derivados furânicos são conhecidos por reagirem via reações de Diels-Alder com as *orto* e *para* quinonas geradas (comunicação pessoal)¹. A figura 17 mostra um esquema das reações envolvidas.

Figura 17 – Representação esquemática da modificação das fibras com ClO_2 + AF e ClO_2 + PFA.

Como as modificações com ClO_2 + AF e ClO_2 + PFA envolvem principalmente a lignina presente nas fibras de sisal (protolignina) no presente trabalho, a lignina de sisal foi extraída, purificada e submetida aos mesmos tratamentos com ClO_2 , AF e PFA aplicados nas fibras, a fim de também estudar as reações considerando a lignina isolada dos outros componentes (celulose e hemicelulose).

Além dos tratamentos químicos de fibra descritos anteriormente, outra estratégia foi empregada no presente trabalho para melhorar as propriedades, principalmente a resistência ao impacto, dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal, ou seja, um elastômero líquido foi adicionado à matriz fenólica. Encontram-se na literatura diversos estudos descrevendo processos de tenacificação de polímeros frágeis através da sua modificação química com elastômeros (KAYNAK, 2006; MA, 2005; BARCIA, 2003). No presente trabalho, o material elastomérico líquido empregado correspondeu ao polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL).

CASTELLAN, A. Laboratoire de Chimie des Substances Végétales – LCSV – Université de Bordeaux 1. Comunicação pessoal, São Carlos, 2003.

2.6 – Introdução de Polibutadieno Hidroxilado à Matriz Fenólica

Conforme mencionado anteriormente, as resinas fenólicas apresentam superior resistência química, térmica e dimensional resultando em um excelente material para aplicação em revestimentos, adesivos e como matriz na preparação de compósitos poliméricos. Porém, as fenólicas exibem relativa fragilidade após reação de entrecruzamento (MA, 2005). Além da já citada introdução de material fibroso como agente de reforço, uma outra maneira de contornar esta limitação das fenólicas é preparar blends poliméricas, em que uma das fases é um elastômero ou um termoplástico (BARCIA, 2003; GOURY, 1999). Devido à sua alta eficiência e baixo custo, os elastômeros são os materiais mais utilizados como agente de tenacificação de materiais termorrígidos (MA, 2005).

A introdução de uma pequena quantidade de borracha líquida como segunda fase à matriz fenólica pode aumentar a resistência à fratura destes materiais fenólicos (MA, 2005). A técnica mais comumente empregada no processo de tenacificação de polímeros corresponde a mistura física entre a resina e o elastômero líquido antes do processo de cura (KAYNAK, 2006). Utilizando-se uma borracha líquida de baixa massa molar, como PBHL, a viscosidade da resina não aumenta excessivamente e uma mistura com boa processabilidade pode ser obtida. De acordo com vários autores, um eficiente mecanismo de tenacificação pode ser alcançado quando o agente modificador de impacto, o qual é solúvel na resina, precipita na forma de partículas em algum estágio do processo de cura, sendo que a resistência do material final é fortemente dependente do tamanho destas partículas (MA, 2005; BARCIA, 2003-2002). Desta forma, a resina curada apresenta em sua composição partículas de borracha as quais promovem um aumento na resistência à propagação da trinca e na resistência ao impacto (BARCIA, 2003). Quando a trinca atinge a região do elastômero, este se deforma com facilidade, dissipando a tensão localizada na ponta da trinca por toda a superfície da partícula elastomérica, impedindo a propagação da falha. O grau com o qual a separação de fase ocorre é responsável não somente pelo aumento da tenacidade do termorrígido, mas também pelas outras propriedades do material final, como a temperatura de transição vítrea (KAYNAK, 2006).

Muitos trabalhos encontrados na literatura descrevem a tenacificação das resinas epóxi. Dentre os diversos materiais usados na tenacificação destas resinas, pode-se citar a borracha natural e a borracha nitrílica (NBR) (SASIDHARAN, 1998), butadieno nitrílico líquido (CAMINO, 2001) e copolímero de acrilonitrila e butadieno com terminação carboxilada (CTBN) (GOURY, 1999). Nos últimos anos, tem sido estudada, principalmente a modificação da resposta ao impacto de termorrígidos com o elastômero polibutadieno hidroxilado (PBHL)

em substituição à outros como o CTBN (KAYNAK, 2005; OZTURK, 2001). Kaynak e co-autores verificaram que a introdução de PBHL melhorou as propriedades térmicas e mecânicas da matriz epóxi. Ainda, o compósito contendo fibra de vidro preparado com matriz epóxi modificada apresentou maior resistência ao impacto em relação ao compósito contendo fibra de vidro e matriz epóxi sem adição de PBHL (KAYNAK, 2005).

A modificação química de resinas epóxi por meio da introdução de amortecedores de impacto já está bem estabelecida. Entretanto, este não é o caso das resinas fenólicas, especialmente as do tipo *resol*. Isto se deve, principalmente, às dificuldades encontradas no processamento da blenda fenólica contendo agentes modificadores (KAYNAK, 2006).

Por possuir baixa massa molar, o PBHL (Figura 18) apresenta boa miscibilidade com a resina fenólica, podendo formar uma solução, facilitando portanto o processamento. Ainda, a presença de grupos hidroxilas terminais em sua estrutura química permite o estabelecimento de melhores interações com a matriz fenólica através de ligações hidrogênio, por exemplo, além da possibilidade de ocorrer reação com a resina durante a cura. Conforme aumenta a massa molecular da resina durante o processo de cura, se não ocorre reação entre a resina e a borracha, normalmente ocorre separação de fase (BARCIA, 2002), o que persiste quando a rede entrecruzada é formada.

Figura 18 – Estrutura química do polibutadieno hidroxilado (PBHL).

Encontra-se na literatura diversos estudos em que agentes de acoplamento são adicionados para aumentar a compatibilidade entre os componentes da blenda polimérica (RAMOS, 2005; KAYNAK, 2005). Vale destacar, que no presente trabalho não foi empregado nenhum agente de acoplamento à blenda fenólica/PBHL.

No presente trabalho, buscando melhorar o desempenho dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal, PBHL foi adicionado ao compósito como agente modificador de impacto.

Primeiramente, foi realizada a adição do PBHL à matriz fenólica sem a introdução de fibras de sisal, obtendo-se assim o termorrígido fenólico contendo PBHL como agente modificador. Esta etapa teve por objetivo avaliar qual o efeito do PBHL sobre a resistência ao impacto do termorrígido fenólico. Foram preparados dois termorrígidos contendo 2,5; 10 e 15% (em massa de PBHL). Na sequência, foram elaborados os compósitos com matriz fenólica contendo 2,5; 5,0; 7,5; e 10% (em massa) de PBHL. Na terceira e última etapa, foi

realizada a pré-impregnação das fibras de sisal com o PBHL e posterior mistura com a matriz fenólica. Esta última etapa teve por objetivo avaliar as possíveis modificações na interface fibra/matriz dos compósitos, tendo em vista que o PBHL, além de agir como modificador de impacto da matriz fenólica, pode ser empregado como agente de acoplamento entre as fibras de sisal e a matriz fenólica. Kaynak e co-autores estudaram o efeito do tratamento das fibras de carbono com PBHL nas propriedades de compósitos de matriz epóxi. Segundo os autores, o tratamento das fibras de carbono com PBHL produziu aumento significativo na resistência ao impacto e flexão dos compósitos preparados ([KAYNAK, 2005](#)).

OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo preparar e caracterizar compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal e tenaficados com PBHL, buscando otimizar as suas propriedades, principalmente a resistência ao impacto e a absorção de água por parte destes materiais.

Buscando atingir estas metas foram avaliados efeitos de parâmetros envolvidos no processo de preparação como: pressão final de moldagem, proporção e comprimento de fibras a serem empregadas como agente de reforço, modificações da superfície das fibras de sisal e da matriz fenólica, visando aumentar a compatibilidade entre fibra/matriz na região de interface produzindo materiais compósitos com melhor adesão fibra/matriz e, por consequência, com melhores propriedades.

3 – FORMAS DE ANÁLISE

3.1 – Caracterização das Fibras de Sisal

3.1.1 – Caracterização Química

A composição química do sisal pode variar de acordo com o tipo e condições de plantio. Ainda, alguns tratamentos podem modificar esta composição química (RAZERA, 2004).

Com a finalidade de avaliar a composição química das fibras de sisal, bem como a influência dos tratamentos nesta composição, as fibras tratadas e não tratadas foram caracterizadas segundo teor de umidade, teor de cinzas e teor de componentes químicos majoritários: celulose, hemicelulose e lignina.

3.1.2 – Determinação do Grau de Cristalinidade

Da literatura (TITA, 2002), sabe-se que alguns tratamentos químicos podem alterar o índice de cristalinidade da fibra o que, em alguns casos, pode afetar as propriedades mecânicas desta última. Desta forma, pretendeu-se avaliar se os diversos tratamentos a que as fibra de sisal foram submetidas afetaram o seu índice de cristalinidade.

3.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Tratamentos químicos podem modificar a morfologia das fibras lignocelulósicas, principalmente devido à da extração de hemicelulose e lignina. A extração destes componentes pode provocar a separação dos feixes de fibrilas, o que torna as fibras mais acessíveis à matriz polimérica aumentando, portanto, a área de contato fibra matriz (interface). Além disso, as propriedades mecânicas das fibras poderiam ser alteradas pela extração parcial de seus componentes. Através das imagens obtidas por MEV, foi possível obter informações a respeito da morfologia das fibras de sisal, verificando o efeito de cada tratamento.

3.1.4 – Análises Térmicas – Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry - DSC) e Termogravimetria (Termogravimetry - TG).

Nesta etapa, foi avaliada a influência dos tratamentos realizados na estabilidade térmica das fibras de sisal. Parâmetros como umidade residual, temperatura de decomposição das fibras foram avaliados. A temperatura de início da decomposição térmica

das fibras define o intervalo de temperatura que poderá ser considerado no processo de preparação do compósito, além de definir temperatura máxima para aplicação do material final obtido.

3.1.5 – Resistência à Tração das Fibras

Entre os diversos tipos de ensaios para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais, um dos mais amplamente utilizado é o ensaio de tração, por ser um tipo de ensaio relativamente simples e de rápida realização.

3.1.6 – Cromatografia Gasosa Inversa (Inverse Gas Chromatography – IGC)

Muitos problemas tecnológicos e industriais estão relacionados às interações interfaciais entre materiais, por exemplo, o controle da interação matriz/reforço em compósitos. Aumentar a compatibilidade entre fibras e matriz tem sido um dos principais desafios dos pesquisadores da área de compósitos. A eficiência dessas fibras como reforço pode ser avaliada através das medidas das propriedades mecânicas dos compósitos finais obtidos. Entretanto, para descrever a natureza química e física das interações envolvidas entre a fase contínua (matriz) e as fibras, é necessário realizar uma investigação a respeito das propriedades de superfície de cada componente, ou seja, a energia livre de superfície e caráter ácido-base.

A composição química da superfície de diversos materiais pode ser avaliada por diferentes técnicas, como espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia eletrônica de raios-X (SUN, 2003; BELGACEM, 1995-1996). Alguns materiais, como fibras e pós, não são facilmente analisados por IV e *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS), sendo que a cromatografia gasosa inversa vem sendo muito utilizada para caracterizar estes materiais. Vários parâmetros de superfície como área superficial ativa, componente dispersiva da energia livre superficial e caráter ácido-base, podem ser obtidos por IGC (DILLER, 2005).

IGC corresponde a uma variação da cromatografia gasosa convencional, na qual o material a ser investigado é a fase estacionária, introduzido dentro de uma coluna. Injetando dentro da coluna uma série de solutos (sondas), com características físico-químicas conhecidas, obtém-se informações sobre a natureza do material que preenche a coluna (VOELKEL, 2004). Uma das magnitudes que podem ser medidas por este método é a componente de London (ou dispersiva) da energia livre de superfície, a qual indica a habilidade da superfície interagir com a sonda através de forças de van der Waals. Este valor pode ser determinado através da medida dos volumes de retenção de uma série de n-

alcanos. Outro parâmetro importante obtido por IGC é o componente polar da energia livre de superfície (também chamado de caráter ácido-base) (VOELKEL, 2004).

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 interações 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. Fenômenos como a difusão e absorção podem ser desprezados (FEKETE, 2004).

Nestas condições, a lei de Henry pode ser aplicada e a proporção de soluto adsorvido e, portanto o volume de retenção V_n (parâmetro termodinâmico usado nas medidas de IGC) independe da concentração da sonda.

Os volumes de retenção do soluto são relacionados com a variação da energia livre de adsorção padrão segundo a equação:

$$-\Delta G_A = RT \ln V_n + C \quad (1)$$

sendo C uma constante que depende do estado de referência, R a constante dos gases e T a temperatura da coluna (em K).

Em uma primeira aproximação, a energia livre de adsorção pode ser associada ao trabalho de adesão W_A entre a sonda (adsorbato) e a fase estacionária sólida por unidade de área superficial, como segue:

$$\Delta G_A = N a W_A \quad (2)$$

sendo N o número de Avogrado e a a área de interação, da sonda (FEKETE, 2004; GUTIERREZ, 1999; BELGACEM, 1995).

Segundo Fowkes apud Gutierrez*, o trabalho de adsorção entre um gás e uma superfície sólida, pode ser dividido em dois termos:

$$W_A = W_A^D + W_A^{SP} \quad (3)$$

* FOWKES, F.M. *J. Phys. Chem.* 66 (1982) 382. Apud GUTIERREZ, M.C. ; RUBIO, F. ; OTEO, J.L. Inverse gas chromatography: a new approach to the estimation of specific interactions. In: *Journal of Chromatography A*, 845 (1999) 53-66.

sendo que $\mathbf{W}_A^D$ é o trabalho resultante das interações dispersivas (fracas) devido às forças de Van der Walls, e $\mathbf{W}_A^{SP}$ inclui outros tipos de interações, principalmente interações polares, como as ligações hidrogênio e interações ácido-base.

A superfície sólida é um conjunto de sítios ativos acessíveis heterogêneos quimicamente. A energia livre superficial, γ_s , é a soma da energia livre de todos esses sítios ativos. Geralmente, γ_s pode ser dividido em dois componentes:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (4)$$

em que γ_s^d ou componente dispersiva da energia livre, é a soma de todas as energias livres daqueles sítios ativos, que podem interagir com as moléculas sondas somente através das interações de Van der Walls e γ_s^{sp} ou componente específica da energia livre, é a soma de todos os outros sítios ativos de natureza polar, com diferentes características e intensidades (GUTIERREZ, 1999).

3.1.6.1 - Determinação da Componente Dispersiva, γ_s^d

Na determinação da energia livre superficial, utilizando a técnica de IGC, geralmente *n-alcenos* são utilizados como sondas (ASTEN, 2000). Neste caso, o trabalho de adesão é dominado por interações dispersivas na interface e a equação 3 é reduzida para $W_A = W_A^D$ e, de acordo com a expressão de Fowkes apud Gutierrez* (5):

$$W_A = 2(\gamma_s^d + \gamma_L^d)^{1/2} \quad (5)$$

em que γ_L^d é o componente dispersivo da energia superficial da molécula sonda no estado líquido e γ_s^d é a componente dispersiva da energia livre superficial do sólido.

O volume de retenção dos *n-alcenos* fornece informação a respeito da capacidade da superfície do sólido interagir com materiais não-polares. Na literatura, estão descritos dois métodos para determinar o valor de γ_s^d da fase sólida estacionária.

O método de Dorris e Gray apud Gutierrez* determina γ_s^d através da inclinação da reta (energia livre de adsorção do grupo metilênico) obtida quando plota-se ΔG_A versus o número de átomos de carbono da série de *n-alcenos*.

Combinando-se as equações (2) e (5) pode-se obter γ_S^d :

$$\gamma_S^d = \frac{(\Delta G_{CH_2})^2}{4N^2 a_{CH_2} \gamma_{CH_2}} \quad (6)$$

em que γ_{CH_2} é a energia superficial do polietileno (35,6 mJ/m²) e a_{CH_2} é o valor da área coberta por um grupo metilênico (6 Å²).

Schultz apud Belgacem** plotou ΔG_A versus $a(\gamma_L^d)^{1/2}$ da série dos n-alcenos. Combinando-se as equações (1), (2) e (5) tem-se:

$$RT \ln V_n = 2N(\gamma_S^d)^{1/2} a (\gamma_L^d)^{1/2} + C \quad (7)$$

Como pode-se verificar pela equação (7), 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, quando plota-se $RT \ln V_n$ versus $a(\gamma_L^d)^{1/2}$. Essa função linear é usualmente chamada de linha de referência.

Schultz apud Belgacem** compararam os valores γ_S^d determinados por ambos os métodos e encontraram boa aproximação entre os dois procedimentos.

3.1.6.2 - Determinação da Componente Específica, γ_s^{sp} - (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 estudado. Estas 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):

$$\Delta G_A = \Delta G_A^D + \Delta G_A^{SP} = N a W_A^D + N a W_A^{SP} \quad (8)$$

** SCHULTZ, J. ; LAVIELLE, L. ; MARTINI, C. *J. Chemie 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 surface of fibers and powders. In: INTERFACIAL Phenomena in Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1999. 59p.

A energia livre dispersiva de adsorção pode ser expressa como:

$$\Delta G_A^D = N a W_A^D = RT \ln V_{n \text{ ref}} \quad (9)$$

A partir da combinação das equações (7), (8) e (9), tem-se:

$$RT \ln V_n = RT \ln V_{n \text{ ref}} + N a V_a^{SP} \quad (10)$$

ou

$$\Delta G_A^{SP} = N a W_A^{SP} = RT \left(\frac{\ln V_n}{\ln V_{n \text{ ref}}} \right) \quad (11)$$

sendo V_n o volume de retenção da sonda polar e $V_{n \text{ ref}}$ obtido a partir da linha de referência dos alcanos no valor (γ_L^d).

Para calcular as características ácido-base da superfície sólida por IGC, diferentes aproximações são propostas na literatura (BELGACEM, 1999 ; ASTEN, 2000).

A mais simples consiste no estudo das interações específicas entre a superfície investigada e duas moléculas polares de referência, uma com característica doadora e outra de aceptora.

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):

$$\Delta G_A^{SP} \text{ doador} = AN_s \quad e \quad \Delta G_A^{SP} \text{ aceptor} = DN_s$$

Portanto, tem-se:

$$\left(\frac{\Delta G_A^{SP} \text{ doador}}{\Delta G_A^{SP} \text{ receptor}} \right) = \left(\frac{AN_s}{DN_s} \right) \quad (12)$$

Foi proposto que (BELGACEM, 1999):

$\frac{AN_s}{DN_s} \geq 1,1$	Superfície Ácida
$\frac{AN_s}{DN_s} \leq 0,9$	Superfície Básica
$0,9 < \frac{AN_s}{DN_s} < 1,1$	Superfície Anfótera
$AN_s \approx DN_s \approx 0$	Superfície Neutra ou Não Polar

Os pares doadores/aceptores mais usados são o tetraidrofurano (C₄H₈O) / clorofórmio (CHCl₃) e dietiléter (CH₃CH₂OCH₂CH₃) / cloreto de metila (CH₃Cl) (BELGACEM, 1999).

Belgacem realizou um amplo estudo sobre as propriedades superficiais de fibras naturais (celulose, lignina, polpa termomecânica e termoquímica, polpas branqueadas e madeira) e sintéticas (fibra de vidro, Kevlar, nylon 66, polietileno teraftalato e polietileno) com diferentes tratamentos caracterizando estas fibras por IGC. 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 de superfície (BELGACEM, 1999).

No presente trabalho, além do interesse intrínseco de se verificar como os diferentes tratamentos químicos modificaram a energia livre de superfície da fibra de sisal, existiu também o interesse em se averiguar uma possível relação existente entre estes parâmetros e as interações existentes na região da interface fibra-matriz e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas dos compósitos finais obtidos.

3.2 – Caracterização de Termorrígidos e Compósitos

3.2.1 – Ensaio de Impacto Izod

A avaliação da resistência ao impacto de materiais poliméricos é um fator decisivo na seleção de materiais, principalmente para aplicações em engenharia. Pelos resultados obtidos neste ensaio, foi possível avaliar se os tratamentos propostos para fibras de sisal, bem como a introdução de polibutadieno hidroxilado líquido (PBHL) na formulação das matrizes fenólicas, alteraram as propriedades dos compósitos

3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para o estudo da superfície da fratura dos compósitos obtidos. O comportamento da fratura é afetado por muitas variáveis, incluindo a natureza da fibra e da matriz, a interação fibra/matriz, a quantidade de vazios ("voids") na matriz, a carga e o ambiente a que foram submetidas às amostras, dentre outros fatores.

3.2.3 – Absorção de Água

Também foi realizado no presente trabalho um estudo referente a absorção de água. Em polímeros reforçados com fibras vegetais, 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 (matriz), isoladamente. Considerando que estes materiais podem ser expostos a umidade quando aplicados, sendo que isto pode ocorrer a diferentes temperaturas, estudos referentes a absorção de água se revestem de interesse acadêmico e prático. 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) (ALVAREZ, 2004; POTHAN, 2004).

A matriz polimérica e a fibra vegetal normalmente diferem no comportamento referente à absorção de água, quando analisados individualmente. Estudos realizados com materiais compósitos reforçados com fibras vegetais, mostraram que o modelo de difusão Fickiano pode ser válido para o estudo de difusão de água nestes materiais (POTHAN, 2004). A penetração de umidade em materiais compósitos é conduzida por diferentes mecanismos, mas o principal normalmente consiste no de difusão. Além deste, um mecanismo de capilaridade pode envolver o fluxo de água para a interface fibra-matriz, além de transporte de água para vazios, microfendas gerados durante o processamento do material. O efeito total observado é consequência destes fatores e pode ser discutido considerando o modelo de difusão (ESPERT, 2004; COMYN, 1985).

O mecanismo de difusão em polímeros vítreos pode ser classificado de acordo com a mobilidade das moléculas que se difundem comparada com a mobilidade de segmentos das cadeias. Neste sentido, três diferentes categorias de difusão podem, em princípio, ser consideradas (ESPERT, 2004; COMYN, 1985).

1- A velocidade de difusão da molécula que penetra no meio é menor que a mobilidade de segmentos de polímeros. O equilíbrio no interior do material é rapidamente atingido, sendo mantido, independentemente do tempo transcorrido.

2- A velocidade de difusão da molécula que penetra o meio é maior que a de processos de relaxação dos segmentos poliméricos. Esta difusão é caracterizada pelo desenvolvimento de uma região em que o polímero está intumescido. Esta interface avança, à medida que a água se difunde, diminuindo o volume da região central (vítrea) até que todo o material esteja intumescido.

3- Uma situação anômala (não segue o modelo Fickiano) acontece quando a mobilidade das moléculas que penetram no meio é comparável com as relaxações de segmentos de cadeia polimérica (caso intermediário entre 1 e 2).

A forma da curva de sorção definida pela equação (13) pode ser usada para distinguir se o material tem comportamento que segue o mencionado nos itens 1,2 ou 3:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (13)$$

M_t é o conteúdo de umidade no tempo t , M_∞ = conteúdo de umidade no equilíbrio e k , n correspondem a constantes

Se a difusão acontece segundo o modelo Fickiano (caso 1), $n = 0,5$; se ocorre conforme caso 2, $n \geq 1$; e para difusão anômala (caso 3), $0,5 < n < 1$.

A absorção de umidade em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais normalmente segue situação 1 (difusão Fickiana). As características da difusão fickiana são descritas como: [1] as curvas de absorção são lineares nos estágios iniciais e [2] acima da parte linear.

A equação (13) em escala logarítmica torna-se:

$$\log \left[\frac{M_t}{M_\infty} \right] = \log k + n \log t \quad (14)$$

Substituindo-se os dados experimentais na equação (14) pode-se fazer o estudo cinético da difusão determinando-se **k** e **n** a partir do intercepto e da inclinação da parte linear da curva obtida.

Para tempos da ordem de $M_t/M_{\infty} \leq 0,5$, a equação (15) pode ser considerada, a partir da qual o coeficiente de difusão (D), um importante parâmetro do modelo de Fick, pode ser obtido:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{0,5} t^{0,5} \quad (15)$$

Da inclinação da parte linear da curva de $\frac{M_t}{M_{\infty}}$ versus $\frac{t^{0,5}}{L}$ (sendo L a dimensão da espessura da amostra) obtém-se D .

Como a difusão envolve mobilidade de moléculas, a temperatura deve ativar o processo. No modelo Fickiano, pode-se considerar que a difusão segue uma relação do tipo Arrhenius:

$$D = D_0 e^{(-E_a/RT)} \quad (16)$$

D_0 = Índice de permeabilidade, E_a = Energia de ativação do processo de difusão e R = Constante universal dos Gases. Gráficos de $\ln D$ versus $1/T$ (absorção de água avaliada, em temperaturas diferentes), permitem obter D_0 e E_a .

3.2.4 – Análise Termica Dinâmica Mecânica (DMTA)

Os compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente foram caracterizados por DMTA, que corresponde a uma técnica não muito utilizada para polímeros reforçados com fibras vegetais, quando comparada a sua aplicação em compósitos reforçados com fibras sintéticas. Entretanto, estudos das propriedades dinâmico-mecânicas destes compósitos reforçados com fibras vegetais são de grande importância, considerando que estes materiais podem sofrer solicitações dinâmicas durante a sua utilização (TRINDADE, 2005). As propriedades mecânicas avaliadas neste tipo de análise são resultantes de solicitações em condições dinâmicas, normalmente com variação da temperatura.

A técnica de DMTA fornece informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma solicitação dinâmica. A partir destas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, rigidez, módulo e amortecimento; obter dados acerca de outros aditivos; concentração dos componentes, bem como avaliar o grau de tensões internas em peças poliméricas moldadas (CANEVAROLO, 2004), para citar os aspectos mais importantes relacionados a este trabalho.

Os resultados obtidos via DMTA permitem correlacionar a estrutura com as propriedades de sólidos e líquidos viscoelásticos, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e viscosa (CANEVAROLO, 2004). Neste tipo de análise, a tensão ou a deformação é uma oscilação oscilatória, normalmente senoidal, com uma frequência angular $\omega = (2\pi f)$. Considera-se que o equipamento aplique uma deformação senoidal do tipo $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ e meça a tensão resposta como função de temperatura ou

freqüência. Essa tensão resposta irá depender do comportamento do material (CANEVAROLO, 2004).

Se um corpo de comportamento elástico ideal é submetido a uma deformação senoidal do tipo

$$\gamma = \gamma_0 \text{ sen } (\omega t) \quad (17)$$

em que γ é amplitude, γ_0 é a amplitude máxima da deformação, ω é a freqüência e t é o tempo, a tensão resposta também, será senoidal e estará em fase com a deformação, isto é,

$$\sigma = \sigma_0 \text{ sen } (\omega t) \quad (18)$$

sendo σ a tensão aplicada, σ_0 a tensão máxima.

Como

$$E = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \quad (19)$$

Então a deformação resposta pode ser escrita como

$$\sigma = E\gamma_0 \text{ sen } (\omega t) \quad (20)$$

Para um corpo de comportamento viscoso ideal, a tensão resposta também será do tipo senoidal, porém estará 90° fora de fase com a deformação.

Como a deformação aplicada é $\gamma = \gamma_0 \text{ sen } (\omega t)$, então

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \omega\gamma_0 \cos (\omega t) \quad (21)$$

e a tensão resposta é

$$\sigma = n \omega \gamma_0 \cos (\omega t) \quad (22)$$

Para um corpo de comportamento viscoelástico linear, a tensão resposta será do tipo senoidal e estará defasada da deformação por um certo ângulo δ ($0 \leq \delta \leq \pi/2$), isto é, como

$$\gamma = \gamma_0 \text{ sen } (\omega t) \quad (23)$$

então,

$$\sigma = \sigma_0 \text{ sen } (\omega t + \delta) \quad (24)$$

A equação da tensão resposta pode ser desenvolvida, aplicando-se a regra de $\text{sen}(A+B) = \text{sen } A \cos B + \text{sen } B \cos A$ e obtém-se, então,

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta \quad (25)$$

Esta última equação mostra que a tensão resposta pode ser resolvida em duas componentes:

$\sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta$ - é a componente em fase com a deformação e está relacionada à energia elástica armazenada.

$\sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta$ - é a componente 90° fora de fase com a deformação e está relacionada à energia viscosa dissipada.

Dividindo-se cada uma dessas componentes da tensão resposta pela deformação senoidal aplicada, obtêm-se duas componentes em termos de módulo.

$$E' = \frac{\sigma_0 \sin(\omega t)}{\gamma_0 \sin(\omega t)} \cos \delta \quad (26)$$

e

$$E'' = \frac{\sigma_0 \cos(\omega t)}{\gamma_0 \sin(\omega t)} \sin \delta \quad (27)$$

O módulo oriundo da componente da tensão resposta em fase com a deformação, E' , é denominado módulo de armazenamento. O módulo oriundo da componente de tensão resposta 90° fora de fase com a deformação, E'' , é denominado módulo de perda. Assim, um material viscoelástico será caracterizado por dois valores de módulo: E' e E'' .

Matematicamente, é comum representar o módulo do sistema, E^* , como um número complexo composto pelas duas componentes:

$$E^* = E' + iE'' \quad (28)$$

em que a parte real do número complexo constitui-se do módulo de armazenamento e a parte imaginária do módulo de perda.

A razão entre os valores de módulo de perda, E'' , e módulo de armazenamento, E' , define uma grandeza denominada tangente de perda, $\tan \delta$, isto é,

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (29)$$

Em outras palavras, a tangente de perda, também denominada fricção interna ou amortecimento, corresponde a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. Esta relação é muito útil na caracterização de sistemas

poliméricos. Assim, materiais mais rígidos irão apresentar valores de $\tan \delta$ menores e, portanto, materiais mais flexíveis irão apresentar valores de $\tan \delta$ maiores. As grandezas E' , E'' e $\tan \delta$ definidas são, em geral, dadas em função da temperatura ou da frequência em um ensaio de DMTA. Pode-se obter, em um mesmo gráfico, as curvas de E' , E'' e $\tan \delta$ (CANEVAROLO, 2004).

O amortecimento é um indicativo de quanto o comportamento do material viscoelástico desvia do comportamento puramente elástico. Materiais com alto amortecimento dissipam muito da energia que foi usada para deformá-lo. Materiais com comportamento puramente viscoso (materiais Newtonianos, como a água, por exemplo) são um caso extremo de total dissipação de energia em calor, tendo então, um amortecimento infinito ($\tan \delta = \infty$ ou $\delta = 90^\circ$). Por outro lado, um material perfeitamente elástico como uma mola ideal, não apresenta amortecimento ($\tan \delta = 0$). Materiais poliméricos apresentam um comportamento intermediário entre estes dois extremos e são chamados de viscoelásticos, com $0 < \tan \delta < \infty$, sendo na prática $0,001 < \tan \delta < 3$. Quando $\tan \delta = 1$, o ângulo de defasagem é de 45° e os dois módulos são iguais (CANEVAROLO, 2004).

A técnica de DMTA é muito sensível para detectar mudanças nos movimentos de segmentos de cadeias poliméricas (transições), por exemplo em função da temperatura. As relaxações secundárias que acontecem no estado vítreo podem ser facilmente estudadas, bem como processos de relaxação mais significativos, como os que ocorrem na temperatura de transição vítrea (T_g) (MURAYAMA, 1982; CANEVAROLO, 1991).

Todos os materiais amorfos apresentam transição vítrea, em que o comportamento mecânico do material varia de um comportamento típico de material rígido para o de um material elastomérico. A temperatura de transição vítrea (T_g) é um dos parâmetros mais importantes de um polímero, determinando a temperatura máxima de aplicação (para polímeros rígidos) e a mínima temperatura de uso para polímeros elastoméricos (COOK, 2004).

Em polímeros termorrígidos (entrecruzados), a T_g varia de acordo com o grau de entrecruzamento. Este efeito se deve ao movimento molecular ocorrer principalmente nos segmentos existentes entre uma ligação cruzada e outra. Quanto maior for a extensão do entrecruzamento, mais restritos se tornam esses movimentos e maior será a estabilidade dinâmico-mecânica, representado por um maior valor de T_g (COOK, 2004). Alguns polímeros termorrígidos, devido ao seu alto grau de entrecruzamento, não apresentam transição vítrea.

A alta densidade de ligações entrecruzadas, pode elevar a Tg para valores acima da temperatura de decomposição do material (HE, 2003).

Quando fibras vegetais são incorporadas ao polímero termorrígido, outros fatores devem ser considerados no estudo das propriedades dinâmico-mecânicas. Estas propriedades são determinadas, por exemplo, pela morfologia do sistema e pelas propriedades dos componentes individuais (reforço e matriz) (TRINDADE, 2005).

Outro fator importante a ser considerado no estudo dos materiais compósitos com DMTA é a natureza da interface fibra-matriz, onde se destaca o grau de adesão fibra-matriz (BACKMAN, 2004). Do ponto de vista macroscópico, para se aproveitar todo o potencial do material de reforço, é necessário que haja boa adesão na interface fibra-matriz, durante a aplicação. Em relação à adesão fibra-matriz, existem varias propriedades na região interfacial que podem afetar as propriedades mecânicas dos compósitos. Dentre estas propriedades pode-se destacar a possibilidade das fibras serem circundadas por uma "interfase", ou seja, a região ao redor das fibras pode apresentar propriedades diferentes da matriz. Em muitos casos, a interfase está propositadamente presente no compósito devido à reação ou recobrimento das fibras com outro material, como um elastômero, antes da utilização como reforço no compósito. Entretanto, existem muitos casos em que uma interfase pode ser inesperadamente formada devido à natureza físico-químico dos materiais utilizados nos compósitos (CARLIER, 2001). Esta interfase pode ser resultante de varias possibilidades, tais como:

- uma camada rígida do polímero (matriz) próxima à superfície da fibra. A maior rigidez desta camada, em relação ao restante da matriz, é gerada pela restrição dos movimentos moleculares devido às interações fibra-matriz (TRINDADE, 2005).

- uma camada próxima à superfície com propriedades mecânicas inferiores, que podem ser resultantes de tensões térmicas residuais, presença de vazios, os quais podem alojar agentes plasticizantes, como moléculas de água, por exemplo (BACKMAN, 2004).

4 – MATERIAIS e MÉTODOS

4.1 – Materiais

A lignina utilizada neste trabalho foi gentilmente cedida por Dedini SA, Piracicaba SP, onde a mesma é extraída do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo Organosolve, utilizando acetona/água como solvente sob catálise ácida (ácido sulfúrico).

A lignina Indulin, produzida pela indústria Westvaco Polychemicals Department -USA, é extraída do licor residual resultante do processo de polpação Kraft da madeira, principalmente de pinus e purificada. Segundo o fabricante, esta lignina é livre de carboidratos residuais.

O álcool furfurílico é proveniente da Sigma-Aldrich, 99%.

As fibras de sisal estão disponíveis nos laboratórios do Grupo de Físico-Química Orgânica / IQSC / USP, tendo sido gentilmente cedida por INCOMAR (Indústria e Comércio Marques – São Paulo SP).

O polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL), nome comercial Liquiflex H, foi gentilmente cedido pela Petroflex Ind. Com., Rio de Janeiro, Brasil. O PBHL é classificado como sendo um polímero do tipo poliálcool, derivados do butadieno com hidroxilas terminais reativas, apresentando baixo teor de umidade e baixa massa molar (no caso, massa molar numérica média = 2700 g/mol, conforme informação da Petroflex), obtido de um processo de polimerização em solução de alta pressão e temperatura. Este polímero apresenta teor de hidroxila igual a 0,81 meq/g. O PBHL foi usado sem nenhum tipo de tratamento prévio.

4.2 – Métodos

4.2.1 – Síntese do Pré-Polímero Fenólico

Em um balão de 3 bocas adicionou-se fenol e formaldeído (solução a 37%), e hidróxido de potássio, todos da marca Synth, nas seguintes proporções em massa: 1,0:1,38:0,06, respectivamente. Neste balão, montou-se um sistema com condensador refrigerado por serpentina, agitação mecânica e termômetro (Figura 19). Inicialmente, aqueceu-se até 70 °C, mas por ser a reação exotérmica, a temperatura aumentou para 98 °C. Após 40 min, a temperatura retornou para 70 °C. Manteve-se o sistema em agitação por 1 h. Na sequência, resfriou-se o sistema até a temperatura ambiente e neutralizou-se a solução de

pré-polímero obtida, usando HCl concentrado. A solução foi armazenada à temperatura de aproximadamente 10 °C.

A água presente na solução de pré-polímero *resol* foi evaporada em um sistema sob pressão reduzida (rotoevaporador), à temperatura de 40 °C. Em seguida, a resina foi colocada em um recipiente vedado e armazenada à temperatura de aproximadamente 10 °C.

Figura 19 - Sistema utilizado na síntese do pré-polímero fenólico.

4.2.2 – A dição de Polibutadieno Hidroxilado à Resina Fenólica

A resina fenólica foi misturada em um béquer com PBHL (2,5 e 10% em relação à massa de pré-polímero) com o auxílio de um agitador mecânico. A mistura foi realizada a temperatura ambiente até a completa dissolução do PBHL na resina fenólica. Devido ao maior teor de PBHL, a blenda contendo 10% de PBHL exigiu um tempo maior para a completa dissolução. Após vários testes laboratoriais, estabeleceu-se o tempo de 30 e 15 min para as blendas contendo 10 e 2,5%, respectivamente. Finalmente, a mistura foi adicionada ao molde e foi realizada a etapa de moldagem, conforme descrito a seguir.

4.2.3 – Preparação dos Termorrígidos Fenólicos e Termorrígidos PBHL/Fenólico

Primeiramente, pesou-se o pré-polímero **fenólico** ou a blenda **PBHL/fenólica** em béquer colocando-o em seguida sobre uma placa de aquecimento. Após esta etapa, sob agitação mecânica contínua, foi adicionado, gradativamente 10% em massa de resorcinol (acelerador de cura) (Synth) em relação à quantidade de pré-polímero ou blenda. Terminada a adição, a mistura foi aquecida até 50°C, mantendo-se esta temperatura por 30 min, para a

completa dissolução do resorcinol. Os termorrígidos fenólicos e PBHL/fenólicos foram moldados por compressão e temperatura. Foram realizados diversos testes laboratoriais em que a pressão exercida, o tempo e a temperatura foram variados com a finalidade de se estabelecer o melhor ciclo de cura. Após este estudo, o compósito que apresentou melhor desempenho no teste de resistência ao impacto foi preparado seguindo o ciclo de cura descrito na tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros do ciclo de cura adotado para preparação dos compósitos

<i>Etapa</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Força (ton)</i>
<i>1</i>	<i>30</i>	<i>75</i>	<i>7,5</i>
<i>2</i>	<i>30</i>	<i>75</i>	<i>10,0</i>
<i>3</i>	<i>30</i>	<i>85</i>	<i>12,5</i>
<i>4</i>	<i>30</i>	<i>85</i>	<i>15,0</i>
<i>5</i>	<i>30</i>	<i>85</i>	<i>17,50</i>
<i>6</i>	<i>30</i>	<i>95</i>	<i>20,0</i>
<i>7</i>	<i>30</i>	<i>105</i>	<i>20,0</i>
<i>8</i>	<i>60</i>	<i>115</i>	<i>20,0</i>
<i>9</i>	<i>90</i>	<i>125</i>	<i>20,0</i>

As moldagens por compressão foram realizadas em molde portátil constituído de duas placas, com resistências elétricas embutidas, comprimindo-se o molde com o uso de uma prensa com temperatura e pressão controladas. No carregamento do molde, a resina é um líquido viscoso, ocorrendo a polimerização e o entrecruzamento (cura) no molde sob pressão e aquecimento, conforme está representado na figura 20. Foi aplicado uma fina cama de cera de carnaúba no molde como agente desmoldante.

Figura 20 - Representação esquemática do sistema de moldagem por compressão utilizado. **1** = Prensa Hidráulica; **2** = Molde com sistema de aquecimento; **3** = Elevador hidráulico; **4** = Manômetro; **5** = Controlador de temperatura; **6** = Termômetro digital

4.2.4 – Preparação dos Compósitos de Matriz Fenólica Reforçados com Fibras de Sisal

Neste trabalho, foi utilizado um misturador fibra/matriz (projetado para a linha de pesquisa em que o presente projeto se insere). A figura 21 mostra o sistema utilizado para mistura da fibra com a matriz polimérica. Na preparação de compósitos, após adição do agente de cura (de acordo com o procedimento já descrito), a resina foi colocada no compartimento que lhe é próprio no sistema mostrado na figura 21. As fibras foram colocadas de forma dispersa no misturador. A impregnação fibra/resina ocorreu durante 30 min, a 50°C, através da rotação do compartimento de mistura fibra/resina. Em seguida, a mistura foi colocada no molde metálico, previamente revestido com cera de carnaúba (agente desmoldante), seguindo a moldagem sob pressão e temperatura, conforme descrito para termorrígidos.

As condições ótimas para confecção dos compósitos foram determinadas após vários testes laboratoriais em que foram variados parâmetros como tempo de impregnação, velocidade de rotação do compartimento de mistura e temperatura do recipiente da resina. As condições ideais estabelecidas após estes teste foram: impregnação durante 40 min, sendo que este intervalo de tempo foi dividido em duas etapas. Nos primeiros 20 min a rotação do tambor foi mantida a 20 rpm e nos 20 min finais a rotação foi aumentada para 40 rpm. A temperatura do recipiente termostatizado para introdução da resina foi de 65°C.

Encontradas as condições ótimas, os compósitos reforçados com fibras modificadas foram confeccionados segundo estas condições pré-determinadas. As fibras foram distribuídas aleatoriamente na matriz (3 cm).

Figura 21 – Sistema utilizado para mistura fibras/matriz polimérica.

4.2.5 – Preparação dos Compósitos de Matriz PBHL/Fenólica Reforçados com Fibras de Sisal

Nesta etapa, foram introduzidas diferentes frações de PBHL à matriz fenólica com a finalidade de aumentar a tenacidade da matriz fenólica e por conseqüência, dos compósitos finais obtidos. Para isto, foi adicionado 2,5; 5,0; 7,5; e 10% de PBHL em relação a massa de resina fenólica. A preparação da blenda PBHL/fenólica foi realizada de acordo com o procedimento descrito no item 4.2.2. Após esta etapa de mistura, os compósitos contendo matriz PBHL/fenólica foram preparados seguindo o mesmo procedimento adotado para os compósitos de matriz fenólica (Item 4.2.3). A figura 22 mostra de forma ilustrativa o processo de preparação dos compósitos contendo matriz PBHL/fenólica.

Figura 22 – Representação esquemática do processo de preparação dos compósitos de matriz PBHL/fenólica

4.3. – Tratamentos das Fibras

4.3.1 – Extração

As fibras foram submetidas à extração (extrator soxhlet) usando uma mistura dos solventes cicloexano/etanol (Synth) (1:1, v:v) durante 48 h, a fim de eliminar extrativos orgânicos solúveis nesta mistura. Na sequência, trocou-se a mistura de solventes por água e submeteu-se as fibras a extração por 24 h, com o objetivo de eliminar impurezas inorgânicas. Após esta etapa, as fibras foram colocadas para secar em estufa com circulação de ar, a 100°C, até massa constante.

4.3.2 – Tratamento da Fibra de Sisal com Lignina Hidroximetilada

As ligninas Indulin e Organosolve, utilizadas para modificar a superfície das fibras via reação, foram caracterizadas quanto à pureza, umidade, cinzas, hidroxilas fenólicas e

solubilidade em água e cicloexano/etanol, antes de serem utilizadas para modificação das fibras.

4.3.2.1 - Caracterização das Ligninas Indulin e Organosolve

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 eventualmente presentes e, conseqüente separação e determinação gravimétrica da lignina insolúvel no ácido utilizado (ácido sulfúrico, 72%).

a) Teor de lignina Klason insolúvel

1,0 g da lignina foi pesado e colocado em um almofariz com 15,0 mL de ácido sulfúrico (Synth) 72%, sendo então macerada e deixada por 24 h a 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 determinado as absorbâncias nos comprimentos de onda de 280 e 215 nm. As concentrações de lignina em g/L nas amostras diluídas foram calculadas pela seguinte expressão:

$$C(g / L) = \frac{4,53 \cdot (A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (30)$$

sendo:

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

A_{215} = valor da absorbância à 215 nm

A_{280} = valor da absorbância à 280 nm

Através da soma dos resultados obtidos em a) e b) se quantificou o teor de lignina total da amostra.

Determinação do teor de umidade

Esta determinação foi feita em triplicata, de acordo com a Norma ABNT (NBR9656). Em pesa-filtros previamente tarados, adicionou-se 1,0 g de amostra, sendo os mesmos acondicionados em estufa (105 ± 5°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:

$$\%Umidade = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (31)$$

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

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 os cadinhos 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:

$$\%Cinzas = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (32)$$

em que:

%Cinzas= percentuais de cinzas da amostra

m_1 = massa (g) de cinzas

m_2 = massa (g) de amostra seca.

Conteúdo de hidroxila fenólica

Utilizou-se o método de titulação condutométrica usando NaOH (Synth) (0,2N, previamente padronizado) como titulante. As titulações condutométricas, feitas em triplicata, baseiam-se na substituição de íons de uma determinada condutividade por outros de condutividade diferente.

Suspendeu-se 0,28 g de amostra de lignina em 30 mL de acetona (Synth) e 60 mL de álcool etílico (Synth) agitando-se por cerca de 30 min, sendo adicionado, em seguida 90 mL de água destilada. Manteve-se a suspensão à temperatura de 25°C com agitação. Titulou-se com NaOH e mediu-se a condutividade (μS) a cada volume adicionado. Calculou-se o teor de hidroxila de acordo com o ponto de equivalência, quando ocorreu um aumento na condutividade da amostra. A equação (33) foi utilizada para o cálculo do conteúdo de hidroxila fenólica:

$$\%OH_{FENOLICO} = \frac{V \times N \times 1,7}{m_a} \quad (33)$$

em que:

V= volume gasto de solução de NaOH(mL)

N= Normalidade padronizada da solução de NaOH

m_a= massa da amostra (g).

Solubilidade em cicloexano/etanol e em água

1 g de lignina foi colocada em papel filtro e, após vedação, colocou-se em sistema soxhlet por 4 h a 70 °C, em cicloexano/etanol (1:1 v/v) e posteriormente em água a 100°C, durante 4h. Após este período, a amostra foi seca em estufa de circulação de ar a 40°C e pesada até massa constante. A quantidade de lignina solubilizada foi determinada por gravimetria. A análise foi feita em triplicata.

4.3.2.2 – Reação de Hidroximetilação das Ligninas Indulin e Organosolve

Inicialmente, adicionou-se em torno de 450 g de lignina organosolve ao balão de reação com três bocas em 1000 mL de solução de KOH (Synth) pH9-10. Em seguida, adicionou-se 1400 g de formaldeído, 37% (Synth) e iniciou-se o aquecimento até 70°C, permanecendo nesta temperatura durante 1h. Um procedimento similar foi adotado para a lignina Indulin, com a diferença que esta lignina foi solubilizada em água destilada ao invés de uma solução de KOH. A lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar é solúvel somente em solução alcalina.

4.3.2.3 – Reação de Modificação das Fibras de Sisal com Lignina Indulin e Organosolve Hidroximetiladas

Após a reação de hidroximetilação da lignina, 60 g de fibras foram adicionadas ao balão de três bocas sendo iniciada a reação de modificação, a 70°C, deixando-se nesta temperatura por diferentes intervalos de tempo: 30 e 60 min. A figura 23 mostra o sistema utilizado nesta modificação química.

Figura 23 – Sistema utilizado nas modificações das fibras de sisal com lignina hidroximetilada.

Na sequência, transferiu-se as fibras para um béquer com bastante água. Utilizando-se uma peneira de 0,59 mm de abertura (28 mesh), descartou-se a água de lavagem ficando na peneira somente as fibras. Repetiu-se o processo de lavagem exaustivamente para que a lignina e o formaldeído não reagidos fossem eliminados. As fibras foram secas em estufa de circulação de ar a 105°C, até massa constante.

4.3.3 – Modificação Química da Superfície das Fibras de Sisal Via: Oxidação com Dióxido de Cloro (ClO_2) Seguido de Tratamento com Álcool Furfurílico (AF) e Poliálcool Furfurílico (PFA) e Graftização do Poliálcool Furfurílico via Geração de Radicais com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Esta parte do trabalho (até item 4.6.2 e item 4.7.8 e 4.7.9) foi executada durante estágio realizado no Laboratoire de Chimie des Substances Végétales – LCSV, Université de Bordeaux-1 – França, projeto Capes-Cofecub nº 422/03-05, sob orientação do Professor Dr. Alain Castellan, durante o período de setembro de 2004 até março de 2005.

4.3.3.1 – Preparação do Dióxido de Cloro (ClO_2)

A solução de ClO_2 foi preparada de acordo com o método descrito pela Encyclopedia of Chemical Technology (MARK, 1993). A tabela 2 traz as quantidades empregadas de cada reagente para a produção do ClO_2 .

Tabela 2 – Volumes utilizados na preparação do ClO_2 .

Clorito de sódio – NaClO_2	150 mL (420 g/L)
Acido sulfúrico – H_2SO_4	100 mL (4N)
H_2O destilada	1 L
Sulfito de sódio – Na_2SO_3	3 L

Em balão com duas bocas (balão nº1, Figura 24), colocou-se a solução de ácido sulfúrico agitando-se lentamente. A solução de clorito de sódio foi adicionada gota a gota com o auxílio de um funil. Foi mantido um fluxo de N_2 contínuo durante toda a adição da solução de sulfito de sódio. O dióxido de cloro formado foi coletado em um balão (balão nº2, Figura 24) contendo gelo triturado (preparado a partir de água destilada), onde se dissolveu lentamente. O balão é conectado a um elenmeyer de 4 L contendo a solução de sulfito de sódio utilizado para coletar o excesso de dióxido de cloro formado. Após a total adição da solução de sulfito de sódio, o fluxo de N_2 foi mantido por mais 5 min para arrastar completamente o dióxido de cloro. A solução de dióxido de cloro foi conservada em refrigerador. Torna-se necessário realizar uma dosagem do teor de ClO_2 antes de cada utilização, a fim de se conhecer precisamente a concentração da solução utilizada. A figura 24 ilustra o sistema utilizado na produção do dióxido de cloro.

Figura 24 – Esquema de preparação do dióxido de cloro.

4.3.3.2 – Dosagem da Solução de Dióxido de Cloro

Em um elenmeyer, foram adicionados 50 mL de água-se destilada, 20 mL de ácido sulfúrico (4N) e solução de iodeto de potássio (1N). Em seguida, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, foi adicionado precisamente 2 mL da solução de ClO_2 . A dosagem foi realizada com uma bureta graduada com solução de tiosulfato de sódio (0,1N).

É necessário 1 equivalente de dióxido de cloro para 5 equivalentes de iodo, ou seja, 1/5 moles de dióxido de cloro para cada mol de iodo. A concentração em g/L da solução de dióxido de cloro pode ser calculada pela seguinte formula.

$$C = \frac{(V_1 \times 0,1) \times 67,5}{0,1 \times 5} \quad (34)$$

em que:

C = concentração em g/L da solução de dióxido cloro

V_1 = volume de tiosulfato 0,1N adicionado

V_2 = volume da solução de ClO_2 tomado (2 mL)

4.3.3.3 - Síntese do Poliálcool Furfurílico – PFA

O PFA, usado posteriormente para modificação química da superfície das fibras foi sintetizado utilizando-se um método convencional para obtenção de resinas furânicas, ou seja, a polimerização em meio ácido (NGUYEN, 1992). Cerca de 100 g de álcool furfurílico foram misturados com uma solução aquosa de ácido sulfúrico (0,023 mol/L) sob refluxo e agitação, durante 55 min, a 85°C. A temperatura foi mantida constante através de um banho térmico. No fim do intervalo de tempo considerado, duas camadas se formaram, uma fase orgânica (mais densa) rica em PFA e outra fase aquosa. O PFA foi então extraído com diclorometano e a fase aquosa foi descartada. O polímero foi lavado exaustivamente com água destilada até a neutralização. Em seguida, sulfato de sódio foi adicionado ao PFA para remoção de umidade residual. A mistura PFA/sulfato de sódio foi então filtrada utilizando-se filtro de papel. Na última etapa do processo, o diclorometano é evaporado sob pressão reduzida (rotoevaporador). A figura 25 mostra de forma esquemática o processo de preparação do PFA. O PFA apresentou viscosidade de 220 cPs, a temperatura ambiente.

Figura 25 – Representação esquemática do processo de obtenção do PFA.

4.3.3.4 – Oxidação das Fibras de Sisal com ClO_2

Em uma embalagem plástica adicionou-se fibras de sisal (2,0 g), solução de ClO_2 (18 mL) e ácido acético (Sigma-Aldrich) (0.5 mL). As fibras e os reagentes foram homogeneizados durante 5 min e depois colocados sob aquecimento em banho-maria a 55 °C, por 45 min. Em seguida, as fibras foram lavadas com H_2O até se alcançar pH similar ao da água. Em seguida, as fibras foram secas em estufa com circulação de ar. Foram testadas diferentes concentrações da solução de ClO_2 utilizada para reagir com a lignina presente nas fibras. As concentrações de lignina e ClO_2 que reagiram foram ajustadas pela seguinte equação.

$$\text{Número de moles} = \frac{m_a}{MM} \quad (35)$$

em que:

m_a = massa da amostra (g)

MM = Massa Molar (g/mol)

Para o cálculo de número de moles da lignina que reagiu com número de moles de ClO_2 , foi utilizada a massa molar média das estruturas predominantes presentes na lignina (siringila e guaiacila – Figura 26), ou seja, 180 g/mol.

Figura 26 - Estruturas guaiacila e siringila presentes na lignina.

4.3.3.5 - Modificação das Fibras com Álcool Furfurílico e Poliálcool Furfurílico

Após a reação com ClO_2 , as fibras de sisal foram colocadas em um erlenmeyer, onde se adicionou o álcool furfurílico (10 mL). Impregnou-se as fibras com o álcool por 5 min (sob agitação), sendo em seguida o sistema aquecido em banho de óleo, durante 4 h, a 100 °C. O erlenmeyer foi agitado de tempos em tempos. Ao final da reação, as fibras foram lavadas com etanol e filtradas em funil de placa porosa. Em seguida, as fibras foram acondicionadas em cartuchos de papel (previamente seco e tarado) sendo então submetidas à extração com etanol, em um soxhlet, por 16 h, a fim de retirar o excesso de álcool furfurílico ainda presente na fibra. Após a lavagem em soxhlet, o cartucho contendo as fibras foi seco em estufa a 80°C, por 24h. Em seguida, as fibras foram pesadas, verificando-se então se houve ganho ou perda de massa, já que pode ocorrer extração parcial de componentes das fibras.

Para a reação com PFA, foi adotado procedimento similar, mas o tempo de reação a 100°C foi reduzido de 4h para 2h e a lavagem de fibras em soxhlet, por 16 h, foi realizada com acetona, que se mostrou melhor solvente para o PFA que o etanol. A figura 27 mostra de uma forma esquemática as etapas envolvidas no processo de modificação das fibras com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$ e $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$.

Figura 27 - Representação esquemática do processo de modificação das fibras com ClO_2 + AF e ClO_2 + PFA.

4.3.3.6 - Modificação Química das Fibras de Sisal com PFA via Geração de Radicais com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

O procedimento foi adaptado da literatura (NGUYEN, 1992). A reação de graftização do PFA via geração de radicais foi conduzida em meio ligeiramente ácido (pH igual ao da água destilada). Inicialmente, 5mmol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ foram dissolvidos, sob agitação mecânica, em 100 mL de água destilada. Em seguida, foram adicionados 2,50 g PFA. A mistura foi aquecida até 90°C e ficou sob agitação mecânica até a completa dissolução do PFA. Após a dissolução, foram adicionadas 1g de fibras de sisal (3cm de comprimento), ocorrendo a reação durante 20 min, sob refluxo. Na seqüência, as fibras foram colocadas em cartucho de papel (previamente seco e tarado) e submetidas à extração com acetona, em um soxhlet, por 16 h. Após a lavagem em soxhlet, as fibras e o cartucho foram secos em estufa com circulação de ar a 60°C, durante 24hs. Em seguida, as fibras foram pesadas, verificando-se então o ganho de massa.

4.3.4 – Tratamento das Fibras de Sisal com Polibutadieno Hidroxilado

Nesta modificação foi utilizado o polibutadieno hidroxilado (PBHL) como agente modificador. Com o auxílio de um agitador mecânico, cerca de 42g de fibras de sisal extraídas em ciclohexano/etanol foram impregnadas com 10% de PBHL em relação a massa de fibras, ou seja, 4,2g. Em seguida as fibras pré-impregnadas com PBHL foram misturadas

à matriz fenólica para a obtenção do compósito. A etapa de preparação do compósito reforçado com fibras modificadas com PBHL seguiu o mesmo procedimento descrito no item 4.2.5.

4.4 – Extração e Caracterização da Hemicelulose e da Lignina de Sisal

A lignina e a hemicelulose foram extraídas do sisal para posterior caracterização.

As fibras de sisal foram previamente submetidas a tratamento em extrator soxhlet com uma mistura de cicloexano/etanol (1:1, v/v), por 48 h e depois com água, por 24 h. As fibras foram secas em uma estufa com circulação de ar (100 °C) e pulverizadas usando um moinho Forplex. Este tratamento visa eliminar impurezas superficiais, solúveis em solventes orgânicos e água.

4.4.1 – Extração da Hemicelulose

O procedimento foi adaptado daquele descrito por Sun e Tomkinson (SUN e TOMKINSON, 2002). As fibras de sisal (50 g) foram adicionadas em um reator com 1,5 L de uma solução aquosa de KOH 0,5 M, sob atmosfera de nitrogênio, durante 3,5h a 35°C. Após este período, o resíduo sólido foi filtrado, lavado com água e depois com etanol. O filtrado foi neutralizado (pH 5,5) com uma solução de ácido acético (6M). A Hemicelulose contida no filtrado neutralizado foi isolada por precipitação, usando-se três frações de etanol 95%. A hemicelulose precipitada foi lavada exaustivamente com água e seca sob vácuo na presença de anidrido fosforoso (Sigma-Aldrich). A composição da hemicelulose extraída das fibras de sisal foi determinada de acordo com procedimento descrito por Ruiz e Ehman (RUIZ, 1996), o qual é baseado na hidrólise ácida da hemicelulose e análise quantitativa do teor de monossacarídeos por HPLC (High Performance Liquid Chromatograph). O equipamento utilizado correspondeu ao Hewlett Packard Model 1090 HPLC equipado com detector de índice de refração. Para a análise do teor de glucose, xilose e arabinose foi empregada a coluna Biorad Aminex7 HPX-87C e para determinação de mannose e galactose foi usada a coluna Biorad Aminex7 HPX-87P. O eluente utilizado foi água deionizada, fluxo 0,6 mL/min⁻¹ e temperatura da coluna 85°C.

O rendimento foi de **60%**, calculado a partir do teor de hemicelulose encontrado para as fibras de sisal utilizadas neste trabalho (Tabela 3). A pureza foi de aproximadamente **90%**. A figura 28 ilustra o processo de extração da hemicelulose de sisal.

Figura 28 – Representação esquemática do processo de extração de hemicelulose.

4.4.2 - Extração da Lignina Método Acidólise

O procedimento foi adaptado daquele descrito por Gellerstedt et al. (GELLERSTEDT, 1994). As fibras secas e moídas (100 g) foram misturadas com uma solução (1L) de dioxano (0,1 M) e HCl (8,5:1,5, v:v) sendo em seguida a mistura aquecida em ambiente de nitrogênio, a 100 °C, por 3h. O sólido foi filtrado e lavado com uma solução dioxano-água recém-preparada (3 x 500 mL, 8,15:1,5) sem HCl. Alíquotas combinadas foram parcialmente evaporadas sob vácuo (30 mbar). A adição de água, seguida de evaporação sob vácuo, permitiu a completa eliminação do dioxano. Estas condições mantêm o pH da solução acima de 1,0, evitando a excessiva despolimerização da lignina. A lignina precipitada foi centrifugada e seca sob vácuo na presença de anidrido fosforoso. A figura 29 apresenta um esquema deste processo de extração.

4.4.3 – Purificação da Lignina

O procedimento foi adaptado a partir do descrito por Sun e Tomkinson (SUN, 2002). A lignina isolada das fibras de sisal (200 mg) foi dissolvida em 10 mL solução aquosa KOH (5%). A mistura foi agitada durante 30 min a 40°C. Após este intervalo de tempo, a lignina foi precipitada em meio ácido (pH 2, solução HCl), centrifugada e seca sob vácuo, na presença de anidrido de fosforoso. O grau de pureza da lignina de sisal foi estimada através da determinação do teor de lignina Klason corrigida pela contribuição de lignina solúvel (MAEKAWA, 1989). A pureza da lignina obtida situou-se em torno de **90%**. O rendimento da lignina isolada foi em torno de **10%**, tendo sido calculado a partir do teor de lignina presente nas fibras de sisal (Tabela 3).

Figura 29 - Representação esquemática do processo de extração da lignina de sisal.

4.5 – Derivatização da Lignina Extraída do Sisal

4.5.1 - Oxidação da Lignina com Dióxido de Cloro (ClO_2)

A fim de avaliar a reatividade da lignina presente na fibra lignocelulósica, frente a reação de modificação química com AF e PFA, previamente considerada para a fibra, a lignina foi submetida a oxidação e posteriormente a reação com álcool furfurílico e poli-álcool furfurílico, de forma similar à feita para a fibra.

A lignina extraída foi dispersa em água (30 mL). Então, a suspensão foi tratada com uma solução aquosa de ClO_2 (5 mL, 5 mmol) e ácido acético (6 μL) a 55 °C. Após 30 min, a solução foi centrifugada e o precipitado lavado várias vezes com água. A lignina oxidada foi seca em dessecador na presença de anidrido fosforoso. A solução de ClO_2 foi preparada de acordo com o procedimento descrito previamente (item 4.3.3.1).

4.5.2 – Modificação da Lignina com Álcool Furfurílico

O procedimento foi adaptado a partir daquele utilizado para fibras de bagaço de cana-de-açúcar (TRINDADE, 2004). A lignina oxidada (30 mg), colocada em um reator em suspensão com tolueno (0,5 mL) e álcool furfurílico (20 μL) foi misturada a 100 °C por 2 h. Em seguida, a mistura foi centrifugada e lavada com tolueno. A lignina modificada foi seca

sob vácuo na presença de anidrido fosforoso. Um incremento de massa de **10%** foi observado.

4.5.3 - Modificação da Lignina com Políálcool Furfúrico

A lignina oxidada com ClO_2 (30 mg) foi colocada em um reator, adicionando-se (0,2 mL) de tolueno, formando uma suspensão. Esta suspensão foi submetida a ultra-som durante 15 min. Em seguida, 0,3 mL de uma solução de PFA/tolueno, contendo 5mg/mL, foi adicionada ao reator. Esta mistura foi agitada durante 2h a 100°C. A seguir, a mistura reacional foi centrifugada e lavada com tolueno diversas vezes. A lignina modificada foi seca sob vácuo na presença de anidrido de fósforo. Foi observado um ganho de massa de **12%**.

4.6 – Caracterização da Hemicelulose e da Lignina Isolada e das Ligninas Derivatizadas

4.6.1 - Ressonância Magnética Nuclear ^1H , ^{13}C e ^{31}P

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em tubos de 5 mm em um equipamento Bruker Avance DPX-400 a 300K usando DMSO- d_6 (Sigma-Aldrich) como solvente. Os deslocamentos químicos foram referenciados a partir dos sinais residuais do DMSO (^1H : 2,50 ppm; ^{13}C : 39,39 ppm) para este solvente e a partir de uma pequena quantidade de DMSO adicionada à D_2O (^1H : 2,71 ppm; ^{13}C : 39,39 ppm). Para os espectros de ^1H , foram utilizadas 60 mg/mL de lignina e 40 mg/mL de hemicelulose e foram coletadas um total de 128 varreduras. Para os espectros de ^{13}C , a concentração de lignina foi de 150 mg/mL e de 60 mg/mL para hemicelulose, pulso com largura de 90°, com tempo de aquisição de 2,5 s de tempo de relaxação. Acetil-acetonato de Cromo (III) (0,01M) foi adicionado ao tubo de RMN contendo a solução de lignina, para promover a completa relaxação de todos os núcleos. Um total de 20.000 varreduras foram coletadas.

Previamente à análise de RMN ^{31}P , a lignina foi derivatizada segundo o procedimento descrito por Argyropoulos et al (ARGYROPOULOS, 1994; GRANATA, 1995; ARGYROPOULOS, 2002). Um solvente composto pela mistura de piridina (Sigma-Aldrich) e CDCl_3 (Sigma-Aldrich) (1,6:1, v/v), seco com peneira molecular, foi usado como solução estoque. Além disso, uma solução de acetil-acetonato de cromo (III) em piridina/ CDCl_3 (5mg/mL) foi adicionada para atuar como agente de relaxamento na solução estoque. A lignina foi fosforilada com 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-132-dioxofosfolano (Sigma-Aldrich). Colesterol (Sigma-Aldrich) (43 mg/mL) foi usado como um padrão interno. Cerca de 30 mg da amostra de lignina foi dissolvida em 0,5 mL de DMF (Sigma-Aldrich) em um frasco de vidro de 2 mL selado com parafilme. Então, 0,3 mL de solução estoque piridina/ CDCl_3 foi adicionada,

seguido pela adição das soluções de 0,1 mL do padrão interno e do reagente de repouso. Para esta mistura, o reagente de fosforilação (0,1 mL) foi adicionado, e o frasco, firmemente fechado, foi agitado para assegurar uma mistura completa. Após a derivatização, a mistura foi transferida para um tubo de 5 mm para as medidas de RMN ^{31}P .

O espectro de RMN ^{31}P quantitativo foi registrado em um espectrômetro Bruke DPX-200 operando a 81 MHz. Os espectros foram registrados utilizando pulso com largura de 90° e tempo de relaxação entre pulsos de 5 s. Aproximadamente 1000 varreduras foram realizadas para assegurar uma alta relação sinal/ruído.

4.6.2 - Espectroscopia de UV-Vis e Infravermelho (FTIR)

Espectros de UV-Visível foram registrados em um espectrômetro Perkin-Elmer Lambda 18. Os espectros FT-IR foram obtidos usando um espectrômetro Perkin-Elmer Paragon 1000 PC. A lignina foi misturada com KBr (lignina:KBr, 2:200 mg) e prensada sob vácuo para a formação de pastilhas.

4.6.3 - Análise Térmica – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA)

A análise de DSC foi realizada com o equipamento da Shimadzu DSC modelo 50. Foram utilizadas amostras com massa variando entre 6,5–7,6 mg, realizando-se corridas no intervalo de 25–600 $^\circ\text{C}$, com razão de aquecimento de 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 20 mL/min. A análise de TG foi realizada com o equipamento da Shimadzu TG modelo 50 WSI. Utilizou-se amostras com massa de 10–10,4 mg. Realizou-se corridas no intervalo 25–800 $^\circ\text{C}$, com razão de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 mL/min.

4.7 - Caracterização das Fibras de Sisal

4.7.1 - Determinação do teor de Umidade

Pesou-se 3 amostras de 1 grama em pesa-filtros previamente tarados. Colocou-se as amostras em estufa a 105 ± 2 $^\circ\text{C}$ por 4 h. Transferiu-se as amostras para o dessecador e pesou-se até atingir massa constante. O teor de umidade foi calculado pela fórmula:

$$\%U = \frac{m_i - m_{as}}{m_i} \times 100 \quad (36)$$

sendo:

U = umidade expressa em % da massa inicial da amostra.

m_i = massa inicial da amostra (g) ; m_{as} = massa da amostra seca (g)

4.7.2 - Determinação do teor de Cinzas

Determinou-se as cinzas das fibras de acordo com a norma TAPPI T211 om-85 (ASH, 1991). Utilizou-se cadinhos previamente tarados a 600 °C. Pesou-se 3 amostras de 1 g em cadinhos. Aqueceu-se os cadinhos em bico de Bunsen para combustão lenta da amostra, até desaparecer a chama do seu interior. Em seguida levou-se os cadinhos à mufla a temperatura de 600 °C por 4 h. Colocou-se as amostras calcinadas em dessecador para resfriamento até massa constante. O teor de cinzas foi obtido pela seguinte expressão:

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (37)$$

sendo:

% Cinzas = Teor percentual de cinzas

m_1 = massa (g) de cinzas

m_2 = massa (g) de amostra seca

4.7.3 - Lignina Klason

Este método (FENGEL, 1984) 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

Essa análise foi realizada em triplicata. Pesou-se cerca de 1,0 g amostra, colocou-se em um almofariz com 15,0 ml de ácido sulfúrico 72%, macerou-se e deixou-se por 24 h a temperatura ambiente. Em seguida transferiu-se para um balão de 1,0 L adicionando-se 560 mL de água, seguindo 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 é então seca em estufa a 105°C, até massa constante.

b) Teor de lignina Klason solúvel

O filtrado obtido da lignina Klason insolúvel foi analisado através de espectroscopia na região de ultravioleta (UV), sendo determinado as absorbâncias nos comprimentos de onda de 280 e 215 nm como descritos no método TAPPI T13 m-54 (FENGEL, 1984).

As concentrações de lignina em gramas/litro nas amostras diluídas foram calculadas pela seguinte expressão:

$$C(g/L) = \frac{4,53 \cdot (A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (38)$$

sendo:

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

A215 = valor da absorbância a 215 nm

A280 = valor da absorbância a 280 nm

Através da soma dos resultados obtidos em a) e b), se quantificou a concentração total de lignina das amostras.

4.7.4 - Determinação do Teor de Holocelulose em Fibras Lignocelulósicas

A holocelulose corresponde à fração de celulose e hemicelulose juntas. Este procedimento foi realizado de acordo com o método descrito na norma TAPPI T19 om-54. Pesou-se 3 amostras de 3 g de fibra moída e seca em erlenmeyers de 250 mL. Adicionou-se 120,0 mL de água destilada, 1,0 mL de ácido acético (Synth) e 2,5 g de clorito de sódio (Sigma-Aldrich). Cobriu-se os recipientes com erlenmeyers de 150 mL e aqueceu-se a mistura à temperatura de 70 °C. Após 1 h, adicionou-se 1,0 mL de ácido acético glacial (Synth) e 2,5 g de clorito de sódio. Repetiu-se o procedimento. Ao final de 3 h a mistura foi resfriada para temperatura abaixo de 10 °C. A mistura foi filtrada em funil de vidro sinterizado previamente tarado. Lavou-se com água até o filtrado sair incolor e com pH igual ao da água utilizada. Em seguida lavou-se com 3 porções de metanol (Synth) e secou-se em estufa a vácuo à temperatura de 50 °C. Transferiu-se o filtrado para o dessecador e pesou-se até atingir massa constante. A porcentagem de holocelulose foi obtida pela seguinte expressão.

$$\% \text{ Holocelulose} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (39)$$

sendo:

% Holocelulose = porcentagem do teor de holocelulose

m_1 = massa (g) de holocelulose e m_2 = massa (g) de amostra seca

4.7.5 - Determinação do Teor de Celulose

Esta análise foi realizada com as amostras resultantes da determinação do teor de holocelulose. Colocou-se 1,0 g de amostra obtida na determinação de holocelulose e 15,0 mL de hidróxido de potássio a 24,0 % em um béquer de 100 mL. Após 15 h sob agitação, filtrou-se a mistura em funil de vidro sinterizado previamente tarado, lavando o precipitado com água destilada até a neutralidade. Em seguida lavou-se com ácido acético 1,0 % e por último com etanol em excesso. Secou-se a celulose obtida à temperatura ambiente por 48 h e em estufa à 105 °C por 30 min. Transferiu-se a celulose para o dessecador e pesou-se até se obter massa constante. Determinou-se o teor de celulose a partir da seguinte expressão:

$$\% \text{Celulose} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (40)$$

sendo:

%Celulose = porcentagem do teor de celulose

m_1 = massa (g) de celulose seca e m_2 = massa (g) de holocelulose seca.

4.7.6 – Solubilidade em Hidróxido de Sódio a 1%

Determinou-se a solubilidade em hidróxido de sódio 1% das fibras de sisal de acordo com a norma TAPPI T212 (1991). Pesou-se cerca de 1,0 g de fibras de sisal (secas), transferiu-se para béquer e adicionou-se 35 mL de solução aquosa de 1% NaOH. Agitou-se mecanicamente por cerca de 10 min e depois lavou-se a haste de agitação com mais de 15 mL de solução alcalina para retirar o material aderido. A seguir, tampou-se o béquer com vidro de relógio, colocou-se o sistema em banho de glicerina a temperatura de 100°C e agitou-se com auxílio de agitador mecânico durante 1h. Após o término da reação filtrou-se a mistura a vácuo em funil de vidro sinterizado (previamente seco e pesado). Lavou-se o material retido no funil com 50 mL de água quente (~80°C) e, em seguida, com 3 porções de solução de ácido acético 10% (v/v). Depois, continuou-se a lavar o material com água quente até remover todo o resíduo de ácido acético (confirmado com a utilização de papel indicador). Finalmente, colocou-se o funil em estufa a 105°C por 24 h. Resfriou-se em dessecador e pesou-se até atingir massa constante. Calculou-se a porcentagem de solubilidade de acordo com a expressão:

$$\%S_{(1\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (41)$$

% $S_{(1\%)}$ = porcentagem da solubilidade em NaOH 1%

m_1 = massa (g) da amostra seca antes da extração e m_2 = massa (g) da amostra seca após extração.

4.7.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com o equipamento da marca ZEISS-LEICA modelo 440; voltagem de aceleração de 20 keV. Colou-se as amostras em um porta-amostra com base de alumínio e submeteu-se as mesmas a um banho com tinta prata e em seguida com um fino recobrimento com ouro usando um sistema denominado "Spitter Coat".

4.7.8 – Análise Espectroscópica na Região de Ultravioleta Visível das Fibras de Sisal

As fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente foram analisadas utilizando-se espectrômetro de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS), marca Perkin-Elmer, equipado com uma esfera de integralização (acessório Labsphere – RSA-PE-18, Bordeaux, França) o que permite realizar as leituras em reflectância difusa, até 150 nm.

4.7.9 – Análise de RMN – CPMAS (Cross Polarization Magic Angle Spin)

Os espectros de RMN CPMAS ^{13}C das fibras de sisal não tratada, modificada com ClO_2 + PFA e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA foram obtidos a temperatura ambiente em um equipamento Bruker DPX-400 NMR spectrometer, utilizando velocidades de MAS de 4 e 8 kHz, a uma frequência de 100.61 MHz. As amostras foram colocadas em rotores de zircônio com 4 mm de diâmetro. Os deslocamentos químicos foram referenciados com TMS como padrão interno. O tempo de aquisição em todo os espectros foi de 16 h (30 000 varreduras).

4.7.10 – Ensaio de Resistência à Tração de Fibras

Os ensaios de tração foram realizados em equipamento DMA, modelo 2980 da TA Instruments, nas seguintes condições:

Método: 1 Newton/min até 15 Newton

Pré-carga: 1 Newton

Comprimento médio da amostra: 15 mm

Garra: Tensão para filme (apropriada também para fibras)

As fibras (não tratadas e tratadas) foram previamente secas em estufa com circulação de ar, a 100°C, durante 4h, sendo acondicionadas em dessecador por 24h, buscando-se desta forma minimizar a umidade e padronizar as condições de análise.

4.7.11 – Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetro da marca RIGAKU rotatflex modelo RU-200B utilizando-se um tubo de cobre e filtro de níquel ($\text{CuK}_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$). As amostras foram colocadas em suporte com as fibras na forma de pó. O índice de cristalinidade foi calculado utilizando-se a equação 41, descrita por Busche-Diller e Zeronian (Diller, 1992).

$$I_c = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad (42)$$

sendo:

I_c = índice de cristalinidade

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

I_2 = 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* e relacionando-se à equação 42, sem a utilização de métodos de integração e deconvolução. As principais características que diferem cada forma polimórfica (região cristalina e amorfa) da celulose, macromolécula que confere cristalinidade às fibras lignocelulósicas, são as difrações próximas aos ângulos de Bragg (2θ). Assim:

$$\%I_{cr} = 1 - \frac{[(I_{22^\circ} - I_{18^\circ})] \times 100}{I_{22^\circ}} \quad (43)$$

4.7.12 – Cromatografia Gasosa Inversa (IGC)

As análises de IGC foram feitas nos sistema cromatógrafo Gas Chromatograph GC-17^a, marca Shimadzu. Utilizaram-se reagentes de grau analítico (pureza superior a 99%). As análises foram conduzidas em atmosfera inerte (N_2) e detector de ionização de chama (FID). As condições de análise foram as seguintes:

Temperatura da coluna: 30°C

Temperatura do injetor: 150°C

Temperatura do detector: 150°C

Fluxo do gás de arraste: 30 mL/min N_2

Foram injetadas os vapores das seguintes moléculas sondas: série de alcanos (pentano, hexano, heptano, octano, nonano e decano) para a determinação das propriedades dispersivas e tetraidrofurano e clorofórmio para determinação das propriedades ácido/base das fibras. Injetou-se, também, metano para o cálculo da velocidade do gás de arraste da dentro da coluna (tempo morto).

Foram confeccionadas colunas de aço inox 316^{1/4} de 2 m de comprimento, diâmetro interno aproximado de 5 mm e adaptadores torneados, em aço, para encaixe no sistema cromatográfico.

As colunas foram preenchidas com fibras de sisal não modificadas e modificadas quimeicamente. As fibras foram cortadas com aproximadamente 0,1 cm de comprimento e introduzidas na coluna, em pequenas quantidades, com auxílio de um bastão de aço (2,5 m de comprimento e 0,3 cm de diâmetro), pinças cirúrgicas e luvas descartáveis. Foram colocados cerca de 28g de fibras não modificadas e aproximadamente 20 g para as fibras modificadas.

Após o preenchimento das colunas, as mesmas foram acondicionadas no sistema cromatográfico por 24h, em atmosfera inerte; a temperatura de 110°C, para remoção de umidade, contaminantes voláteis e padronização das análises.

4.7.13 – Análise Térmica

A análise de DSC foi realizada com o equipamento da Shimadzu DSC modelo 50. Foram utilizadas amostras com massa variando entre 6,5-7,5 mg, realizando-se corridas no intervalo de 25-600°C, com razão de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera de N₂, com fluxo de 20 mL/min.

A análise de TG foi realizada com equipamento da Shimadzu TG modelo 50 WSI. Utilizou-se amostras com massa de 10-11 mg, realizando-se corridas no intervalo de 25-800°C, com razão de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera de N₂, com fluxo de 20 mL/min.

4.7.14 – Biodegradação

Os testes de biodegradação foram realizados na Universidade São Francisco (Itatiba, SP) pelo Professor Dr. Derval dos Santos Rosa.

O solo simulado utilizado nos testes de biodegradação foi preparado com 23% de lodo argiloso, 23% matéria orgânica (esterco de vaca), 23% areia e 31% de água destilada (em massa). Para os testes de degradação enzimática, cada amostra foi colocada em frascos contendo 5,7 g de celulase e foi adicionado 10 mL de solução tampão acetato, pH6,0. Os frascos foram mantidos em forno termostatizado a 60°C. O sistema enzima/solução tampão foi substituído a cada 24 h para recuperar o nível original de atividade catalítica. Após 0, 24, 48, 72h e assim por diante, as amostras foram removidas da incubadora, lavadas com água destilada, secas e, então, pesadas e examinadas em microscópio. Amostras controles foram preparadas em solução tampão sem adição de enzima.

4.8 – Caracterização de Compósitos

4.8.1 – Ensaio de Resistência ao impacto - Izod

Os ensaios de resistência mecânica ao impacto foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (laboratório Prof. Elias Hage). Para os polímeros termorrígidos reforçados com fibras de sisal obteve-se corpos de prova do tipo Izod, segundo a norma ASTM D256, sem entalhe. Estes corpos de prova foram submetidos a uma máquina de ensaio de impacto com um martelo (ou pêndulo de energia padronizado em joules), conforme mostrado de forma esquemática na figura 30.

Figura 30 - Representação esquemática do sistema utilizado para medidas de Resistência ao Impacto.

4.8.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com o equipamento da marca ZEISS-LEICA modelo 440; voltagem de aceleração de 20 keV. Os corpos de prova após ensaio de impacto foram colocados em porta-amostras com base de alumínio e submeteu-se as mesmas a um banho com tinta prata e em seguida com um fino recobrimento com ouro usando um sistema denominado **"Spitter Coat"**.

4.8.3 – Análise Térmica Dinâmico Mecânica – DMTA

A análise via DMTA dos compósitos obtidos foi realizada no equipamento DMA, modelo 2980 da TA instruments , nas seguintes condições:

Módulo: DMA Multi-Frequência – Flexão

Garra: 3-point-bending

Intervalo: 25-270 °C

Incremento de temperatura: 5 °C

Isoterma: 2 min

Dimensões dos corpos de prova (comprimento, largura, espessura): 64mm x 12mm x 3mm.

4.8.4 – Absorção de Água

Os teste foram realizados segundo a norma ASTM D570. Como esta norma descreve vários tipos de ensaio, escolheu-se determinar a absorção de água por imersão 24h e imersão longa até saturação. Os resultados deste ensaio refletiram a capacidade de absorção de água das fibras lignocelulósicas e da matriz polimérica. Ainda, o que é muito importante, consistem em uma indicação da eficiência das interações fibra/matriz na superfície. Os experimentos foram realizados usando-se corpos de provas não vedados nas laterais, a fim de se tentar reproduzir as condições mais agressivas que o material poderá encontrar em condições de serviço, no que se refere a absorção de água.

Para imersão durante 24h, as amostras foram submersas em béquer com água destilada a temperatura ambiente. Após 24h, foram retiradas da água uma de cada vez, colocadas em um pedaço de tecido seco (somente para retirar o excesso de água) e imediatamente pesadas.

Para os ensaios de imersão até a saturação, três corpos-de-prova foram submersos em recipientes contendo água destilada em três temperaturas diferentes, 25, 55 e 72°C. Os corpos-de-prova foram retirados da água em certos intervalos de tempo e, após eliminar excesso de água da superfície (secagem com tecido) pesados em balança analítica. Após a pesagem, as amostras foram submersas novamente em água. O teor de água foi determinado por diferença de massa. O ponto de saturação foi determinado quando a massa das amostras atingiu valor constante.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Caracterização Química das Fibras de Sisal

A parede celular das fibras lignocelulósicas, como o sisal, é composta principalmente por celulose, lignina e hemicelulose (GEORGOPOULOS, 2005). A tabela 3 relaciona os valores médios encontrados para a fibra de sisal utilizada no presente trabalho. A figura 31 ilustra o teor relativo de cada componente da fibra.

Tabela 3 - Teor de componentes químicos majoritários e índice de cristalinidade das fibras de sisal utilizadas no presente trabalho.

Componente	Teor (%)
Holocelulose	84,5 ± 0,6
Celulose	65,5 ± 0,5
Hemicelulose	18,9 ± 0,7
Lignina Klason total	12,3 ± 0,5
Lignina Klason insolúvel	11,5 ± 0,4
Lignina Klason solúvel	0,8 ± 0,1
Umidade	6,7 ± 0,1
Cinzas	1,0 ± 0,6
Índice de cristalinidade	66

Estes resultados são compatíveis com os valores encontrados em trabalhos anteriores desenvolvidos no mesmo grupo em que o presente trabalho se insere (PAIVA, 2002; TITA, 2002). Entretanto, comparando-se os resultados apresentados na tabela 3 com os relatados na literatura, verifica-se algumas diferenças. Com relação ao teor de celulose, por exemplo, observa-se que o teor deste componente encontrado para as fibras de sisal utilizadas no presente trabalho (Tabela 3) é maior em relação ao determinado por Rowell (43-56%, 2000). Porém, ao se comparar o teor de hemicelulose encontrado, verifica-se que Rowell determinou uma porcentagem maior (21-24%, 2000) em relação ao mostrado na tabela 3. Em seu trabalho, Joseph relatou um teor de celulose superior (85-88%) ao determinado no presente trabalho e, em contrapartida, o teor de lignina encontrado no trabalho de Joseph (2002) foi menor (3-4%) que o apresentado na Tabela 3.

Figura 31 – Teor de componentes químicos majoritários da fibra de sisal.

Conforme mencionado na parte introdutória, estas discrepâncias quanto à composição química das fibras de sisal se deve a parâmetros como origem da planta, processo de extração, fatores climáticos, dentre outros (GEORGOPOULOS, 2005; LI, 2000).

5.2 – Compósitos Reforçados com Fibras de Sisal

5.2.1 - Efeito da Pressão de Moldagem

Um importante parâmetro a ser considerado na preparação dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal é a pressão na etapa de consolidação de cura, quando esta ocorre por moldagem sob pressão, como no presente trabalho.

As resinas fenólicas podem ser curadas, dentre outros processos, pela ação da temperatura. Durante o processo de moldagem, para que tomem a forma do molde, são aquecidas e submetidas a uma forte pressão. Ao contrário dos termoplásticos, sofrem reação química induzida por calor, convertendo-se em materiais insolúveis e infusíveis (FLORENTINE, 1986).

Esta reação de cura envolve o estabelecimento de ligações químicas entrecruzadas entre, inicialmente, pequenas moléculas lineares ou ramificadas, que são unidas gerando uma estrutura tridimensional (DANIELSON, 1998).

O processo de cura (entrecruzamento) é complexo, podendo envolver vários tipos de reações. Resumidamente, pode-se propor que na cura térmica, como foi considerado no presente trabalho, o carbono eletrofílico dos grupos hidroximetila livres, interagem com o anel aromático de uma cadeia vizinha, provocando o entrecruzamento, através de uma reação do tipo substituição eletrofílica em anel aromático.

No processo de moldagem destes compósitos reforçados com fibras vegetais dependendo da temperatura, a água gerada como subproduto da reação de entrecruzamento da matriz fenólica pode vaporizar gerando “microvazios” (“voids”). A formação destes “voids” provoca uma diminuição na homogeneidade do material, tornando-o mais frágil. Estes vazios podem ser controlados pelas condições de processamento, por exemplo, temperatura e pressão de moldagem. Se a temperatura de cura é mantida menor do que o ponto de ebulição da água durante a cura, esta permanecerá dissolvida na resina. Ainda, se a pressão de moldagem é mais alta do que a pressão de saturação da água, esta também se manterá dissolvida na resina (PAIVA, 2002).

Estudos prévios indicaram que o ciclo de cura deveria envolver temperatura superior à da ebulição da água, mas isto facilita a volatilização de água gerada como subproduto da reação de cura (PAIVA, 2002). Assim, um estudo foi feito para avaliar qual o ciclo de cura ideal, no que diz respeito à variação de pressão que poderia ser considerado para o sistema de molde e prensa disponíveis no momento. Vale destacar ainda que, para este estudo do efeito da pressão de moldagem, com base em trabalhos anteriores, optou-se por iniciar a preparação de compósitos contendo 15% (em massa) de fibras com 3 cm de comprimento.

5.2.1.1 – Resistência ao Impacto Izod

O primeiro ciclo de cura adotado foi estabelecido em trabalhos anteriores (PAIVA, 2002). A tabela 4 mostra as condições de tempo, temperatura e pressão adotados.

Tabela 4 - Parâmetros do ciclo de cura para os compósitos fenólicos preparados no presente trabalho (PAIVA, 2002).

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Força (ton)	Pressão (Kgf/cm²)
1	60	75	0	0
2	90	85	2,5	5,95
3	30	95	5,0	11,90
4	30	105	7,5	17,85
5	60	115	10,0	23,80
6	90	125	10,0	23,80

É importante evidenciar, que o valor de 10 ton de força final foi escolhido devido a este ser o valor máximo aplicado pela prensa disponível na época em que o ciclo de cura (Tabela 4) foi estabelecido. Para o presente trabalho, uma prensa que exerce força de até 20 ton foi especialmente projetada, permitindo a aplicação de maiores valores de força. Com estas novas condições, foram propostos novos ciclos de cura visando obter compósitos com melhores propriedades. Para isto, considerou-se variar o valor da força final exercida sobre o molde a partir de uma força igual a 10,0 ton (23,80 Kgf/cm², limite máximo considerando-se a prensa inicialmente disponível) até 20 ton (47,6 Kgf/cm², limite máximo da nova prensa) em intervalos de força de 2,5 ton (5,95 Kgf/cm²). Este procedimento permitiu aumentar a pressão final de cura de forma gradual e verificar o efeito deste parâmetro nas propriedades dos compósitos obtidos.

No entanto, na elaboração destes ciclos de cura, além dos valores de força exercida sobre o molde, parâmetros como tempo e temperatura devem ser considerados. Assim, foram realizados vários testes laboratoriais com a finalidade de estabelecer em qual etapa do ciclo de cura estes maiores valores de força deveriam ser aplicados. Em uma primeira tentativa, optou-se por aplicar os maiores valores de força adicionando-se uma etapa ao final do ciclo de cura anteriormente mencionado (Tabela 4). Assim, quando o processo se encontrava no sexto estágio (Tabela 4), isto é, a 125°C e 10 ton de força, uma nova etapa (7^a) foi adicionada: a força foi aumentada para 12,50 ton, mantendo-se a temperatura a 125°C por mais 90 minutos. A tabela 5 mostra os parâmetros do novo ciclo de cura adotado, com destaque para a etapa adicional (7^a).

Tabela 5 - Parâmetros do novo ciclo de cura adotado na preparação dos compósitos.

<i>Etapa</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Força (ton)</i>	<i>Pressão (Kgf/cm²)</i>
1	60	75	0	0
2	90	85	2,5	5,95
3	30	95	5,0	11,90
4	30	105	7,5	17,85
5	60	115	10,0	23,80
6	90	125	10,0	23,80
7	90	125	12,50	29,75

Como a força final foi diversificada a partir de 10 ton até 20 ton em intervalos de 2,5 ton, os demais compósitos (força final = 15,0; 17,5 e 20,0 ton) foram obtidos aplicando-se estes valores de força na etapa adicional, ou seja, na sétima etapa. A primeira caracterização que os compósitos obtidos foram submetidos correspondeu ao teste de resistência ao impacto Izod. A figura 32 mostra os resultados.

Figura 32 - Resistência ao impacto, corpos-de-prova não entalhados, em função da força final de moldagem dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal.

De acordo com os resultados obtidos (Figura 32), constata-se que os compósitos moldados a pressões superiores ao valor de 23,80 Kgf/cm² (10 ton de força), apresentaram maior fragilidade. Uma possível explicação para esta maior fragilidade pode estar no fato de que uma maior pressão final de moldagem foi aplicada a um material já consideravelmente entrecruzado, pois foi alongado o ciclo total de cura da resina fenólica, o que pode introduzir pontos de tensão no material (pressão exercida sobre material já razoavelmente entrecruzado), o que explicaria os menores valores encontrados para o teste de resistência ao impacto.

5.2.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Após ensaio de impacto, a superfície da fratura dos corpos-de-prova foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura. Os principais mecanismos de falha dos materiais compósitos observados durante os ensaios de impacto estão mostrados esquematicamente na figura 33.

Figura 33 - Mecanismos de falha em compósitos: 1- arrancamento ("pull-out") ; 2- deslizamento da fibra ("fiber bridging") ; 3- descolamento ou ("debonding"); 4- falha da fibra e 5- falha matriz (CHAWLA, 1998).

No mecanismo (1), conhecido por "pull-out", ocorre o arrancamento da fibra do interior da matriz geralmente após a propagação da trinca. O mecanismo (2) 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. Essas tensões podem provocar o descolamento (3) que se caracteriza pelo descolamento entre fibra e matriz, devido a presença de interações não muito intensas. Este mecanismo conduz à quebra da ligação química, se existente entre a matriz e a fibra. Este mecanismo é importante na absorção da energia do impacto. A região na qual se concentram tensões, poderá também levar à falha da fibra (4) devido a sua fragilidade, ou até a falha da matriz (5) pelo mesmo motivo (PAIVA, 2002).

O estudo da fratura por MEV revelou áreas nas quais ocorreram algumas das possíveis falhas em compósitos, tais como trincas na matriz e falha na ligação interfacial entre fibra e matriz. A figura 34 mostra a superfície da fratura do compósito moldado com 12,50 ton de força na etapa de consolidação da cura.

Na figura 34(a) observa-se que algumas fibras foram fraturadas juntamente com a matriz (ver seta amarela) o que indica certa resistência interfacial. Na mesma figura, indicado pela seta azul, verifica-se a presença do mecanismo "pull-out", ou seja, as fibras foram liberadas da matriz indicando uma baixa adesão interfacial. A figura 34(a) mostra ainda, indicado pela seta vermelha, que em algumas regiões houve uma forte adesão entre fibra e matriz. Nem sempre uma adesão mais intensa na interface fibra/ matriz levará a uma

maior resistência ao impacto, pois se a adesão for muito forte, um “golpe” na interface não irá liberar a fibra da matriz e a “trinca” pode se propagar pelo compósito. Já, em alguns casos, se a adesão não for muito intensa a fibra é descolada e a energia do impacto é absorvida (BRAHMAKUMAR, 2005).

Figura 34 - Micrografias das superfícies de fratura do compósito fenólico moldado com força final de 12,5 ton: **(a)** Ampliação 100X e **(b)** 500X.

A figura 34(b) mostra o deslocamento parcial da fibra (debonding) (seta vermelha), que pode ser um dos principais responsáveis pela absorção da energia de impacto, conforme já mencionado. A figura 34(b) mostra também certa quantidade de microvazios presente na matriz (círculos verdes). A figura 35 apresenta as micrografias do compósito fenólico moldado com 15,0 toneladas de força.

Figura 35 – Micrografias das superfícies de fratura do compósito fenólico moldado com força final de 15,0 ton: **(a)** Ampliação 100X e **(b)** 1000X.

Analisando a figura 35(a), verifica-se a ocorrência do mecanismo “pull-out”, no qual fibras foram arrancadas da matriz após impacto (vazios indicados pelas setas amarelas), revelando baixa adesão nestas regiões, enquanto que em outras regiões verifica-se que

algumas fibras foram fraturadas juntamente com a matriz, evidenciando certa adesão. Na figura 35(b), nota-se que a fratura propagou-se pela matriz até encontrar a superfície da fibra, que foi descolada (“debonding” – ver seta vermelha) da mesma, indicando absorção da energia, o que evitou a propagação da trinca pela matriz. A exemplo do que aconteceu com o compósito moldado com 12,5 ton de força, o moldado com 15 ton revelou que a adesão não foi homogênea por todo material.

Vale salientar aqui que, apesar de os compósitos moldados a 12,5 e 15 ton de força apresentarem o mecanismo “debonding” (ilustrados nas Figuras 34(b) e 35(b)), principal responsável pela absorção da energia de impacto, constata-se, através da análise de outras micrografias destes compósitos (imagens não mostradas), que esse mecanismo aparece somente em algumas regiões da superfície de fratura, havendo no restante um equilíbrio entre os mecanismos “pull-out” (baixa adesão fibra/matriz) e “fiber-breakage” (forte adesão), o que poderia ser uma possível explicação para estes compósitos terem apresentados um menor valor de resistência ao impacto com relação ao compósito moldado a 10 ton de força, que apresenta o mecanismo “debonding” em várias regiões da superfície de fratura. Na figura 36 estão apresentados os compósitos preparados com força final de moldagem igual a 17, 5 ton e 20 ton.

Na micrografia 36(a) pode-se observar que houve uma baixa adesão na interface fibra/matriz do compósito moldado com 17,5 ton de força, evidenciado pelo grande número de fibras liberadas da matriz (setas amarelas).

Na figura 36(b) e 36(c), nota-se a presença de trincas extensas na matriz do compósito moldado a 17,5 e 20 ton de força, respectivamente (setas verdes). Estas trincas maiores são conseqüências do alongamento do ciclo de cura da resina fenólica, o que pode ter introduzido pontos de tensão no material. Ao receber o impacto, estes pontos de tensão tornam-se propagadores de trincas e como resultado, observa-se uma maior fragilidade do material.

Estes resultados obtidos por microscopia eletrônica, ilustrados na figura 36(a), 36(b) e 36(c), reforçam a idéia de que uma maior pressão final de moldagem, quando aplicada a um material já razoavelmente entrecruzado, diminui a sua resistência ao impacto, predominando os mecanismos pull-out e/ou fiber-breakage.

Figura 36 - Micrografias dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: **(a)** (ampliação 500X) e **(b)** (ampliação 100X) força de moldagem=17,5 ton e **(c)** (ampliação 1000X) e **(d)** (ampliação 500X) força de moldagem=20,0 ton.

Outro fator que levou a uma maior fragilidade dos materiais em estudo foi a presença de um número razoável de microvazios na matriz. É importante ressaltar que, normalmente, quanto menor a quantidade de microvazios, melhores são as propriedades do compósito. Pode-se observar pela figura 36(d) que os microvazios estão bem evidentes na matriz do compósito moldado a 20,0 ton de força. A aplicação de altos valores de pressão de moldagem, como 17,5 e 20,0 ton, deveria inibir a vaporização da água impedindo a formação destes microvazios.

Uma possível explicação para este resultado pode estar no fato de que ao prolongar o ciclo total de cura da resina fenólica promove-se a liberação de uma maior quantidade de água como subproduto da extensão da reação de entrecruzamento. Esta quantidade de água "extra" gerada no meio estaria vaporizando, mesmo nestas condições de pressão, o que levaria a não homogeneidade do material (formação de microvazios), reduzindo os valores de resistência ao impacto.

Em relação à aparência dos corpos-de-prova pós-fratura, vários corpos de prova obtidos a partir do compósito moldado com 12,0 ton de força não fraturaram totalmente

apresentando mecanismos de arqueamento de fibras ("fiber bridging"), em que nem todas as fibras do compósito são "fraturadas" durante o impacto, ou seja, algumas permanecem formando uma espécie de "ponte" entre as partes do compósito durante os ensaios de impacto. Entretanto, os corpos obtidos a partir do compósito moldado a 20,0 ton de força apresentaram, quase que em sua totalidade, fratura completa. A figura 37 mostra os corpos-de-prova fraturados.

No presente trabalho, acredita-se que o mecanismo "fiber bridging" possa ser considerado como um indicativo de "adesão intermediária" entre a matriz e o reforço, pois as fibras não são totalmente arrancadas da matriz, como no mecanismo "pull out", o qual indica falta de adesão; mas também não permanecem totalmente aderidas à matriz sofrendo fratura juntamente com esta como no caso de forte adesão (mecanismo "fiber-breakage"). Conforme descrito anteriormente, materiais que apresentam uma adesão fibra/matriz não muito forte apresentam os melhores resultados no teste de resistência ao impacto.

Figura 37 - Fotografia dos corpos-de-prova referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibra de sisal (3,0 cm): **(A)** Força de moldagem 20,0 ton, que apresentaram fratura completa e **(B)** Força de moldagem 12,0 ton que revelaram o mecanismo de "fiber bridging" depois de serem submetidas aos ensaios de impacto Izod.

Possivelmente o aumento da força de moldagem de 12,5 ton para 20,0 ton deve estar diminuindo as interações entre a fibra e a matriz, pela introdução de defeitos na matriz favorecendo o mecanismo "pull-out" (arrancamento das fibras da matriz), prejudicando a formação de "fiber bridging" o qual é, provavelmente, o principal responsável pelo aumento na resistência ao impacto destes compósitos (PAIVA, 2002).

5.2.1.3 – Absorção de Água

De acordo com a norma ASTM D570, o teste de absorção de água pode ser realizado de duas maneiras distintas: imersão por 24 h ou imersão até a saturação. Para estas amostras optou-se por realizar somente o teste por imersão por 24 h para os compósitos obtidos, uma vez que este teste permite obter informações sobre a propriedade de absorção de água dos compósitos de uma forma mais rápida em comparação com o teste por imersão até a saturação. Na figura 38, encontra-se o gráfico que mostra os resultados obtidos no que se refere à absorção de água, após 24 h de imersão, por parte dos compósitos moldados a diferentes pressões de moldagem na etapa de consolidação de cura.

Figura 38 - Absorção de água (após 24 h de imersão) dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal e submetidos a diferentes pressões na etapa de consolidação de cura.

Analisando-se os resultados apresentados pela figura 38, observa-se que os compósitos moldados com maiores valores de pressão de moldagem (acima de 10 ton) absorveram maior porcentagem de água. Este resultado é consequência da diminuição da adesão entre fibra e matriz e da menor homogeneidade (maior quantidade de microvazios) apresentada por estes materiais, conforme verificado pelas análises por MEV.

Quanto mais intensa for a adesão, menor o número de microcavidades presentes na interface fibra-matriz e, portanto, menor o número de sítios que podem alojar moléculas de água. Ainda, deve-se destacar que, a presença de maior quantidade de microvazios nestes, proporciona a possibilidade da água penetrar no compósito, permanecer na matriz e ser absorvida pelas fibras (PAIVA, 2002).

Analisando o conjunto de dados obtidos até este ponto, pode-se considerar que o aumento da pressão de moldagem tornou o material mais frágil. Provavelmente, esta fragilidade é decorrência do fato destas altas pressões de moldagem terem sido aplicadas em um material já consideravelmente entrecruzado, conforme já mencionado.

Desta forma, em continuidade ao estudo, procurou-se aplicar as pressões já mencionadas, mas em etapa em que o polímero estivesse com um grau de entrecruzamento menor.

Durante o processo de cura do termorrígido fenólico, a resina líquida transforma-se em um material sólido insolúvel e infusível. Neste processo, a massa molar da resina líquida aumenta significativamente devido às reações de entrecruzamento. No material sólido final (termorrígido), a estrutura molecular entrecruzada do polímero fenólico gera uma rede tridimensional. Devido à formação desta rede tridimensional, a massa molar do termorrígido fenólico é considerada infinita. No entanto, durante o processo de cura do termorrígido fenólico, a resina passa por um estágio intermediário entre o estado líquido e o sólido. Este estágio intermediário corresponde a uma etapa em que a matriz fenólica encontra-se na forma de um gel. Em outras palavras, a resina líquida sofre processo de gelificação antes de gerar a rede entrecruzada. Nesta etapa, a resina fenólica apresenta baixa densidade de entrecruzamento em relação ao termorrígido final.

Sabendo que a aplicação dos maiores valores de pressão final de cura ao material já razoavelmente entrecruzado provoca queda na resistência ao impacto (Figura 32), foi considerado que o ponto ideal para se aplicar os maiores valores de pressão de moldagem corresponderia ao ponto de gelificação da resina fenólica. Assim, os novos ciclos de cura foram propostos de forma que os maiores valores de pressão final de moldagem fossem aplicados no ponto de gelificação da matriz. Para a resina fenólica, este ponto encontra-se no intervalo de temperatura entre 95-105°C. Entretanto, trabalhos anteriores a este revelaram que o aumento da pressão de consolidação de cura deve ser feito de forma gradual para aumentar a interdifusão da resina pelas fibras (PAIVA, 2002).

Tendo isto em mente, inicialmente foi proposto o ciclo de cura descrito na tabela 6 para o compósito preparado com pressão final de moldagem equivalente a 12,5 ton de força.

Tabela 6 – Parâmetros do ciclo de cura para o compósito preparado com força final de moldagem de 12,5 ton.

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Força (ton)	Pressão (Kgf/cm ²)
1	30	75	0	0
2	30	75	2,5	5,95
3	30	85	5,0	11,90
4	30	85	7,5	17,85
5	30	85	10,0	23,80
6	30	95	12,5	29,75
7	30	105	12,5	29,75
8	60	115	12,5	29,75
9	90	125	12,5	29,75

Como mostra a tabela 6, o maior valor de pressão de moldagem, que para este caso correspondeu ao valor de 12,5 ton, foi aplicado logo no início do intervalo de temperatura de gelificação da matriz fenólica (95°C). No próximo compósito, já moldado com 15 ton de força, a força de moldagem no estágio inicial foi aumentada de 0 ton para 2,5 ton para garantir que o maior valor de força final (15 ton) fosse aplicado no ponto de gelificação da matriz fenólica (95°C). A tabela 7 mostra os parâmetros do ciclo de cura para o compósito moldado com 15 ton de força final.

Tabela 7 – Parâmetros do ciclo de cura para o compósito preparado com força final de moldagem de 15 ton.

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Força (ton)	Pressão (Kgf/cm ²)
1	30	75	2,5	5,95
2	30	75	5,0	11,90
3	30	85	7,5	17,85
4	30	85	10,0	23,80
5	30	85	12,5	29,75
6	30	95	15,0	35,7
7	30	105	15,0	35,7
8	60	115	15,0	35,7
9	90	125	15,0	35,7

Assim, para os compósitos moldados com pressão final equivalente a 17,5 e 20,0 ton de força aumentou-se a força de moldagem na etapa inicial de 0 para 5,0 ton e de 0 para 7,5 ton, respectivamente. A tabela 8 mostra o ciclo de cura adotado para o compósito moldado com força final de 20 ton.

Tabela 8 – Parâmetros do ciclo de cura para o compósito preparado com força final de moldagem de 20 ton.

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Força (ton)	Pressão (Kgf/cm ²)
1	30	75	7,5	17,85
2	30	75	10,0	23,80
3	30	85	12,5	29,75
4	30	85	15,0	35,7
5	30	85	17,5	41,65
6	30	95	20,0	47,60
7	30	105	20,0	47,60
8	60	115	20,0	47,60
9	90	125	20,0	47,60

Todos os compósitos moldados com os diferentes ciclos de cura, mencionados até este ponto, foram submetidos ao teste de resistência ao impacto. A figura 39 apresenta os valores obtidos.

Figura 39 - Resistência ao impacto Izod, corpos não entalhados, em função da pressão de moldagem na etapa final de cura dos compósitos de matriz fenólica reforçados com fibras de sisal, 3 cm.

Conforme pode-se verificar pela figura 39, o aumento da pressão de moldagem no ponto de gelificação da matriz, com exceção para o compósito moldado com força final de 12,5 ton, provocou um leve aumento na resistência ao impacto destes materiais, embora os valores de desvio-padrão aproximem as medidas. Porém, quando se compara o compósito

moldado com pressão final equivalente a 10 ton de força com o compósito moldado com 20 ton de força final, observa-se um aumento de 10% na resistência ao impacto. Encontra-se na literatura pertinente que a aplicação de vácuo durante o processo de cura minimiza a formação de vazios no produto final. Segundo Nam e co-autores, a aplicação de vácuo durante o processo de cura, somado ao aumento da pressão de moldagem, pode diminuir o número e o tamanho dos vazios formados resultando em materiais com melhor desempenho mecânico (NAM, 1993). Assim, a associação de um molde com saída para vácuo com uma prensa capaz de exercer altos valores de força, como a utilizada no presente trabalho, pode resultar em maiores valores de resistência ao impacto do compósito final obtido. Vale destacar que no presente trabalho não foi realizada a moldagem sob vácuo devido às dificuldades que ainda devem ser superadas, para que tal processo seja viabilizado em escala de bancada (projeto de molde com saída para vácuo e ajuste fino do ciclo de cura/vácuo).

Para obter maiores informações a respeito dos mecanismos de falha e dos vazios formados durante o processo de cura, a superfície de fratura dos compósitos mencionados anteriormente (Figura 39), foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Figura 40).

Analisando-se a micrografia referente ao compósito moldado com força final de 10 ton (Figura 40(a)), observa-se que em algumas regiões da superfície de fratura, as fibras foram arrancadas da matriz pela energia do impacto (setas vermelhas), enquanto que em outras as fibras foram quebradas pelo impacto, mas permaneceram na matriz, sendo apenas descoladas (setas amarelas). Como já citado, a matriz fenólica possui grupos polares em sua estrutura química. Estes grupos polares podem favorecer interações entre fibra-matriz na região de interface, resultando em certa adesão. No entanto, como pode-se verificar pela figura 40(a), esta adesão não é muito intensa. Considerando-se ainda o compósito moldado com 10 ton de força, mas agora observando a micrografia apresentada pela figura 40(b), observa-se a presença de microvazios, revelando que este valor de força final não foi suficiente para evitar a evaporação da água gerada como subproduto. Ressalta-se que quanto maior o número de microvazios menor o desempenho mecânico do compósito. Estes microvazios atuam como pontos de tensão reduzindo a homogeneidade do material.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura 40 – Micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova após teste de resistência ao impacto dos compósito preparados com diversos valores de força final: **(a)** (500X) e **(b)** (800X) 10 ton, **(c)** (500X) 12,5 ton, **(d)** (500X) 15 ton, **(e)** (500X) 17,5 ton, **(f)** (500X), **(g)** (500X) e **(h)** (1000X) 20 ton.

Na elaboração de compósitos fibrosos, outra característica que contribui para o aumento do número de defeitos e consequente redução do desempenho mecânico destes materiais corresponde ao número de pontas de fibra presentes. As pontas das fibras agem como concentradores de tensão além de facilitar a formação de vazios no compósito como um todo. Uma das formas de diminuir este feito provocado pelas pontas das fibras corresponde ao preenchimento dos poros das fibras pela matriz. O preenchimento dos “canais” internos das fibras pela matriz melhora a uniformidade do compósito além de intensificar as interações fibra-matriz. Esta maior uniformidade associado a intensificação das interações fibra-matriz pode reduzir o efeito concentrador de tensão provocado pelas pontas das fibras, o qual aumenta o desempenho mecânico do compósito final.

Este preenchimento dos poros das fibras pode ocorrer melhorando a interdifusão da matriz fenólica através das fibras de sisal. Esta interdifusão pode ser aprimorada pela aplicação de maiores valores de força nos estágios iniciais do ciclo de cura antes do processo de gelificação da resina. Observando-se as micrografias referentes aos compósitos preparados com força final de moldagem de 10 e 12,5 ton (Figura 40(b,c), respectivamente), verifica-se que os poros das fibras também não foram preenchidos (setas amarelas). O ciclo de cura adotado para estes compósitos moldados com 10 e 12,5 ton de força é iniciado sem aplicação de força (Tabela 4 e 5) e que antes do ponto de gelificação (95°C) são empregados menores valores de força. Estes valores de força não são suficientes para permitir que a resina fenólica penetre os poros internos das fibras de sisal antes de se transformar em um gel.

Para o compósito preparado com força de prensagem final igual a 15 ton, nota-se pela figura 40(d) que o número de microvazios presentes na matriz fenólica é menor em comparação com os compósitos moldados com 10 e 12,5 ton de força final (Figura 40(a,b) e 40(c)). A diminuição do número de microvazios presentes na matriz fenólica é devido à aplicação dos maiores valores de força nos estágios iniciais do ciclo de cura ter dificultado a vaporização da água gerada como subproduto da reação de cura. Porém, estes maiores valores de pressão aplicados nos estágios iniciais do ciclo de cura não foram suficiente para permitir a penetração da matriz fenólica nos poros internos das fibras de sisal (Figura 40(d)). Entretanto, quando se analisa a micrografia referente ao compósito moldado com força final de 17,5 ton (Figura 40(e)), verifica-se que algumas fibras de sisal foram preenchidas internamente pela matriz fenólica (seta amarela) e que algumas fibras ainda apresentaram os poros não preenchidos (seta vermelha). Este preenchimento parcial das fibras indica que os valores de pressão aplicados durante o ciclo de cura adotado para este compósito melhoram a interdifusão da matriz fenólica através das fibras de sisal. Esta maior interdifusão confirma que os maiores valores de força, aplicados na etapa em que a resina encontra-se na forma líquida, permitem uma melhor penetração da matriz fenólica através das fibras de sisal.

A micrografia referente ao compósito moldado com força final de 20 ton (força máxima aplicada pela prensa utilizada no presente trabalho) confirma a discussão anterior. Conforme pode-se verificar pela micrografia apresentada na figura 40(f), (g) e (h), as fibras de sisal estão preenchidas praticamente em sua totalidade pela matriz fenólica. Esta maior homogeneidade resultou em um compósito final com o melhor desempenho no teste de resistência ao impacto (Figura 36). Desta forma, a aplicação de maiores valores de força antes do ponto de gelificação da matriz fenólica melhora a interdifusão da matriz pelas fibras de sisal permitindo o preenchimento dos poros o qual resulta em compósitos mais homogêneos. Estes resultados obtidos com MEV apresentam boa concordância com os obtidos no teste de impacto.

Além da resistência ao impacto destes compósitos, outra propriedade avaliada no presente trabalho foi a absorção de água destes materiais. O teste de absorção de água pode ser considerado uma forma indireta de se avaliar a homogeneidade dos compósitos. A presença de defeitos como microvazios e microtrincas podem facilitar o acúmulo de moléculas de água e aumentar a capacidade de absorção dos compósitos.

A absorção de água em materiais compósitos pode ocorrer por diferentes mecanismos. Dentre estes mecanismos, o processo de difusão é considerado o principal (COMYN, 1985).

Neste processo, as moléculas de água se difundem, principalmente através de defeitos na interface, via microvazios e micro-trincas presentes na matriz e, no caso de termorrígidos, por entre os pontos de entrecruzamento. No entanto, além do processo de difusão, o transporte de moléculas de água por capilaridade, envolvendo principalmente os poros ou “canais” das fibras vegetais, deve ser considerado (ESPERT, 2004; JOSEPH, 2002). Como estes dois processos são influenciados pela temperatura, no presente trabalho optou-se por realizar os testes de absorção de água em três valores de temperatura (25°C, 55°C e 72°C) a fim de se avaliar a influência deste parâmetro no processo de absorção. A figura 41 mostra a curva de absorção dos compósitos em diversos valores de temperatura.

As curvas de absorção apresentadas na figura 41, mostram que os compósitos moldados com maiores valores de pressão final de consolidação de cura apresentaram menor absorção de água, nos três valores de temperatura considerados. Verifica-se ainda que o compósito moldado com pressão final equivalente a 20 ton de força apresentou a menor absorção de água em comparação com os demais compósitos. Este resultado apresenta boa concordância com as imagens obtidas via MEV. Conforme revelaram as micrografias referentes ao compósito moldado com 20 ton de força final (Figura 40 (f,g,h), a aplicação deste valor máximo de força no ponto de gelificação da matriz fenólica (95°C), associado a aplicação de maiores valores de força nos estágios em que a resina encontra-se na forma líquida, produziram compósitos com menor número de defeitos e microvazios, além de melhorar a penetração da matriz fenólica através das fibras de sisal. Esta maior penetração facilitou a interdifusão da resina pelas fibras a qual permitiu o preenchimento dos poros das últimas pela primeira, aumentando a eficiência do processo de impregnação. Este preenchimento dos poros das fibras, além de homogeneizar a mistura fibra/matriz, dificultou a penetração das moléculas de água no interior do compósito, principalmente, por capilaridade via poros das fibras de sisal. Esta menor penetração de moléculas de água através dos poros das fibras somada a maior proteção das fibras pela resina, consequência da melhor impregnação, resultaram na menor absorção de água pelo compósito moldado com 20 ton de força final.

25°C

55°C

72°C

Figura 41 – Curvas de absorção de água referentes aos compósitos fenólicos preparados com diversos valores de força final de moldagem.

Com relação ao efeito da temperatura na absorção de água dos compósitos, pode-se verificar pela curvas de absorção referentes ao compósito moldado com 20 ton de força final (Figura 42), que o aumento da temperatura diminui o intervalo de tempo necessário para ocorrer a saturação do corpo-de-prova. Para o compósito em questão, o tempo necessário para ocorrer a saturação da amostra com água foi reduzido de, aproximadamente, **200 h** a 25°C para **75 h** a 72°C. Além desta redução no tempo de saturação da amostra, o aumento da temperatura também levou a um aumento da massa de água absorvida no ponto de saturação, conforme pode ser visto na figura 42. Vale destacar que os compósitos moldados com os demais valores de pressão final apresentaram comportamento similar (figuras não mostradas).

Figura 42 – Curvas de absorção de água referentes ao compósito preparado com 20 ton de força final de moldagem, em diferentes valores de temperatura.

A partir das curvas de absorção obtidas, avaliou-se o mecanismo e a cinética do processo de difusão de água no interior dos compósitos. Como mencionado na parte introdutória, diversos autores estudando o processo de difusão de água em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais relataram que o modelo de difusão de Fick pode ser válido para este tipo de material (ALVAREZ, 2003; ESPERT, 2004; POTHAN, 2004; JOSEPH, 2002). Entretanto, o processo de difusão de água em materiais compósitos é complexo dependendo de diversos aspectos morfológicos e moleculares (POTHAN, 2004). Complexidades envolvendo a estrutura química da matriz, como polaridade e presença de impurezas, assim como parâmetros envolvendo a microestrutura, como densidade de

entrecruzamento da matriz fenólica e interações na interface fibra/matriz podem provocar desvios do regime fickiano de difusão (COMYN, 1985). Existem diversas teorias propostas na literatura, mas todas estas teorias não são suficientes para explicar todos os aspectos do processo em estudo (MERDAS, 2002).

Para avaliar o tipo de mecanismo envolvido no processo de difusão de água nos compósitos moldados com diferentes valores de pressão final de cura aplicou-se a lei de Fick para a difusão (ESPERT, 2004; POTHAN, 2004; COMYN, 1985). Nesta abordagem, os valores experimentais foram ajustados à equação 14 e os parâmetros n e k foram obtidos a partir do coeficiente angular e linear da reta obtida, respectivamente (os gráficos encontram-se no Anexo 1). Conforme já citado, o parâmetro n fornece informações a respeito do mecanismo envolvido no processo de difusão e o parâmetro k traz informações sobre a afinidade do material com as moléculas de água. A tabela 9 apresenta os valores de n e k calculados para os compósitos reforçados com diferentes frações (em massa) de fibras de sisal.

Tabela 9 – Parâmetros referentes à difusão de moléculas de água nos compósitos considerando comportamento fickiano.

Força final de consolidação de cura (ton)	Temperatura (°C)					
	25		55		72	
	n	k (h ²)	n	k (h ²)	n	k (h ²)
10,0	0,4	0,6	0,4	0,7	0,4	0,7
12,5	0,4	0,6	0,4	0,7	0,4	0,6
15,0	0,4	0,6	0,4	0,7	0,4	0,6
17,5	0,3	0,7	0,3	0,7	0,3	0,7
20,0	0,3	0,7	0,3	0,7	0,3	0,7

Avaliando-se os valores calculados para o parâmetro n , (Tabela 9), verifica-se que o mecanismo de difusão de água dos compósitos reforçados com diferentes valores de pressão final de cura apresenta certo desvio do regime fickiano, pois os valores de n calculados são inferiores a 0,5. Conforme mencionado anteriormente, o processo de difusão em matrizes poliméricas é complexo, envolvendo diversos fatores. A introdução de reforço vegetal acentua ainda mais esta complexidade. A presença de microvazios pode influir no mecanismo de difusão da água, levando a desvio do comportamento fickiano. No entanto, o formato das curvas de absorção (parte inicial da curva é linear, Figura 41) possibilita que se considere que a difusão de água se aproxima do modelo que obedece a lei de Fick (COMYN, 1985).

Com relação ao parâmetro k , observa-se que a variação da pressão final de moldagem não altera de forma significativa os valores calculados (Tabela 9). Este resultado demonstra que, embora a aplicação de maiores valores de pressão final de moldagem tenha promovido uma redução na massa de água absorvida pelos compósitos (Figura 41), a afinidade por água destes materiais, praticamente, não foi alterada. Uma possível explicação para este comportamento se deve ao fato de que a menor massa de água absorvida é consequência de fatores relacionados a estrutura dos compósitos, como menor número de defeitos e microvazios presentes, maior densidade de entrecruzamento enquanto que a afinidade do material por água é um reflexo da natureza química dos componentes do compósito, principalmente, das fibras de sisal e da interface fibra-matriz. Conforme será discutido posteriormente, o tratamento químico das fibras de sisal provoca alterações de maior magnitude no valor calculado para o parâmetro k do compósito contendo fibra modificada em comparação com aquele contendo fibra não modificada, revelando que a natureza química das fibras de sisal, em conjunto com a interface fibra-matriz, uma vez que o tratamento químico das fibras também modifica a natureza da interface, devem ser os principais responsáveis pela higroscopicidade do material.

O aumento da força final de moldagem pode aumentar o grau de entrecruzamento da matriz fenólica. Com o aumento da força exercida, as cadeias de pré-polímero tendem a se difundir com maior facilidade por entre as fibras de sisal durante a etapa de cura, aumentando a probabilidade de ocorrer reações de entrecruzamento. No entanto, as modificações químicas causadas na matriz fenólica pelo aumento da força final de moldagem parecem não ser suficientes para alterar de forma significativa a afinidade dos compósitos por água, indicando que a natureza química das fibras e da interface fibra-matriz são as principais responsáveis pela higroscopicidade do compósito. Desta forma, o aumento da pressão final de moldagem praticamente não altera a afinidade dos compósitos por água, o que pode ser verificado pelos valores obtidos para o parâmetro k .

No entanto, conforme já discutido, o grau de entrecruzamento da matriz fenólica, entre outros parâmetros, deve interferir no processo de difusão de água por parte dos compósitos. Em princípio, este maior grau de entrecruzamento da matriz deveria dificultar a penetração das moléculas de água no interior dos compósitos. Dentro do modelo de Fick para a difusão, a habilidade das moléculas de água em penetrar os compósitos pode ser avaliada através da análise do coeficiente de difusão (D). Este parâmetro pode ser obtido através do coeficiente angular da reta obtida pelo ajuste dos valores experimentais à

equação (15). A tabela 10 mostra os valores encontrados para este parâmetro, nos três valores de temperatura considerados.

Analisando-se os valores apresentados na tabela 10, verifica-se que o aumento da força final de moldagem provoca uma redução no valor do coeficiente de difusão dos compósitos, nos três valores de temperatura considerados. Estes resultados indicam que os compósitos moldados com maiores valores de força final apresentam matriz com maior grau de entrecruzamento. Este maior grau de entrecruzamento dificulta o processo de difusão das moléculas de água no interior dos compósitos.

Tabela 10 - Coeficiente de difusão D , $(\text{mm}^2/\text{s}) \times 10^3$ calculados para os compósitos moldados com diferentes valores de pressão final de consolidação de cura.

	Temperatura (°C)		
Força final de moldagem (ton)	25	55	72
10,0	6,0	10,0	13,2
12,5	5,8	9,5	13,0
15,0	4,4	9,2	9,0
17,5	3,5	6,3	6,0
20,0	2,8	3,5	5,9

Os resultados apresentados na tabela 10 ainda permitem verificar o efeito da temperatura na velocidade de difusão das moléculas de água no interior nos compósitos. Como o processo de difusão envolve mobilidade molecular, o aumento da temperatura provoca a aceleração da difusão das moléculas de água, evidenciado pelos maiores valores de D .

Analisando-se os resultados apresentados até aqui, conclui-se que o compósito moldado de acordo com o ciclo de cura descrito na tabela 8 apresenta melhores propriedades em relação aos demais. Desta forma, este ciclo de cura foi adotado como sendo o mais indicado, considerando-se o sistema de molde e prensa utilizados no presente trabalho.

Após a escolha do melhor ciclo de cura, deu-se início ao estudo de outro importante parâmetro envolvido na preparação de materiais compósitos. Nesta etapa, parâmetros como a proporção e o comprimento das fibras de sisal a serem empregadas como agente de reforço foram avaliados. O efeito da variação destes parâmetros nas propriedades do compósito final foi avaliado através de teste de resistência ao impacto, absorção de água,

microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica-dinâmico mecânica (DMTA). Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

5.2.2 – Variação da Proporção e Comprimento de Fibras de Sisal Utilizadas na Preparação de Compósitos

5.2.2.1 – Caracterização dos Compósitos

Em geral, os compósitos termorrígidos contendo fibras vegetais apresentam melhoria em suas propriedades mecânicas com o aumento da proporção de fibras empregadas como reforço. No entanto, após um certo valor limite, que depende do tipo de fibra vegetal utilizada, pode ocorrer uma diminuição nos valores de propriedades com o aumento da proporção usada. Isto acontece devido ao maior contato fibra-fibra que pode ocorrer além da incompleta impregnação das fibras pela matriz polimérica durante a moldagem deficiente. Esta impregnação deficiente pode produzir um número maior de defeitos ou vazios presentes no compósito, diminuindo o desempenho mecânico do material final (PAIVA, 2002)

Em alguns casos, dependendo da matriz polimérica e do tipo da fibra considerados, pode-se conseguir boas propriedades mecânicas utilizando baixas frações em massa de fibra, pois pode ocorrer uma maior uniformidade de distribuição de tensão ou deformação, como resultado da melhor distribuição da carga através das fibras bem dispersas na matriz. Já com altas frações, as fibras podem ficar aglomeradas na matriz e, portanto, quando a carga é aplicada esta pode ser distribuída irregularmente entre o feixe de fibras agregados e as não agregadas (KALAPRASAD, 1997). A figura 43 mostra os resultados obtidos para a resistência ao impacto dos compósitos obtidos variando a porcentagem de fibras presentes.

Figura 43 - Média dos resultados de resistência ao impacto Izod dos compósitos reforçados com diferentes frações (em massa) de fibras de sisal, 3 cm, corpos não entalhados.

De acordo com os resultados deste ensaio (Figura 43), observa-se que o compósito contendo 15% em massa de fibras apresenta o maior valor de resistência ao impacto, enquanto que os compósitos contendo maiores volumes de reforço apresentaram menor resistência. É importante salientar que valores superiores a 35% (em massa) não foram utilizados visto que experimentalmente se observou que a molhabilidade do reforço seria seriamente comprometida durante a etapa de impregnação.

Este resultado pode indicar que uma fração maior de fibras produz um número maior de defeitos ou vazios, distribuição não homogênea das fibras na matriz e interações pouco intensas na região de interface devido à impregnação deficiente das fibras pela matriz. A etapa de impregnação das fibras pela matriz é determinante na obtenção de compósitos com boas propriedades mecânicas. O maior volume de fibras dificulta a etapa de impregnação, gerando regiões com aglomerados de fibras intensificando as interações fibra-fibra. Essa concentração de fibras em determinadas regiões torna o material menos homogêneo resultando em um menor valor de resistência ao impacto (JACOB, 2004).

Para este estudo em que a proporção da fibra de sisal empregado como reforço foi variada, o comprimento das fibras foi fixado em 3 cm. Este valor foi escolhido de acordo com trabalhos anteriores (PAIVA, 2002). Entretanto, o valor limite de reforço fibroso está também

associado ao comprimento em que as fibras são empregadas na preparação dos compósitos. Em princípio, quanto maior o comprimento da fibra, menor o valor limite de fração de fibra a ser empregada como agente de reforço (JACOB, 2004).

Brahmakumar e colaboradores, encontraram um volume limite de 25% para compósitos de polietileno contendo fibras de coco com 2 cm de comprimento, enquanto que para os compósitos reforçados com fibras de coco com 1 cm de comprimento a fração limite observada foi de 30%. Segundo os autores, fibras curtas se orientam de uma forma mais eficiente na matriz polimérica em relação às fibras longas, minimizando as interações fibra-fibra diminuindo o número de defeitos e, por consequência, melhorando o desempenho mecânico do compósito (BRAHMAKUMAR, 2005).

A figura 44 mostra os resultados obtidos para os compósitos reforçados com fibras de sisal com diferentes comprimentos. Vale salientar que a proporção fibra/matriz foi mantida constante em 15% (em massa), devido ao compósito confeccionado com esta fração de fibras ter apresentado a melhor resistência ao impacto (Figura 43).

Na preparação de compósitos com alto desempenho, um dos parâmetros de fundamental importância é a chamada razão de aspecto. A razão de aspecto estabelece a relação entre o comprimento (L) e o diâmetro (d) das fibras de acordo com a expressão (44).

$$\text{Razão de Aspecto} = L/d \quad (44)$$

Em princípio, compósitos com alta razão de aspecto apresentam desempenho mecânico superior em relação aos de menor razão de aspecto. Esta maior performance é resultado da maior área de contato entre as fibras mais longas (considerando diâmetro constante) e a matriz, a qual possibilita maior interação entre fibra e matriz na região de interface. Por sua vez, a maior interação fibra-matriz presentes nos compósitos com maior razão de aspecto permite que uma fração maior da carga aplicada ao compósito seja transferida às fibras pela matriz (CHAWLA, 1998). Desta forma, os compósitos contendo fibras com maiores comprimentos deveriam, em princípio, apresentar melhores propriedades mecânicas.

Figura 44 - Resistência ao impacto Izod dos compósitos reforçados com fibras de sisal (15% em massa) com diversos comprimentos.

Outro importante fator que favorece os materiais reforçados com fibras mais longas corresponde ao número de pontas de fibra presentes no compósito. Como já citado, as pontas das fibras atuam como concentradores de tensão, além de contribuir para aumentar o número de vazios e defeitos no compósito como um todo. Dentro desta perspectiva, quanto mais longa a fibra empregada como agente de reforço, menor o número de pontas de fibras presentes no compósito, reduzindo o número de defeitos que estas pontas podem gerar. Porém, fibras muito longas se orientam de uma forma menos eficiente na matriz em relação às fibras mais curtas. Esta falta de orientação pode gerar defeitos comprometendo as propriedades mecânicas do material final. Outro problema relacionado ao uso de fibras muito longas é a falta de acomodação destas últimas na matriz polimérica. Devido ao maior comprimento, as fibras tendem a se acomodar no seio da matriz fenólica de uma forma menos eficiente. Em alguns casos, pode ocorrer o arqueamento das fibras no interior do compósito o qual diminui o comprimento útil das fibras de sisal, além de gerar pontos de tensão no material. Assim, no desenvolvimento de materiais compósitos reforçados com fibras, deve-se buscar um valor ideal de comprimento de fibra. As fibras não devem ser muito curtas, para não produzir um número muito grande de pontas de fibra, e nem muito longas, a fim de que seja facilitada a sua orientação e acomodação na matriz polimérica.

De acordo com os resultados obtidos (Figura 44), pode-se verificar que o valor de resistência ao impacto aumenta com o comprimento da fibra até atingir um valor crítico de 3 cm. Após este valor de 3 cm, ocorre uma diminuição nos valores de resistência ao impacto.

Os compósitos contendo fibras com comprimento de 1,5 e 2,0 cm foram preparados em trabalho anterior a este (PAIVA, 2002).

Brahmakumar (2005) encontrou um comprimento crítico de 0,6 cm para compósitos de polietileno reforçados com 22% (em volume) de fibras de sisal. Acima deste valor, ocorre uma diminuição no módulo e na resistência dos materiais. Esta diferença de comprimento crítico, encontrada para os compósitos de polietileno (0,6 cm) em comparação com os compósitos de resina fenólica (3 cm), pode ser explicada pela menor compatibilidade entre as fibras de sisal e a matriz de polietileno. Fibras lignocelulósicas apresentam grupos polares na estrutura de seus componentes (lignina, polissacarídeos) e a incompatibilidade é maior com termoplásticos apolares como os olefínicos (polietileno) em relação a resina fenólica que apresenta grupos polares em sua estrutura química. Esta maior incompatibilidade com o polietileno explica o menor valor de comprimento crítico (0,6 cm) para os compósitos de polietileno em relação aos compósitos fenólicos (3 cm).

Deve-se ressaltar que o comprimento crítico pode depender também da natureza da fibra lignocelulósica, além da natureza da matriz. Em trabalhos realizados paralelamente a este, em que fibras de coco e banana foram utilizadas como reforço de matriz fenólica, os comprimentos críticos encontrados foram de 6 e 4 cm, respectivamente, para uma fração de fibras igual a 50% em massa (RAZERA, 2005).

Para obter maiores informações a respeito da distribuição e acomodação das fibras de sisal na matriz fenólica, os compósitos preparados com diferentes proporções e comprimentos de fibras foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A figura 45 mostra as micrografias obtidas para os compósitos preparados com diferentes frações de fibras.

Analisando a micrografia referente ao compósito reforçado com 15% de fibras (Figura 45(a)) verifica-se a morfologia típica dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal. Nesta micrografia da figura 45(a) observa-se que em algumas regiões da superfície de fratura do corpo-de-prova do compósito considerado, as fibras foram arrancadas da matriz pelo impacto (setas vermelhas), enquanto que em outras as fibras foram quebradas pelo impacto mas permaneceram na matriz, sendo apenas descoladas (setas amarelas). Como pode-se verificar pela figura 45(a), esta adesão não é muito intensa em algumas regiões. Como já citado anteriormente, tratamentos químicos de superfície das fibras podem facilitar as interações entre fibra e matriz na região de interface. A intensificação das interações

fibra-matriz aumenta a adesão na interface, o que pode levar a compósitos com melhores propriedades mecânicas.

Ainda na figura 45(a), verifica-se que a fração de 15% em massa de fibras empregada na preparação do compósito proporciona uma boa distribuição das fibras pela matriz fenólica. Esta boa distribuição permite uma melhor transferência de carga fibra/matriz, tendo em vista que a formação de aglomerados leva ao contato fibra/fibra o qual diminui a eficiência deste processo de transferência. A figura 45(b), micrografia referente ao compósito contendo 15% de fibras, mostra este efeito de transferência da carga sofrida pela matriz durante o ensaio de impacto para as fibras de sisal. Conforme observa-se pela figura 45(b), a trinca se propaga pela matriz até encontrar a fibra de sisal. Ao encontrar a fibra, a trinca se propaga ao redor desta, contornando-a. Desta forma, a energia envolvida na propagação da trinca é distribuída e absorvida pelas fibras. Esta energia é absorvida através do rompimento parcial das interações existentes entre fibra e matriz na região interfacial. O rompimento parcial das interações presentes na interface provoca o descolamento das fibras da matriz (seta vermelha). Assim a energia do impacto é absorvida através da liberação da fibra da matriz.

A micrografia referente ao compósito contendo 20% de fibras (Figura 45(c)), revela comportamento similar ao descrito para o material reforçado com 15%. Apresenta boa distribuição de fibras pela matriz e, observa-se também, a propagação de trincas ao redor das fibras de sisal e descolamento destas em regiões que apresentam certa interação fibra/matriz e outros pontos em que as fibras foram arrancadas da matriz pela energia do impacto revelando falta de adesão fibra-matriz. Entretanto, ao analisar-se a micrografia referente ao compósito contendo 25% de fibras (Figura 45(d)), verifica-se o início da formação de aglomerados de fibras. A aglomeração indica que esta fração de 25% de fibras dificulta a etapa de mistura e a impregnação fibra-matriz, resultando em compósitos com maior número de defeitos e pontos de tensão.

As micrografias referentes aos compósitos contendo 30 e 35% de fibras de sisal (Figuras 45(e) e 45(g), respectivamente) confirmam o resultado anterior. Conforme pode-se verificar pelas figuras 45(e) e 45(g), o aumento da fração de fibras provoca a formação de maiores aglomerados de fibras. Esta aglomeração de fibras aumenta o contato fibra-fibra o qual diminui a eficiência do processo de transferência de carga entre a matriz fenólica e as fibras de sisal. As figuras 45(f) e 45(h) (referentes aos compósitos contendo 30 e 35% de fibras, respectivamente) apresentam, de forma destacada, o contato fibra-fibra provocado

pela baixa impregnação das fibras pela matriz devido à maior fração de fibras empregada como agente de reforço.

Figura 45 – Micrografias obtidas a partir da superfície de fratura dos compósitos contendo diversas frações (em massa) de fibras de sisal: **(a)** (100X) e **(b)** (200X) 15%, **(c)** (100X) 20%, **(d)** (200X) 25%, **(e)** (100X) e **(f)** (200X) 30% e **(g)** (100X) e **(h)** (200X) 35%.

As análises de MEV revelaram que a utilização de fração de fibras de sisal superior a 20% (em massa) leva a formação de aglomerados de fibras. Ainda, o tamanho dos aglomerados formados é proporcional ao aumento da fração de fibras empregado. Estas características morfológicas apresentam boa concordância com os resultados obtidos no teste de resistência ao impacto (Figura 44) em que os compósitos contendo maiores frações de fibras apresentaram menor desempenho. Esta diminuição da resistência ao impacto pode ser explicada pela menor eficiência do processo de impregnação das fibras pela matriz nos compósitos contendo alta fração de fibras. A baixa impregnação resulta em compósito com maior número de defeitos além de promover o contato fibra-fibra o qual dificulta o processo de transferência de carga entre fibra e matriz, conforme já mencionado. A somatória destes fatores levaram a compósitos com piores propriedades, no que se refere a resistência ao impacto. Isto reforça a afirmação feita anteriormente, em que o compósito contendo 15% em massa de fibras de sisal apresenta a melhor fração levando-se em consideração o sistema de preparação dos compósitos utilizado no presente trabalho.

Para verificar o efeito da variação do comprimento da fibra na morfologia dos compósitos, também foram obtidas imagens de MEV da superfície de fratura destes compósitos após teste de resistência ao impacto. A figura 46 mostra as micrografias obtidas referentes aos compósitos contendo fibras com 4, 5 e 6 cm de comprimento (15% em massa de fibras).

Conforme revelou a micrografia da figura 45(a), o compósito contendo fibras com 3 cm de comprimento apresentou boa distribuição de fibras, com algumas regiões exibindo

certa adesão fibra-matriz e outras indicando falta de adesão. Em princípio, poderia se esperar que o aumento do comprimento das fibras empregadas intensificasse as interações fibra-matriz. Esta intensificação seria alcançada uma vez que o maior comprimento das fibras permitiria uma maior área de contato com a matriz fenólica a qual aumentaria a probabilidade de formação de interações entre as fases do compósito. No entanto, os resultados obtidos no teste de resistência ao impacto (Figura 44) revelaram comportamento oposto. O aumento do comprimento das fibras provoca uma diminuição no valor de resistência ao impacto.

Figura 46 – Micrografias obtidas a partir da superfície de fratura dos compósitos contendo fibras de sisal com diferentes comprimentos: **(a)** (250X) 4 cm, **(b)** (250X) 5 cm, **(c)** (500X) e **(d)** (500X) 6 cm.

As imagens obtidas por MEV confirmam os resultados obtidos no teste de resistência ao impacto. Conforme pode-se verificar pelas micrografias mostradas pela figura 46, os compósitos contendo fibras com comprimento superior a 3 cm apresentaram o arqueamento das fibras. Ainda, comparando as imagens obtidas por MEV dos compósitos

contendo fibras com maiores comprimentos, verifica-se que conforme aumenta-se o comprimento das fibras, maior é o número de fibras dobradas na superfície de fratura do compósito (Figura 46(a,b,c)). Como já citado, o arqueamento das fibras, além de introduzir pontos de tensão no material, reduz o comprimento útil da fibra. Esta redução do comprimento útil das fibras pode levar a diminuição das interações na interface.

A figura 46(d) mostra a ampliação de uma região em que a fibra sofreu estiramento na região da dobra. Verifica-se que as duas pontas da fibra encontram-se aderidas a matriz fenólica e que o estiramento ocorre exatamente na dobra, ou seja, no ponto de maior tensão da fibra (seta amarela). Este arqueamento da fibra diminuiu a eficiência das fibras de sisal em absorver a energia transferida pela matriz durante o ensaio de impacto.

Em continuidade a caracterização dos compósitos reforçados com diferentes frações e comprimentos de fibras, foram realizados os testes de absorção de água. A figura 47 apresenta as curvas de massa de água absorvida em função do tempo para os compósitos contendo diversas frações (em massa) de fibras de sisal, em três valores de temperatura.

Conforme citado anteriormente, a natureza hidrofílica das fibras de sisal é a principal responsável pela absorção de água em compósitos ([ESPERT, 2004](#)). Como as fibras de sisal apresentam caráter hidrofílico superior ao da resina fenólica, o aumento da fração de fibras empregado como agente de reforço intensifica o processo de absorção de água por parte dos compósitos. Observando as curvas de absorção obtidas (Figura 46), verifica-se claramente, nos três valores de temperatura considerados, este efeito de aumento da absorção de água dos compósitos contendo maiores frações de fibras de sisal. Ainda, a presença de maior quantidade de fibras no compósito pode interferir no processo de cura da matriz fenólica. Conforme já discutido, o grau de entrecruzamento da matriz fenólica interfere no processo de absorção de água dos compósitos. Um maior volume de fibras significa menor volume de matriz. Durante o entrecruzamento, torna-se mais difícil a difusão das cadeias de pré-polímero para estabelecimento das ligações entrecruzadas diminuindo o grau de entrecruzamento da matriz fenólica. A menor densidade de ligações entrecruzada presente na rede tridimensional fenólica permite uma maior penetração das moléculas de água nesta rede. A água se aloja entre os pontos de entrecruzamento atuando como agente plasticizante da matriz fenólica aumentando a absorção de água do compósito final.

25°C

55°C

72°C

Figura 47 - Curvas de absorção de água referentes aos compósitos fenólicos contendo diversas frações de fibra (em massa).

Para avaliar o tipo de mecanismo envolvido no processo de difusão de água nos compósitos contendo diversas frações de fibras aplicou-se, novamente, a lei de Fick para a difusão (gráficos se encontram no anexo 1). A tabela 11 apresenta os valores de n e k calculados para os compósitos reforçados com diferentes frações (em massa) de fibras de sisal.

Tabela 11 – Parâmetros referentes à difusão de moléculas de água nos compósitos considerando comportamento fickiano.

Proporção de Fibras % (em massa)	Temperatura (°C)					
	25		55		72	
	n	k (h ²)	n	k (h ²)	n	k (h ²)
15	0,3	0,7	0,3	0,7	0,3	0,7
20	0,3	0,6	0,3	0,7	0,3	0,7
25	0,4	0,6	0,3	0,6	0,4	0,7
30	0,4	0,6	0,4	0,6	0,5	0,7
35	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	0,7

Avaliando-se os valores calculados para o parâmetro n mostrados na tabela 11, verifica-se que os compósitos contendo maiores frações de fibras apresentam processo de difusão próximo ao modelo clássico de Fick (valores de n se aproximam de 0,5 com aumento da fração de fibras, COMYN, 1985).

Com relação ao parâmetro k , observa-se que a variação da proporção de fibras de sisal empregadas como agente de reforço não altera de forma significativa os valores calculados. Este resultado confirma a discussão feita anteriormente em que a afinidade do material compósito por água é governada, principalmente, pela natureza química dos componentes do compósito, sendo esta dependência mais pronunciada para a natureza química das fibras. Como neste estudo de variação de proporção de fibras a natureza química das fibras de sisal não foi modificada, o parâmetro k praticamente não se alterou.

Outro importante parâmetro que pode ser calculado no modelo de Fick para a difusão é o coeficiente de difusão D . A tabela 12 mostra os valores calculados nos três valores de temperatura considerados.

Tabela 12 - Coeficiente de difusão D , $(\text{mm}^2/\text{s}) \times 10^3$ calculados para os compósitos reforçados com diferentes frações de fibras

Proporção de fibras (%) em massa	Temperatura (°C)		
	25	55	72
15	2,8	3,5	5,9
20	6,7	9,0	9,4
25	8,1	17,0	18,1
30	9,3	17,3	18,7
35	14,5	21,1	22,8

Analisando-se os valores do coeficiente de difusão D apresentados na tabela 12, verifica-se o efeito do aumento da proporção de material fibroso empregado como reforço. Como já era esperado, o aumento da fração de fibras hidrofílicas de sisal na preparação dos compósitos provoca um aumento no valor do coeficiente de difusão, nos três intervalos de temperatura considerados. Este resultado indica que a maior quantidade de fibras de sisal leva a maior absorção de água e facilita a difusão das moléculas no interior dos compósitos. Os resultados apresentados na tabela 12 também demonstram o efeito da temperatura no processo de difusão. Verifica-se que o aumento da temperatura provoca um aumento no coeficiente de difusão, ou seja, facilita a difusão das moléculas de água no interior dos compósitos.

Estes resultados obtidos no estudo de mecanismo e cinética de absorção de água confirmam as conclusões relatadas anteriormente. O emprego de frações superiores a 15% em massa de fibras de sisal provoca depreciação das propriedades dos compósitos obtidos. Esta depreciação está relacionada a diversos fatores, entre eles, a baixa impregnação das fibras pela matriz fenólica na preparação dos compósitos contendo altas frações de fibras. A falta de impregnação das fibras pela resina levou a formação de aglomerados de fibras no compósito a qual foi a principal responsável pelo menor desempenho destes materiais no teste de resistência ao impacto. Ainda, a má impregnação das fibras pela matriz também pode ter sido responsável pela maior absorção de água apresentada pelos compósitos, uma vez que as fibras ficaram mais expostas às moléculas de água devido a menor proteção destas pela matriz fenólica, além do efeito de se ter maior proporção de material hidrofílico presente. Esta maior exposição das fibras, além de aumentar a quantidade de água absorvida, acelerou o processo de difusão das moléculas de água para o interior dos compósitos, tendo em vista a natureza hidrofílica das fibras de sisal. Assim, os testes de absorção de água confirmam que a fração de 15% em massa de fibras é a ideal para ser

empregada como agente de reforço na matriz fenólica, nas condições consideradas no presente trabalho.

A próxima etapa desta parte do estudo foi verificar o desempenho dos compósitos reforçados com fibras com diferentes comprimentos no teste de absorção de água. Mais uma vez, vale lembrar que a proporção empregada para este estudo da variação do comprimento das fibras foi de 15% (em massa) devido aos melhores resultados apresentados pelos compósitos contendo esta fração (ver discussão anterior). A figura 48 apresenta as curvas de absorção de água para os compósitos contendo fibras com diversos comprimentos, em três valores de temperatura distintos.

Observando-se as curvas de absorção de água dos compósitos em estudo (Figura 48), verifica-se que os compósitos contendo fibras com maiores comprimentos (4, 5, 6 cm) apresentam menor absorção de água que aquele reforçado com fibras de 3 cm de comprimento. Este comportamento se repetiu nos três valores de temperatura considerados. Uma possível explicação para esta menor absorção de água reside no fato que quanto maior o comprimento da fibra, menor é o número de fibras presentes no compósito, tendo em vista que a proporção de fibras utilizadas foi mantida constante (15% em massa) para todos os materiais. Provavelmente, o menor número de pontas disponíveis para penetração de água no interior das fibras deve ter contribuído para este resultado, que indica inclusive que o mecanismo de difusão a partir das pontas influi nesta propriedade.

Analisando-se os parâmetros calculados pelo modelo de difusão de Fick (Tabela 13), verifica-se que os compósitos contendo fibras com maiores comprimentos também apresentaram certo desvio do regime fickiano (na maioria dos casos, $n < 0,5$). Ainda, pela tabela 11, observa-se que os valores de k não apresentaram grandes alterações com a variação do comprimento das fibras. Conforme já citado, o parâmetro k depende, principalmente, da natureza química das fibras. Como neste caso, a natureza química das fibras não foi modificada, a afinidade dos compósitos por água, praticamente, não se alterou com a variação do comprimento das fibras.

25°C

55°C

72°C

Figura 48 - Curvas de absorção de água referentes aos compósitos fenólicos contendo fibras com diferentes comprimentos.

Tabela 13 - Parâmetros referentes à difusão de moléculas de água nos compósitos considerando comportamento fickiano.

Comprimento de fibras (cm) 15% (em massa)	Temperatura (°C)					
	25		55		72	
	n	k (h ²)	n	k (h ²)	n	k (h ²)
3	0,3	0,7	0,3	0,7	0,3	0,7
4	0,3	0,6	0,2	0,7	0,2	0,6
5	0,3	0,6	0,3	0,6	0,3	0,7
6	0,3	0,6	0,2	0,6	0,3	0,6

A análise do coeficiente de difusão D dos compósitos reforçados com fibras de diferentes comprimentos confirma a discussão anterior. Verifica-se pelos resultados apresentados na tabela 14 que o aumento do comprimento das fibras empregadas como agente de reforço provoca uma diminuição nos valores de D .

Tabela 14 - Coeficiente de difusão D , (mm²/s) $\times 10^3$ calculados para os compósitos contendo fibras com diferentes comprimentos.

Comprimento das fibras (cm)	Temperatura (°C)		
	25	55	72
3	2,8	3,5	5,9
4	1,2	3,0	3,5
5	1,0	2,3	2,0
6	0,8	1,2	1,7

A diminuição dos valores de D , provavelmente, deve estar relacionada ao menor número de pontas de fibras.

Assim, os testes de absorção de água revelam que os compósitos contendo fibras de sisal com maiores comprimentos apresentam melhor desempenho. Como mostraram os resultados de impacto e as análises de MEV, estes materiais reforçados com fibras mais longas apresentaram pior performance devido ao arqueamento das fibras no interior do material, o que diminuiu o comprimento útil das fibras, além de introduzir pontos de tensão no material.

O conjunto de resultados descritos até este ponto e considerando-se também que a resistência ao impacto do compósito consiste em uma propriedade relevante para este tipo de material, pode-se deduzir que compósitos com 15% de fibras (em massa), com comprimento de 3,0 cm, produziram o melhor resultado. Em outras palavras, a menor absorção de água dos compósitos reforçados com fibras mais longas não compensaria a diminuição da resistência ao impacto. Para confirmar tal hipótese, foi realizado um estudo com análise térmica-dinâmico mecânica (DMTA). Os resultados são discutidos a seguir.

A técnica de DMTA tem sido amplamente utilizada como uma técnica de caracterização de polímeros (GEETHAMMA, 2005; CANEVAROLO, 2004). No entanto, esta técnica não é ainda usada de maneira tão extensiva para compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas quanto para aqueles reforçados com fibras sintéticas (RAY, 2002). Porém, estudos das propriedades dinâmico-mecânicas destes compósitos reforçados com fibras vegetais são de grande importância, considerando que estes materiais podem ser submetidos a tensões na forma dinâmica durante a sua aplicação (TRINDADE, 2005).

Considerando os três parâmetros obtidos destas análises, que são o módulo de armazenamento, módulo de perda (E' e E'' , respectivamente) e $\tan \delta$, é possível obter informações sobre mobilidade molecular (POTHAN, 2004). A partir destas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, rigidez, grau de entrecruzamento, módulo e amortecimento (CANEVAROLO, 2004).

Uma das utilizações mais comuns da técnica de DMTA consiste na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), que apresenta a grande vantagem de ser um método direto de medição, permitindo ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais de cadeia polimérica e, também, a temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos (T_m). Entretanto, na literatura ainda não há consenso sobre qual variável usar e de que forma determinar a temperatura de transição vítrea, encontrando-se até cinco métodos possíveis: a temperatura do início da queda em E' , do início ou dos picos na curva de E'' ou no pico de intensidade máxima da curva $\tan \delta$ (GEETHAMMA, 2005; CANEVAROLO, 2004).

As propriedades dinâmico-mecânicas dos polímeros são sensíveis à ação da temperatura e, portanto, são funções da temperatura. Na região em que o módulo de armazenamento (E') apresenta um ponto de inflexão, a curva de amortecimento ($\tan \delta$) passa por um máximo, sendo que este máximo ocorre na região da temperatura de

transição vítrea. Na região de transição vítrea, o amortecimento ($\tan \delta$) se torna alto devido ao início dos movimentos de segmentos das cadeias moleculares. Em polímeros, normalmente alguns segmentos têm maior liberdade para se movimentar, enquanto outros não. Um segmento com maior grau de imobilização (rígido), pode armazenar muito mais energia para uma dada deformação do que um segmento mais livre para se movimentar. Desta forma, cada vez que um segmento mais rígido torna-se mais livre, o excesso de energia é dissipado como calor (MURAYAMA, 1982).

O módulo de perda (E'') apresenta pico máximo em temperaturas um pouco menores do que o pico máximo da curva de amortecimento ($\tan \delta$). O máximo de dissipação de calor por unidade de deformação ocorre na temperatura em que E'' atinge seu valor máximo. Esta temperatura, à 1Hz de frequência, está próxima ao valor de temperatura de transição vítrea determinada por outros métodos. Desta maneira, também pode-se utilizar o módulo de perda para se determinar a transição vítrea de algumas amostras (MURAYAMA, 1982).

Quando o polímero em consideração corresponde a um termorrígido, a mobilidade está relacionada principalmente aos segmentos existentes entre os pontos de entrecruzamento. Quando um termorrígido é parte do material compósito, outras características devem ser consideradas. As propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos são determinadas pelas propriedades de seus componentes, pela morfologia do sistema e pela natureza da interação entre os dois componentes. A camada da matriz que recobre as fibras, imediatamente posterior a interface, pode ter propriedades diferentes do restante do material (TRINDADE, 2005; PAIVA, 2002). A figura 49 mostra as curvas de DMTA obtidas para o compósito que apresentou o melhor desempenho no teste de resistência ao impacto, ou seja, o compósito contendo 15% (em massa) de fibras de sisal não modificadas com 3 cm de comprimento.

Figura 49 – Curvas DMTA do compósito fenólico reforçado com fibras de sisal não modificadas, 3 cm de comprimento e com 15% (em massa).

Como já citado, a técnica de DMTA é uma excelente ferramenta para detectar a temperatura de transição vítrea, T_g . A T_g pode ser determinada baseando-se: no máximo da curva da tangente do módulo de perda ($\tan \delta$), no máximo da curva do módulo de perda (E'') e pelo ponto médio da curva do E' . Os valores de T_g obtidos pelas três curvas ($\tan \delta$, E'' e E') podem não variar muito (GEETHAMMA, 2005).

No entanto, em materiais compósitos, os valores máximos das curvas de $\tan \delta$ e E'' , geralmente, não coincidem. Este resultado se deve a maior complexidade do comportamento dinâmico-mecânico destes compósitos como consequência da menor movimentação dos segmentos da cadeia polimérica na presença do agente de reforço. Este comportamento dinâmico-mecânico passa a depender de outros fatores, principalmente, das propriedades da matriz, das propriedades das fibras e da interface entre as duas fases (GEETHAMMA, 2005).

Comparando as curvas de $\tan \delta$ e E'' mostradas na figura 49, observa-se certo deslocamento nos pontos máximo da curva. No presente trabalho, a matriz corresponde a um termorrígido. Apesar da matriz fenólica apresentar estrutura entrecruzada, o entrecruzamento não é total, permitindo a movimentação dos segmentos de cadeias situados entre os pontos de entrecruzamento, podendo então ser detectada uma região de transição vítrea.

As curvas DMTA de termorrígidos fenólicos similares aos preparados neste trabalho normalmente apresentam, dois picos na curva de $\tan \delta$: em torno de 130°C, referente à transição vítrea da matriz fenólica (movimentos de segmentos de cadeia localizados entre as ligações cruzadas) e em torno de 200°C, correspondente à cura residual da matriz fenólica não totalmente entrecruzada (TRINDADE, 2005; COOK, 2004). Sabe-se que com o início da reação de entrecruzamento da matriz fenólica, a mobilidade molecular diminui, podendo até vitrificar o material durante a cura, o qual “congela” os movimentos moleculares, dificultando a reação. Com o aumento da temperatura, durante rampa de aquecimento efetuada na análise DMTA, os segmentos de cadeia vão ganhando mobilidade suficiente para reiniciar a reação de entrecruzamento. Com o reinício da reação de cura, novos pontos de entrecruzamento são introduzidos na estrutura química do material, aumentando a densidade de entrecruzamento. Esta cura residual dificulta ainda mais os movimentos moleculares, resultando no segundo pico na curva de $\tan \delta$, por volta de 200°C (COOK, 2004). Neste caso, pode-se observar um aumento no módulo de armazenamento, consequência do maior grau de entrecruzamento da matriz.

O valor de $\tan \delta$ também pode ser tomado como uma indicação da intensidade da interface fibra-matriz em compósitos, devido a maior interação provocar uma diminuição na movimentação de segmentos da cadeia polimérica na região da interface, reduzindo o amortecimento e deslocando o valor da temperatura de transição vítrea do material para maiores valores (TRINDADE, 2005).

Analisando a curva de $\tan \delta$ da figura 49, verifica-se que o compósito apresenta um comportamento similar ao descrito para matriz fenólica (TRINDADE, 2005). O pico, em torno de 130°C deve corresponder a movimentação de segmentos, entre pontos de entrecruzamento (T_g). O pico em torno de 225°C pode estar relacionado à cura residual, embora o aumento observado no módulo de armazenamento não seja muito significativo. Nesta faixa de temperatura, pode ter início a decomposição térmica da fibra de sisal, o que torna a interpretação do comportamento do material mais difícil.

Como a fibra de sisal apresenta alto teor de celulose e cristalinidade (Tabela 3), o módulo da fibra de sisal é superior ao da matriz fenólica. Em princípio, conforme aumenta a fração de fibra, o módulo do compósito deveria aumentar, porém nem sempre é isto que ocorre. Outros fatores podem influenciar a rigidez de um material compósito (AMASH, 1997).

A fim de se verificar qual o efeito do aumento da fração de fibras de sisal empregadas como reforço na estabilidade termo-mecânica dos compósitos, estes foram caracterizados utilizando-se a técnica de DMTA. A figura 50 mostra as curvas da variação do módulo de armazenamento E' em função da temperatura para estes compósitos contendo diferentes frações de fibras.

Figura 50 – Comportamento do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os compósitos reforçados com diversas frações de fibras de sisal não modificadas, 3cm.

Comparando-se as curvas (Figura 50), observa-se o efeito do aumento da fração de fibras de sisal na rigidez do compósito. A maior fração de fibras empregadas como reforço produz um material mais rígido, evidenciado pelos maiores valores de módulo E' apresentados pelos compósitos contendo maior teor de fibras em todo o intervalo de temperatura considerado.

Diversos trabalhos são encontrados na literatura, em que a técnica de DMTA é utilizada para mostrar o efeito do aumento no teor de agente de reforço. Mathew, verificou que o aumento da fração de celulose microcristalina empregada como reforço em matriz de poliácido láctico aumenta o módulo de armazenamento do compósito final, levando a materiais com melhores propriedades dinâmico-mecânicas (MATHEW, 2005).

Amash, utilizando a técnica de DMTA, estudou o efeito do aumento do teor de fibras de vidro e de poliéster como reforço em matriz de polipropileno (PP) e blendas de

polipropileno-etileno (PP/ET). Segundo os autores, o aumento no teor de ambas as fibras promoveu um aumento significativo na rigidez destes materiais (AMASH, 1997).

Nas camadas do material polimérico presentes na interface fibra-matriz normalmente a movimentação de segmentos é dificultada, devido as interações fibra-matriz, o que desloca a transição vítrea para maior temperatura, com relação aos segmentos que não estão interagindo com as fibras. Isto pode ser observado, por exemplo, como um alargamento do pico $\tan \delta$ ou E'' relacionado a esta transição, refletindo o comportamento de segmentos mais distantes ou mais próximos da interface. Na figura 51, observa-se um pico em torno de 140°C para o compósito reforçado com 15% de fibras, mas para aquelas com maior proporção de fibras torna-se mais difícil a detecção deste pico, o mesmo sendo observado para as curvas correspondentes a E'' (Figura 52).

Figura 51 – $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos reforçados com diversas frações de fibras de sisal não modificadas, 3 cm.

O alargamento observado nos picos das curva de $\tan \delta$ (Figura 51) indica que os compósitos reforçados com maior teor de fibras apresentam uma estrutura mais heterogênea, com regiões com densidade de entrecruzamento diversificada (COOK, 2004; TRINDADE, 2005). Um maior volume de fibras significa menor volume de matriz. Durante o entrecruzamento, torna-se mais difícil a difusão das cadeias de pré-polímeros para estabelecimento das ligações entrecruzadas podendo resultar em material menos homogêneo. Além disso, camadas mais próximas e mais distantes da interface podem ter diferentes comportamentos, conforme já mencionado, o que também pode levar a alargamento do pico $\tan \delta$.

Analisando as curvas de E'' , mostradas na figura 52, verifica-se que o aumento do teor de fibras leva a maiores valores do módulo de perda, com exceção de 30% em fibras, indicando que o amortecimento é maior nos compósitos com maior fração de fibras.

Figura 52 – Módulo de perda (E'') em função da temperatura para os compósitos reforçados com diversas frações em massa de fibras de sisal, 3 cm.

Conforme discutido anteriormente, o maior volume de fibras deve ter dificultado a impregnação destas pela matriz, na etapa de mistura, o que produz um número maior de defeitos ou vazios presentes no compósito. Estes vazios contribuem para um maior amortecimento, dissipando energia através de atrito. (ZHANG, 2002).

Portanto, as análises de DMTA indicam que um aumento no teor de fibras leva a um material com maior quantidade de defeitos ou vazios. Estes resultados estão de acordo com os testes de impacto realizados, em que uma fração maior de reforço fibroso provocou uma queda nos valores de resistência ao impacto. O maior volume de reforço dificulta a etapa de impregnação das fibras pela matriz, produzindo um maior número de defeitos e vazios. Esta menor homogeneidade do compósito contendo maior fração de fibras deve ser o fator mais importante relacionado aos menores valores de resistência ao impacto e ao maior valor do E'' apresentado por estes materiais.

Como já citado, outro importante parâmetro a ser considerado na confecção de materiais compósitos contendo reforço fibroso é o comprimento das fibras. As figuras 53, 54, e 55 mostram as curvas do módulo de armazenamento, do módulo de perda e de $\tan \delta$ em função da temperatura, respectivamente, para os compósitos contendo fibras com diferentes comprimentos.

Figura 53 – Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os compósitos contendo 15% em massa de fibras de sisal com diferentes comprimentos.

Figura 54 – $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos contendo 15% em massa de fibras de sisal com diferentes comprimentos.

Figura 55 – Módulo de perda (E'') em função da temperatura para os compósitos contendo 15% em massa de fibras de sisal com diferentes comprimentos.

Analisando-se as figuras 53, 54, e 55, pode-se observar que as análises de DMTA dos compósitos contendo fibras com diferentes comprimentos apresentam um comportamento similar ao apresentado pelos compósitos contendo diferentes frações de fibras de sisal (Figuras 50, 51 e 52). Na figura 53, pode-se observar que o aumento do comprimento das fibras de sisal produz um material com maior valor de E' em todo o intervalo de temperatura considerado. Uma maior extensão de camadas de matriz estão envolvidas com interações com fibras mais longas na interface fibra-matriz, o que pode levar a maior dificuldade de movimentação de segmentos e, portanto, a um material mais rígido.

Comparando-se as curvas de E'' da figura 55, observa-se que o aumento do comprimento das fibras de sisal produz compósitos com maiores valores de E'' , em todo o intervalo de temperatura considerado, indicando maior amortecimento. Como discutido anteriormente, as fibras mais longas se acomodam de uma forma menos eficiente no seio da matriz polimérica, gerando pontos de tensão, arqueamento de fibras, microtrincas e vazios no compósito. Este maior número de defeitos poderia ser o principal responsável pelo pior desempenho no teste de resistência ao impacto e pela maior dissipação de energia através de atrito apresentado pelos compósitos contendo fibras com maior comprimento.

Assim, após esta primeira etapa do projeto, para a continuidade do trabalho, em que foram realizadas as diversas modificações químicas das fibras de sisal, visando intensificar interações na interface fibra-matriz selecionou-se o compósito contendo 15% em massa de

fibras de sisal com 3 cm de comprimento para a continuidade do estudo, pois este compósito apresentou o melhor desempenho nos testes realizados, comprovado pelos resultados no ensaio de impacto, MEV e DMTA.

5.3 – Tratamentos Químicos da Superfície das Fibras de Sisal

5.3.1 – Modificação Química da Superfície da Fibra de Sisal com Lignina Hidroximetilada

A primeira modificação prevista para as fibras de sisal correspondeu à utilização da macromolécula de lignina como agente modificador das fibras. Devido a sua estrutura diversificada, em que grupos como hidroxilas polares, cadeias hidrocarbônicas não polares e anéis aromáticos estão presentes, pode-se vislumbrar sua utilização como agente modificador das superfícies das fibras lignocelulósicas, via reações químicas com sítios destas superfícies, visando intensificar as interações destas fibras com as matrizes poliméricas.

A lignina reage com formaldeído, através de um ataque eletrofílico às posições livres do anel aromático desta macromolécula. Nesta reação grupos hidroximetila ($-\text{CH}_2\text{OH}$) são introduzidos na macromolécula de lignina, resultando na chamada lignina hidroximetilada, que apresenta maior reatividade que a lignina não modificada. Esta lignina ativada, uma vez em contato com as fibras lignocelulósicas, pode reagir com sítios reativos das fibras. A figura 16 (introdução) ilustra uma representação esquemática da modificação química das fibras lignocelulósicas via reação com a lignina hidroximetilada, considerando-se como sítios da superfície das fibras grupos hidroxilas (presentes na lignina, hemicelulose e celulose) e um anel aromático (da lignina presente na fibra).

Se a reação ocorre, tem-se então uma fibra lignocelulósica com sua superfície “enriquecida” de frações típicas da molécula de lignina. Sabe-se que a lignina participa de reações com fenol e, assim, a introdução de lignina na superfície da fibra pode facilitar reações entre fibra/matriz, levando a uma maior adesão nesta região (interface). Ainda, a introdução de anéis aromáticos hidrofóbicos na superfície, deve dificultar a absorção de água por parte do compósito reforçado com estas fibras (TITA, 2002).

A lignina isolada do bagaço de cana-de-açúcar, que foi uma das utilizadas no presente trabalho para reagir com a superfície das fibras de sisal, contém uma maior proporção de anéis aromáticos do tipo p-hidroxifenila, com relação a anéis do tipo guaiacila e siringila

(Figura 7, Introdução), comparando-se com ligninas extraídas de outras fontes como a madeira. Nestas unidades, as posições 3 e 5 do anel aromático estão desimpedidas, fazendo com que estes anéis aromáticos sejam mais reativos (THIELEMANS, 2005).

A lignina pode ser extraída das plantas por diferentes processos. Dentre estes diversos processos, pode-se destacar os processos Organosolve e o processo de polpação Kraft. O processo Organosolve consiste na extração de lignina de fibras lignocelulósicas pela ação de solvente orgânico/água, normalmente sob catálise ácida. Este processo apresenta uma vantagem, pois a macromolécula extraída apresenta baixa massa molar, o que lhe confere um maior número de sítios reativos, tornando-a mais apropriada para o uso como agente modificador (FROLLINI, 2004). Já o processo de polpação Kraft é o processo de deslignificação mais utilizado na indústria de papel e celulose (THIELEMANS, 2005).

No presente trabalho, foram utilizados como agente modificador de fibras de sisal a lignina de bagaço de cana-de-açúcar, extraída pelo processo organosolve, e uma lignina comercial, produzida pela indústria Westvaco Polychemicals Department -USA, chamada de Lignina Indulin AT. Esta lignina Indulin é extraída do licor residual resultante do processo de polpação Kraft da madeira, principalmente de pinus, e purificada. Segundo o fabricante, esta lignina Indulin é livre de carboidratos. A figura 56 mostra uma parte da estrutura química proposta para a lignina Indulin.

No entanto, para a utilização da lignina como agente modificador das fibras de sisal, faz-se necessário uma caracterização química básica, quanto à pureza, umidade e solubilidade da lignina Indulin e Organosolve.

Figura 56 – Parte da estrutura química proposta para a lignina Indulin, Me=CH₃ (THIELEMANS, 2002).

5.3.1.1 – Caracterização Química da Lignina Indulin e Organosolve Utilizadas como Agente Modificador de Fibras

1- Determinação da pureza, umidade e solubilidade

Na tabela 15 estão descritos os dados referentes à determinação de lignina pelo método Klason (FENGEL, 1989) das ligninas Organosolve (cana-de-açúcar) e Indulin (pinus). Esta análise teve como objetivo avaliar a pureza destas amostras.

As impurezas, ou seja, cerca de 10 e 4 %, para lignina Organosolve e Indulin respectivamente, correspondem a polioses e materiais inorgânicos residuais, os quais provavelmente são removidos por extração em água. As duas ligninas apresentam grau de pureza e teor de cinzas em concordância com resultados encontrados para ligninas de diferentes fontes (PAIVA, 2002).

Tabela 15 - Lignina Klason e % de cinzas de ligninas de diferentes fontes.

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

Na tabela 16 constam os dados referentes aos teores de umidade e solubilidades em mistura de solvente orgânico e em água.

Tabela 16 - Umidade, solubilidade em cicloexano/etanol e água de lignina de diferentes fontes.

Caracterização	Organosolve (%)	Indulin (%)
Umidade	3,0 ± 0,5	7,0 ± 0,5
Solubilidade em água (70°C)	5,0 ± 0,2	19 ± 1,0
Solubilidade cicloexano/etanol (70°C)	42,0 ± 1,5	20 ± 1,0

Através dos resultados da tabela 16 observa-se que a lignina Indulin apresentou maior afinidade por água, fato observado devido à variação na porcentagem de umidade e solubilidade em água. Já a lignina Organosolve apresentou maior solubilidade em cicloexano/etanol devido a ausência de grupos com polaridade suficiente para aumentar afinidade por água.

2 - Determinação do teor de hidroxilas fenólicas

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. Os resultados e os respectivos desvios estão mostrados na tabela 17.

Tabela 17 - Teor de hidroxilas fenólicas em ligninas de diferentes fontes.

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

Os valores encontrados para o teor de hidroxila fenólica são coerentes com os encontrados em trabalhos realizados anteriormente (PAIVA, 2002) e não varia muito entre os dois tipos de lignina.

A maior solubilidade em água da lignina Indulin é em princípio favorável para o tratamento das fibras de sisal, uma vez que em meio ácido ou alcalino pode ocorrer extração de componentes da fibra, como a celulose, hemicelulose e da própria lignina, podendo provocar a degradação da fibra, afetando as suas propriedades mecânicas.

Estas ligninas foram hidroximetiladas, a fim de aumentar a reatividade frente aos sítios da superfície das fibras de sisal. Na seqüência, ambas as ligninas hidroximetiladas foram submetidas às reações com as fibras, considerando 30 e 60 min como tempo de reação.

5.3.1.2 – Caracterização Química das Fibras de Sisal Modificadas com Ligninas Indulin e Organosolve Hidroximetiladas.

A figura 57 mostra os teores totais de lignina Klason, obtidos para as fibras de sisal após terem sido modificadas, em função do tempo de reação com lignina Indulin e Organosolve hidroximetilada.

Pode-se observar (Figura 57) um aumento no teor de lignina Klason de ambas as fibras, tratadas com lignina Indulin e Organosolve hidroximetilada, de acordo com o aumento do tempo de reação.

Figura 57 – Teor total de lignina Klason em função do tempo de reação das fibras de sisal modificadas com lignina Indulin e Organosolve hidroximetiladas.

A tabela 18 mostra a variação dos constituintes da fibra de sisal em função do tempo de reação de modificação com lignina Indulin e Organosolve hidroximetiladas.

As fibras tratadas com lignina Organosolve apresentaram maior teor de lignina em relação às fibras tratadas com lignina Indulin, nos intervalos de tempo de reação considerados. O aumento no tempo de reação de 30 min para 60 min provoca um acréscimo no teor de lignina Klason das fibras modificadas, sendo um pouco mais significativo para lignina Indulin (de 15,5 para 17,5%) que para lignina Organosolve (de 18 para 19%) (Tabela 16). Conforme já citado anteriormente, a lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo organosolve apresenta maior reatividade em relação à lignina Indulin devido a maior quantidade de grupos p-hidroxifenila presentes na estrutura da lignina organosolve.

Esta maior reatividade pode explicar os maiores teores de lignina Klason apresentados pelas fibras modificadas com esta lignina Organosolve. No entanto, os resultados mostrados na figura 57 devem ser considerados levando-se em conta também outros fatores. Devido a maior solubilidade em água da lignina Indulin, a reação foi realizada neste meio, enquanto que com lignina Organosolve foi realizada em meio alcalino. Neste meio, pelo menos parte dos anéis fenólicos da lignina Organosolve encontra-se como fenolatos, o que ativa o anel para hidroximetilação, conforme já mencionado (Figura 10, Introdução). Assim, a lignina Organosolve pode ter sido hidroximetilada em maior extensão devido a influência do meio reacional, além do fato desta lignina ter maior conteúdo de anéis fenólicos desimpedidos (do tipo hidroxifenila) para reação. Esta lignina seria então mais reativa frente às fibras

lignocelulósicas de sisal que a Indulin. Por outro lado, durante a reação, componentes da fibra de sisal podem ser extraídos, principalmente hemicelulose e lignina, já que a celulose está majoritariamente na região cristalina, o que diminui sua reatividade. A extração destes componentes ocorre mais facilmente em meio alcalino, ou seja, pode ter ocorrido em maior extensão na reação com lignina Organosolve. Os dados da tabela 18 indicam que a variação no teor de hemicelulose do sisal foi maior para fibra tratada com lignina Organosolve.

Tabela 18 - Teor de componentes químicos majoritários das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente, durante 30 e 60 min, com lignina indulin e organosolve hidroximetiladas.

Componente	Teor (%)				
	Sem Tratamento	Indulin 30min	Indulin 60 min	Organ 30 min	Organ 60 min
Holocelulose	84,5 ± 0,5	84,0 ± 0,5	83,0 ± 0,5	84,0 ± 0,5	84,0 ± 0,5
Celulose	65,5 ± 0,5	66,0 ± 0,5	66,0 ± 0,5	67,0 ± 0,5	69,0 ± 0,5
Hemicelulose	19,0 ± 0,5	18,0 ± 0,5	17,0 ± 05	17,0 ± 0,5	15,0 ± 0,5
Lignina Klason Total	12,3 ± 0,5	15,5 ± 0,5	17,5 ± 0,5	18,0 ± 0,5	19,0 ± 0,5
Lignina Klason Insolúvel	11,5 ± 0,5	15,0 ± 0,5	17,2 ± 0,5	18,0 ± 0,5	18,8 ± 0,5
Lignina Klason Solúvel	0,8 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,2 ± 0,1
Cinzas	1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,5

No que diz respeito ao teor de lignina, não é possível avaliar o quanto foi extraída, pois o tratamento aumentou este teor. De qualquer forma, como pode ter havido extração de lignina da fibra, ao mesmo tempo que esta macromolécula foi adicionada à superfície via reação química, os números referentes ao teores de lignina após modificação devem ser interpretados levando em conta estes fatores mencionados.

5.3.1.3 - Índices de Cristalinidade (I_c)

No que se refere ao índice de cristalinidade, pode-se observar pelos valores apresentados na tabela 19 que os tratamentos envolvendo a lignina Indulin hidroximetilada praticamente não alteraram o valor do índice de cristalinidade das fibras de sisal para ambos os tempos de reação, 30 e 60 min. Por outro lado, o resultado das fibras modificadas com lignina Organosolve mostra uma tendência de aumento no índice de cristalinidade das fibras.

Tabela 19 – Índice de cristalinidade das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com lignina hidroximetilada.

Amostra	$I_c = 1 - (I_{min} / I_{max}) \times 100$ (%)
Não modificada	66
Tratada por 30 min Indulin	65
Tratada por 60 min Indulin	64
Tratada por 30 min Organos	69
Tratada por 60 min Organos	71

Nas modificações envolvendo a lignina Organosolve o pH do meio reacional deve ser mantido em torno de 9-10, para que ocorra a completa solubilização da lignina. Conforme já mencionado, as hemiceluloses presentes naturalmente nas fibras de sisal são sensíveis a ação do álcali, ocorrendo a degradação e conseqüente solubilização destas cadeias. A conseqüência da remoção de frações de hemicelulose (veja Tabela 16), que se situam na região não cristalina, leva a um aumento do índice de cristalinidade das fibras modificadas quimicamente com lignina Organosolve.

5.3.1.4 – Ensaio de Tração

As fibras foram caracterizadas também quanto a resistência à tração e porcentagem de alongamento. A tabela 20 mostra os resultados obtidos para as fibras não tratadas e tratadas quimicamente com lignina hidroximetilada.

Tabela 20 – Resistência a tração e alongamento das fibras de sisal em estudo

Amostra	Resistência (MPa)	Alongamento (%)
Não modificada	188 ± 20	1,4 ± 0,3
Tratada com Indulin (30min)	160 ± 30	0,9 ± 0,2
Tratada com Indulin (60min)	140 ± 15	0,7 ± 0,2
Tratada com Organosolve (30min)	180 ± 20	0,9 ± 0,2
Tratada com Organosolve (30min)	170 ± 18	1,3 ± 0,3

Embora os erros aproximem alguns valores descritos na tabela 20, tem-se a indicação que no geral, as modificações levaram à menores valores de resistência a tração e

alongamento, mais acentuadamente para as fibras tratadas com lignina Indulin. Na modificação com lignina Organosolve, a extração parcial de hemicelulose possibilita que as cadeias de celulose tenham maior espaço disponível para estiramento, compensando em parte a diminuição na resistência gerada pela extração tanto de hemicelulose como de lignina, o que deve introduzir “falhas” na fibra lignocelulósica.

A alteração na composição do sisal devido aos tratamentos também se refletiu na atuação destas como agente de reforço. Os compósitos reforçados com fibras modificadas com lignina apresentaram menores valores de resistência ao impacto em comparação com os apresentados pelo compósito contendo fibras de sisal não modificadas (resultados discutidos posteriormente).

5.3.1.5 – Análises Térmicas

Para verificar o efeito dos tratamentos realizados com lignina na estabilidade térmica das fibras de sisal, as fibras não modificadas e modificadas quimicamente foram analisadas pelas técnicas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). É importante destacar que, optou-se por realizar análises térmicas somente das fibras modificadas com lignina Indulin e Organosolve durante 60 min, tendo em vista que estas apresentaram maior teor de lignina em comparação com as fibras modificadas durante 30 min. Desta forma, as mudanças na estabilidade térmica das fibras, provocadas pelos tratamentos, ficariam mais evidentes nas curvas DSC e TG. A figura 58 mostra as curvas DSC obtidas para as fibras modificadas quimicamente com lignina Indulin e Organosolve hidroximetiladas.

Observa-se na figura 58 que a curva DSC obtida para a fibra não modificada apresenta comportamento típico das fibras lignocelulósicas. O pico endotérmico em torno de 100°C é atribuído principalmente à evaporação de água e outros produtos voláteis presentes nas fibras de sisal. O pico exotérmico em torno de 320°C se deve a degradação térmica das hemicelulose das fibras de sisal e o de maior intensidade em torno de 380°C corresponde à decomposição térmica da celulose. O pico de baixa intensidade observado acima de 400°C é atribuído à degradação térmica da lignina presente naturalmente nas fibras de sisal (protolignina). A menor intensidade deste se deve ao fato das fibras de sisal apresentar baixo teor desta macromolécula (em torno de, 12%-Tabela 3).

Figura 58 – Curvas DSC das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com lignina hidroximetilada, atmosfera de N_2 , fluxo de 20ml/min e razão de aquecimento de 20°C/min.

Após a modificação química com ambas as ligninas, Indulin e Organosolve, pode-se observar a partir das curvas de DSC que estes tratamentos praticamente não influenciam nos eventos térmicos decorrentes da decomposição dos polissacarídeos (celulose + hemicelulose) das fibras de sisal. Entretanto, pode-se observar que após os tratamentos com ambas as ligninas, Indulin e Organosolve, o pico referente à degradação térmica da lignina (acima de 400°C) aumentou de intensidade para as fibras modificadas, quando comparado com a fibra não modificada (Figura 58). Este aumento de intensidade confirma a introdução, via reação química, de lignina na superfície das fibras. Outra característica que pode ser observada a partir das curvas DSC das fibras modificadas é o alargamento do pico atribuído à degradação térmica da lignina. A lignina Indulin e Organosolve utilizadas como agentes modificadores das fibras apresentam algumas diferenças com relação a estrutura química da lignina presente naturalmente nas fibras de sisal (protolignina). Além disso, a lignina presente na superfície da fibra em consequência da reação, não apresenta o entrecruzamento da lignina presente no interior da fibra. A figura 59 apresenta as curvas TG obtidas para as fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente.

As curvas TG mostram perda de massa de 5% em torno de 100°C, que é atribuída a perda de água aderida às fibras de sisal. Até 260°C as fibras de sisal possuem estabilidade térmica, quando então ocorre o início da decomposição, correspondente ao início da decomposição da hemicelulose, seguida da celulose. Em torno de 400°C observa-se uma

mudança de inclinação na curva devido ao início de outro processo de decomposição, envolvendo quebra das ligações da lignina, prosseguindo rapidamente com o aumento de temperatura até ocorrer a perda de massa quase total em torno de 600°C.

Figura 59 – Curvas TG das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com lignina hidroximetilada, atmosfera de N_2 , fluxo de 20ml/min e razão de aquecimento de 20°C/min.

A figura 60 mostra a primeira derivada das curvas TG. Nesta curva, observa-se um pico de menor intensidade em torno de 300°C, correspondente a decomposição da celulose, que está majoritariamente na região cristalina, o que desloca sua decomposição para maior temperatura. Devido a ação de componentes dos meios reacionais usados durante as modificações químicas das fibras, hemiceluloses e ligninas podem ser parcialmente extraídas, conforme já mencionado, alterando a estruturação das fibras e provavelmente deixando a celulose mais exposta à ação de calor o que desloca sua decomposição para menor temperatura (Figura 60). A fração de lignina introduzida na superfície da fibra, tem propriedades que não necessariamente são similares a protolignina, já que as primeiras não fazem parte de uma rede de entrecruzamento, como as últimas, conforme já mencionado.

Na figura 60, a curva correspondente a fibra tratada com lignina Organosolve observa-se dois picos acima de 400°C. Provavelmente, o primeiro corresponde a decomposição da lignina presente na superfície e o segundo daquela presente no interior da fibra.

Figura 60 – Primeira derivada das curvas TG das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com ligninas.

Para avaliar possíveis alterações na morfologia das fibras de sisal modificadas quimicamente com ligninas hidroximetilada, estas foram avaliadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.3.1.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 61 (a) e (b) corresponde a imagem do sisal sem tratamento. Observa-se a presença de alguns fragmentos na superfície do sisal, provavelmente provenientes de resíduos de células parênquimas, nas quais a fibra estava ligada.

Comparando as imagens obtidas por MEV das fibras de sisal modificadas (c), (d), (e) e (f) e não modificadas (a) e (b), mostradas na figura 61, é possível verificar que as modificações químicas com lignina hidroximetilada provocaram mudanças na morfologia da superfície das fibras de sisal. O tratamento com ambas as ligninas hidroximetilada provocaram a remoção de células da superfície de sisal e extração de componentes superficiais solúveis, ocasionando uma superfície menos rugosa, o que também pode ser consequência da deposição de uma camada de macromoléculas via reação. Além disso, uma certa desagregação nos feixes de fibras pode ser observada (ver setas, Figura 61).

Figura 61 – Micrografias dos feixes de fibras de sisal: **(a)** (500X), **(b)** (1000X) não modificadas; **(c)** (1000X) tratadas com lignina Indulin por 30 min; **(d)** (1000X) tratadas com lignina Indulin por 60 min; **(e)** (1000X) tratadas com lignina Organosolve por 30 min; **(f)** (1000X) tratadas com lignina Organosolve por 60 min.

5.3.1.7 – Biodegradação

Visando verificar o efeito dos tratamentos químicos realizados sobre a superfície das fibras de sisal na biodegradabilidade destes materiais, as fibras de sisal não modificadas e

modificadas quimicamente foram submetidas à biodegradação em dois ambientes diferentes: degradação biológica, através de solo simulado e a degradação enzimática, sendo empregada a celulase como agente indutor da biodegradação.

Do ponto de vista funcional, a lignina presente na parede celular protege a hemicelulose e a celulose contra as ações de intemperismo, facilita o transporte de água e impede a biodegradação dos polissacarídeos, sendo a principal defesa da planta contra microorganismos e insetos (SUN, 2002). As excelentes propriedades anti-microorganismos são um reflexo da estrutura macromolecular da lignina. Ao contrário da celulose e da hemicelulose, a lignina não consiste de unidades monoméricas interligadas. A heterogeneidade das ligações químicas presentes na estrutura da lignina e o seu caráter aromático são os principais responsáveis pela dificuldade de se hidrolisar enzimaticamente (biodegradação) esta macromolécula (MALHERBE, 2002).

A acessibilidade dos polissacarídeos presentes na parede celular das fibras lignocelulósicas às enzimas produzidas pelos microorganismos é governada principalmente pelo grau de associação entre estes polissacarídeos e as unidades fenólicas presentes na lignina (MALHERBE, 2002). Como um dos tratamentos químicos impostos às fibras de sisal no presente trabalho envolveu modificação da superfície destas fibras via reações com ligninas hidroximetiladas, é esperado que as fibras modificadas quimicamente apresentem velocidades de biodegradação diferentes das fibras não tratadas.

A figura 62 mostra os resultados obtidos para a biodegradação com solo simulado das fibras não modificadas e modificadas quimicamente com lignina Indulin e Organosolve hidroximetiladas.

Figura 62 – Resultados de biodegradação com solo simulado das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com lignina.

Pode ser considerado que a hemicelulose é o componente da fibra mais acessível à biodegradação, por se encontrar na região não cristalina, seguido da celulose também presente nas regiões não cristalinas. Cadeias de celulose presentes nas regiões cristalinas interagem através de intensas ligações hidrogênio, o que modifica consideravelmente o comportamento frente à biodegradação, quando comparada às cadeias presentes nas regiões não-cristalinas. A protolignina, devido a seu caráter aromático e também por fazer parte de uma rede entrecruzada, é muito menos afetada pela biodegradação.

Analisando-se a curva de perda de massa obtida para a fibra não modificada (Figura 62) observa-se um patamar após 15 dias de exposição aos microrganismos presentes no solo simulado indicando o fim do processo de biodegradação no tempo considerado. Este patamar indica que provavelmente as regiões cristalinas e a protolignina não foram afetadas pela ação dos microrganismos, durante os 60 dias em que a análise foi realizada.

Pode-se observar ainda pela figura 62 que os tratamentos com lignina Indulin e Organosolve hidroximetiladas provocaram modificações no comportamento das fibras frente à biodegradação com solo simulado. Verifica-se que as fibras modificadas quimicamente com ambas as ligninas, Indulin e Organosolve, apresentam velocidade de biodegradação um pouco menor nos estágios iniciais do processo (0-15 dias) em relação às fibras não tratadas. Esta redução na velocidade de biodegradação se deve provavelmente a maior presença de lignina na superfície das fibras, introduzidas via reações com ligninas, o que dificultou o acesso das enzimas aos polissacarídeos presentes na parede celular das fibras, confirmando a eficiência desta macromolécula em proteger as fibras contra a ação de microrganismos. Ainda, as fibras modificadas com lignina Organosolve apresentam menor velocidade de biodegradação em relação à fibra modificada com lignina Indulin hidroximetilada. Este resultado pode ser explicado, entre outros fatores, pela maior reatividade da lignina extraída de bagaço de cana-de-açúcar pelo processo Organosolve em comparação com a lignina Indulin. O processo Organosolve produz uma lignina com menor massa molar e maior número de grupos hidroxilas fenólicas, aumentando a reatividade desta lignina frente à reação de hidroximetilação e, também frente à reação de modificação das fibras de sisal, conforme já mencionado.

Entretanto, as fibras modificadas quimicamente com ambas as ligninas, após 30 dias de exposição, iniciam um segundo estágio do processo de biodegradação com velocidade maior em relação ao primeiro, resultando na completa biodegradação das fibras após um intervalo de 45 dias, em que não se observa mais massa retida (Figura 62). Este resultado pode ser explicado levando-se em consideração que o processo de biodegradação não é dependente somente da natureza química e da concentração dos componentes das fibras de

sisal. A área de contato entre as enzimas microbianas e o substrato é, dentre outros fatores, de fundamental importância para a eficiência do processo de biodegradação (MALHERBE, 2002).

Conforme revelaram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras modificadas quimicamente com ligninas (Figura 61), antes dos testes de biodegradação, estes tratamentos aumentaram a desagregação do feixe de fibras, tornando a estrutura interfibrilar menos densa em comparação com as fibras não tratadas, o que aumenta a área de contato facilitando a ação dos microorganismos. Além disso, a extração parcial de hemicelulose e lignina altera a estruturação interna das fibras, o que aparentemente facilitou o acesso dos microorganismos.

Vale salientar que a biodegradabilidade das fibras é diferente quando incorporadas a matriz polimérica para a elaboração de materiais compósitos, em que o tipo de matriz utilizada assim como as interações fibra-matriz na região de interface interferem no processo de biodegradação, exigindo estudos de degradação biológica dos compósitos para obter maiores informações. A biodegradação com solo simulado dos compósitos reforçados com fibras modificadas ou não deverão ser investigados futuramente.

Para verificar o efeito da camada de lignina enxertada na superfície das fibras de sisal na proteção dos polissacarídeos da parede celular, principalmente a celulose, as fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com lignina foram submetidas ao teste de degradação enzimática, em que a enzima celulase foi utilizada como catalisador das reações de hidrólise. A celulase ataca sítios específicos presentes na estrutura da celulose das fibras de sisal. A figura 63 mostra os resultados obtidos.

Figura 63 – Resultados de degradação enzimática com celulase das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com ligninas hidroximetiladas.

Conforme pode-se observar pela figura 63 os tratamentos com lignina Indulin e Organosolve aumentaram a proteção da celulose presente nas fibras modificadas, tendo em vista que, no intervalo de tempo considerado, as fibras modificadas praticamente não são degradadas pela celulase. A degradação enzimática de substratos sólidos é um fenômeno de superfície (MODELLI, 2004). A presença de frações de lignina na superfície das fibras de sisal diminuem o acesso da celulase a celulose das fibras. Estas frações superficiais de lignina interferem na hidrólise enzimática podendo-se ligar às enzimas hidrolíticas, bloqueando o acesso da celulase às camadas mais internas das fibras (SUN, 2002). Este fato (ligação das enzimas na superfície) deve ser o responsável pelo aumento de massa observado nos estágios iniciais do experimento, principalmente para a fibra de sisal tratada com lignina Organosolve (Figura 63).

A próxima caracterização das fibras de sisal foi realizada empregando-se a técnica de cromatografia gasosa inversa. No presente trabalho, além do interesse intrínseco de se verificar como os tratamentos químicos com lignina modificaram a energia livre de superfície da fibra, existe também o interesse em se averiguar uma possível relação existente entre estes parâmetros e as interações existentes na região da interface fibra-matriz, e consequentemente, nas propriedades mecânicas dos compósitos finais obtidos.

5.3.1.8 – Cromatografia Gasosa Inversa (IGC)

Com o objetivo de avaliar a modificação das propriedades da superfície das fibras em função dos tratamentos aplicados às fibras de sisal, estas foram caracterizadas por cromatografia inversa de fase gasosa (IGC). A figura 64 mostra os cromatogramas obtidos, referentes à coluna preenchida com fibras de sisal não tratadas.

Na figura 64 tem-se os cromatogramas das sondas hidrocarbônicas apolares, que foram usadas para avaliar o componente dispersivo da superfície de fibras de sisal. A partir destas curvas obtêm-se a variação do tempo de retenção na coluna das sondas apolares utilizadas.

Figura 64 - Cromatogramas das sondas apolares referentes às colunas preenchidas com fibras de sisal não tratadas: C_5 =pentano, C_6 =hexano, C_7 =heptano, C_8 =octano, C_9 =nonano e C_{10} =decano.

Para picos perfeitamente simétricos, o tempo de retenção (t_r) pode ser obtido simplesmente adotando-se o tempo correspondente à máxima intensidade. Para picos assimétricos, Conder* estabeleceu um parâmetro chamado de razão de inclinação η , o qual é uma medida da assimetria. Este parâmetro corresponde a razão entre o ângulo de inclinação da reta tangente a curva da última eluição e o ângulo da inclinação da reta tangente à curva da primeira eluição.

Desta forma, a taxa de inclinação é igual a **a/b** como mostrado na figura 65. Para picos simétricos o valor da razão η é unitário. Conder e Young (BELGACEM, 1999) recomendam a utilização do método de pico máximo quando a razão de inclinação variar entre 0,7 e 1,3. O tempo de retenção de picos assimétricos com razão de inclinação menor que 0,7 ou maior que 1,3 é melhor obtido pela relação

$$t_r = \frac{t_1 + t_2}{2} \quad (45)$$

* 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 surface of fibers and powders. In: **INTERFACIAL Phenomena in Chromatography**. New York, Marcel Dekker, 1999. 59p.

em que t_1 e t_2 são valores obtidos a partir da intersecção das duas retas tangentes com a linha de base, como representado na figura 63 (BELGACEM, 1999).

Figura 65 - Determinação da razão de inclinação (η) e do tempo de retenção (t_r) para picos assimétricos (BELGACEM, 1999)*.

Usando os dados obtidos a partir dos cromatogramas das sondas apolares (Figura 64), utilizando a correção para picos assimétricos conforme ilustrado na figura 65 e com o uso das equações descritas na parte introdutória (Equações 1-7) pode ser traçado a reta da figura 66. Através do coeficiente angular da reta obtida pode-se calcular o componente dispersivo das fibras de sisal.

As sondas polares, que no presente trabalho correspondeu ao par doador/aceptor tetraidrofurano/clorofórmio, foram injetadas, sendo os dados obtidos correlacionados com a linha de referência, conforme descrito na parte introdutória. A partir desta correlação, pode-se determinar os valores de AN_s e DN_s (Equações 8-12). A figura 66 mostra os dados referentes à análise da coluna de sisal não tratada.

A tabela 21 mostra os resultados de γ_s^D e caráter ácido/base para as colunas cromatográficas preenchidas com fibras de sisal. Os dados correspondentes às fibras tratadas (figuras encontram-se no Anexo 2) foram obtidos conforme descrito para fibra de sisal não tratada.

Figura 66 - Dados de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com sisal não tratada.

Os dados apresentados na tabela 21 revelam que todos os tratamentos químicos realizados levaram a um aumento considerável no componente dispersivo, (γ_s^D). Um maior valor da inclinação $(\gamma_s^D)^{1/2}$, indica que a interação da sonda com a amostra foi maior, pois neste caso, maior será t_r e conseqüentemente, maior será V_n e a inclinação da reta. Levando-se em conta que as sondas são de natureza apolar, as interações predominantes entre sonda/amostra são fracas (interações de van der Waals), decorrentes das interações entre dipolos momentâneos. Portanto, quanto mais intenso for o caráter apolar da superfície da amostra, mais intensas serão as interações com a sonda e, portanto, maior t_r .

Tabela 21 - Componentes de energia dispersivas e caráter ácido/base da superfície das fibras de sisal, 30 °C.

<i>Fibras de sisal</i>	γ_s^D (mJ/m²)	AN_s	DN_s	AN_s/DN_s
Não tratada	21,0	4676	2669	1,8
Tratada/lignina Indulin 60 min	68,0	1729	1629	1,1
Tratada lignina/Organos/60 min	61,0	1498	1148	1,3

Desta forma, uma diminuição de (γ_s^D) indica que o caráter apolar da superfície das fibras diminui, portanto, um aumento de (γ_s^D) indica que o caráter apolar da superfície da fibra aumentou.

O tratamento com ambas as ligninas hidroximetiladas, Indulin e Organosolve, levou a um maior valor de γ_s^D (Tabela 21), indicando a presença de maior número de grupos apolares presentes na superfície das fibras após os tratamentos. O caráter apolar dos múltiplos anéis aromáticos presentes na macromolécula de lignina, deve estar contribuindo para com o aumento do caráter apolar da superfície da fibra, além de tornar os sítios polares naturalmente presentes nas fibras (hidroxilas) menos acessíveis, devido a impedimento estérico. Ainda, parte dos grupos hidroxilas reagem com as ligninas.

As fibras de sisal com a superfície enriquecida com frações de lignina Indulin apresentou maior valor de γ_s^D (**68 mJ/m²**) em comparação com o valor relatado por Belgacem e co-autores isoladamente para a lignina obtida pelo processo Kraft (**47 mJ/m²**). Uma comparação direta entre os dois valores não é possível, já que o dado da literatura refere-se a lignina isoladamente, enquanto que no presente trabalho trata-se da superfície da fibra de sisal enriquecida com esta lignina. Deve-se destacar ainda que o valor de γ_s^D é dependente de parâmetros como temperatura, massa, morfologia e empacotamento da fase estacionária, além logicamente da natureza química do material sob investigação. No entanto, uma análise comparativa qualitativa pode ser considerada. A chamada lignina Indulin obtida do licor residual do processo Kraft, passa por processo de purificação (realizado pela indústria Westvaco Polychemicals Department – USA), processo no qual, segundo o fabricante, são eliminadas por completo as hemiceluloses normalmente associadas à lignina. A presença de hemicelulose associada à lignina diminuiu o valor de γ_s^D , o que poderia justificar o maior valor de γ_s^D encontrado na literatura. Em estudo relacionado ao efeito do tratamento de mercerização (NaOH) nas propriedades superficiais de linters de celulose, também foi encontrado que a extração de hemicelulose provocada pela ação do hidróxido de sódio, diminuiu os valores de γ_s^D (ASS, 2006). As hemiceluloses (polioses) têm maior caráter polar que a lignina devido aos grupos funcionais presentes (Figura 6), portanto, a extração das primeiras acentua o caráter apolar das fibras.

O tratamento das fibras com lignina Organosolve também leva a maiores valores de γ_s^D (**~61 mJ/m²**) em relação ao valor encontrado por Belgacem para a lignina Organosolve (**~45 mJ/m²**). A possível explicação para esta diferença é similar àquela proposta para as fibras tratadas com frações de lignina Indulin.

Com relação ao caráter ácido/base da superfície das fibras de sisal, verifica-se que as fibras não modificadas apresentam, predominantemente, caráter ácido tendo em vista os maiores valores de AN em relação aos valores DN, resultando, portanto, em superfície com caráter geral ácido (**AN/DN=1,8**). Alto valor de DN indica predominância de sítios básicos

na superfície e, por sua vez, alto valor de AN revela predominância de grupos ácidos (SUN, 2003).

Após as modificações com ambas as ligninas, Indulin e Organosolve embora ainda predominem os sítios ácidos ($AN/DN \geq 1,1$), a análise individual de AN e DN traz mais informações que a razão dos dois parâmetros. Observa-se uma diminuição significativa em ambos os valores, DN e AN, sendo esta diminuição mais acentuada para o caráterceptor da superfície das fibras modificadas, ou seja, o valor de AN (Tabela 21). Este resultado também é consequência da introdução de anéis aromáticos na superfície das fibras, o que diminuiu o número de hidroxilas presentes, já que a reação envolve exatamente este sítio, além de tornar os grupos hidroxilas que não reagiram menos acessíveis.

5.3.1.9 – Caracterização dos Compósitos Reforçados com Fibras de Sisal Modificadas com Lignina Indulin e Organosolve Hidroximetiladas

A tabela 22 mostra os resultados obtidos nos testes de resistência ao impacto (corpos-de-prova não entalhados) para os compósitos reforçados com fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com lignina Indulin e Organosolve hidroximetilada.

Os resultados obtidos (Tabela 22) mostram que os tratamentos químicos utilizando lignina Indulin e Organosolve hidroximetiladas como agente modificador, diminuem a resistência ao impacto dos compósitos finais. Pode-se verificar também que o tempo de reação e o tipo de lignina utilizada como agente modificador de fibras influenciam no teste de resistência ao impacto do compósito por elas reforçado. De acordo com os valores da tabela 22, um aumento no tempo de reação provoca um decréscimo na resistência ao impacto dos compósitos. O decréscimo, em relação aos compósitos fenólicos reforçados com fibras não modificadas, foi de 62 e 70% para os compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal modificadas com lignina Indulin hidroximetilada por 30 e 60 min, respectivamente, e de 23 e 41% para os compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal modificadas com lignina Organosolve hidroximetilada por 30 e 60 min, respectivamente.

Tabela 22 – Resistência ao impacto Izod (corpos de prova não entalhados) dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente e os respectivos valores de desvio padrão.

Fibras	Resistência ao Impacto (J/m)
Não modificadas	440 ± 20
Lignina Indulin (30 min)	170 ± 16
Lignina Indulin (60 min)	130 ± 13
Lignina Organos. (30 min)	340 ± 17
Lignina Organos. (60 min)	260 ± 10

Verifica-se ainda, pelos resultados da tabela 22, que o valor do desvio padrão, é menor para as fibras tratadas em comparação com as fibras não tratadas, indicando que os tratamentos químicos realizados sobre as fibras levaram a um compósito com uma distribuição de fibras mais homogênea. Durante o processo de impregnação das fibras pela matriz, observou-se, visualmente, que houve uma melhora significativa na molhabilidade das fibras modificadas em comparação as fibras não modificadas. Esse aumento na molhabilidade pode ter promovido uma melhor interdifusão do pré-polímero sobre as fibras, durante o processo de mistura, permitindo uma distribuição mais homogênea das fibras na matriz resultando em menor desvio padrão dos resultados (Tabela 22).

Este pior desempenho no teste de resistência ao impacto pode ser explicado por diversos fatores. As condições do meio reacional são agressivas às fibras de sisal, podendo extrair componentes destas (Tabela 18 e 20) e piorar suas propriedades mecânicas, o que pode ser refletido na resistência ao impacto dos compósitos reforçados por estas fibras.

Com a finalidade de analisar a interface fibra-matriz dos compósitos fenólicos reforçados com as fibras de sisal modificadas quimicamente com lignina Indulin e Organossolve hidroximetiladas, foram obtidas imagens da superfície dos corpos-de-prova fraturados, após ensaio de impacto Izod. A figura 67 mostra as micrografias obtidas.

Conforme já citado, a micrografia referente ao compósito reforçado com fibras de sisal não modificadas (Figura 67(a)) apresenta comportamento típico para estes materiais. Observa-se que em algumas regiões da superfície de fratura do corpo-de-prova do compósito considerado, as fibras foram arrancadas da matriz pela energia do impacto (setas vermelhas), enquanto que em outras as fibras foram quebradas pelo impacto, mas permaneceram na matriz, sendo apenas descoladas (setas amarelas).

Para os compósitos reforçados com fibras de sisal modificadas com lignina Indulin e Organossolve hidroximetilada durante 30 min, imagens (b) e (d) respectivamente, observa-se certa melhora na adesão (setas amarelas). Porém em alguns locais observa-se que as

fibras foram liberadas da matriz após o ensaio (setas vermelhas), revelando que a adesão não foi intensa. Esta intensificação na adesão fibra-matriz foi mais pronunciada para as fibras tratadas com ambas as ligninas hidroximetilada por 60 min, indicando que o maior tempo da reação em que as fibras foram submetidas intensifica as interações na região de interface fibra-matriz.

Figura 67 – Micrografias das fraturas dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: **(a)** (100X) não modificadas; **(b)** (250X) tratadas com lignina Indulin 30 min; **(c)** (250X) tratadas com lignina Indulin 60 min; **(d)** (200X) tratadas com lignina Organos. 30 min; **(e)** (500X) tratadas com lignina Organos. 60 min.

Pode-se observar pelas imagens (c) e (d) que os compósitos reforçados por estas fibras modificadas durante 60 min com os dois tipos de lignina hidroximetilada apresentam

maior número de regiões onde as fibras permaneceram na matriz após o ensaio de impacto, em comparação com os compósitos reforçados com fibras não modificadas e modificados com lignina hidroximetilada por 30 min. Observa-se também o início de fratura de fibras, revelando certa adesão fibra-matriz.

No geral, as fibras modificadas durante 60 min com ambas as ligninas hidroximetilada apresentaram uma certa melhora na adesão, porém em alguns locais verificou-se que as fibras foram “descoladas” da matriz após o ensaio revelando que a adesão não foi intensa. No entanto, não sofreram o mecanismo “pull-out”, no qual as fibras são arrancadas da matriz deixando um vazio no local, como ocorreu em várias regiões do compósito contendo sisal sem tratamento e tratadas por 30 min com lignina hidroximetilada.

Assim, através do estudo com MEV, sugere-se que os tratamentos das fibras de sisal com lignina Indulin e Organosolve hidroximetiladas promoveram melhora na adesão fibra-matriz. Esta melhora na adesão fibra-matriz deve ter sido provocada pela maior desagregação dos feixes de fibras após o tratamento com lignina hidroximetilada, assim como pelo enriquecimento da superfície da fibra com lignina cujos grupos funcionais, principalmente anéis fenólicos, podem interagir com sítios da matriz, melhorando a interdifusão da matriz fenólica entre as fibras. Por outro lado, durante a reação de modificação das fibras ocorreu extração de componentes destas, comprometendo as propriedades mecânicas das mesmas e, por conseqüência, dos compósitos finais, evidenciado pelos valores de resistência ao impacto apresentados pelos compósitos contendo fibras modificadas.

Até este ponto, na discussão da diminuição da resistência ao impacto considerou-se somente a degradação das fibras devido a extração parcial de seus componentes como responsável pela diminuição da resistência ao impacto dos compósitos por elas reforçados. Porém, a questão é mais complexa, pois a resistência do material dependerá, além das propriedades do reforço, da natureza da matriz e das características da interface. Se a adesão é fraca, uma falha pode ocorrer na matriz ou na interface, antes que a transferência de carga da matriz para as fibras ocorra em toda extensão possível. Por outro lado, uma fraca adesão na interface pode reduzir a transmissão do impacto, provocando desvios em trincas, induzindo a propagação destas na interface de fraca adesão, levando ao descolamento das fibras e/ou “pull-out”, impedindo a propagação da trinca pelo seio do material, o que pode contribuir para melhorar a resistência ao impacto deste (RAY, 2006; LEE, 1992). Portanto, o comportamento mecânico de materiais compósitos pode ser decorrente de vários fatores, nem sempre sendo simples a identificação da ação individual de cada um deles. No presente trabalho, a modificação da superfície das fibras de sisal levou

a certa fragilização destas, diminuindo a ação como material de reforço em compósitos, conforme já mencionado. Por outro lado, a adesão fibra/matriz foi favorecida pelas modificações, levando a certa redução nos mecanismos de descolamento e “pull-out”, o que também pode contribuir para reduzir a resistência ao impacto.

No entanto, deve-se ressaltar que uma boa adesão na interface fibra/matriz corresponde a uma propriedade importante em materiais compósitos, pois por exemplo, a presença de microvazios nesta região pode levar a maior absorção de umidade, o que normalmente deteriora propriedades do material.

A qualidade da interface fibra-matriz, assim como a presença de vazios na matriz, podem ser analisadas de forma indireta, avaliando-se a capacidade de absorção de água do compósito. Adicionalmente, este estudo favorece informações importantes sobre o comportamento do material quando exposto a água.

5.3.1.10 – Absorção de Água

Este ensaio, assim como os demais relacionados à absorção de água descritos no presente trabalho, foi feito sem vedação das laterais dos corpos-de-prova, a fim de se tentar reproduzir as condições mais agressivas que o material poderá se encontrar em condições de serviço, no que se refere à absorção de água. Vale destacar que o teste de absorção de água para estes compósitos contendo fibras modificadas com ligninas hidroximetiladas foi realizado somente a temperatura ambiente, pois na etapa do trabalho em que a avaliação foi feita o interesse maior resedia nesta temperatura, e não a temperaturas superiores.

Em materiais compósitos, o caráter hidrofílico das fibras naturais intensifica em muito a absorção de água, sendo que quanto maior a fração de fibras empregadas como reforço, maior é a quantidade de água absorvida pelo compósito (ESPERT, 2004). As moléculas de água que penetram na matriz são em grande parte absorvidas pelas fibras causando o intumescimento destas. O intumescimento leva a um aumento de volume, criando pontos de tensão no material, microfendas, porosidade, degradação ambiental e dependendo da intensidade da absorção, pode ocasionar o “desligamento” da fibra da matriz. Este desligamento provoca um aumento no teor de água absorvida devido às moléculas de água se alojarem nos vazios gerados pela perda de adesão interfacial (POTHAN, 2004).

Os resultados dos ensaios de absorção de água, referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com lignina Indulin e organosolve hidroximetiladas, em diferentes tempos de reação, estão mostrados na figura 68.

Figura 68 – Resultados dos ensaios de absorção de água referentes aos compósitos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificada, —●— modificada com lignina Indulin, 30 min; —▲— modificada com lignina Indulin, 60 min; —★— modificada com lignina Organosolve, 60 min e —◆— modificada com lignina Organosolve, 30 min.

Analisando-se as curvas de absorção de água mostradas na figura 68, observa-se comportamento similar para todos os compósitos, em que as amostras absorvem água rapidamente durante os primeiros estágios alcançando um determinado valor, o ponto de saturação, a partir do qual praticamente não absorvem mais água, mantendo este valor constante.

Verifica-se também pela figura 68 que os compósitos contendo fibras modificadas com ligninas hidroximetiladas apresentam menor absorção de água em relação aos compósitos reforçados com fibras não modificadas. Nas fibras que reagiram com lignina hidroximetilada, o caráter apolar dos múltiplos anéis aromáticos presentes nesta macromolécula deve ter diminuído a higroscopicidade das fibras de sisal, o que contribuiu para a menor absorção de água observada para os compósitos por elas reforçados. Desta forma, o tratamento das fibras com ligninas hidroximetiladas aumentou a compatibilidade entre estas e a matriz fenólica, intensificando a adesão fibra-matriz na região de interface. Uma forte adesão na interface promove uma maior proteção da fibra pela matriz, diminuindo a sua higroscopicidade.

Comparando-se os compósitos contendo fibras modificadas, observa-se (Figura 68) que aqueles reforçados com fibras tratadas com lignina Organosolve apresentaram menor absorção de água em relação aos compósitos contendo fibras modificadas com lignina

Indulin. Ainda, esta melhor performance no teste foi observada para os dois tempos de reação de modificação considerados (30 e 60 min, Figura 68). Conforme comentado anteriormente, a lignina Indulin exibe maior solubilidade em água quando comparada à lignina Organosolve (Tabela 16), indicando que esta lignina apresenta maior número de grupos polares em sua estrutura. Esta maior proporção de grupos polares presentes na lignina Indulin pode explicar a maior absorção de água dos compósitos contendo fibras modificadas por esta lignina em comparação com aqueles reforçados com fibras tratadas com lignina Organosolve. Adicionalmente, o tratamento realizado com lignina Organosolve levou a extração parcial de hemiceluloses, normalmente o constituinte das fibras que mais absorve água devido à presença de hidroxilas polares e também por se encontrar na região não cristalina.

Observa-se ainda pela figura 68, que o compósito contendo fibras de sisal modificadas quimicamente em decorrência de reação durante 30 min com lignina Organosolve hidroximetilada apresentou melhor desempenho no teste de absorção de água em relação aos demais compósitos, indicando que este compósito é o que apresenta o menor número de microvazios e defeitos na interface.

A análise do mecanismo e cinética de difusão foi baseada na teoria de Fick, aplicando-se os valores experimentais obtidos à equação (14). A figura 69 mostra as curvas obtidas, a título de ilustração. Estas curvas não são mostradas em todas as discussões de absorção de água realizadas no presente trabalho.

Figura 69 – Regressão linear dos resultados de absorção de água, para determinação do regime de difusão, referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificada, —●— modificada com lignina Indulin, 30 min; —▲— modificada com lignina Indulin, 60 min; —★— modificada com lignina Organosolve, 60 min e —◆— modificada com lignina Organosolve, 30 min.

A partir do coeficiente angular e linear da reta pode-se determinar os valores de n e k , respectivamente, através da equação (14). A tabela 23 mostra os valores calculados.

Os valores de n mostram certo desvio do regime fickiano, embora os compósitos reforçados com fibras tratadas tenham valores próximos a 0,5. O compósito reforçado com fibras não tratadas é o que apresenta o menor valor de n . A menor adesão fibra-matriz neste compósito leva a um maior número de microvazios. Neste caso, o mecanismo principal de difusão pode não ser através do volume livre existente entre os pontos de entrecruzamento da matriz e/ou através das fibras, o que leva a um desvio do previsto pelo modelo de Fick.

O valor de k fornece informações sobre a afinidade entre o material e as moléculas de água. Quanto maior o valor de k , mais forte são as interações com as moléculas de água (POTHAN, 2004). Pelos valores obtidos (Tabela 23), pode-se concluir que todos os tratamentos com lignina hidroximetilada diminuíram o caráter hidrofílico do compósito, tendo em vista os menores valores encontrados para a constante k , para os compósitos reforçados com fibras modificadas em relação ao compósito reforçado com fibra não modificada. Este resultado pode ser consequência de mais de um fator: o enriquecimento da superfície das fibras com anéis aromáticos de lignina diminuiu a afinidade com água; interações fibra-matriz mais intensas na interface, envolvendo grupos polares da fibra e da matriz, deixaram estes grupos menos disponíveis para interação com água, diminuindo o caráter hidrofílico da interface.

Tabela 23 – Parâmetros referentes à difusão de moléculas de água (temperatura ambiente) nos compósitos considerando comportamento fickiano.

Compósito reforçado com fibras de sisal:	n	k (h^2)
Não Modificadas	0,3	0,7
Modificada com lignina Indulin por 60 min	0,4	0,2
Modificada com lignina Indulin por 30 min	0,4	0,2
Modificada com lignina Organosolve por 60 min	0,3	0,2
Modificada com lignina Organosolve por 30 min	0,3	0,2

Outro parâmetro cinético importante, o coeficiente de difusão (**D**), pode ser calculado através da inclinação da reta $\frac{M_t}{M_\infty}$ versus $\frac{t^{0,5}}{b}$, apresentada pela figura 70, ajustando-se os dados experimentais à equação (15). A tabela 24 mostra os valores calculados.

Figura 70 – Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (**D**), referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificada, —●— modificada com lignina Indulin, 30 min; —▲— modificada com lignina Indulin, 60 min; —★— modificada com lignina Organosolve, 60 min e —◆— modificada com lignina Organosolve, 30 min.

Tendo em vista que foi observado certo desvio da lei de Fick, os números obtidos (Tabela 24) não devem ser analisados individualmente, mas considerando-se que são válidos para uma análise comparativa.

Tabela 24 – Coeficiente de difusão (**D**), calculado a partir da regressão da parte inicial das curvas de absorção de água (temperatura ambiente)

Compósito reforçado com fibras de sisal:	D (mm²/h) x 10³
Não Modificadas	2,8
Modificada com lignina Indulin por 60 min	7,0
Modificada com lignina Indulin por 30 min	6,0
Modificada com lignina Organosolve por 60 min	4,2
Modificada com lignina Organosolve por 30 min	4,2

Levando-se em consideração que o tratamento das fibras leva à maior difusão da resina no interior da fibra, ou seja, a uma fibra mais preenchida pela matriz no compósito,

além de diminuir o número de microvazios presentes, devido a interações mais intensas na interface, pode-se considerar que a difusão da água ocorreu preferencialmente via volumes livres existentes entre os pontos de entrecruzamento. Em outras palavras, a água praticamente não se difundiu também pelos canais existentes no interior das fibras, por estes estarem bloqueados com material polimérico, assim como se alojaram menos nos microvazios. Consequentemente, o processo de difusão foi mais rápido, aumentando o valor de D.

5.3.1.11 – Análise Termica-Dinâmico Mecânica (DMTA)

Sabe-se que a técnica de DMTA pode ser empregada para obter informações a respeito da interface de compósitos poliméricos reforçados com fibras. Com a finalidade de verificar qual o efeito do tratamento químico com lignina hidroximetilada realizado nas fibras de sisal na adesão entre fibras e matriz na região da interface, os compósitos contendo fibras não modificadas e modificadas quimicamente com lignina Indulin e Organosolve hidroximetiladas, foram caracterizados com DMTA. A figura 71 apresenta as curvas de $\tan \delta$ para os compósitos contendo fibras não modificadas e modificadas.

Figura 71 – Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificada, —●— modificada com lignina Indulin, 30 min; —▲— modificada com lignina Indulin, 60 min; —★— modificada com lignina Organos., 60 min e —◆— modificada com lignina Organos., 30 min.

Observando a figura 71, verifica-se no geral um alargamento do pico da curva de $\tan \delta$ referente ao compósito reforçado com fibras de sisal modificadas com ligninas

hidroximetiladas. A modificação de sítios da superfície das fibras leva à interações fibra-matriz diversificadas na região de interface, fazendo com que se tenha segmentos com diferentes graus de mobilidade nas camadas da matriz próximas às fibras, o que gera o alargamento observado.

Comparando as curvas do módulo de armazenamento (E'), apresentadas na figura 72, pode-se observar que os tratamentos com lignina hidroximetilada produzem compósitos mais rígidos (maior valor de E' em todo o intervalo de temperatura considerado). Isto pode ser consequência do estabelecimento de ligações químicas entre a matriz fenólica e a superfície da fibra enriquecida com hidroximetil lignina. Em princípio, durante a cura, grupos hidroximetila da lignina podem reagir com anéis fenólicos do pré-polímero, ligando ambos através de ligação covalente. Assim, as camadas de matriz próximas à interface teriam movimentação de segmentos consideravelmente restringidos, tornando o material mais rígido. Esta possibilidade, aliás, foi a que motivou a escolha deste tipo de modificação para a fibra.

Figura 72 – Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os compósitos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificada, —●— modificada com lignina Indulin, 30 min; —▲— modificada com lignina Indulin, 60 min; —★— modificada com lignina Organos., 60 min e —◆— modificada com lignina Organos. 30 min.

Esta interação fibra-matriz via ligação covalente também poderia levar a maior resistência ao impacto. Porém, a resistência ao impacto, além de ser influenciada pelas interações fibra-matriz, é consideravelmente influenciada pelas propriedades mecânicas do reforço, dentre outros fatores conforme já citado. Pelos resultados obtidos até o momento,

se tem indicação que a reação de modificação da fibra com lignina hidroximetilada leva à sua degradação, piorando sua atuação como reforço, diminuindo a resistência ao impacto, conforme já mencionado.

Como o sisal apresenta excelentes propriedades mecânicas, devido principalmente ao alto teor de celulose (Tabela 3), os compósitos reforçados com estas fibras apresentam excelente resistência ao impacto, quando comparados com outras fibras, como bagaço de cana-de-açúcar, curauá e juta (TRINDADE, 2005 ; RAZERA, 2004). Como consequência deste alto teor de celulose, o sisal apresenta elevado caráter hidrofílico. Esta alta capacidade de absorção de água por partes das fibras de sisal em relação à matriz fenólica, pode provocar, entre outros efeitos, a perda de estabilidade dimensional do compósito, quando estas são aplicadas como agente de reforço, reduzindo o campo de aplicação para estes materiais.

O tratamento das fibras durante 30 min com lignina Organosolve hidroximetilada diminuiu o caráter hidrofílico das fibras de sisal. Este menor caráter hidrofílico foi comprovado pela menor absorção de água apresentada pelo compósito reforçado com estas fibras (Figura 68). Mas, este tratamento diminuiu em 25% a resistência ao impacto do compósito, em comparação com o compósito contendo fibras não tratadas (Tabela 22).

Como se busca um equilíbrio entre as propriedades do compósito e, tendo em vista que, os compósitos fenólicos contendo fibras de sisal não modificadas apresentam alto valor de resistência ao impacto, uma diminuição de 25% deste valor, levando-se em consideração o ganho obtido na diminuição do caráter hidrofílico das fibras de sisal após o tratamento por 30 min com lignina Organosolve hidroximetilada, pode não representar uma perda significativa, principalmente se na aplicação o material for submetido a alto teor de umidade, quando então a capilaridade e a absorção de água tem muita importância.

Sendo assim, considerando o conjunto de resultados obtidos, pode-se sugerir que a lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar através do processo Organosolve, após a reação de hidroximetilação com formaldeído, pode ser utilizada como agente modificador de fibra. Vale salientar ainda, que uma maior otimização dos parâmetros da reação de modificação das fibras e do processo de confecção dos compósitos, podem levar a resultados ainda mais expressivos.

5.3.2 - Tratamento Químico das Fibras de Sisal com ClO_2 + Álcool Furfurílico (AF), ClO_2 + Poliálcool Furfurílico (PFA) e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + Poliálcool Furfurílico (PFA)

Com a finalidade de aumentar a compatibilidade fibra/matriz e obter materiais com melhores propriedades, outras modificações químicas foram realizadas sobre as fibras de sisal no presente trabalho, além das já mencionadas. Nesta etapa do projeto, um novo tratamento químico de superfície de fibras foi proposto. A modificação química proposta está fundamentada na reação de oxidação da lignina, um dos componentes das fibras vegetais, pela ação do dióxido de cloro, reagente muito utilizado como deslignificante na indústria de papel e celulose. A modificação se baseia na oxidação seletiva das unidades guaiacila e siringila da lignina gerando *orto* e *para* quinonas, capazes de reagir via reação de Diels-Alder com álcool furfurílico (AF). A figura 73 mostra o esquema da reação de Diels-Alder entre as *orto* e *para* quinonas da lignina e um reagente furânico (CASTELLAN, 2003).

Figura 73 - Reação de Diels-Alder entre as *orto* e *para* quinonas da lignina e um reagente furânico (CASTELLAN, 2003).

Esta reação foi escolhida devido à vantagem desta modificação química ser seletiva para a lignina, considerando-se inicialmente que a celulose que é o constituinte mais abundante e responsável pelas propriedades mecânicas da fibra vegetal, seria preservada.

Em seguida, as fibras oxidadas foram submetidas ao tratamento com álcool furfurílico (AF) (importante derivado furânico, obtido de fontes renováveis) com o objetivo de que as fibras modificadas quimicamente proporcionassem uma melhor interação com o pré-polímero, melhorando a interface entre os dois componentes e, conseqüentemente, as propriedades do material final obtido.

Em trabalhos anteriores envolvendo fibras de bagaço de cana de açúcar e curauá, foi demonstrado que após a reação com álcool furfurílico, as fibras de curauá e de bagaço de cana de açúcar apresentaram uma fina camada polimérica aderida à superfície das fibras, resultado da reação de polimerização do álcool furfurílico (TRINDADE, 2005). O pré-tratamento com álcool furfurílico aumentou a impregnação das fibras pela matriz, resultando em melhores interações na região da interface dos compósitos preparados. Porém, as condições envolvidas neste processo de modificação química foram agressivas, resultando na degradação de ambas as fibras (curauá e bagaço de cana de açúcar) diminuindo as propriedades mecânicas dos materiais compósitos finais reforçados por estas fibras.

Visando contornar este problema, no presente trabalho foi estudado a reação de modificação química das fibras de sisal com o poliálcool furfurílico (PFA), o qual foi preparado previamente a partir do álcool furfurílico, para posterior reação com a superfície das fibras. Nesta reação com o poliálcool furfurílico (PFA), as condições envolvidas na reação foram suavizadas, a fim de minimizar a degradação das fibras. Ainda, nesta modificação o polímero é preparado previamente à reação com a fibra, não se expondo às fibras as condições de reação necessárias à polimerização.

Considerando que na fibra lignocelulósica de sisal (composta por celulose, hemicelulose e lignina), o principal sítio reativo para esta modificação está presente na lignina, a lignina de sisal foi extraída e submetida aos mesmos tratamentos químicos que as fibras. Assim, se pretendia um melhor entendimento em nível molecular dos processo químicos envolvidos nas modificações químicas das fibras com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$ e $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$. A lignina extraída das fibras de sisal sem tratamento, bem como as ligninas modificadas quimicamente, foram analisadas utilizando as técnicas de espectroscopia na região de infravermelho e ultravioleta, além de Ressonância Magnética Nuclear ^1H , ^{13}C e P^{31} .

Durante o processo de isolamento da lignina, frações de hemicelulose são extraídas, sendo necessário uma etapa adicional de separação (precipitação) desta hemicelulose. Tendo em vista que muito pouco se encontra na literatura sobre caracterização de hemicelulose (ou polioses) de sisal, esta macromolécula foi isolada e caracterizada por FTIR, RMN ^1H , ^{13}C e por dosagem de açúcares simples.

Para comparar a eficiência desta nova modificação química das fibras de sisal com AF e PFA envolvendo principalmente a lignina presente na fibra, um outro processo de graftização do PFA, utilizando $K_2Cr_2O_7$ como agente oxidativo, também foi realizado no presente trabalho. Neste processo, o oxidante produz centros-ativos, tanto na fibra de sisal, principalmente nos polissacarídeos (celulose e polioses), como na estrutura química do PFA, facilitando a reação de graftização (NGUYEN, 1992). Desta forma, pretendia-se avaliar a modificação das propriedades das fibras quando o principal sítio reativo são os polissacarídeos (principalmente a celulose, presente em maior proporção), ao invés da lignina.

Vale salientar, que esta etapa de extração, modificação e caracterização da lignina isolada a partir das fibras, assim como a etapa de modificação e caracterização das próprias fibras de sisal, foram realizadas no Laboratoire de Chimie des Substances Végétales – LCSV, durante estágio de doutoramento na Université de Bordeaux-1 – França, projeto Capes-Cofecub nº 422/03/05, sob supervisão do Professor Dr. Alain Castellan, durante o período de setembro de 2004 até março de 2005.

5.3.2.1 - Extração, Purificação e Caracterização da Hemicelulose e da Lignina de Sisal

5.3.2.1.a - Rendimento e Composição Química

Durante o tratamento alcalino das fibras de sisal, algumas ligações químicas presentes entre as moléculas de lignina, ou entre a lignina e os polissacarídeos, podem ser quebradas pela ação do álcali. Grupos ácidos como os carboxílicos (presentes nas hemiceluloses) ou os grupos fenólicos (presentes na lignina), se dissociam em meio alcalino, promovendo a solubilização de hemicelulose e frações de lignina ou aumentando a solubilização dos fragmentos individuais ou ainda, induzindo o intumescimento da parede celular das fibras (SUN, 2001).

A solubilização de hemiceluloses ocorre principalmente pelo rompimento de ligações hidrogênio. Em particular, todas as ligações do tipo éster presentes na estrutura química da hemicelulose podem ser hidrolisadas pela ação do álcali, exceto as ligações α -éter existentes entre a lignina e a hemicelulose. Isto deve aumentar o caráter hidrofílico e consequentemente a solubilidade das macromoléculas (XIAO, 2001).

O rendimento calculado, em relação ao teor de hemicelulose do sisal (Tabela 3), após o tratamento das fibras com 0,5 M KOH a 35°C durante 3,5h foi de **60%**. Foi realizado a

análise de teor de açúcares simples e lignina residual para a hemicelulose extraída do sisal. A Figura 74 mostra os resultados obtidos.

Figura 74 - Teores de açúcares da hemicelulose extraída das fibras de sisal.

A xilose corresponde ao monossacarídeo predominante, sugerindo a presença de alto teor de xilana (Figura 73). As xilanas são os açúcares mais abundantes presentes na parede celular das plantas, constituindo mais de 30% da massa seca (SUN, 2004). Também foram encontradas razoáveis quantidades de galactose e arabinose e, em menores frações, glucose e manose. A pequena quantidade de celobiose detectada é proveniente da degradação da celulose durante o processo de extração. Ainda, parte da hemicelulose permaneceu na amostra de lignina extraída.

Para a extração de lignina, o rendimento calculado em relação ao teor de lignina presente nas fibras de sisal (Tabela 3), foi de **10%**. A lignina isolada apresentou grau de pureza em torno de 90%, determinado pelo método Klason. O sisal é uma fibra que tem baixo teor de lignina (em torno de 12%, Tabela 3) e do total presente, somente uma pequena porcentagem foi isolada (10%). Estes resultados parecem indicar que a lignina do sisal, além de estar presente em pequena quantidade, não é muito acessível a reagentes.

5.3.2.1.b – Caracterização Espectroscópica

1 - Espectroscopia na região de Infravermelho (FTIR)

O espectro da região de infravermelho obtido para hemicelulose isolada das fibras de sisal está mostrado na figura 75.

O espectro mostrado na figura 75, apresenta bandas típicas dos grupos funcionais presentes na hemicelulose de fibras lignocelulósicas, com uma banda de intensidade máxima na região entre 1000-1200 cm^{-1} (FANG, 2002; SUN 2004, XIAO, 2001; FANG, 2004). Absorções presentes na região entre 1175-1000 cm^{-1} , são típicas das xilanas. Um ombro em 903 cm^{-1} , referente à absorção do C-1, é característico das ligações β -glicosídicas entre as unidades de açúcares. Absorção referente ao modo de deformação axial das ligações $-\text{CH}_2$ foi observado em 1421 cm^{-1} . A falta de sinais na região de 1520 cm^{-1} é um indicativo de baixo teor de lignina associada a hemicelulose isolada, confirmando os resultados obtidos através da análise de açúcar simples.

Figura 75 – *Espectro da região de infravermelho de hemicelulose extraída das fibras de sisal.*

A absorção em 3443 cm^{-1} corresponde à deformação axial dos grupos $-\text{OH}$ e a em 2923 cm^{-1} é originária da deformação axial das ligações C-H. A banda em 1630 cm^{-1} refere-se a deformação angular de moléculas de água (umidade) (FANG, 2004).

A figura 76 mostra o espectro na região de infravermelho obtido a partir da lignina isolada das fibras de sisal. Na figura 76 também se encontram os espectros das ligninas modificadas quimicamente. A tabela 25 mostra os principais modos de vibração dos grupos presentes na lignina.

Figura 76 – Espectro infravermelho da: **(A)** lignina isolada do sisal, **(B)** lignina oxidada com ClO_2 , **(C)** oxidada com ClO_2 e tratada com álcool furfurílico e **(D)** oxidada com ClO_2 e tratada com poliálcool furfurílico.

Na figura 76, espectro **(A)**, se observa absorções em 1595, 1510 e 1422 cm^{-1} que são características do esqueleto aromático da macromolécula de lignina (HERGET, 1971; FENGEL, 1989). De acordo com Faix, ligninas isoladas de diversas fontes podem ser classificadas pela espectroscopia de infravermelho, de acordo com a abundância das unidades fenilpropânicas básicas presentes em sua estrutura: 4-Hidroxifenila (H), Guaiacila (G), e Siringila (S). Observa-se na figura 76, espectro **(A)**, a banda em 1328 cm^{-1} , que é associado a absorção dos anéis siringila (S) é mais intensa que a banda em 1272 cm^{-1} relativa as deformações da unidade guaiacila (G), a qual aparece somente como um ombro, indicando que a lignina de sisal apresenta maior número de grupos siringila em relação ao número de grupos guaiacila. Observa-se também pela figura 76 uma banda de baixa intensidade em 835 cm^{-1} , atribuída às deformações das unidades p-hidroxifenila (H), indicando que a lignina de sisal apresenta baixo número de grupos p-hidroxifenila. No sistema definido por Faix, o maior número de grupos siringila em relação aos grupos guaiacila e p-hidroxifenila, juntamente com a banda em 1460 cm^{-1} maior que a banda em 1510 cm^{-1} indicam que a lignina de sisal é do tipo GS, com alto teor de grupos siringila. Esta classificação é confirmada através dos resultados obtidos com ressonância magnética nuclear ^{31}P (resultados apresentados posteriormente).

Tabela 25 - Absorções características da macromolécula de lignina no infravermelho e seus respectivos modos de vibração (HOAREAU, 2004).

Posição (cm⁻¹)	Origem
3450-3400	<i>O-H deformação axial</i>
3050-2840	<i>C-H deformação axial (alifático+aromático)</i>
1740-1710	<i>C=O deformação axial (cetonas não conjugadas, ésteres ou grupos carboxílicos)</i>
1675-1660	<i>deformação axial C=O conjugadas do anel aromático</i>
1605-1600	<i>deformação do anel aromático</i>
1515-1505	<i>deformação do anel aromático</i>
1470-1460	<i>C-H deformação</i>
1430-1425	<i>deformação do anel aromático</i>
1370-1365	<i>C-H deformação</i>
1330-1325	<i>deformação dos grupos Siringila</i>
1275-1270	<i>deformação dos grupos Guaiacila</i>
1230-1220	<i>C-C, C-O deformação</i>
1172	<i>C-O deformação nos grupos ésteres conjugados em lignina</i>
1085-1030	<i>C-H, C-O deformações</i>
835	<i>C-H fora do plano das unidades p-hidroxifenila</i>

A eficiência dos tratamentos realizados com a lignina isolada a partir do sisal, pode ser verificada através dos espectros de infravermelho. A figura 77, mostra o espectro de infravermelho de todas as ligninas, em uma escala de frequência mais apropriada, destacando a região do espectro onde ocorrem as mudanças significativas.

Na figura 77, observa-se que após a oxidação com ClO₂ [espectro **(B)**], as bandas atribuídas às unidades fenilpropânicas da lignina S, G e H (1328, 1274 e 835 cm⁻¹ respectivamente) diminuem de intensidade sensivelmente, sendo que as bandas em 1274 e 835 cm⁻¹ praticamente desaparecem, indicando a modificação da macromolécula após a reação de oxidação. Sabe-se que o dióxido de cloro reage rapidamente com fenóis e compostos insaturados. A reação entre dióxido de cloro e lignina levam a formação de quinonas, desmetilação e abertura do anel aromático (NI, 1994).

Figura 77 – Região do espectro de infravermelho correspondente à modos de vibração dos anéis aromáticos da: **(A)** lignina isolada do sisal, **(B)** lignina oxidada com ClO_2 , **(C)** oxidada com ClO_2 e tratada com álcool furfurílico e **(D)** oxidada com ClO_2 e tratada com poliálcool furfurílico.

Verifica-se ainda pela figura 77, que a oxidação com ClO_2 leva a uma diminuição das bandas em 1422, 1510 e 1595 cm^{-1} , atribuídas aos anéis aromáticos. O surgimento de um ombro por volta de 1710 cm^{-1} , correspondente ao estiramento do grupo carbonila, é indicativo da formação de ácidos mucônicos e seus derivados do tipo éster. O dióxido de cloro é conhecido por oxidar o fenol, envolvendo a abstração de um elétron do anel aromático, gerando radicais fenóxidos como produto. Em uma segunda etapa da reação, o dióxido de cloro se adiciona ao radical fenóxido. Este processo de oxidação gera derivados do ácido mucônico (HOAREAU, 2004).

Após a reação com AF e PFA (espectros **(C)** e **(D)**, respectivamente), não se observa grandes mudanças no espectro de FTIR, somente que as bandas atribuídas as unidades fenilpropânicas diminuem mais ainda, assim como as bandas associadas à absorção dos anéis aromáticos, indicando que as reações com AF e PFA ocorre em considerável extensão, sendo em maior extensão para o último. Esta conclusão é baseada na menor intensidade dos picos atribuídos as espécies químicas envolvidas na reação, como mostram os espectros referentes às ligninas modificadas com AF (espectro **(C)**) e PFA (espectro **(D)**). Este resultado está de acordo com os maiores valores de ganho de massa obtidos com a reação com PFA em comparação com a reação envolvendo AF (12% e 10%, respectivamente).

2 – Ressonância Magnética Nuclear – RMN – ^{13}C e ^1H

A maior vantagem de se utilizar a espectroscopia de RMN na elucidação da estrutura química da lignina, em comparação as outras técnicas espectroscópicas, é que esta técnica apresenta maior resolução, principalmente as técnicas que envolvem a ressonância dos núcleos de ^{31}P e ^{13}C , permitindo a obtenção de informações mais detalhadas sobre a estrutura da macromolécula (CAPANEMA, 2004).

O espectro de RMN- ^1H , obtido a partir da lignina isolada das fibras de sisal é apresentado na figura 78. A tabela 26 mostra as principais atribuições assinaladas para a macromolécula lignina. Analisando o espectro, observa-se a presença de picos característicos atribuídos as ressonâncias dos prótons da lignina (SUN, 2004; HORTILING, 1991; LENZ, 1968). Os sinais em 3,7 e 6,8 ppm são referentes aos prótons dos grupos metoxi e aromáticos, respectivamente. Um intenso sinal em 3,4 ppm corresponde aos prótons das moléculas de água presentes como impureza no DMSO. O sinal em 2,4 ppm se deve aos prótons do DMSO.

Os sinais observados na região entre 5,0 e 5,5 ppm correspondem aos H_{α} , H_{β} e H_{γ} ligados a carbonos envolvidos por ligações do tipo aril-éter. Os sinais referentes aos prótons metílicos e metilênicos localizados nas cadeias alifáticas laterais, que entram em ressonância na região entre 0,8 e 1,4 ppm, são mais intensos em relação aos sinais dos prótons metílicos e metilênicos adjacentes a duplas ligações ou a grupos carbonila, que entram em ressonância na região entre 1,9 e 2,1 ppm, sugerindo que as cadeias alifáticas laterais da unidades C_9 da lignina extraída das fibras de sisal são saturadas (SUN, 2003).

Figura 78 - Espectro de RMN ^1H da lignina isolada das fibras de sisal.

Tabela 26 - Principais atribuições do espectro de RMN-¹H da lignina

Sinal	δ (ppm)	Ressonância
1	6.8	<i>H-aromáticos (Unidades Guaiacila e Siringila condensadas)</i>
2	5.5 – 5.5	<i>Ha Hβ Hγ ligados à carbonos envolvidos em ligações do tipo aril-éter</i>
3	3.8	<i>Prótons do grupo metoxila (CH₃O—)</i>
4	3.6	<i>Água presente como impureza no DMSO</i>
5	2.6	<i>DMSO</i>
6	2.3	<i>Grupos acetoxila aromáticos (H₃C-CO)</i>
7	2.1	<i>Grupos acetoxila alifáticos (H₃C-CO)</i>
8	1.6 – 0.9	<i>H em cadeias alifáticas saturadas</i>

Para obter maiores informações sobre a estrutura química da lignina isolada das fibras de sisal, obteve-se um espectro qualitativo de RMN ¹³C (Figura 79).

Muitos sinais observados no espectro da figura 79, já foram identificados para a lignina extraída da madeira e de outros subprodutos agrícolas, como a palha de centeio (SUN, 2001; XIAO, 2001; SUN, 1998). As unidades siringila (S) são identificadas a partir dos sinais em 152,4 (C-3/C-5 unidades (S) em ligações do tipo éter), 147,7 (C-3/C-5 em ligações não etéreas), 139,5 (C-4 unidades (S) em ligações do tipo éter), 134,7 (C-1 das unidades siringila em ligações do tipo éter), 133,0 (unidades siringila em ligações não etéreas, pico não mostrado) e 104,3 ppm (C-2/C-6 das unidades siringila). Unidades Guaiacila (G) apresentam sinais em 147,70 (C-4 das unidades guaiacila em ligação do tipo éter), 145,40 (C-4 das unidades guaiacila em ligações não etéreas, pico não mostrado), 134,70 (C-1 unidades (G) em ligações do tipo éter), 133,0 (C-1 unidades (G) em ligações não etéreas, pico não mostrado), 119,0 (C-6 unidades (G) em ligações do tipo éter) e 111,6 ppm (C-2 unidades (G) em ligação do tipo éter). Os sinais entre 130-125 ppm representam o ácido p-cumárico esterificado. A ausência de sinais referentes as ressonâncias dos átomos de carbono da unidade básica p-hidroxifenila (H) em 161,8, 131,7 e 121,5 ppm, indicam que a lignina extraída de sisal é uma lignina do tipo GS, confirmando os resultados obtidos por espectroscopia na região de infravermelho e RMN ³¹P (resultados apresentados posteriormente).

Figura 79 – Espectro de RMN- ^{13}C da lignina isolada a partir das fibras de sisal.

Na figura 79, verifica-se a ocorrência de ligações do tipo éter β -O-arila na estrutura da lignina isolada das fibras de sisal, que são identificadas pelos três picos em 86,4; 72,3 e 60,1 ppm referentes aos C- β , C- α e C- γ nas ligações do tipo β -O-4, respectivamente. Um pico de alta intensidade é observado em torno de 56,0 ppm, referente à ressonância dos grupos OCH_3 presentes nas unidades guaiacila e siringila (Tabela 27).

Os sinais dos carbonos γ -metílicos, α - e β -metilênicos presentes na cadeia propânica lateral das unidades C_9 da lignina extraída do sisal ocorrem na região 34,0 – 13,9 ppm. Os sinais desta região também podem ser atribuídos a presença de contaminantes alifáticos. Finalmente, pode-se notar pelo espectro RMN- ^{13}C que na lignina extraída de sisal, os sinais atribuídos aos polissacarídeos (região entre 100-60 ppm) não foram detectados. O espectro de RMN- ^{13}C da hemicelulose isolada a partir das fibras de sisal será mostrado posteriormente.

Tabela 27 - Principais atribuições do espectro de RMN-¹³C da lignina (HOAREAU, 2004).

Sinal	δ (ppm)	RESSONÂNCIAS
1	175,0	COOH – alifático
2	152,4	C ₃ /C ₅ Unidades Siringila eterificadas
3	147,7	C ₃ /C ₅ Unidades Siringila não eterificadas e C ₄ Unidades Guaiacila eterificadas
4	139,5	C ₄ Unidades Siringila eterificadas
5	134,7	C ₁ Unidades Siringila e Guaiacila eterificadas
6	129,7 – 125,2	Ácido p-cumárico esterificado
7	119,6	C ₆ Unidades Guaiacila eterificadas
8	115,5	Ácido p-cumárico esterificado
9	111,6	C ₂ Unidades Guaiacila eterificadas
10	104,5	C ₂ /C ₆ Unidades Siringila eterificadas
11	86,4	C _{β} em ligações β -O-Arila
12	74,3	C _{α} em ligações β -O-Arila
13	63,9	C _{γ} em ligações β -O-Arila
14	56,2	OCH ₃
15	34,0 – 13,9	C _{γ} Metílico; C _{α} /C _{β} metilênicos nas cadeias laterais e contaminantes alifáticos

As características estruturais da hemicelulose extraída das fibras de sisal foram avaliadas por espectroscopia de RMN ¹³C e ¹H. Esta caracterização permite obter maiores informações a respeito da fração de hemicelulose associada a lignina isolada, assim como a fração de lignina residual presente na hemicelulose extraída a partir das fibras de sisal, através da simples comparação entre os espectros obtidos. As figuras 80 e 81 mostram os espectros de RMN ¹³C e ¹H da hemicelulose isolada, respectivamente. A atribuição dos picos foi feita com base nos resultados encontrados na literatura e estão mostrados na tabela 28 (RMN ¹³C) e na tabela 29 (RMN¹H) (WILLFOR, 2003; POPPER, 2003; EBRINGEROVA, 1992; HROMADKOVA, 2003; FANG, 2002; GORDON, 2002; SUN, 2004).

Figura 80 – Espectro de RMN-¹³C da hemicelulose isolada a partir das fibras de sisal.

Tabela 28 - Principais sinais do espectro de RMN-¹³C da hemicelulose.

Sinal	δ (ppm)	Ressonância
1	176,4	<i>C₆ cido 4-O-Metoxil Glucorônico</i>
2	101,5	<i>C₁ β-D Unidades Xilopiranosil</i>
3	101,1	<i>C₁ β-D Unidades Galactopiranosil</i>
4	97,5	<i>C₁ α-Ligado a unidade ácido Glucorônico</i>
5	82,2	<i>C₄ α- Ligado a unidade ácido Glucôronico</i>
6	76,3	<i>C₄ β-D Unidades Xilopiranosil</i>
7	73,6	<i>C₃ β-D Unidades Xilopiranosil</i>
8	72,6	<i>C₂ β-D Unidades Xilopiranosil</i>
9	72,2	<i>C₄ β-D Unidades Xilopiranosil</i>
10	72,1	<i>C₃ β-D Unidades Galactopiranosil</i>
11	71,2	<i>C₂ β-D Unidades Galactopiranosil</i>
12	62,8	<i>C₅ β-D Unidades Xilopiranosil</i>
13	59,6	<i>Acido 4-O-metoxil Glucorônico</i>

A principal unidade constituinte da hemicelulose de sisal, a unidade 1,4-β-D-xilopiranosil é caracterizada por 4 sinais fortes em 101,5, 76,3, 73,6, 72,6 e 62,8 ppm atribuídos aos carbonos C1/C5 da unidade de β-xilose ligadas 1→4 da D-xilanas. Os sinais em 101,5, 72,2, 72,1 e 71,2 são atribuídos aos C1, C4, C3 e C2 dos resíduos de galactopiranosil ligados a cadeia principal β-D-Xilanas, respectivamente. O sinal em 59,6 ppm é referente ao grupo 4-O-metoxi dos resíduos de ácido glucurônico ligado às xilanas. A ressonância dos grupos carbonila presentes nos ácidos urônicos apresenta um pico no

espectro em 176,4 ppm, o qual é atribuído ao C6 do ácido metil urônico. O C1 e C4 dos resíduos de ácido metilflucurônico presente na hemicelulose ocorrem em 97,5 e 82,2 ppm, respectivamente. A ausência de sinais em baixos valores de δ no espectro dos polissacarídeos indica que na proporção em que a lignina residual está presente (em torno de 4%, Figura 74) não foi detectada por esta análise.

Figura 81 – Espectro de RMN-¹H da hemicelulose isolada a partir das fibras de sisal.

Como pode ser observado pela figura 81, o espectro de RMN ¹H obtido apresenta sinais típicos da hemicelulose. Os deslocamentos químicos entre 3,3-4,6 ppm são atribuídos aos prótons equatoriais e outros prótons das unidades de xilose da hemicelulose. Os prótons do grupo metoxila e os da pequena quantidade dos grupos acetila entram em ressonância em 2,53 e 2,22 ppm, respectivamente. O sinal de baixa intensidade em 5,0 ppm se refere aos prótons da unidade galactopiranosil. Os prótons do ácido glucurônico α -ligados ressonam em 5,58 e 5,39 ppm.

Tabela 29 - Principais atribuições do espectro de RMN-¹H da hemicelulose

Sinal	δ (ppm)	Ressonâncias
1	5,58	H - ácido glucurônico α -ligado
2	5,39	H - ácido glucurônico α -ligado
3	5,00	H - ácido glucurônico α -ligado
4	4,62 – 3,62	Prótons equatoriais e outros prótons das unidades de xilose
5	2,53 / 2,22	Grupos acetilados

Para completar a caracterização da lignina extraída do sisal, esta foi avaliada por Ressonância Magnética Nuclear de ¹³P (ARGYROPOULOS, 1994).

3 – Ressonância Magnética Nuclear - RMN ³¹P

Com a finalidade de quantificar os diferentes grupos hidroxilas presentes na estrutura química da lignina de sisal, foram obtidos espectros de RMN ³¹P das ligninas fosforilizadas. Esta técnica analítica foi desenvolvida por Argyropoulos mostrando ser uma importante ferramenta para a caracterização da lignina. As amostras de lignina extraída das fibras de sisal foram derivatizadas com 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxofosfolano, antes e depois das modificações. Os espectros obtidos (Figura 82) apresentaram boa resolução para os diferentes grupos hidroxilas presentes na estrutura da lignina isolada, os quais permitiram a quantificação dos grupos hidroxilas alifáticos, presentes nas unidades básicas siringila, guaiacila, p-hidroxifenila, nas estruturas fenólicas condensadas e dos ácidos carboxílicos (ARGYROPOULOS, 1994).

Os grupos hidroxila, mais especificamente hidroxilas fenólicas livres, definem a reatividade da lignina frente ao processo de oxidação e aos tratamentos com AF e PFA. Neste sentido, a espectroscopia de ³¹P RMN pode ser empregada quantitativamente oferecendo um meio fácil de obter informações em relação às modificações que ocorrem na estrutura química da lignina após cada tratamento. Segundo Argyropoulos, os picos 1,2 e 3 correspondem aos grupos OH alifáticos sendo: 1= OH em ligações do tipo β-O-4 forma eritro; OH em ligações do tipo β-O-4 forma treó e 3= OH primário. Os pequenos picos assinalados com o número 4 correspondem aos OH fenólicos em unidades condensadas. Os picos 5,6 e 7 são atribuídos aos grupos OH fenólicos presentes nas unidades básicas siringila (S), guaiacila (G) e hidroxifenila (H), respectivamente. O pico 8 refere-se as hidroxilas presentes em ácidos carboxílicos (ARGYROPOULOS, 1994).

O espectro referente à lignina extraída do sisal não modificada (Figura 82 (A)), confirma a classificação da lignina como sendo do tipo GS, estabelecida por espectroscopia na região de infravermelho. A proporção relativa das unidades fenólicas básicas H/G/S da lignina do sisal não modificada, calculada a partir do espectro (A) da figura 82, foi de **1/4,8/7,2**. Tendo em vista que a caracterização química detalhada da lignina do sisal, até onde se tenha conhecimento, nunca foi realizada, uma comparação dos resultados obtidos com os da literatura não pode ser feita.

Hoareau verificou que a proporção H/G/S das ligninas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar e das fibras de curauá não é sensível ao processo de isolamento (extração ácida ou alcalina), mas é dependente da espécie vegetal. Por exemplo, os autores encontraram proporções H/G/S de **1/0,66/0,12** e **1/0,79/0,30** para as ligninas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar em meio ácido e alcalino, respectivamente (HOAREAU, 2004). Da Silva

Perez, encontrou proporções muito próximas (**1/0,7/0,5**) para a lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar com sistemas H₂O₂/ácido fórmico (Da SILVA PEREZ, 1998). Para as ligninas extraídas a partir das fibras de curauá foram encontradas proporções de **1/1/2,11** para a lignina extraída em meio ácido e **1/1,23/2,38** para a extraída em meio alcalino (HOAREAU, 2004).

A figura 82 mostra a reação de oxidação provoca uma redução no número de hidroxilas alifáticas (picos 1,2 e 3) e fenólicas. Estes valores refletem a eficiência do ClO₂ na oxidação da macromolécula de lignina.

Figura 82 – Espectro RMN ³¹P da lignina de sisal: **(A)** não modificada; **(B)** Oxidada; **(C)** Tratada com AF e **(D)** Tratada com PFA.

Entre as diferentes unidades fenólicas básicas da lignina, a unidade Siringila (S) e Guaiacila (G) diminuem do mesmo valor, **0,03 mmol/g (8%)**, enquanto a unidade p-hidroxifenila (H) permanece constante, após a reação de oxidação. Sabe-se que a unidade (H) é menos susceptível ao processo de oxidação em relação às outras unidades (S) e (G) (RUGGIERO, 2004). Crestini relatou, usando sistemas oxidativos metiltioxorhenium/H₂O₂ em compostos modelos de lignina, que a diminuição do número de OH alifático é um indicativo da oxidação da cadeia lateral e que a redução do número de hidroxilas em unidades fenólicas não condensadas pode ser explicada pela abertura do anel aromático, por reações de acoplamento ou pela formação de compostos insaturados (quinonas e derivados

mucônicos). Ainda, segundo os autores, a oxidação da cadeia lateral e a abertura do anel aromático resultam em um aumento do número de grupos carboxílicos, enquanto as reações de acoplamento aumentam o número de hidroxilas em unidades condensadas (CRESTINI, 1998).

Os resultados apresentados na tabela 30 permitem concluir que o principal produto formado da reação de oxidação da lignina de sisal com ClO_2 são estruturas insaturadas, como quinonas e derivados mucônicos, principalmente ésteres. Esta conclusão é baseada na diminuição do número de hidroxilas em unidades condensadas e na diminuição do conteúdo de grupos COOH .

Após modificação com álcool furfurílico e poliálcool furfurílico, os valores são ainda menores. Este resultado indica o envolvimento dos diferentes grupos hidroxilas na reação com AF e PFA (HOAREAU, 2004).

Para verificar se o poliálcool furfurílico sintetizado e utilizado no tratamento da lignina de sisal poderia influenciar os dados obtidos com ^{31}P RMN, o PFA foi fosforolizado com o mesmo reagente fosforolizante utilizado para a lignina, sendo obtido um espectro ^{31}P RMN do polímero (espectro encontra-se no Anexo 3).

Tabela 30 – Quantificação das diferentes hidroxilas presentes na estrutura da lignina não modificada e quimicamente modificada, obtida a partir dos espectros de RMN ^{31}P das ligninas fosforolizadas.

Amostra (mmol/g)	Alifático	S	G	H	5 Cond.	Total Fenol	Ácido	H/G/S
Lignina Não Modificada	2,38	0,36	0,24	0,05	0,28	0,93	0,27	1/4,8/7,2
Lignina Oxidada ClO_2	2,12	0,33	0,21	0,05	0,05	0,64	0,22	1/4,2/6,6
Lignina ClO_2+AF	1,52	0,17	0,14	-	0,04	0,35	0,14	-
Lignina ClO_2+PFA	1,20	0,17	0,12	-	0,03	0,32	0,10	-
PFA	0,35	-	-	-	-	-	-	-

O espectro de ^{31}P RMN obtido a partir poli-álcool furfurílico sintetizado e fosforolizado, apresenta somente sinal de OH alifático, sugerindo que o álcool furfurílico não interfere nos resultados encontrados para as unidades básicas (S), (G) e (H). Provavelmente, estes sinais

de hidroxilas alifáticas se devem aos grupos OH terminais da cadeia de poli-álcool furfurílico (Figura 83) e de moléculas de OH de álcool furfurílico que não reagiram.

Figura 83 – Estrutura química do PFA

5.3.2.1.c – Análises Térmicas

A estabilidade térmica das amostras de ligninas não modificadas e modificadas quimicamente foram estudadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e por Termogravimetria (TG). A figura 84 mostra as curvas obtidas para a lignina de sisal não modificada e modificada quimicamente.

Figura 84 – Curvas TG da lignina extraída do sisal: —■— não modificada; —●— oxidada com ClO₂; —▲— oxidada com ClO₂ e tratada com álcool furfurílico; —★— oxidada com ClO₂ e tratada com poliálcool furfurílico, atmosfera de N₂ (20 mL/min) e razão de aquecimento de 10°C/min.

Encontra-se na literatura, diversos estudos sobre a decomposição térmica da lignina em um amplo intervalo de temperatura ([FIERRO, 2005](#); [JAKAB, 1997](#); [XIAO, 2001](#); [GOSSELINK, 2004](#); [LI, 2000](#)).

Fenner e Lephardt aplicaram TG acoplado a espectroscopia de infravermelho no estudo da decomposição térmica da lignina Kraft em um intervalo de temperatura de 25-850°C. Os autores observaram degradação em duas etapas. A primeira decomposição ocorreu em um intervalo de temperatura entre 120-300°C e a segunda entre 300-480°C. ácido fórmico, formaldeído, dióxido de enxofre, dióxido de carbono e água foram os principais compostos voláteis identificados na primeira etapa de decomposição. O dióxido de enxofre aparece entre os produtos devido ao uso da mistura NaOH-Na₂S no processo de polpação. A segunda etapa de decomposição leva a saturação e decomposição dos anéis aromáticos, quebra das ligações C-C, liberação de água, CO₂, CO e estruturas rearranjadas. Metano e metanol também são formados (FENNER, 1981; [JAKAB, 1997](#)). Outros mecanismos de degradação da lignina levam a desidrogenação da macromolécula, gerando produtos com cadeias laterais insaturadas ([HOAREAU, 2004](#)).

Eventuais resíduos de hemicelulose associada à lignina podem estar presentes. A decomposição térmica dos polissacarídeos tem início em torno de 200°C. A reação de termólise ocorre pelo rompimento das interações inter-moleculares e quebra das ligações glicosídicas provocando a decomposição do polímero ([SUN, 2004](#)).

Como pode ser observado pela figura 84, as curvas obtidas por TG apresentam um comportamento típico de lignina isolada a partir de plantas com ciclo de vida anual, como o sisal. A perda de massa inicial é causada pela evaporação de água e outros produtos voláteis ([HOAREAU, 2004](#)). Entretanto, as amostras podem ser diferenciadas pelas temperaturas e perdas de massa específicas. Esta diferença observada nas curvas de ligninas de sisal não modificadas e modificadas revela que os tratamentos químicos realizados provocaram alterações na estrutura química, modificando o comportamento térmico, com relação a lignina original.

Em termos de perda de massa, a temperatura em que ocorre 50% de decomposição foi de **450°C** para a lignina não modificada, **436°C** para a lignina oxidada, **411°C** e **397°C** para as ligninas tratadas com AF e PFA, respectivamente. Estes resultados mostram que todos os tratamentos realizados diminuíram a estabilidade térmica do produto obtido em relação a lignina não modificada.

A primeira derivada das curvas TG, apresentadas na figura 85, mostram dois picos para as ligninas não modificadas e modificadas. O primeiro, em torno de 250°C, pode ser atribuído, provavelmente, a decomposição de hemicelulose que permaneceu associada a

lignina (JAKAB, 1997; SUN, 2004; XIAO, 2001). O segundo, acima de 450°C, se deve a decomposição da lignina, conforme mencionado anteriormente.

Figura 85 – Primeira derivada das curvas TG obtidas a partir da lignina extraída do sisal: —■— não modificada; —●— oxidada com ClO_2 ; —▲— oxidada com ClO_2 e tratada com álcool furfurílico; —★— oxidada com ClO_2 e tratada com poliálcool furfurílico.

A figura 86 apresenta as curvas DSC obtidas que mostram um pico endotérmico em, aproximadamente 240°C, para as ligninas oxidada e tratada com PFA e um pico exotérmico, no mesmo intervalo de temperatura, para lignina não modificada. Este pico em torno de 240°C é referente, provavelmente, a decomposição da hemicelulose associada a lignina, conforme já mencionado na análise das curvas TG. Os processos de decomposição são exotérmicos, mas quando são acompanhados pela liberação de subprodutos voláteis, o pico endotérmico gerado por estes pode “mascarar” o exotérmico referente à decomposição. Para a lignina oxidada e para a tratada com PFA, a decomposição da hemicelulose associada é detectada por um pico endotérmico, enquanto que para a lignina não modificada, o pico é exotérmico. Para a lignina tratada com AF este pico não é detectado.

A decomposição térmica da lignina ainda produz para maior parte das amostras, um pico endotérmico em 340°C e um exotérmico em 430°C, este último devido às reações de

termólise da macromolécula de lignina envolvendo anéis aromáticos. O primeiro pico (340°C), pode corresponder a decomposição de grupos alifáticos.

Figura 86 – Curvas DSC da lignina extraída do sisal: —■— não modificada; —●— oxidada com ClO_2 ; —▲— oxidada com ClO_2 e tratada com álcool furfurílico; —★— oxidada com ClO_2 e tratada com poli-álcool furfurílico, atmosfera de N_2 (20mL/min) e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

5.3.2.2 - Caracterização das Fibras de Sisal Modificadas com: ClO_2 + AF, ClO_2 + PFA e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ +PFA

Uma vez que as reações com ClO_2 , AF e PFA foram estudadas para a lignina extraída de sisal, as fibras lignocelulósicas de sisal foram submetidas aos mesmos tratamentos. O aumento do ganho de massa das fibras após a reação com AF e PFA pode ser tomado como um indicativo da extensão da reação. Para o sisal tratado com **ClO_2 + AF** o ganho de massa calculado foi de **8%**, enquanto para as fibras tratadas com **ClO_2 + PFA** o ganho de massa foi de **10%**. Para a modificação com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ +PFA, o ganho de massa foi de **15%**.

Estes resultados estão no intervalo dos obtidos em outros trabalhos. Trindade, encontrou um ganho de massa de 18 e 7% para as fibras de bagaço de cana-de-açúcar e curauá tratadas com ClO_2 + AF, respectivamente. Segundo os autores, esta diferença de ganho de massa entre as duas fibras, se deve ao bagaço de cana-de-açúcar apresentar

maior teor de lignina em relação ao curauá (25 e 7%, respectivamente), e este maior teor de lignina se reflete no maior ganho de massa, devido à modificação química considerada no trabalho envolver principalmente esta macromolécula (TRINDADE, 2005). Considerando que a fibra de sisal tem 12% de lignina (Tabela 3), pode-se considerar que as reações ocorreram em extensão satisfatória. Deve-se destacar também que parte da lignina presente na fibra pode ser extraída e dissolvida no meio reacional, além da possibilidade de degradação parcial dos polissacarídeos pela ação dos reagentes. Estes processos levam a diminuição de massa, ou seja, o ganho de massa constatado pode não refletir exatamente o quanto de PFA foi introduzido nas fibras.

A figura 87 mostra os resultados obtidos através da análise dos espectros de UV-Vis reflectância difusa das fibras não modificadas e modificadas quimicamente. Após a reação de oxidação, observou-se visualmente que as fibras de sisal apresentaram uma coloração avermelhada, já esperada devido à formação de orto-quinonas. Através da análise dos espectros de UV-Vis com reflectância difusa das fibras não modificadas e modificadas quimicamente (Figura 84), observa-se, qualitativamente, que as fibras oxidadas com ClO_2 apresenta uma absorção em torno de 455 nm, o que é indicativo da formação de guaiacil e siringil orto-quinonas (TRINDADE, 2005).

Como se pode observar na figura 87, todas as fibras modificadas quimicamente apresentam intensa absorção na região do visível, o que indica a formação de estruturas quinônicas, como é esperado para as reações de Diels-Alder entre orto-quinonas e dienos conjugados (TRINDADE, 2005). A maior absorção para as fibras modificadas com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA pode ser um indicativo de maior quantidade de PFA aderido às fibras de sisal, uma vez que o PFA absorve radiação na região do visível, como pode ser observado pela sua coloração negra.

Figura 87 – Espectro de UV-Vis reflectância difusa das fibras de sisal.

As fibras de sisal também foram caracterizadas pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C aplicada ao estado sólido (Figura 88), conhecida como CPMAS (Cross Polymerization-Magic Angle Spin). Os principais sinais obtidos no espectro de fibras lignocelulósicas são mostrados na tabela 31.

Vale destacar, que em trabalhos anteriores, em que foi estudado a modificação química das fibras de curauá com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$, verificou-se que as fibras modificadas não apresentaram mudanças significativas no espectro de CPMAS- ^{13}C em relação ao espectro obtido a partir das fibras não modificadas. Esta falta de sensibilidade da técnica se deve ao fato da reação de modificação química das fibras de curauá com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$ apresentar baixo rendimento ($\sim 7\%$ de ganho de massa) (TRINDADE, 2005). Como o resultado de ganho de massa apresentado pelas fibras de sisal modificadas com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$ foi somente levemente superior ao apresentado pelas fibras de curauá (8% para o sisal contra 7% para o curauá), em princípio, optou-se por não realizar a análise de CPMAS- ^{13}C das fibras de sisal tratadas com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$. As análises de CPMAS foram realizadas somente para as fibras modificadas com $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$ e com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PFA}$. A figura 88 apresenta o espectro obtido para as fibras de sisal modificadas com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PFA}$.

Figura 88 - Espectro RMN CPMAS ^{13}C de fibras de sisal: — não modificadas; — tratadas com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA e — diferença entre os espectros.

O espectro obtido (Figura 88) apresenta sinais característicos de fibras lignocelulósicas (TRINDADE, 2005). A região entre 60 e 110 ppm é dominada por fortes sinais, os quais são atribuídos principalmente aos diferentes carbonos presentes na estrutura química da celulose: C1 (105 ppm), C4 cristalino (88ppm), C4 amorfo (83), C2,3,5 (75-73 ppm) e C6 (64 ppm). A figura 88 mostra de forma esquemática a estrutura da celulose com os respectivos átomos de carbono numerados (FENGEL, 1989).

Figura 89 – Representação esquemática da estrutura da celulose (FENGEL, 1989).

Hemiceluloses também originam sinais nesta região. Estes sinais se sobrepõem aos sinais apresentados pelos diferentes carbonos alifáticos da lignina. Nesta região, os sinais que podem ser atribuídos a lignina estão entre 13 e 56 ppm, referentes aos grupos metoxila presentes nos anéis aromáticos (TRINDADE, 2005).

A região entre 110 e 160 ppm é específica dos carbonos aromáticos da lignina. Em 173 ppm aparece um sinal referente as carbonilas das acetoxilas e outros grupos ésteres presentes na hemicelulose. O pico em 168 ppm é atribuído ao ácido p-cumárico esterificado ou C_γ carbono presente nos ácidos ferúlicos esterificado. Os resíduos dos grupos p-hidroxifenila (H) apresentam ressonância em 128 ppm, referentes aos C2 e C6 (TRINDADE, 2005).

Como se pode observar pela figura 88, através da diferença entre os espectros (em vermelho), a modificação química com K₂Cr₂O₇ + PFA afeta principalmente a região da celulose (60-110 ppm), principal responsável pelas propriedades mecânicas da fibra. Outra alteração, pode ser observada na região de 22 ppm, referente ao carbono metílico dos grupos acetil presentes na hemicelulose.

Tabela 31 – Tabela dos principais picos do espectro de ¹³C-CPMAS das fibras de sisal.

Pico	δ (ppm)	Ressonâncias*
1	173	Hemiceluloses: -COO-R and CH ₃ COO-
2	153	Lignina: S3(e), S5(e)
3	150 – 142	Lignina: S3(ne), S5(ne), G3, G4
4	140 – 122	Lignina: S4, S1, G1, H2, H6
5	120 – 100	Lignina: S2, S6, G2, G6
6	105	Carboidratos: C1
7	88	Carboidratos: C4
8	83	Lignina: Cβ ; Carboidratos: C4
9	75	Lignina: Cα ; Carboidratos: C2, C3, C5
10	73	Carboidratos: C2, C3, C5
11	64	Carboidratos: C6
12	56	Lignina: OCH ₃
13	22	Hemiceluloses: CH ₃ COO-

*Abreviações: S = Siringila, G = Guaiacila, H = p-hidroxifenila, ne = não esterificada, e=eterificada.

Com estes resultados, pode-se sugerir que a reação de inserção do PFA via geração de radicais com K₂Cr₂O₇ deve estar envolvendo, principalmente, as cadeias de celulose das fibras de sisal, por ser este o polissacarídeo presente em maior proporção na fibra, além de parcialmente envolver também a hemicelulose.

A figura 90 apresenta o espectro obtido para as fibras de sisal modificadas com ClO_2 + PFA. Conforme pode-se observar, a modificação com ClO_2 + PFA também afeta a região atribuída aos carboidratos (60-110 ppm), embora inicialmente se imaginasse que estas regiões seriam preservadas. Em comparação com o espectro das fibras modificadas com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA, estas alterações são de menor magnitude. Os sinais atribuídos a lignina (Figura 89, Tabela 31) são de baixa intensidade sendo difícil detectar eventuais diferenças entre os espectros das ligninas modificadas e não modificadas.

Figura 90 - Espectro RMN CPMAS ^{13}C de fibras de sisal: — não modificadas; — tratadas com ClO_2 + PFA e — diferença entre os espectros.

Para verificar eventuais mudanças na morfologia das fibras após cada modificação química, foram obtidas micrografias da superfície das fibras de sisal com MEV.

5.3.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varreduras das Fibras de Sisal Modificadas com: ClO_2 + AF, CO_2 + PFA e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ +PFA

Comparando-se as micrografias obtidas por MEV, verifica-se pela imagem **(b)** (Figura 91) que a oxidação das fibras com ClO_2 provoca a remoção de varias camadas de células, revelando algumas estruturas internas das fibras de sisal, como alguns vasos (seta vermelha).

As micrografias **(c)** e **(d)** (Figura 91), que correspondem às fibras de sisal tratadas com ClO_2 + AF, indicam que o álcool furfurílico adere à fibra e depois sofre reação de polimerização, formando uma fina camada superficial de poliálcool furfurílico (setas vermelhas) (TRINDADE, 2005). Observa-se também, que o tratamento com ClO_2 + AF, provoca uma desagregação do feixe de fibras (seta amarela). Vale lembrar que esta desagregação do feixe de fibras aumenta a área de contato fibra-matriz, favorecendo a interdifusão da matriz fenólica através das fibras, tornando mais eficiente a etapa de impregnação das fibras pela matriz, intensificando as interações na região da interface.

Figura 91 – Micrografias das fibras de sisal: **(a)** (500X) não modificada; **(b)** (1000X) oxidada com ClO_2 ; **(c)** (100X), **(d)** (500X) tratada com ClO_2 +AF; **(e)** (1000X) tratada com ClO_2 +PFA e **(f)** (100X) tratada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA

Analisando a micrografia **(e)** (Figura 91), referente à fibra de sisal tratada com $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$, observa-se também a formação de uma fina camada polimérica graftizada à superfície da fibra de sisal, indicando que o PFA, sintetizado previamente, também aderiu às fibras após o tratamento com ClO_2 (seta vermelha). Observa-se também uma desagregação maior dos feixes de fibras, evidenciada pelo maior número de fendas presentes (seta amarela).

Para as fibras tratadas com PFA, via geração de radicais pela reação com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (micrografia **(f)**), observa-se que este tratamento foi o que provocou as maiores mudanças morfológicas na superfície da fibra de sisal (Figura 91). As setas amarelas mostram o aparecimento de fendas aparentemente mais profundas no feixe de fibras. O surgimento destas fendas pode facilitar a impregnação das fibras pela matriz e intensificar as interações na interface fibra-matriz.

5.3.2.4 – Cromatografia Gasosa Inversa (IGC)

Usando os dados obtidos a partir dos cromatogramas das sondas apolares injetadas nas colunas preenchidas com fibras modificadas quimicamente, utilizando a correção para picos assimétricos conforme ilustrado na figura 65 e com o uso das equações descritas na parte introdutória (Equações 1-7) calculou-se, a partir do coeficiente angular das retas obtidas (figuras no Anexo 2), o componente dispersivo das fibras de sisal modificadas com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$, $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$ e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. As sondas polares, que no presente trabalho corresponderam ao par doador/aceptor tetraidrofurano/clorofórmio, foram injetadas, sendo os dados obtidos correlacionados com a linha de referência, conforme descrito na parte introdutória. A partir desta correlação, pode-se determinar os valores de AN_s e DN_s (Equações 8-12). A tabela 32 apresenta os valores calculados para o componente dispersivo γ_s^D e o caráter ácido/base para as colunas cromatográficas preenchidas com fibras de sisal modificadas com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$, $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$ e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Tabela 32 - Componentes de energia dispersivas e caráter ácido/base da superfície das fibras de sisal, 30 °C.

Fibras de sisal	γ_s^D (mJ/m ²)	AN_s	DN_s	AN_s/DN_s
Não tratada	21,0	4676	2669	1,8
Tratada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PFA}$	70,0	3617	2665	1,4
Tratada com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$	63,0	4369	3036	1,4
Tratada com $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$	65,0	3481	2003	1,7

Os dados apresentados na tabela 32 revelam que todos os tratamentos químicos realizados promoveram um aumento considerável no componente dispersivo, (γ_s^D). Conforme já discutido, uma diminuição de (γ_s^D) indica que o caráter apolar da superfície das fibras diminuiu, portanto, um aumento de (γ_s^D) indica que o caráter apolar da superfície da fibra aumentou. Este resultado indica a menor disponibilidade de grupos OH, quer seja devido ao fato de terem participado de reação, assim como pela maior dificuldade de acesso a este, devido ao impedimento estérico gerado pelas macromoléculas inseridas na superfície em consequência da reação. Este aumento no caráter apolar da superfície das fibras modificadas confirma os resultados obtidos nos testes de absorção de água (descritos posteriormente).

Com relação ao caráter ácido/base da superfície das fibras de sisal, conforme já citado, verifica-se que as fibras não modificadas apresentam superfície com caráter geral ácida ($AN/DN=1,8$). Embora a razão AN_s/DN_s indique, para todas as fibras, que predominam sítios ácidos na superfície, a análise dos valores de AN_s e DN_s individualmente pode revelar outros aspectos. Para a fibra tratada com $ClO_2 + PFA$, a razão se aproxima daquela da fibra não tratada (1,7 e 1,8, respectivamente, Tabela 32) mas se observa diminuição tanto no caráter ácido como no básico. Já a fibra tratada com $ClO_2 + AF$, o parâmetro relacionado ao caráter básico aumenta. Estas diferenças talvez sejam consequência do fato de que a reação com PFA, uma camada de longas cadeias previamente preparadas são inseridas, enquanto que com AF a polimerização ocorre “in-situ”, provavelmente levando a cadeias mais curtas, o que altera a interação com as sondas. Neste caso, aparentemente os sítios ácidos (principalmente OH) estão mais acessíveis e os sítios básicos presentes na cadeia polimérica (Figura 82) também estão interagindo com as sondas, além daqueles já presentes na superfície das fibras. Após tratamento com $K_2Cr_2O_7 + PFA$, observa-se variação (diminuição) somente no caráter ácido da superfície das fibras, consequência da diminuição de grupos –OH disponíveis. No que se refere a sítios básicos, aparentemente houve um balanceamento entre os bloqueados à interações com as sondas pela introdução de macromoléculas e os introduzidos pela presença destas macromoléculas, não se observando praticamente diferença entre os valores.

5.3.2.5 – Ensaio de Tração

As fibras foram caracterizadas também quanto a resistência à tração e porcentagem de alongamento. A tabela 33 mostra os resultados obtidos para as fibras não tratadas e tratadas quimicamente.

Tabela 33 - Resistência à tração e alongamento das fibras de sisal submetidas aos diferentes tratamentos.

Amostra	Resistência (MPa)	Alongamento (%)
Não modificada	188 ± 20	1,4 ± 0,3
Tratada com K₂Cr₂O₇ + PFA	42 ± 13	0,9 ± 0,5
Tratada com ClO₂ + AF	147 ± 25	0,6 ± 0,1
Tratada com ClO₂ + PFA	157 ± 18	0,5 ± 0,1

Embora os erros aproximem alguns valores descritos na tabela 33, tem-se a indicação que no geral, a resistência a tração das fibras foi prejudicada pelos tratamentos realizados, tendo em vista que as modificações levaram à menores valores de resistência a tração e alongamento. A resistência à tração da fibra modificada com K₂Cr₂O₇ + PFA apresentou a maior diferença em relação a fibra não modificada, indicando que este tratamento com K₂Cr₂O₇ + PFA provavelmente modificou a composição da fibra em razoável extensão confirmando os resultados obtidos via análise térmica, que serão discutidos posteriormente. A degradação da celulose possivelmente é o principal responsável pela queda acentuada nas propriedades mecânicas observada para as fibras tratadas com K₂Cr₂O₇ + PFA.

Este prejuízo das propriedades mecânicas das fibras de sisal modificadas também se refletiu na atuação destas como agente de reforço, pois os compósitos reforçados com estas fibras tratadas apresentaram menores valores de resistência ao impacto em comparação com os valores apresentados pelo compósito contendo fibras de sisal não modificadas, conforme será discutido posteriormente.

5.3.2.6 - Índices de Cristalinidade (I_c)

A tabela 34 mostra os valores de índice de cristalinidade calculados para as fibras modificadas com ClO₂+AF, ClO₂+PFA e K₂Cr₂O₇ + PFA.

Tabela 34 – Índice de cristalinidade das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com lignina hidroximetilada.

Amostra	I_c = 1 - (I_{min}/ I_{max}) x 100 (%)
Não modificada	66
Tratada com K₂Cr₂O₇ + PFA	70
Tratada com ClO₂ + AF	65
Tratada com ClO₂ + PFA	63

Pode-se verificar pelos valores calculados de I_c (Tabela 34) que os tratamentos com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$ e $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$ praticamente não levaram a modificações nos valores de índice de cristalinidade das fibras. Porém, a modificação envolvendo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PFA}$ levou a um aumento no índice de cristalinidade o que também pode ser explicado pela remoção de componentes que se situam nas regiões não cristalinas da estrutura fibrilar, como frações de lignina e hemicelulose, além de ceras e pectina.

5.3.2.7 – Análises Térmicas

As fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente também foram analisadas pelas técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). A figura 92 mostra as curvas DSC obtidas para as fibras modificadas quimicamente com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$, $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$ e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PFA}$.

Figura 92 - Curvas DSC das fibras de sisal: **(a)** Não modificada; **(b)** $\text{ClO}_2 + \text{AF}$; **(c)** $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$ **(d)** $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PFA}$, atmosfera de N_2 , fluxo de 20 mL/min e razão de aquecimento $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Observa-se na figura 92 que a curva DSC obtida para a fibra não modificada apresenta comportamento típico das fibras lignocelulósicas. Considerando a curva referente à fibra não modificada, os picos atribuídos a degradação térmica da hemicelulose e celulose são observados próximos a 300 e 350°C, respectivamente e aqueles referentes a lignina em torno de 500°C. A decomposição é exotérmica, mas subprodutos voláteis são liberados durante o processo, portanto, dependendo do balanço entre os dois eventos (decomposição/volatilização de subprodutos), picos endotérmicos ou exotérmicos podem ser observados, conforme já mencionado.

Algumas diferenças são detectadas, quando se compara as curvas referentes às fibras modificadas (Figura 92 b,c,d) com a curva das fibras não modificadas (Figura 92a). Picos exotérmicos em torno de 325°C são atribuídos a degradação térmica do poli-alcool furfurílico (GONZÁLES, 2002), o que interfere portanto, no processo de decomposição térmica dos polissacarídeos. Além disso, a modificação da fração de lignina devido a reação com PFA, desloca o pico referente à esta macromolécula para menores valores quando comparado com as fibras não modificadas. As reações podem ter provocado quebra das ligações entrecruzadas presentes na rede que caracteriza a protolignina, facilitando a decomposição térmica de partes desta. As curvas TG (Figura 93), em linhas gerais, confirmam os resultados obtidos via DSC.

Perda de Massa

Primeira Derivada

Figura 93 - Curvas TG das fibras de sisal : —■— Não modificadas; —▲— $\text{ClO}_2 + \text{AF}$; —●— $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$ —◆— $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PFA}$ (mostrada em destaque) atmosfera de N_2 (fluxo de 20 mL/min) e razão de aquecimento de 20°C/min.

Pode ser observado que o pico atribuído à decomposição da lignina (próximo a 500°C) apresenta baixa intensidade para as fibras não modificadas e a parcial oxidação da lignina

com ClO_2 aumenta a intensidade e alarga este pico (Figura 92 a, b). Além disso, as curvas TG das fibras tratadas com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA (Figura 93) mostram que a decomposição das frações de lignina inicia imediatamente após o processo de decomposição dos polissacarídeos, como confirmado pelas curvas DSC (Figura 92(d)). Este resultado pode ser tomado como uma indicação que a reação de modificação com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA ocorreu em maior extensão em comparação com as reações com ClO_2 + AF e ClO_2 + PFA e, provavelmente, o primeiro atingiu também os domínios dos polissacarídeos das fibras de sisal.

5.3.2.8 – Biodegradação

As fibras de sisal modificadas com AF e PFA também foram submetidas ao teste de biodegradação com solo simulado (Figura 94) e degradação enzimática (Figura 95) com celulase.

Figura 94 – Resultados de biodegradação com solo simulado das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com AF e PFA.

Analisando-se as curvas obtidas (Figura 94), pode-se observar que as fibras modificadas com ClO_2 + AF apresentam maior biodegradabilidade em relação às fibras não modificadas. Esta menor resistência das fibras tratadas com ClO_2 + AF à degradação biótica pode ser explicada levando-se em consideração que este tratamento, provavelmente, aumentou a desagregação do feixe de fibras. Conforme já discutido, essa mudança

morfológica das fibras provoca uma maior exposição das cadeias celulósicas às enzimas produzidas pelos microorganismos presentes no solo simulado aumentando a eficiência do processo. Como o processo de biodegradação envolve uma competição entre proteção das cadeias de polissacarídeos das fibras e a área de contato disponível a ação microbiana, neste caso, o último evento contribuiu em maior intensidade resultando na maior degradação das fibras. As modificações envolvendo ClO_2 + PFA e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA (Figura 94) apresentam comportamento frente ao processo de biodegradação semelhante ao apresentado pelas fibras modificadas com lignina (Figura 62), em que estas fibras modificadas apresentam maior resistência a biodegradação nos estágios iniciais do processo e após um determinado intervalo de tempo, são completamente degradadas. Vale destacar que as fibras modificadas com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA praticamente não sofrem biodegradação nos 30 dias iniciais do processo, revelando que este tratamento protegeu as fibras de sisal. Esta maior resistência das fibras tratadas com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA frente à reação de degradação biótica se deve ao fato desta modificação envolver principalmente a celulose presente nas fibras de sisal.

Como a celulose é o componente presente em maior quantidade nas fibras de sisal (~65%), esta modificação com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA apresenta maior extensão de reação em comparação com aquelas envolvendo a lignina presente naturalmente nas fibras de sisal (ClO_2 + AF e ClO_2 + PFA). A maior extensão de reação resulta em maior quantidade de PFA aderido a superfície das fibras. Esta maior quantidade de PFA enxertada nas fibras diminui a acessibilidade às cadeias de celulose. Entretanto, após este intervalo de tempo de 30 dias, os microorganismos vencem esta camada polimérica de PFA protetora e alcançam os polissacarídeos presentes na parede celular das fibras. Como este tratamento com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA também causou grandes mudanças morfológicas nas fibras de sisal, quando as enzimas atingem o domínio dos polissacarídeos a velocidade do processo de biodegradação destes polissacarídeos é maior, pois as cadeias de celulose estão mais acessíveis às enzimas produzidas pelos microorganismos presentes no solo simulado.

Figura 95 – Resultados de degradação enzimática com celulase das fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente com AF e PFA.

Os resultados obtidos nos testes de degradação enzimática com celulase (Figura 95) confirmam os resultados com solo simulado. As fibras tratadas com ClO_2 + AF apresentam praticamente o mesmo comportamento das fibras não modificadas indicando que este tratamento praticamente não alterou a superfície das fibras, no que diz respeito ao acesso da celulase, devido ao baixo rendimento. Porém, as fibras modificadas com PFA apresentam maior resistência à celulase, principalmente as fibras tratadas com $K_2Cr_2O_7$ + PFA, revelando a eficiência do PFA em proteger as cadeias de polissacarídeos presentes nas fibras de sisal.

5.3.2.9 – Caracterização dos Compósitos Reforçados com Fibras de Sisal Modificadas com: ClO_2 + AF, ClO_2 + PFA e $K_2Cr_2O_7$ +PFA

5.3.2.9.1 - Teste de Resistência ao Impacto Izod

A tabela 35 mostra os resultados obtidos para o teste de resistência ao impacto para os compósitos reforçados com fibras não modificadas e modificadas quimicamente. Analisando-se os valores obtidos, apresentados na tabela 35, pode-se verificar que todos os tratamentos químicos realizados na superfície da fibra provocaram uma diminuição na resistência ao impacto dos compósitos reforçados com estas fibras, principalmente naquele

reforçado com fibras graftizadas com PFA, via geração de radicais ($K_2Cr_2O_7$), onde a queda foi de aproximadamente 10 vezes do valor obtido para a fibra não modificada.

Tabela 35 - Resistência ao impacto Izod dos compósitos fenólicos(não entalhados) reforçados com fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente e os respectivos valores de desvio padrão.

Fibra	Resistência ao Impacto (J/m)
Não modificada	443 ± 25
$ClO_2 + AF$	150 ± 20
$ClO_2 + PAF$	155 ± 20
$K_2Cr_2O_7 + PAF$	42 ± 5

Pelos resultados apresentados na tabela 35, verifica-se que todos os tratamentos químicos realizados fragilizaram as fibras de sisal. Esta degradação das fibras durante os tratamentos realizados pode ocorrer devido à diversos fatores. Entre eles, a extração de algum componente da fibra (geralmente, hemicelulose), a desestruturação das regiões cristalinas da celulose, assim como degradação das cadeias de celulose. Sabe-se que o conteúdo de celulose assim como o índice de cristalinidade são os principais responsáveis pelas propriedades mecânicas das fibras (TRINDADE, 2005).

Tendo em vista os resultados obtidos por ^{13}C -CPMAS, em que o espectro obtido mostrou que as reação de modificação com $K_2Cr_2O_7 + PFA$ (Figura 88) afetou, principalmente as regiões atribuídas aos carboidratos, principalmente a celulose, pode-se sugerir que este tratamentos químico desestruturou e degradou as cadeias de celulose fragilizando as fibra. Esta fragilização das fibras provocada pelos tratamentos químicos realizados se refletem nas propriedades mecânicas dos compósitos, diminuindo os valores de resistência ao impacto dos materiais reforçados por estas fibras.

Como já citado, a resistência ao impacto dos compósitos depende, além das propriedades do reforço, da natureza da matriz e da interface fibra-matriz. Conforme ilustrado nas imagens obtidas por MEV das fibras de sisal modificadas, os tratamentos químicos realizados provocaram maior desagregação do feixe de fibras de sisal. Durante a impregnação das fibras pela matriz fenólica, na etapa de mistura, observou-se visualmente, que os tratamentos químicos aumentaram a molhabilidade das fibras. Este aumento na molhabilidade das fibras, resultado da maior desagregação do feixe de fibras, pode promover uma intensificação das interações entre a fibra e a matriz, produzindo uma interface mais coesa. Entretanto, uma forte adesão na região de interface, embora corresponda a uma propriedade importante em materiais compósitos, pode resultar em uma

redução na resistência ao impacto. Como já discutido, a maior adesão fibra-matriz na interface pode reduzir os efeitos dos mecanismos de descolamento de fibras e “pull-out”, os quais são os principais responsáveis pela absorção da energia de impacto.

5.3.2.9.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Para obter maiores informações sobre os efeitos dos tratamentos realizados nas fibras de sisal na interface fibra-matriz, foram obtidas micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova dos compósitos após o teste de impacto. A figura 96 apresenta as imagens obtidas.

Conforme pode-se verificar pela figura 96 **(a)**, compósito contendo fibras de sisal não modificadas apresenta regiões onde as fibras foram arrancadas da matriz pelo impacto (setas vermelhas) revelando baixa adesão. Após o tratamento com ClO_2 + AF (Figura 96 **(b)**), observa-se um grande número de regiões onde as fibras de sisal foram quebradas pelo impacto, mas não foram arrancadas da matriz, revelando forte adesão fibra-matriz (setas vermelhas). Este aumento da adesão fibra-matriz torna-se evidente ao analisar a micrografia apresentada pela figura 96 **(c)**. Conforme pode-se verificar, o tratamento com ClO_2 +AF aumentou a compatibilidade entre as fibras de sisal e a matriz fenólica, tendo em vista a formação de uma excelente interface, em que a fibra de sisal foi recoberta parcialmente pela matriz fenólica. Outra característica que pode ser observada na figura 96 **(c)** é a ocorrência da polimerização *in-situ* do AF, visualizado principalmente na forma de grânulos (setas verdes). Comportamento similar é revelado pela micrografia mostrada na figura 96 **(d)**, que corresponde ao compósito contendo fibras de sisal tratadas com ClO_2 + PFA, revelando que este tratamento também intensificou as interações fibras-matriz na região de interface (setas vermelhas).

Para o compósito contendo fibras de sisal tratadas com PFA via geração de radicais com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, observa-se que, além de aumentar a adesão fibra matriz na interface (micrografia **(e)** – setas vermelhas), a resina fenólica praticamente penetrou em todos os “canais” do interior da fibra, evidenciando que a modificação não afetou somente a superfície, mas afastou o feixe de fibras também (Figura 96 **(f)**).

Figura 96 – Micrografias da superfície de fratura dos corpos-de-prova dos compósitos reforçados com fibras de sisal: **(a)** (100X) não modificada; **(b)** (2500X) tratada com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$; **(c)** (800X), **(d)** (500X) tratada com $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$ e **(e)** (800X), **(f)** (1000X) tratada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PFA}$.

Assim, analisando as imagens obtidas por MEV, verifica-se que todos os tratamentos realizados promoveram uma maior compatibilidade entre as fases, intensificando as interações entre fibra e matriz, resultando em uma interface mais coesa.

Entretanto, como já discutido, apesar deste aumento na adesão fibra-matriz, os tratamentos propostos, principalmente a graftização do PFA via geração de radicais com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, fragilizam as fibras de sisal, conforme mostrou o teste de resistência ao impacto dos compósitos reforçados por estas fibras modificadas. Sendo assim, mesmo com um aumento

significativo na adesão fibra-matriz, produzido pelos tratamentos químicos realizados, a fragilização das fibras de sisal supera esta intensificação na adesão, influenciando negativamente nos valores de resistência ao impacto do compósito final.

5.3.2.9.3 - Análise Térmica Dinâmica Mecânica - DMTA

A figura 97 apresenta as curvas $\tan \delta$. Não se observa um deslocamento significativo do pico máximo das curvas de $\tan \delta$ dos compósitos contendo fibras modificadas em relação aos compósitos contendo fibras não modificadas, ou seja, por este parâmetro não é possível avaliar diferenças nas intensidades das interações fibra-matriz. No entanto, analisando as curvas do módulo de perda E'' (Figura 98), verifica-se que os tratamentos diminuíram significativamente os valores de E'' . Conforme já citado anteriormente, menor valor de E'' , pode ser indicativo de maior adesão fibra-matriz. Quanto mais coesa a interface, mais eficiente é a transferência de carga entre fibra e matriz e menor é a dissipação de energia, e, então, menor o valor de E'' .

Figura 97 – $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificada , —●— tratada com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$; —▲— tratada com $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$; —▼— tratada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{AF}$.

Sendo assim, os valores do módulo de perda E'' indicam que os tratamentos químicos realizados nas fibras de sisal intensificaram as interações fibra-matriz na região da interface, confirmando os resultados obtidos através da análise de MEV.

Figura 98 – Módulo de perda (E'') em função da temperatura para os compósitos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificada , —●— tratada com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$; —▲— tratada com $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$; —▼— tratada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{AF}$.

Analisando as curvas referentes ao módulo de armazenamento E' (Figura 99), verifica-se que todos os tratamentos químicos realizados levaram à compósitos com maiores valores de E' , indicando maior rigidez.

Figura 99 – Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os compósitos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificada , —●— tratada com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$; —▲— tratada com $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$; —▼— tratada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{AF}$.

Os maiores valores de E' para os compósitos contendo fibras modificadas é um reflexo da maior adesão fibra-matriz, o que resultou em uma interface mais coesa. Esta maior

coesão proporciona a formação de uma interface com menor número de defeitos, tornando o compósito mais homogêneo. Esta maior homogeneidade dos compósitos contendo fibras modificadas em relação ao reforçado com fibras não modificadas também pode ser verificada através dos resultados obtidos no teste de absorção de água, conforme será discutido a seguir.

5.3.2.9.4 - Absorção Água

Os testes de absorção de água para estes compósitos foram realizados em três temperaturas distintas, 25, 55 e 72°C (Figura 100).

Analisando os resultados ilustrados na figura 100, fica evidente que os tratamentos químicos realizados nas fibras de sisal proporcionaram uma diminuição na quantidade de água absorvida pelos compósitos reforçados com fibras modificadas em relação ao compósito reforçado com fibras não modificadas, nos três valores de temperatura considerados.

Esta menor absorção de água indica que todos os tratamentos químicos realizados diminuíram o caráter hidrofílico das fibras de sisal, o que é concordante com os resultados obtidos via IGC (Tabela 32). Além disso, os tratamentos químicos aumentaram a compatibilidade entre a fibra e a matriz fenólica intensificando as interações na região da interface, diminuindo o número de microvazios que podem alojar moléculas de água, o que reduziu a massa de água absorvida pelos compósitos contendo fibras modificadas.

As análises da cinética de difusão foram baseadas na teoria de Fick, ajustando-se os valores iniciais da curva de absorção de água obtidos à equação (14). Os gráficos encontram-se no Anexo 1.

A partir do coeficiente angular e linear da reta, pode-se determinar os valores de ***n*** e ***k***, respectivamente. Os valores de ***n*** e ***k*** fornecem uma idéia sobre o mecanismo de difusão das moléculas de água no interior do compósito. A tabela 36 mostra os valores calculados.

25°C

55°C

72°C

Figura 100 – Resultados dos ensaios de absorção de água referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificada , —●— tratada com $\text{ClO}_2 + \text{AF}$; —▲— tratada com $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$; —▼— tratada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{AF}$.

Conforme já citado anteriormente, o mecanismo de difusão do compósito contendo fibras de sisal não modificadas apresenta um desvio do regime fickiano, desvio que é evidenciado pelos baixos valores de n . A menor adesão fibra/matriz na interface leva a presença de microvazios, o que pode fazer com que isto tenha grande influência no mecanismo de difusão, levando ao desvio observado. No entanto, observa-se pelos valores de n apresentados na tabela 36, que a difusão das moléculas de água no interior dos compósitos contendo fibras modificadas quimicamente pode ser aproximadamente considerado como seguindo o regime fickiano nos três intervalos de temperatura considerados, sendo que o mecanismo de difusão do compósito contendo fibras tratadas com $K_2Cr_2O_7$ +PFA é o que mais se aproxima da lei de Fick ($n=0,5$). Este compósito apresentou intensa adesão fibra-matriz e interior da fibra preenchida pela matriz (Figura 96). Assim, a difusão da água deve ter ocorrido principalmente via volumes livres entre os pontos de entrecruzamento, o que aproxima o comportamento daquele esperado segundo o regime fickiano.

O valor de k fornece informações sobre a afinidade entre o material e as moléculas de água. Quanto maior o valor de k , mais forte são as interações com as moléculas de água (POTHAN, 2004). Considerando que as moléculas de água também se difundem para o interior do material compósito através da interface fibra-matriz, uma forte adesão na interface promove uma maior proteção da fibra pela matriz, diminuindo a sua higroscopicidade, além de diminuir o número de microvazios nos quais a água pode ser alojar.

Tabela 36 – Valores de n e k calculados a partir da curva de regressão linear dos resultados de absorção de água segundo o modelo de Fick.

Compósito reforçado com :	Temperatura (°C)					
	25		55		72	
	n	$k (h^2)$	n	$k (h^2)$	n	$k (h^2)$
Não modificadas	0,3	0,7	0,3	0,7	0,3	0,7
ClO_2 + AF	0,4	0,2	0,4	0,3	0,5	0,3
ClO_2 + PFA	0,5	0,1	0,5	0,2	0,5	0,2
$K_2Cr_2O_7$ + PFA	0,5	0,1	0,5	0,2	0,5	0,2

A tabela 37 traz os valores de coeficiente de difusão (D) calculados para os três valores de temperatura considerados. Os gráficos considerados para este cálculo encontram-se no Anexo 1.

Tabela 37 - Coeficiente de difusão D , $(\text{mm}^2/\text{s}) \times 10^3$ calculados para os compósitos reforçados com fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente.

Compósito reforçado com:	Temperatura (°C)		
	25	55	72
Fibras não modificadas	2,8	3,5	5,9
ClO₂ + AF	3,0	4,9	12,0
ClO₂ + PFA	2,5	4,5	15,6
K₂Cr₂O₇ + PFA	2,3	4,0	14,6

A difusão preferencial pelos volumes livres entre os pontos de entrecruzamento faz com que o coeficiente de difusão da água aumente nos compósitos reforçados com fibras tratadas, que é mais evidente a temperaturas maiores, principalmente 72°C (Tabela 37).

A quantidade de água absorvida pelos compósitos é influenciada pelas propriedades da interface fibra-matriz. Quanto maior a adesão entre fibra/matriz, menor o número de microcavidades presentes na região de interface e menor o número de sítios que podem alojar moléculas de água, dentre outros fatores já mencionados. Assim, os tratamentos químicos, embora tenham aumentado o coeficiente de difusão das moléculas de água no compósito (mais evidente para 55°C e 72°C), promoveram um aumento na compatibilidade entre a fibra e a matriz, intensificando as interações fibra-matriz gerando uma interface mais coesa, diminuindo a quantidade de água alojada (Figura 100). Em outras palavras, um menor quantidade de água foi absorvida pelo compósito reforçados com fibras modificadas, mas as moléculas absorvidas se difundem com maior velocidade nestes materiais quando comparados ao reforçado com fibras não modificadas.

Sendo assim, os resultados obtidos nos testes de absorção de água são reflexo da maior interação fibra-matriz na interface, produzidas pela maior compatibilidade das fibras modificadas quimicamente em relação às fibras não modificadas, confirmando os resultados obtidos por DMTA e MEV.

5.4 – Adição de Polibutadieno Hidroxilado (PBHL) à Formulação de Termorrígido e Compósito

5.4.1 – Propriedades dos termorrígidos

A figura 101 apresenta os resultados obtidos no teste de resistência ao impacto *Izod*, corpos-de-prova não entalhados, para os termorrígidos fenólicos sem adição e com adição de 5, 10 e 15% (em massa) de PBHL, o qual foi adicionado visando melhorar a propriedade de impacto.

Figura 101 – Resistência ao impacto Izod (corpos-de-prova não entalhados) do termorrígido fenólico (TF) e do termorrígido fenólico contendo 5% (TF-5%), 10% (TF-10%) e 15% (TF-15%) de PBHL.

Analisando os resultados apresentados na figura 101, pode-se observar claramente o efeito da adição de PBHL ao termorrígido fenólico. Como já era esperado, a introdução de PBHL aumenta a resistência ao impacto do termorrígido fenólico devido ao efeito de tenacificação provocado pelos domínios de PBHL formados no termorrígido fenólico. No caso, a resistência ao impacto do termorrígido fenólico aumenta de 13 J/m para 20 J/m (~50%) para termorrígido contendo 5% de PBHL e de 13 J/m para 30 J/m (~130%) para o termorrígido contendo 10% de PBHL. Estes valores confirmam que o PBHL atua como agente amortecedor de impacto aumentando a tenacidade da matriz fenólica, a qual melhora a resposta do termorrígido ao teste de resistência ao impacto. Entretanto, a introdução de frações maiores que 10% (em massa) de PBHL diminuiu a resistência ao impacto. Esta diminuição do valor de resistência ao impacto apresentado pelo termorrígido contendo 15% de PBHL se deve, provavelmente, a maior dificuldade em se misturar e solubilizar o PBHL na resina fenólica líquida. Ainda, observou-se visualmente que a maior quantidade de PBHL adicionada provocou um aumento significativo na viscosidade da resina fenólica. Devido a maior dificuldade em se agitar a mistura mais viscosa, pequenas bolhas de ar foram introduzidas na mistura. Visualmente, algumas destas bolhas foram liberadas através da superfície. Porém, alguma delas, principalmente aquelas localizadas no fundo do recipiente utilizado para mistura, não foram liberadas, ficando incorporadas à mistura. Como resultado, estas bolhas de ar formam pequenos vazios no termorrígido fenólico, os quais agem como concentradores de tensão tornando o material mais frágil. Kaynak e co-autores,

estudando a tenacificação de resinas fenólicas com borracha nitrílica e amino silano como agentes modificadores relataram o mesmo efeito. O aumento do teor de borracha nitrílica provocou uma diminuição nos valores de resistência ao impacto e flexão dos termorrígidos fenólicos. Segundo os autores, esta diminuição foi devida às dificuldades encontradas durante a preparação dos materiais (KAYNAK, 2006).

Desta forma, como o termorrígido fenólico contendo 10% de PBHL apresentou o melhor desempenho no teste de resistência ao impacto e que adições de PBHL acima deste valor provocam uma diminuição da propriedade em questão, conclui-se que 10% (em massa) de PBHL é a fração mais recomendada a ser introduzida na matriz fenólica. Deve-se ressaltar que o esperado seria uma maior compatibilização entre a resina fenólica e a borracha hidroxilada, devido a presença de grupos hidroxila em ambos. Assim, tinha-se como meta introduzir uma quantidade consideravelmente superior a 10% de borracha na formulação do termorrígido (e posteriormente do compósito) a fim de se melhorar de forma mais significativa a resistência ao impacto do material.

Visando correlacionar estes resultados do teste de impacto com a morfologia dos termorrígidos fenólicos modificados com PBHL, a superfície de fratura dos corpos-de-prova, após ensaio de impacto, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A figura 102 mostra as micrografias obtidas.

Figura 102 – Micrografias obtidas por MEV a partir da superfície de fratura do termorrígido fenólico: **(a)** sem adição de PBHL (200X), **(b)** (1000X) e **(c)** (1000X), com adição de 5% (em massa) de PBHL, **(d)** (1000X) e **(e)** (2000X) com adição de 10% (em massa) de PBHL, **(f)** (200X), **(g)** (2000X) e **(h)** (200X) com adição de 15% (em massa) de PBHL

A figura 102 (a) mostra a superfície de fratura típica de termorrígidos fenólicos. Embora sejam observadas algumas linhas de deformação, a relativa suavidade da superfície de fratura e a presença de regiões espelhadas indicam que praticamente não ocorreu deformação plástica, ou seja, a aparência da fratura é do tipo frágil. A deformação plástica da matriz é limitada em termorrígidos com alto grau de entrecruzamento (MA 2005; BARCIA, 2002).

Através da análise da micrografia referente ao termorrígido contendo 5% de PBHL (Figura 102 (b)), verifica-se a presença de partículas borrachosas distintas, revelando, portanto, a formação de um sistema heterogêneo. Observa-se uma razoável dispersão destas partículas elastoméricas ao longo da matriz fenólica (Figura 102 (c)). A dispersão das partículas de PBHL ao longo da matriz fenólica são os principais responsáveis pelo aumento da resistência ao impacto apresentado pelos termorrígidos modificados.

Para o termorrígido contendo 10% de PBHL (Figura 102 (d)), além da formação e distribuição homogênea das partículas de PBHL, observa-se também a formação de uma região mais escura que circunda as partículas de PBHL. Esta região de interface mais escura

pode indicar a formação de algum tipo de interação entre a resina fenólica e o PBHL. Este fenômeno é melhor observado na micrografia obtida com maior magnitude (Figura 102 (e)). Ozturk e co-autores, estudando o processo de tenacificação de matriz epóxi com PBHL relataram que os materiais que apresentaram melhor desempenho mecânico apresentaram camada interfacial em torno das partículas de PBHL mais escura em comparação àquelas dos materiais que apresentaram pior performance. Segundo os autores, este menor “brilho” da camada interfacial pode ser atribuído à formação de ligações químicas e fortes interações entre a resina epóxi e as partículas de PBHL (OZTURK, 2001). No presente trabalho, não se tem evidências do estabelecimento de ligações químicas entre PBHL e matriz, mas as imagens mostram que no mínimo, a interdifusão foi mais eficiente nestas regiões, o que deve favorecer as interações entre as duas fases. A formação desta interface com interações entre as partículas de PBHL e a matriz fenólica possibilita uma eficiente transferência de carga entre a matriz e a fase elastomérica. Como o PBHL atua como amortecedor de impacto, a eficiente transferência de carga sofrida pela matriz durante o ensaio de impacto às partículas de PBHL, associado à distribuição homogênea destas últimas na primeira, possibilitam maior absorção da energia de impacto, a qual aumenta o valor de resistência do material. Estes resultados confirmam o melhor desempenho apresentado pelo termorrígido contendo 10% de PBHL no teste de resistência ao impacto.

As micrografias referentes ao termorrígido fenólico contendo 15% de PBHL (Figura 102 (f) e 102 (g)), revelam o início da formação de alguns poucos aglomerados de borracha (setas vermelhas). A formação de aglomerados não é desejada, levando-se em consideração que estes agem como concentradores de tensão facilitando a propagação de trincas e diminuindo a resistência do material (BARCIA, 2003). Associado a este problema, os aglomerados tornam a distribuição das partículas de PBHL mais heterogênea, além de aumentar o tamanho destas, o que diminui a área de contato com a matriz fenólica reduzindo, portanto, o efeito de tenacificação. Outra importante característica morfológica apresentada pelo termorrígido contendo 15% de PBHL é a migração ou exudação da fase elastomérica para a superfície do termorrígido, o que indica saturação do material com relação a fração de elastômero. Esta exudação pode ser observada através da micrografia obtida a partir da superfície do termorrígido contendo 15% PBHL (Figura 102 (h)). A exudação, além de diminuir o efeito de tenacificação devido a distribuição heterogênea das partículas de PBHL ao longo do material como um todo, também facilita a formação de aglomerados, conforme foi observado através das análises de MEV para o termorrígido contendo 15% de PBHL (Figuras 102 (f) e 102 (g)).

Como o termorrígido com 15% de PBHL apresentou diminuição do valor de resistência ao impacto e as micrografias obtidas com MEV deste termorrígido revelaram características morfológicas que diminuem a eficiência do processo de tenacificação, conclui-se que, a introdução de frações maiores que 10% de PBHL poderia produzir uma piora nas propriedades do termorrígido fenólico. Comportamento similar tem sido descrito na literatura para modificações com PBHL envolvendo resinas do tipo epoxi, atribuindo-se a aglomeração das partículas de borracha ao aumento da concentração de elastômero empregada (MA, 2005; BARCIA, 2003).

Após a escolha da fração máxima de PBHL a ser empregada como agente modificador do termorrígido fenólico (10%), deu-se início à segunda etapa desta parte do presente trabalho. Nesta segunda etapa, foram preparados os compósitos a partir da matriz fenólica modificada com diferentes frações de PBHL e reforçados com fibras de sisal, a fim de avaliar se na presença de fibra a ação de PBHL seria similar ou não aquela observada para o termorrígido.

5.4.2 – Propriedades dos Compósitos Reforçados com Fibras de Sisal Preparados a Partir de Matriz Fenólica Modificada com PBHL

Os compósitos foram preparados de acordo com as melhores condições de processo estabelecidas até este ponto, no que se refere a parâmetros da matriz fenólica isoladamente (formulação, ciclo de cura e pressão final de consolidação de cura) assim como aos parâmetros relacionados às fibras de sisal (comprimento e proporção de fibras). Desta forma, os compósitos foram preparados contendo 15% em massa de fibras de sisal com 3 cm de comprimento, a partir de matriz fenólica não modificada e modificada com 2,5%; 5,0%; 7,5% e 10% (em massa) de PBHL. A figura 103 mostra os valores de resistência ao impacto *Izod*, corpos-de-prova não entalhados, dos compósitos reforçados com fibras de sisal preparados a partir de matriz fenólica contendo PBHL.

Analisando o efeito da introdução de agente modificador de impacto (PBHL) à matriz fenólica nas propriedades dos compósitos finais obtidos, verifica-se que o compósito preparado a partir de matriz fenólica modificada com 2,5% de PBHL apresenta, relativamente, o melhor desempenho no teste de resistência ao impacto. No caso, a introdução de 2,5% de PBHL aumenta o valor de resistência ao impacto de 440 J/m para 490 J/m (~12%). Os compósitos contendo matriz fenólica modificada com maiores frações de PBHL revelaram menor resistência ao impacto quando comparadas ao valor do compósito contendo matriz fenólica sem modificação (Figura 102). Este resultado pode ser atribuído ao

aumento da viscosidade da mistura contendo maiores teores de PBHL. O aumento de viscosidade, observado visualmente, dificulta a etapa de impregnação das fibras pela matriz, etapa determinante na preparação de compósitos com bom desempenho mecânico. A menor impregnação produz um número maior de defeitos ou vazios, distribuição não homogênea das fibras na matriz e interações pouco intensas na interface fibra-matriz. A soma destes fatores resulta no menor valor de resistência ao impacto apresentado pelos compósitos contendo maiores frações de PBHL.

Figura 103 - Resistência ao impacto Izod (corpos-de-prova não entalhados) dos compósitos fenólicos sem adição de PBHL (CF) e contendo 2,5% (CF-2,5%); 5,0% (CF-5%); 7,5% (CF-7,5%) e 10% (CF-10%) de PBHL.

Outro fator que pode estar colaborando para a diminuição dos valores de resistência ao impacto para os compósitos contendo maiores frações de PBHL é a menor eficiência do processo de tenacificação da matriz fenólica. A introdução de material fibroso à matriz fenólica contendo PBHL pode estar dificultando o processo de difusão da fase elastomérica durante o processo de cura. Conforme já discutido, distribuição uniforme de partículas de PBHL na matriz fenólica é de fundamental importância para o processo de tenacificação desta última. As fibras de sisal podem ter prejudicado este processo, atuando como um agente aglutinador das partículas de PBHL.

Na tentativa de correlacionar os resultados obtidos no teste de resistência ao impacto com a morfologia dos compósitos, a superfície de fratura destes materiais foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A figura 104 apresenta as micrografias obtidas.

Conforme mencionado anteriormente, a micrografia referente ao compósito de matriz fenólica sem modificação apresenta regiões que exibem certa adesão fibra-matriz (Figura

104 (a)). Como já citado, a matriz fenólica, por possuir grupos polares em sua estrutura química, apresenta certa interação com as fibras hidrofílicas de sisal. Porém, a mesma micrografia revela regiões em que as fibras de sisal foram arrancadas da matriz fenólica revelando falta de adesão (Figura 104 (a)).

Ao se analisar as imagens da figura 104 (b) e 104 (c) referentes ao compósito de matriz fenólica contendo 2,5% de PBHL observa-se a formação de domínios de borracha (setas vermelhas) revelando que a separação da fase elastomérica durante o processo de cura. No entanto, observa-se pela figura 104 (b) e 104 (c) que estas partículas de PBHL não se encontram distribuídas uniformemente pela matriz fenólica, e sim, na região de interface fibra/matriz indicando que o PBHL também apresenta afinidade pelas fibras de sisal. Este resultado demonstra que alguns domínios de PBHL podem atuar como agente de acoplamento entre as fibras de sisal e a matriz fenólica. A presença de partículas de PBHL na interface pode modificar as interações fibra-matriz. A intensificação das interações aumenta a adesão fibra-matriz na interface a qual produz compósitos com melhores propriedades. Ainda, a presença de PBHL nesta região pode dar origem a uma interface fibra-matriz mais flexível a qual é capaz de dissipar maior quantidade de energia. Desta forma, a presença de PBHL na interface fibra-matriz deve, entre outros fatores, estar contribuindo para o maior valor de resistência ao impacto apresentado pelos compósitos contendo matriz fenólica com 2,5% de PBHL. Ma e co-autores, em estudo das propriedades de compósitos de matriz epóxi modificada com PBHL reforçadas com fibras de vidro, relataram que a presença de PBHL na interface promove aumento da adesão fibra-matriz. Esta maior adesão melhorou o desempenho mecânico dos compósitos obtidos (MA, 2003).

Analisando-se a micrografia obtida a partir do compósito de matriz fenólica modificada com 5,0% verifica-se a presença de partículas de PBHL aderidas à superfície das fibras de sisal (setas vermelhas - Figura 104 (d)). Esta adesão das partículas de borracha à superfície da fibra de sisal confirma que o PBHL apresenta maior afinidade com as fibras de sisal em comparação com a matriz fenólica. Porém, observa-se também pela figura 103(d) o início da formação de aglomerados de partículas de PBHL, localizados próximos às fibras de sisal. Observando a micrografia referente ao compósito de matriz fenólica contendo 7,5% (setas vermelhas - Figura 104 (e)) verifica-se que o aumento do teor de PBHL introduzido à matriz fenólica leva ao aumento do número e do tamanho destes aglomerados localizados próximos às fibras de sisal. Este efeito também foi observado para o compósito de matriz fenólica modificada com 10% de PBHL (figura não mostrada). Desta forma, a maior afinidade do PBHL com as fibras de sisal resulta na migração da fase elastomérica da matriz

para as fibras. Esta dispersão não homogênea diminui a eficiência do processo de tenacificação da matriz fenólica, reduzindo o desempenho mecânico.

Figura 104 – Micrografias obtidas por MEV a partir da superfície de fratura do compósito: **(a)** (200X) sem adição de PBHL; **(b)** (500X) e **(c)** (600X) com adição de 2,5% de PBHL; **(d)** (500X) com adição de 5,0%; **(e)** (200X) com adição de 7,5% de PBHL e **(f)** (200X) com adição de 10% de PBHL.

Além desta menor eficiência do processo de tenacificação, outro fator que deve estar contribuindo para o menor valor de resistência ao impacto apresentado pelos compósitos de matriz fenólica contendo frações de PBHL superiores a 2,5% é a baixa impregnação das fibras pela matriz fenólica, conforme já mencionado. Esta impregnação ineficiente é

provocada pelo aumento da viscosidade da mistura contendo maiores frações de PBHL. Esta baixa impregnação pode levar a formação de aglomerados de fibras na matriz fenólica, como pode ser observado na micrografia apresentada na figura 104 (f), referente ao compósito preparado com matriz fenólica contendo 10% de PBHL. A formação de aglomerados de fibras também leva a compósito com maior número de defeitos e, portanto, com menor desempenho mecânico. Estas características morfológicas observadas através da análise de MEV dos compósitos apresentam boa concordância com os resultados obtidos no teste de resistência ao impacto (Figura 103).

Conforme demonstraram as análises de MEV dos compósitos de matriz fenólica modificada, o PBHL apresenta maior afinidade com a fibra de sisal em comparação com a matriz fenólica. Esta maior afinidade permite deduzir que o PBHL pode agir como agente de acoplamento entre as fibras de sisal e a matriz fenólica. Tendo isto em mente, foi dado início a terceira e última etapa desta parte do presente trabalho que correspondeu a preparação de compósito fenólico reforçado com fibras de sisal pré-impregnadas com 10 % de PBHL. Vale destacar que a proporção de 10% de PBHL empregada foi estabelecida após vários testes laboratoriais em que se procurou encontrar uma fração mínima de PBHL necessária para impregnar de forma razoável a massa de fibras de sisal (15% em massa) empregada como agente de reforço. O objetivo desta etapa foi verificar as eventuais mudanças na resistência ao impacto dos compósitos obtidos e correlacionar, via análise de MEV, as possíveis modificações na morfologia, principalmente na região de interface fibra-matriz, provocadas pelo pré-tratamento das fibras com PBHL.

5.4.3. – Propriedades do Compósito Reforçado com Fibras de Sisal Pré-Impregnadas com PBHL

A figura 105 traz os resultados obtidos no teste de resistência ao impacto *Izod* pelo compósito reforçado com fibras de sisal pré-impregnadas com PBHL. A figura 105 também mostra os resultados obtidos para os compósitos de matriz fenólica não modificada e modificada com PBHL para comparação dos valores.

Como pode-se observar pela figura 105, a pré-impregnação das fibras com PBHL praticamente não alterou o valor de resistência ao impacto do compósito em relação ao compósito contendo fibras não modificadas. Assim, embora se tenha contornado a questão de maior viscosidade quando PBHL é misturado à resina, a pré-impregnação prévia das fibras com borracha não resultou em melhoria da resistência ao impacto.

Figura 105 - Resistência ao impacto Izod (corpos-de-prova não entalhados) dos compósitos: CF=sem adição de PBHL, I-PBHL=fibra pré-impregnada com 10 % de PBHL e 2,5; 5,0; 7,5; 10,0%=teor de PBHL na matriz fenólica do compósito.

Ao se analisar as micrografias obtidas através de MEV do compósito reforçado com fibra de sisal pré-impregnada com PBHL, verifica-se a formação de uma excelente interface fibra-matriz (Figura 106 (a)). A figura 106 (b) revela que o PBHL encontra-se aderido à superfície da fibra na forma de um filme polimérico (seta vermelha). Este filme polimérico de PBHL aderido à superfície das fibras pode ter contribuído para a maior compatibilidade fibra-matriz, resultando na formação de uma interface coesa (Figura 106 (a)). Este resultado confirma a hipótese inicial de que o PBHL pode agir como agente de acoplamento entre as fibras de sisal e a matriz fenólica. No entanto, como a borracha não migra para a matriz, melhorando as propriedades mecânicas desta, a resistência ao impacto não é afetada.

Figura 106 - Micrografias obtidas por MEV a partir da superfície de fratura do compósito reforçado com fibras pré-impregnadas com PBHL: **(a)** (1500X); **(b)** (700X)

Conforme já citado, o teste de absorção de água é um meio indireto de se obter informações à respeito da coesão entre fibra e matriz na região de interface. Quanto maior a coesão na região interfacial menor o número de sítios que poderiam alojar moléculas de água e menor é a absorção de água.

Observando-se as curvas obtidas no teste de absorção de água (Figura 107), verifica-se que o compósito contendo fibras de sisal pré-impregnadas com PBHL apresenta desempenho superior em relação aos demais materiais. Esta melhor performance se repetiu nos três valores de temperaturas considerados. Este melhor resultado no teste de absorção de água sugere que as interações na interface fibra-matriz do compósito reforçado com fibras pré-impregnadas com PBHL foram intensificadas, aumentando a adesão fibra-matriz. Esta maior adesão é resultado da maior compatibilidade entre fibra de sisal e matriz fenólica, proporcionada pela camada de PBHL aderida à superfície das fibras.

Observa-se também pela figura 107, que a introdução de PBHL à matriz fenólica como agente modificador de impacto promove reduções significativas na absorção de água dos materiais, mas em menor magnitude quando comparado à diminuição provocada pela pré-impregnação prévia

A análise do mecanismo e cinética de difusão foram baseadas na teoria de Fick, ajustando-se os valores experimentais obtidos a equação (14). As curvas obtidas encontram-se no Anexo 1. A tabela 38 mostra os valores calculados nos três intervalos de temperatura considerados.

Analisando os valores obtidos para o parâmetro n pode-se observar que os compósitos em questão apresentam mecanismo de difusão com certo desvio do regime fickiano. Conforme já citado, a presença de defeitos e microvazios influi no processo de difusão levando a desvios do modelo clássico de Fick. No entanto, como os valores se aproximam de 0,5 e o formato das curvas obtidas (Anexo 1) permitem fazer uma aproximação ao regime de Fick, considerou-se este modelo para descrever o mecanismo de difusão para estes compósitos.

25°C

55°C

72°C

Figura 107 – Curva de absorção de água dos compósitos preparados a partir de matriz fenólica não modificada (**NM**) e modificada com várias frações (**2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 %** em massa) de PBHL e reforçado com fibra de sisal pré-impregnada com PBHL (**I-PBHL**).

Tabela 38 – Valores de n e k calculados a partir da curva de regressão linear dos resultados de absorção de água segundo o modelo de Fick.

Compósito reforçado com:	Temperatura (°C)					
	25		55		72	
	n	k (h²)	n	k (h²)	n	k (h²)
Fibras não modificadas	0,3	0,7	0,3	0,7	0,3	0,7
2,5% PBHL	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
5,0% PBHL	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4	0,3
7,5% PBHL	0,4	0,1	0,4	0,2	0,4	0,2
10,0% PBHL	0,3	0,1	0,4	0,2	0,4	0,3
Fibras pré-impregnada PBHL	0,4	0,2	0,4	0,3	0,4	0,4

Com relação ao parâmetro k , verifica-se que tanto a introdução de PBHL na matriz como a pré-impregnação das fibras levam a uma redução nos valores deste parâmetro. Conforme já citado, o parâmetro k é dependente principalmente da natureza química dos componentes dos compósitos. Os valores obtidos indicam que o caráter apolar da cadeia hidrocarbônica presente no PBHL está influenciando na afinidade por água do material como um todo. A tabela 39 apresenta os valores do coeficiente de difusão para os compósitos contendo PBHL.

Tabela 39 - Coeficiente de difusão D , (mm²/s) × 10³ calculados para os compósitos reforçados com fibras de sisal não modificadas e modificadas quimicamente.

Compósito contendo:	Temperatura (°C)		
	25	55	72
Fibras não modificadas	2,8	3,5	5,9
2,5% PBHL	9,0	15,0	17,2
5,0% PBHL	13,8	15,0	12,5
7,5% PBHL	8,9	12,3	9,5
10,0% PBHL	11,0	12,7	13,3
Fibra pré-impregnada PBHL	16,7	20,3	24,2

Para todas as temperaturas, o coeficiente de difusão aumenta consideravelmente quando PBHL está presente (Tabela 39). A afinidade das fibras com PBHL e a consequente concentração deste na fração de fibras deve ter prejudicado a difusão da água via fibras, fazendo com que a difusão ocorra principalmente através dos volumes livres existentes entre os pontos de entrecruzamento. Esta não difusão também pelo interior das fibras leva a um aumento no coeficiente de difusão. Comportamento similar foi encontrado para os compósitos reforçados com fibras modificadas quimicamente, conforme discutido

previamente. Observa-se que os compósitos reforçados com fibras pré-impregnadas com PBHL apresentam os maiores coeficientes de difusão (Tabela 39). Nestes compósitos, a difusão via fibras é ainda mais dificultada, tendo em vista o filme formado na superfície destas (Figura 106). Além disso, a excelente interface diminui o número de microvazios que podem alojar moléculas de água. Assim, a difusão matriz (volumes livres) é ainda mais facilitada, aumentando o coeficiente de difusão.

6 - Conclusões

De acordo com o conjunto de resultados obtidos, a otimização dos parâmetros do processo usado na preparação dos compósitos estudados no presente trabalho, resulta em materiais com melhor desempenho, principalmente com relação a absorção de água.

Com relação aos diversos tratamentos químicos realizados sobre as fibras de sisal, conclui-se que todas as modificações aumentaram a compatibilidade entre estas e a matriz fenólica, o que permitiu a formação de uma interface mais coesa, intensificando as interações fibra-matriz. Esta maior adesão fibra-matriz, associada à redução do caráter hidrofílico das fibras de sisal, levou a compósitos com melhor desempenho nos testes de absorção de água, sendo esta melhor performance mais acentuada para os compósitos contendo fibras modificadas com ClO_2 + AF, ClO_2 + PFA e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA. Por outro lado, os tratamentos envolvendo AF e PFA provocaram uma redução considerável na resistência ao impacto dos compósitos reforçados por estas fibras. Levando-se em consideração que a resistência ao impacto é um fator importante a ser considerado na preparação de materiais e que o tratamento químico das fibras corresponde a uma etapa adicional neste processo de preparação, pode-se dizer que as modificações envolvendo reações com AF e PFA, apesar de melhorar a interface fibra-matriz e proporcionar certa melhora na absorção de água dos compósitos, não são indicadas.

Os tratamentos com ligninas hidroximetiladas se mostraram mais promissores, tendo em vista que estas modificações promoveram redução significativa no caráter hidrofílico das fibras de sisal, entretanto, sem causar grandes prejuízos às propriedades mecânicas destas. Vale destacar inclusive, que uma posterior otimização dos parâmetros da reação de modificação das fibras e do processo de confecção dos compósitos pode levar a resultados ainda mais expressivos, tornando o processo ainda mais promissor.

Com relação ao processo de biodegradação das fibras de sisal, pode-se concluir que todos os tratamentos químicos realizados sobre a superfície destas aumentam, nos estágios iniciais do processo, a resistência destes materiais frente a degradação biótica e enzimática em comparação com as não modificadas. Entretanto, após um determinado intervalo de tempo, as fibras modificadas quimicamente são completamente degradadas enquanto que as não modificadas não o são. Desta forma, para aplicações em que o tempo de serviço é curto, todas as modificações químicas realizadas no presente trabalho são indicadas uma vez que durante a sua vida útil, estes materiais apresentam maior resistência frente ao processo de biodegradação em comparação com as fibras não modificadas. Ainda, após a sua utilização, as fibras tratadas são completamente biodegradadas, o que reduz o tempo de permanência das mesmas no ambiente. Quando as fibras fazem parte de um compósito,

a matriz polimérica pode proteger estas da biodegradação, sendo necessário um estudo complementar para avaliar o efeito da presença da matriz sobre a biodegradação das fibras.

A adição de PBHL à resina fenólica resultou em termorrígido com maior resistência ao impacto. Porém, considerando-se que era previsto que o PBHL atuasse como agente tenacificador da resina fenólica, o ganho obtido não foi significativo, ficando abaixo do esperado. Para os compósitos preparados a partir de resina fenólica misturada com PBHL, os resultados obtidos indicaram que o PBHL apresenta maior afinidade com as fibras de sisal em comparação com a matriz fenólica, demonstrando que o PBHL pode atuar como agente de acoplamento entre fibra e matriz. Porém, esta maior afinidade com as fibras de sisal diminui o efeito de tenacificação desejado, levando a compósitos com menor resistência ao impacto. Assim, apesar da adição de PBHL a formulação do compósito fenólico reforçado com fibras de sisal diminuir a absorção de água deste material, a introdução de um agente compatibilizador entre resina fenólica e PBHL se faz necessário para obtenção de melhores resultados no que diz respeito à resistência ao impacto.

Os resultados obtidos permitiram uma melhor compreensão das propriedades das fibras de sisal, da matriz fenólica, das interações existentes na interface fibra-matriz, o que abre caminhos para futuras explorações deste assunto, tendo como suporte o presente trabalho.

7 – Referências Bibliográficas

AFONSO, J. C.; RANALDI, G. Elastic properties of three-phase composites: analytical model based on the modified shear-lag model and method of cells. **Composites Sci. Technol.**, v. 65, p. 1264-1275, 2004

AGOPYAN, V.; SAVASTANO JUNIOR, H.; JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. **Cement Concr. Composites**, v. 27, p. 527-536, 2005.

ALKONIS, J. J.; MACNIGHT, W. J. **Introduction to Polymer Viscoelasticity**. 2.ed. Massachusetts: John Wiley, 1983. p. 1-80

ALVAREZ, V.A.; VÁZQUEZ, A. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites. **Composites, A. Appl. Sci. Man.**, v. 38, 2005. No prelo.

ALVAREZ, V. A.; FRAGA, A. N.; VASQUEZ, A. Effects of moisture and fiber content on the mechanical properties of biodegradable polymer-sisal fiber biocomposite. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 91, p. 4007-4016, 2004.

AMASH, A.; ZUGENMAIER, P. **Thermal and Dynamic Mechanical Investigations on Fiber-Reinforced Polypropylene Composites**. New York: John Wiley, 1997. p. 1143-1154.

ARGYROPOULOS D.S. Quantitative phosphorous-31 NMR analysis of six soluble lignins. **J. Wood Chem. Technol.**, v. 14, p. 65-82, 1994.

ARGYROPOULOS, D. S.; JURASEK, L.; KRISTOFOVA, L.; XIA, Z.; SUN, Y.; PAULUS, E. Abundance and reactivity of dibenzodioxocins in softwood lignin. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, p. 658-666, 2002.

ASS, B. A. P.; BELGACEM, M. N.; FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohidr. Polym.** v. 63, p. 19-29, 2006.

BACKMAN, A. C.; LINDBERG, K. A. H. Interaction Between Wood and Polyvinyl Acetate Glue Studied with Dynamic Mechanical Analysis and Scanning Electron Microscopy. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 91, p. 3009-3015, 2004.

BALL, F. J. **Chemistry of Lignin and Its Applications**: Technical Literature. Charleston Heights: Westvaco Chemical Division, 1992. p. 1-25.

BARCIA, F. L.; ABRAHÃO, M. A.; SOARES, B. G. Modification of epoxy resin by isocyanate-terminated polybutadiene. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 82, p. 838-849, 2002

BARCIA, F. L.; AMARAL, T. P.; SOARES, B.G. Synthesis and properties of epoxy resins modified with epoxy-terminated liquid polybutadiene. **Polymer**, v. 44, p. 5811-5819, 2003.

BRAHMAKUMAR, M.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, R. M. Coconut fibre reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fibre on the fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites. **Composites Sci. Technol.**, v. 65, p. 563-569, 2005.

BELGACEM, M. N ; CZEREMUSKIN, G ; SAPEIHA, S. Surface Characterization of Cellulose Fibers by XPS and Inverse Gas Chromatography. **Cellulose**, v. 2, p. 145-157, 1995.

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. p. 1-70.

BILLMYER J. R. **Text Book of Polymer Science**. 3. ed. New York: Wiley, 1984. p. 1-40.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Prog. Polym. Sci.**, v. 24, p. 221-274, 1999.

BOERIU, C.G.; BRAVO, D.; GOSSELINK, R. J. A.; DAM, J.E.G. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Ind. Crops Prod.**, v. 20, p. 205-218, 2004.

CAMINO G.; ALBA E.; BUONFICO P.; VIKOULOV K. Thermal behavior of elastomer-resin mixtures used as friction materials. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 82, p. 1346-1351, 2001.

CANEVAROLO, J. S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 236-284.

CANEVAROLO, J. S. V. Análise Dinâmica Mecânica para Sistemas Poliméricos. Parte 1 – O Amortecimento. **Boletim ABPol**, p. 36-40, 1991.

CAPANEMA, A. E.; BALAKSHIN, M. Y.; KADLA, J. F. A comprehensive approach for quantitative lignin characterization by NMR spectroscopy. **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, p. 1850-1860, 2004.

CARLIER, V.; SCLAVONS, M.; JONAS, A.M.; JEROME, R.; LEGRAS, R. Probing thermoplastic matrix-carbon fiber interphases. 1. Preferential segregation of low molar mass chains to the interface. **Macromolecules**, v. 34, p. 3725-3729, 2001.

CHAWLA, K. K. **Composites Materials**. New York: Springer, 1998. p. 1-129.

CHEN, C. A.; PAKDEL, H.; ROY, C. Production of monomeric phenols by thermochemocal conversion of biomass: a review. **Bioresour. Technol.**, v. 79, p. 277-299, 2001.

CHEN, Y.; ZHANG, L.; DU, L. Structure and properties of composites compression-molded from polyurethane pre-polymer and various soy products. **Ind.Eng.Chem.Res.**, v. 42, p. 6786-6794, 2003.

CHOURA, M.; BELGACEM, N. M.; GANDINI, A. Acid-catalysed polycondensation of furfuryl alcohol: Mechanism of Chromophore formation and cross-linking. **Macromolecules**, v. 29, p. 3839-3850, 1996.

COMYN, J. **Polymer Permeability**. New York: Springer, 1985. p. 1-35.

CONDER, J.R.; McHALE, S.; JONES, M.A. Evaluation of methods of measuring gas-solid chromatographic retention on shewed peaks. **Anal. Chem.**, v. 58, p. 2663-2668, 1989.

COOK, W. D.; SCOTT, T. F.; THEVENON, S. Q.; FORSYTHE, J. S. Dynamic mechanical thermal analysis of thermally stable and thermally reactive network polymers. **J. Appl. Pol. Sci.**, v. 93, p. 1348-1359, 2004

CRESTINI, C.; PRO, P.; NERI, V.; SALADINO, R. Methyltrioxorhenium: A new catalyst for the activation of hydrogen peroxide to the oxidation of lignin and lignin model compounds. **Bioorg. Med. Chem.**, v. 13, p. 2569-2578, 2005.

CRESTINI, C.; SERMANI, G. G.; ARGYROPOULOS, D. S. Structural modifications induced during biodegradation of wheat lignin by *Lentinula edodes*. **Bioorg. Med. Chem.**, v. 6, p. 967-973, 1998.

DA SILVA PEREZ D.; TERRONES M. G. H.; GRELLIER S.; NOURMAMODE A.; MACHADO A. E. H.; RUGGIERO R. Peroxyformic acid pulping of *Eucalyptus grandis* wood chips and sugar cane bagasse in one stage and characterization of the isolated lignins. **J. Wood Chem. Technol.**, v. 18, p. 333-65, 1998.

DANIELSON, B; SIMONSON, R. Kraft lignin in phenol formaldehyde resins. Part2. Evaluation of an industrial trial. **J. Adhes. Sci.Technol.**, v. 12, p. 941-946, 1998.

DILLER, G. B.; INGLESBY, M. K.; WU, Y. Physicochemical properties of chemically and enzymatically modified cellulosic surfaces. **Colloids Surf., A**, v. 260, p. 63-70, 2005.

EBRINGEROVA, A.; HROMADKOVA, Z.; ALFODI, J.; HRIBALOVA, V. The immunologically active xylan from ultrasound-treated corn cobs: extractability, structure and properties. **Carbohydr. Polym.**, v. 37, p. 231-239, 1998.

EBRINGEROVA, A.; HROMADKOVA, Z.; ALFODI, J.; BERTH, G. Structural and solution properties of corn cob heteroxylans. **Carbohydr. Polym.**, v. 19, p. 99-105, 1992.

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 properties. **Composites, A. Appl. Sci. Man.**, v. 35, p. 1267-1276, 2004.

FAIX O. Classification of lignin from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. **Holzforschung**, v. 45, p. 21-27, 1991. Supplement.

FANG, J. M.; FOWLER, P.; TOMKINSON, J.; HILL, C. A. S. Preparation and characterisation of methylated hemicelluloses from wheat straw. **Carbohydr. Polymer**, v. 47, p. 285-293, 2002.

FENGEL D.; WEGENER G. **Wood e chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. p. 1-130.

FEKETE, E.; MOCZO, J.; PUKANSZKY, B. Determination of the surface characteristics of particulate fillers by inverse gas chromatography at infinite dilution: a critical approach. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 269, p. 143-152, 2004.

FIERRO, V.; FERNANDEZ, T.; MONTANÉ, D.; CELZARD, A. Study of the decomposition of kraft lignin impregnated with orthophosphoric acid. **Thermochim. Acta**, v. 433, p. 142-148, 2005.

FLORENTINE, F.P. Phenol-formaldehyde resins. In : BEVER, M.B. (Ed.). **Encyclopedia of Materials Science and Engineering**. Massachusetts: Institute Technology, 1986. v. 5, p. 3500-3501.

FROLLINI, E. **Lignina como Substituta Parcial do Fenol em Espumas e Compósitos Reforçados com Fibras Lignocelulósicas**. 2002. tese (Livre Docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

FROLLINI, E, PAIVA, J M F, TRINDADE, W G, RAZERA, I A T, TITA, S P, Lignophenolic and phenolic resins as matrix in vegetal fibers reinforced composites. In: WALLENBERGER, F.; WESTON, N. (Ed.). **Natural Fibers, Polymers and Composites: Recent Advances**. Norwell: Kluwer, 2004. p. 193.

GANDINI, A; BELGACEM, N. M. La chimie des substances renouvelables. **L'Actualité Chimique**, v. 6, p. 6-14, 2002. Número especial.

GEETHAMMA, V.G.; KALAPRASAD, G.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Dynamical mechanical behaviour of short coir fiber reinforced natural rubber composites. **Composites A.**, v. 36, p. 1499-1506, 2005.

GELLERSTEDT, G.; LINDFORDS, P. J. Structural and molecular properties of residual birch kraft lignin. **J. Wood Chem. Technol.**, v. 14, p. 467-482, 1994.

GEORGOPOULOS, S. T.; TARANTILI, P. A.; AVGERINOS, E.; ANDREOPOULOS, A. G.; KOUKIOS, E. G. Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 90, p. 303-312, 2005.

GIACOMINI, Nestor Pedro. **Compósitos reforçados com fibras naturais para a indústria automobilística**. 168 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

GONZALES, L.; HERNANDEZ, J. R.; PERESLO, F.; CARNICERO, A.; FALCON, M. A. Relationship between mineralization of synthetic lignins and the generation of hydroxyl radicals by laccase and a low molecular weight substance produced by *Petriellidium fusoideum*. **Enzyme Microbiol. Technol.**, v. 30, p. 474-481, 2002.

GOSSELINK, R. J. A.; SNIJDER, M. H. B.; KRANENBARG, A.; KEIJERS, E. R. P.; JONG, E.; STIGSSON, L. L. Characterization and application of nova fiber lignin. **Ind. Crops Prod.**, v. 20, p. 191-203, 2004.

GOURI, C.; NAIR, C. P. R.; RAMASWANY, R. Effect elastomer modification on the adhesive characteristic. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 74, p. 2321-2332, 1999.

GUTIERREZ, M. C.; RUBIO, F.; OTEO, J. L. Inverse gas chromatography: a new approach to the estimation of specific interactions. **J. Chromatogr., A**, v. 845, p. 53-66, 1999.

GRANATA, A.; ARGYROPOULOS, D.S. 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins. **J. Agric. Food Chem.**, v. 43, p. 1538-44, 1995.

HE, G.; RIEDL, B. Phenol-urea formaldehyde condensed resol resins: Their synthesis, curing kinetics and network properties. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.**, v. 41, p. 1929-1938, 2003.

HERAKOVICH, C.T. **Mechanics of Fibrous Composites**. New York: John Wiley, 1998. p. 1-7.

HERGERT H. L. **Lignins, occurrence, formation, structure, and reactions**. New York: John Wiley, 1971. p. 267-292.

HERRERA-FRANCO, P. J.; GONZALES, A. V. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. **Composites, B. Eng.**, v. 36, p. 597-608, 2005.

HOAREAU, W.; TRINDADE, T. G.; SIEGNUND, B.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Sugarcane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: Characterization and stability. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 86, p. 567-576, 2004.

HOAREAU, William. **Valorisation de la bagasse de canne a sucre. Chimie, photochimie et elaboration de panneaux et composites.** 2005. 208 f. Tese (Doutorado em Química) – L'Université de la Reunion, Ecole Doctorale Interdisciplinaire, Bordeaux-França, 2005.

HROMADKOVA, Z.; EBRINGEROVA, A. Ultrasonic extraction of plant materials - investigation of hemicellulose release from buckwheat hulls. **Ultrason. Sonochem.**, v. 10, p. 127-133, 2003.

HULL, D. **An introduction to composite materials.** New York: Cambridge University Press, 1981. p. 37-42.

JACOB, M.; THOMAS, J.; VARUGHESE, K. T. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber natural rubber composites. **Composites Sci.Tech.**, v. 64, p. 955-965, 2004.

JAKAB, E.; FAIX, O.; TILL, F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. **J. Anal. Appl. Pyroly.**, v. 40-41, p. 171-186, 1997.

JOSEPH, P. V.; RABELLO, M. S.; MATTOSO, L. H. C.; KURUVILLA, J.; THOMAS, S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Sci. Technol.**, v. 62, p. 1357-1372, 2002.

JOSHI, S. V.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, S.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior glass fiber reinforced composites? **Composites Part A: Appl. Sci. Man.**, v. 34, p. 371-376, 2004.

KALAPRASAD, G.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre reinforced low density polyethylene composites. **J. Mater. Sci.**, v. 32, p. 4261-4267, 1997

KAYNAK, C.; ARIKAN, A.; TINCER, T. Flexibility improvement short glass fibre reinforced by using liquid elastomer. **Polymer**, v. 44, p. 2433-2439, 2003.

KAYNAK, C.; ORGUN, O.; TINCER, T. Matrix and interface modification of short carbon fiber reinforced epoxy. **Polym. Test.**, v. 24, p. 455-462, 2005.

KAYNAK, C.; CAGATAY, O. Rubber toughening of phenolic resin by using nitrile rubber and amino silane. **Polym. Test.**, v. 25, p. 1-10, 2006.

KNOP, A.; PILATO, L. A. **Phenolic Resins**: Chemistry, applications and performance. Berlin: Springer-Verlag, 1985. p. 1-20.

KOPF, P. W. Phenolic resins. In: **ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley, 1985. v. 11, p. 45-62.

KUSAK, S. G.; HILTZ, J. A.; WAITKUS, P. A. Impact performance of phenolic composites following thermal exposure. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 67, p. 349-361, 1998.

LEE, S. M. Influence of fiber/matrix interfacial adhesion on composite fracture behaviour. **Composites Sci. Technol.**, v. 43, p. 317-327, 1992.

LI, Y.; MAI, Y. W.; YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Sci. Technol.**, v. 60, p. 2037-2055, 2000.

LUYT, A. S.; MALUNKA, M. E. Composites of low-density polyethylene and short sisal fibres: the effect of wax addition and peroxide treatment on thermal properties. **Thermochim. Acta**, v. 426, p. 101-107, 2005.

MAEKAWA, E.; ICHIZAWA, T.; KOSHIIJIMA, T. An evaluation of the acid soluble lignin determination in analyses of lignin by sulphuric acid method. **J. Wood Chem. Technol.**, v. 91, p. 549-567, 1989.

MALHERBE, S.; CLOETE, T. E. Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications. **Re/Views Environ. Sci. Bio/Technol.**, v. 1, p. 105-114, 2002.

MANO, E. B. **Polimeros como Materiais de Engenharia**. São Paulo: Edgar Blucher, 1991. p. 1-68.

MARCOVICH, N.; REBOREDO, M. M.; ARANGUREM, M. I. Chemical Modification Of Lignocellulosic Materials. The Utilization of Natural Fibers as Polymer Reinforcement. In: FROLLINI, E.; LEÃO, A. L.; MATTOSO, L. H. C. (Eds.). **Natural Polymers and AgroFibers Based Composites**. São Paulo: USP/UNESP/EMBRAPA, 2000. p. 115-154.

MARK, H. F.; OTHMER, D. F.; OVERBERGER, C.G.; SEABORG, G.T. **KirkOthmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 4.ed. New York: John Wiley, 1993., v. 5, p.981-997.

MARTIN, A.R.; MANOLACHE, S.; MATTOSO, L. H. C.; ROWELL, R. M.; DENNES, F. Plasma modification of sisal and high-density polyethylene composites: Effect on mechanical properties. In: MATTOSO, L.H.C.; LEÃO, A.; FROLLINI, E. (Eds.) **Natural Polymers and Composites**. São Paulo: USP/UNESP/EMBRAPA, 2000. p. 437-440

MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 97, p. 2014-2025, 2005.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R.D. **Composites Materials**: engineering and Science. New York: Chapman&Hall, 1994. p.352.

MATHUR, V.K. Composite materials from local resources. **Construc. Bulding Mat.** v. 20, p. 470-477, 2006.

MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, F. C.; CURVELO, A.S. Sisal fiber: Morphology and Applications, In: LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. (Eds.). **Lignocellulosic-Plastic Composites**. São Paulo: USP/UNESP/EMBRAPA, 1997. p. 241-266.

MCKAGUE, A. B.; KANG, G.; REEVE, D. W. Reactions of lignin model dimmers with chlorine dioxide. **Nord. Pulp Pap. Res. J.**, v. 9, p. 84-87, 1994.

MERDAS, I.; THOMINETTE, F.; TCHARKHTCHI, A.; VERDU, J. Factors governing water absorption by composites matrices. **Composites Sci. Technol.**, v. 62, p. 487-492, 2002.

MISHRA, S.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. A review on Pineapple leaf fibers, sisal fibers and their composites. **Macromol. Mater. Eng.**, v. 289, p. 955-974, 2004.

MODELLI, A.; RONDINELLI, G.; SCANDOLA, M.; MERGAERT, J.; CNOKAERT, M. C. Biodegradation of Chemically Modified Flax Fibers in Soil and in Vitro with Selected Bacteria. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 596-602, 2004.

MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview. **Comp. Int.**, v. 8, p. 313-343, 2001.

MURAYAMA, T. **Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1982. p. 1-4.

NAIR, C. P. R. Advances in addition-cure phenolic resins. **Progress Polym. Sci.**, v. 29, p. 401-498, 2004.

NGUYEN, C.; ZAVARIN, E. Graft copolymerization of polyfurfuryl alcohol and cellulose. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 46, p. 1103-1108, 1992.

NI, Y.; SHEN, X.; HEININGEN, A. P. R. Studies on the reactions of phenolic and non-phenolic lignin model compounds with chlorine dioxide. **J. Wood Chem. Technol.**, v. 14, p. 243-262, 1994.

OKSMAN, K. Liquid composites moulding of natural fibres. In: MATTOSO, L.H.C.; LEÃO, A.; FROLLINI, E. (Eds.). **Natural Polymers and AgroFibers Based Composites**. São Paulo: USP/UNESP/EMBRAPA, 2000. p. 355-361.

OZTURK, A.; KAYNAK, C.; TINCER, T. Effects of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resins. **Eur. Polym. J.**, v. 37, p. 2353-2363, 2001.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI E. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: Thermal analyses of fibers and composites. **Macrom. Mater. Eng.**, v. 291, p. 405-417, 2006.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI E. Sugarcane bagasse reinforced phenolic and lignophenolic composites. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 83, p. 880-888, 2002.

PLACKETT, D.; JANKOVA, K.; EGSGAARD, H.; HVILSTED, S. Modification of jute fibers with polystyrene via atom transfer radical polymerization. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2472-2484, 2005.

POPPER, Z. A.; SADLER, I. H.; FRY, S.C. α -D-Glucuronosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-L-galactose, an unusual disaccharide from polysaccharides of the hornwort *Anthoceros caucasicus*. **Phytochem.**, v. 64, p. 325-335, 2003.

POTHAN, L. A.; THOMAS, S. Effect of hybridization and chemical modification on the water-absorption behaviour of banana fiber-reinforced polyester composites. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 91, p. 3856-3865, 2004.

PU, Y.; ANDERSON, S.; LUCIA, L.; RAGAUSKAS, A. J. Investigation of the photo-oxidative chemistry of acetylated softwood lignin. **J. Photochem. Photobiol.**, v. 163, p. 215-221, 2004.

RAMOS, L. A.; FROLLINI, E.; HEINZE, Th. Carboximetilation of cellulose in the new solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride. **Carbohydr. Polym.**, v. 60, p. 259-267, 2005.

RAMOS, V. D.; COSTA, H. M.; SOARES, V. L. P.; NASCIMENTO, R. S. V. Modification of epoxy resin: Comparison of different types of elastomers. **Polym. Test**, v. 24, p. 387-394, 2005.

RAY, B. C. Effects of changing environment and loading speed on mechanical behaviour of FRP composites. *J. Reinf. Plastics and Composites*. Disponível em: <<http://ejournals.ebsco.com/Journal2.asp?JournalID=300144>>. Acesso em: 02 maio 2006

RAZERA, I. A. T.; FROLLINI E. Composites based on jute fibers and phenolic matrices: properties of fibers and composites. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 91, p. 1077-1085, 2004.

REVISTA Globo rural. Disponível em: <<http://www.globo.com>> Acesso em: 04 mar. 2006.

ROWELL, R. M.; HAN, S. J. Characterization and Factors Effeting Fiber Properties. In: FROLLINI, E. ; LEÃO, A.L. ; MATTOSO, L.H.C. (Eds.). **Natural Polymers and AgroFibers Based Composites**. São Paulo: USP/UNESP/EMBRAPA, 2000. p. 25-48.

RUGGIERO, R.; MACHADO, A. E. H.; GARDRAT, C.; HOAREAU, W.; GRELIER,S.; SIEGMUND,B.; CASTELLAN, A. Photodegradation of sugar cane bagasse acidolysis lignins. **J. Photochem. Photobiol.**, v. 173, p. 150-155, 2005.

RUIZ, R.; EHRMAN, T. Determinação of Carbohydrates in Biomass by High Performance Liquid Chromatograph. 1996. Disponível em:
<<http://fairway.ecn.purdue.edu/~lorre/16/research/lap-03 e lap-04>>
Acesso em: 10 nov. 2004.

SAIN, M.; PANTHAPULAKKAL, S. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. **Ind. Crops Prod.**, v. 23, p. 1-8, 2006.

SAPUAN, S. M.; LEENIE, A.; HARIMI, M.; BENG, Y. K. Mechanical properties of woven banana fibre reinforced epoxy composites. **Mat. Des.**, v. 27, p. 689-693, 2006. Short communication

SAHEB, D. N.; JOG, J. P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. **Adv. Polym. Technol.**, v. 18, p. 351-363, 1999.

SASIDHARAN, P.A.; RAMASWAMY R. Reactive compatibilization of a nitrile rubber/ phenolic resin blend: Effect on adhesive and composite properties. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 69, p. 1187–201, 1998.

SAUNDERS, K. J. **Organic Polymer Chemistry**. New York: Chapman and Hall, 1988. p. 316-37.

SEYMOUR, R. B. **Polymer Composites**. Utrecht: VSP, 1990. p. 73-81.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Inhomogeneities in the chemical structure of sugar cane bagasse lignin. **J. Agric. Food Chem.**, v. 51, p. 6719-6725, 2003.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; SUN, R. C.; SU, Y. Q. Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse. **Carboydr. Polym.**, v. 56, p. 195-204, 2004.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; SUN, R. C.; SU, Y. Q. Fractional extraction and strucutural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Carboydr. Polym.**, v.56, p. 195-204, 2004.

SUN, R. C.; FANG, J. M.; TOMKINSON, J.; GENG, Z. C.; LIU, J. C. Fractional isolation, physico-chemical characterization and homogeneous esterificaion of hemicelluloses from fast-growing poplar wood. **Carboydr. Polym.**, v. 44, p. 29-39, 2001

SUN R. C.; TOMKINSON J. Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound-assisted alkali extractions from wheat straw. **Ultrason. Sonochem.**, v. 9, p. 85-93, 2002.

SUN, X. F.; XU, F.; SUN, R. C.; WANG, Y. X.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Characteristics of degraded lignins obtained from steam exploded wheat straw. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 85, p. 245-256, 2004.

SUN, X. F.; XU, F.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydr. Res.**, v. 340, p. 97-106, 2005.

TITA, S. P.; PAIVA, J. F.; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: Matrizes termofixas reforçadas com fibras de bagaço de cana de açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.4, p. 228-239, 2002.

THIELEMANS, W.; CAN, E.; MORYE, S. S.; WOOL, R. P. Novel applications of lignin in composites materials. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 83, p. 323-331, 2002.

THIELEMANS, W.; WOOL, R. P. Lignin esters for use in unsaturated thermosets: Lignin modification and solubility. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 1895-1905, 2005.

TORRES, F. G.; CUBILLAS, M. L. Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene. **Polym. Test.**, v. 24, p. 694-698, 2005.

TRINDADE, W. G.; HOAREAU, W. RAZERA, I. A. T.; RUGGIERO, R.; FROLLINI, E; CASTELLAN, A. Phenolic thermoset matrix reinforced with sugar cane bagasse fibers: Attempt to develop a new fiber surface chemical modification involving formation of quinones followed by reaction with furfuryl alcohol. **Macromol. Mater. Eng.**, v. 289, p. 728-736, 2004.

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, p. 2485-2496, 2005.

TSERKI, V.; MATZINOS, P.; KOKKOU, S.; PANAYIOTOU, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. **Composites A: Appl. Sci. Man.**, v. 36, p. 965-974, 2005.

TSERKI, V. ZAFEIROPOULOS, N. E.; SIMON, F.; PANAYIOTOU, C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibers. **Composites A: Appl. Sci. Man.**, v. 36, p. 1110-1118, 2005.

WANG, W.; SAIN, M.; COOPER, P. A. Hygrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme climatic conditions. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 90, p. 540-545, 2005.

WILLFOR, S.; SJOHOLM, R.; LAINE, C.; ROSLUND, M.; HEMMING, J.; HOLMBOM, B. Characterization of water-soluble galactoglucomannans from Norway spruce wood and thermomechanical pulp. **Carbohydr. Polym.**, v. 52, p. 175-187, 2003.

XIAO, Z.; AKIM, L. G.; ARGYROPOULOS, D. S. Quantitative ¹³C NMR analysis of lignins with internal standards. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 3573-3578, 2001.

YAN, L.; YIU, W. M.; LIN, Y. Sisal fiber and its composites: a review of recent developments. **Composites Sci. Technol.**, v. 60, p. 2037-2055, 2000.

ZHANG, Z.; KLEIN, P.; FRIEDRICH, K. Dynamic mechanical properties of PTFE based short carbon fiber reinforced composites: Experiment and artificial neural network prediction. **Composites Sci. Technol.**, v. 62, p. 1001-1009, 2002.

ANEXO 1 – Absorção de Água

Efeito da Pressão Final de Moldagem

Regressão linear dos resultados de absorção de água, **25°C**, para determinação do regime de difusão (parâmetros **n** e **k**), referentes aos compósitos fenólicos preparados com diferentes valores de força final de moldagem: —■— 10,0 ton, —●— 12,5 ton, —▲— 15,0 ton, —▼— 17,5 ton e —◆— 20, ton.

Regressão linear dos resultados de absorção de água, **55°C**, para determinação do regime de difusão (parâmetros **n** e **k**), referentes aos compósitos fenólicos preparados com diferentes valores de força final de moldagem: —■— 10,0 ton, —●— 12,5 ton, —▲— 15,0 ton, —▼— 17,5 ton e —◆— 20, ton.

*Regressão linear dos resultados de absorção de água, **72°C**, para determinação do regime de difusão (parâmetros **n** e **k**), referentes aos compósitos fenólicos preparados com diferentes valores de força final de moldagem: —■— 10,0 ton, —●— 12,5 ton, —▲— 15,0 ton, —▼— 17,5 ton e —◆— 20, ton.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (**D**), **25°C**, referentes aos compósitos fenólicos preparados com diferentes valores de força final de moldagem: —■— 10,0 ton, —●— 12,5 ton, —▲— 15,0 ton, —▼— 17,5 ton e —◆— 20, ton.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (**D**), 55°C, referentes aos compósitos fenólicos preparados com diferentes valores de força final de moldagem: —■— 10,0 ton, —●— 12,5 ton, —▲— 15,0 ton, —▼— 17,5 ton e —◆— 20, ton.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (**D**), 72°C, referentes aos compósitos fenólicos preparados com diferentes valores de força final de moldagem: —■— 10,0 ton, —●— 12,5 ton, —▲— 15,0 ton, —▼— 17,5 ton e —◆— 20, ton.*

Varição da Proporção e do Comprimento das Fibras de Sisal

Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, **25°C**, para determinação do regime de difusão (parâmetros **n** e **k**), referentes aos compósitos fenólicos preparados com diferentes frações de fibras: —■— 15%, —●— 20%, —▲— 25%, —▼— 30%, e —◆— 35%.

Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, **55°C**, para determinação do regime de difusão (parâmetros **n** e **k**), referentes aos compósitos fenólicos preparados com diferentes frações de fibras: —■— 15%, —●— 20%, —▲— 25%, —▼— 30%, e —◆— 35%.

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, **72°C**, para determinação do regime de difusão (parâmetros **n** e **k**), referentes aos compósitos fenólicos preparados com diferentes frações de fibras: —■— 15%, —●— 20%, —▲— 25%, —▼— 30%, e —◆— 35%.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (**D**), **25°C**, referentes aos compósitos fenólicos preparados com diferentes frações de fibras: —■— 15%, —●— 20%, —▲— 25%, —▼— 30%, e —◆— 35%.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (**D**), 55°C, referentes aos compósitos fenólicos preparados com diferentes frações de fibras: —■— 15%, —●— 20%, —▲— 25%, —▼— 30%, e —◆— 35%.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (**D**), 72°C, referentes aos compósitos fenólicos preparados com diferentes frações de fibras: —■— 15%, —●— 20%, —▲— 25%, —▼— 30%, e —◆— 35%.*

Compósitos Reforçados com Fibras de Sisal Modificadas com Álcool Furfurílico (AF) e Poliálcool Furfurílico (PFA)

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, **25°C**, para determinação do regime de difusão (parâmetros **n** e **k**), referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificadas, —●— $\text{ClO}_2 + \text{AF}$, —▲— $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$ e —▼— $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PFA}$.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, **55°C**, para determinação do regime de difusão (parâmetros **n** e **k**), referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificadas, —●— $\text{ClO}_2 + \text{AF}$, —▲— $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$ e —▼— $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PFA}$.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, **72°C**, para determinação do regime de difusão (parâmetros **n** e **k**), referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificadas, —●— $\text{ClO}_2 + \text{AF}$, —▲— $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$ e —▼— $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PFA}$.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (**D**), **25°C**, referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificadas, —●— $\text{ClO}_2 + \text{AF}$, —▲— $\text{ClO}_2 + \text{PFA}$ e —▼— $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PFA}$.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (**D**), 55°C, referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificadas, —●— $ClO_2 + AF$, —▲— $ClO_2 + PFA$ e —▼— $K_2Cr_2O_7 + PFA$.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (**D**), 72°C, referentes aos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal: —■— não modificadas, —●— $ClO_2 + AF$, —▲— $ClO_2 + PFA$ e —▼— $K_2Cr_2O_7 + PFA$.*

Introdução de Polibutadieno Hidroxilado (PBHL) à Matriz Fenólica

Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, **25°C**, para determinação do regime de difusão (parâmetros **n** e **k**), referentes aos compósitos preparados a partir de matriz fenólica: não modificada —■—, modificada com PBHL (em massa): —●— 2,5%, —▲— 5,0%, —▼— 7,5%, —★— 10,0% e —◆— compósito reforçado com fibras de sisal pré-impregnadas com PBHL.

Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, **55°C**, para determinação do regime de difusão (parâmetros **n** e **k**), referentes aos compósitos preparados a partir de matriz fenólica: não modificada —■—, modificada com PBHL (em massa): —●— 2,5%, —▲— 5,0%, —▼— 7,5%, —★— 10,0% e —◆— compósito reforçado com fibras de sisal pré-impregnadas com PBHL.

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, **72°C**, para determinação do regime de difusão (parâmetros **n** e **k**), referentes aos compósitos preparados a partir de matriz fenólica: não modificada —■—, modificada com PBHL (em massa): —●— 2,5%, —▲— 5,0%, —▼— 7,5%, —★— 10,0% e —◆— compósito reforçado com fibras de sisal pré-impregnadas com PBHL.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (**D**), **25°C**, referentes aos compósitos preparados a partir de matriz fenólica: não modificada —■—, modificada com PBHL (em massa): —●— 2,5%, —▲— 5,0%, —▼— 7,5%, —★— 10,0% e —◆— compósito reforçado com fibras de sisal pré-impregnadas com PBHL.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (**D**), **55°C**, referentes aos compósitos preparados a partir de matriz fenólica: não modificada —■—, modificada com PBHL (em massa): —●— 2,5%, —▲— 5,0%, —▼— 7,5%, —★— 10,0% e —◆— compósito reforçado com fibras de sisal pré-impregnadas com PBHL.*

*Regressão linear da parte inicial das curvas de absorção de água, para determinação do coeficiente de difusão (**D**), **72°C**, referentes aos compósitos preparados a partir de matriz fenólica: não modificada —■—, modificada com PBHL (em massa): —●— 2,5%, —▲— 5,0%, —▼— 7,5%, —★— 10,0% e —◆— compósito reforçado com fibras de sisal pré-impregnadas com PBHL.*

ANEXO 2 – Resultados de Cromatografia Gasosa Inversa (IGC)

Dados de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com sisal modificado por 60 min com lignina Indulin

Dados de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com sisal modificado por 60 min com lignina Organsolve

Dados de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com sisal modificado com ClO_2 + AF, 30°C

Dados de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com sisal modificado com ClO_2 + PFA, 30°C

Dados de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com sisal modificado com K₂Cr₂O₇ + PFA, 30°C

Características das sondas usadas nos experimentos de Cromatografia Gasosa Inversa

Sonda	Área (Å) ²	γ_L^D (mJ · m ⁻²)	Classificação
C ₅	45,5	15,5	n-alcano
C ₆	51,5	17,9	n-alcano
C ₇	57,0	20,3	n-alcano
C ₈	62,8	21,3	n-alcano
C ₉	68,9	22,7	n-alcano
C ₁₀	74,9	23,4	n-alcano
CHCl ₃	44,0	26,7	Caráter Ácido
THF	45,0	22,5	Caráter Básico

Resultados obtidos para as fibras de sisal não modificadas, 30°C

Sonda	t _{retenção} (min)	V _n	RT ln V _n (J/mol)	$a (\gamma_L^D)^{1/2} (\text{\AA}^2 \text{ mJ}^{0.5} \text{ m}^{-1})$
C ₅	0,92	27,6	8374	179
C ₆	1,01	30,3	8592	218
C ₇	1,10	33,0	8806	256
C ₈	1,17	35,1	8963	289
C ₉	1,29	38,7	9207	328
C ₁₀	1,38	41,4	9385	362
CHCl ₃	1,26	37,8	9149	227
THF	18,50	555	15918	213

Resultados obtidos para as fibras de sisal modificadas com lignina Organosolve Hidroximetilada, 30°C

Sonda	$t_{\text{retenção}}$ (min)	Vn	RT ln Vn (J/mol)	$a (\gamma^D_L)^{1/2} (A^2 \text{ mJ}^{0,5} \text{ m}^{-1})$
C ₅	1,64	41,94	9383	179
C ₆	2,14	56,73	10172	218
C ₇	3,58	100,17	11603	256
C ₈	9,20	268,77	14089	289
C ₉	19,76	585,48	16052	328
C ₁₀	24,66	732,54	16616	362
CHCl ₃	0,49	7,275	4997	227
THF	0,63	11,670	6189	213

Resultados obtidos para as fibras de sisal modificadas com lignina Indulin Hidroximetilada, 30°C

Sonda	$t_{\text{retenção}}$ (min)	Vn	RT ln Vn (J/mol)	$a (\gamma^D_L)^{1/2} (A^2 \text{ mJ}^{0,5} \text{ m}^{-1})$
C ₅	1,60	48	9752	179
C ₆	2,28	68,4	10644	218
C ₇	3,47	104,1	11702	256
C ₈	8,97	269,1	14095	289
C ₉	20,70	621	16201	328
C ₁₀	23,33	700	16503	362
CHCl ₃	0,52	15,60	6920	227
THF	0,828	11,67	6189	213

Resultados obtidos para as fibras de sisal modificadas com ClO₂ + AF, 30°C

Sonda	$t_{\text{retenção}}$ (min)	Vn	RT ln Vn (J/mol)	$a (\gamma^D_L)^{1/2} (A^2 \text{ mJ}^{0,5} \text{ m}^{-1})$
C ₅	0,56	16,9	7117	179
C ₆	1,63	48,9	9799	218
C ₇	2,89	86,7	11241	256
C ₈	6,62	198,7	13329	289
C ₉	17,86	535,8	15829	328
C ₁₀	43,34	1300,2	18063	362
CHCl ₃	3,88	116,4	11983	227
THF	5,91	177,3	13043	213

Resultados obtidos para as fibras de sisal modificadas com ClO₂ + PFA, 30°C

Sonda	t _{retenção} (min)	Vn	RT ln Vn (J/mol)	a (γ^D_L) ^{1/2} (A ² mJ ^{0,5} m ⁻¹)
C ₅	1,17	35,3	8976	179
C ₆	1,74	52,4	9974	218
C ₇	3,71	111,5	11876	256
C ₈	7,88	236,5	13770	289
C ₉	17,03	510,9	15710	328
C ₁₀	32,05	961,6	17303	362
CHCl ₃	3,77	113,1	11911	227
THF	6,98	209,6	13466	213

Resultados obtidos para as fibras de sisal modificadas com K₂Cr₂O₇ + PFA, 30°C

Sonda	t _{retenção} (min)	Vn	RT ln Vn (J/mol)	a (γ^D_L) ^{1/2} (a ² mJ ^{0,5} m ⁻¹)
C ₅	1,20	36,1	9035	179
C ₆	2,31	69,3	10678	218
C ₇	4,41	132,5	12310	256
C ₈	8,70	261,2	14020	289
C ₉	21,50	645,3	16296	328
C ₁₀	46,45	1393,5	18238	362
CHCl ₃	3,53	105,9	11739	227
THF	10,56	316,8	14485	213

ANEXO 3 – Espectro de Ressonância Magnética Nuclear - RMN ^{31}P
Poliálcool Furfurílico

***ANEXO 4 – FICHA DE INFORMAÇÕES TÉCNICAS E DE
SEGURANÇA DOS PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS***

INDEX

A

ácidos mucônicos, 184
adesão fibra-matriz, 36, 42, 125, 167, 214, 228, 229
Agave sisalana, 30
agente
amortecedor de impacto, 222
de acoplamento, 42, 49 228, 231
de plasticização, 42
de tenacificação, 48
modificador de impacto, 44, 48, 50, 227, 233
aglomerados de fibras, 119, 123, 230
álcool furfurílico, 46, 65, 76, 78, 82, 176, 177, 178, 182, 184, 193, 194, 195, 196, 197, 203
amortecimento, 60, 62, 134, 135, 137, 139, 140, 142
anidrido acético, 35
ânion fenolato, 37, 38
arabinose, 180
aqueamento das fibras, 120, 126, 133

B

biodegradação, 23, 24, 29, 90, 155, 156, 157, 158, 210, 211
biomassa, 30, 43, 46
borracha líquida, 48
borracha natural, 48
borracha nitrílica, 48
Brasil, 23, 30, 31
butadieno nitrílico líquido, 48

C

capilaridade, 41, 111
características morfológicas, 124, 226, 230
caráter
ácido/base, 52, 56 161, 162, 164, 205
hidrofílico, 171

carboidratos, 65, 144, 202, 213
celobiose, 32, 180
celulase, 90, 155, 158, 210, 212
celulose, 32, 138, 155
cera, 32
cera de carnaúba, 68
ciclo
de cura, 67, 105, 110
de vida anual, 195
clorito de sódio, 75
clorofórmio, 56, 89, 161, 204
coeficiente de difusão, 59, 116, 129, 221, 235
componente dispersiva da energia, 52
componente polar da energia, 52
composição química, 27
comprimento crítico, 121
comprimento das fibras, 119, 121
CONAB, 31
copolímero de acrilonitrila e butadieno com terminação carboxilada, 48
corrosão, 25

D

decomposição térmica, 51, 137, 151, 195, 197, 209
deformação plástica, 224
degradação
biológica, 29, 155, 158
enzimática, 90, 155, 158, 210, 212
térmica, 36, 151, 208
densidade, 25, 30, 104, 114, 136, 139
densidade de entrecruzamento, 41, 104, 114, 115, 136, 139
desempenho mecânico, 36, 119, 230
desenvolvimento sustentado, 30
desenvolvimento tecnológico, 3
dicromato de potássio, 46
dimetilol, 38
dióxido de cloro, 46, 75

dureza, 25

E

elastômero, 47
enchimento, 28
energia livre de superfície, 52
estabilidade dimensional, 42, 58
estabilidade térmica, 40, 51, 150
exudação, 226

F

fenol, 37
fibras
acetiladas, 35
de sisal tratadas com ClO_2 + AF, 199, 202, 203
de sisal modificadas com ClO_2 + PFA, 202, 205, 267
de sisal modificadas com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + PFA, 199, 202, 211, 267
de sisal pré-impregnadas, 231
sintéticas, 23, 29, 30, 35, 36, 41, 59, 134
tratadas com lignina Indulin, 147, 150
tratadas com lignina Organosolve, 147, 170
filme polimérico, 232
flexão, 35, 43, 223
fontes não renováveis, 29, 43
fontes renováveis, 23, 29, 41, 43, 177
força de moldagem, 105
forças de van der Waals, 52
formação de aglomerados, 122, 124, 130, 225, 229, 230
formaldeído, 37
fração de fibras, 123, 137
furfural, 46

G

galactose, 180
ganho de massa, 79, 83, 184, 197, 198, 199
glucose, 80, 180

grau de entrecruzamento, 63, 115, 224
grau de polimerização, 32
grupo metoxila, 186, 190
grupos hidroximetila, 143
Guaiacila, 33, 46, 182, 183, 186, 188, 192, 201

H

hemicelulose, 32, 80, 163, 179
hidrólise ácida, 80
hidroximetilfenóis, 38
higroscopicidade, 36, 220

I

impacto ambiental, 23, 29
índice de cristalinidade, 27, 88, 149, 207, 213
indústria química, 28
interações fibra-fibra, 119
interações fibra-matriz, 51, 109, 216
interdifusão, 42, 105, 110, 111, 112, 165, 167, 203, 225
interface fibra-matriz, 42, 64, 137, 213, 221, 227, 232
interfase, 64

L

lei de Fick, 114, 115, 128, 172, 220
leis ambientais, 29
ligações
do tipo éter, 186, 187
hidrogênio, 49, 53, 156, 179
não etéreas, 186
lignina, 32, 43, 80, 144, 179
lignina hidroximetilada, 45, 143
lignina Klason, 81, 145
lignina Kraft, 195

M

madeira, 3, 26, 56, 65, 144, 186
manose, 180

máquina
 "paraibana", 31
 material termorrígido, 40
 matéria-prima excedente, 30
 matrizes
 epóxi, 49, 50, 225, 229
 poliméricas hidrofóbicas, 36
 termoplásticas hidrofóbicas, 36
 mecanismo
 "fiber-breakage", 100
 "debonding", 100
 "fiber bridging", 102
 "fiber-breakage", 102
 "pull out", 98, 100, 102
 de difusão, 58, 115, 132, 218, 220, 234
 meio ambiente, 23, 29, 30
 mercerização, 163
 metileno glicol, 37
 método de Dorris e Gray, 54
 microtrincas, 111, 142
 microvazios, 95, 99, 110, 171, 220
 misturador fibra/matriz, 68
 modelo de difusão de Fick, 114, 132
 modificador de impacto *Consulte agente*
 modificadores de superfície, 42
 módulo
 de armazenamento, 62, 134, 137, 138, 140, 174, 217
 de perda, 62, 134, 135, 136, 139, 216
 monossacarídeos, 32, 80, 180
 morfologia, 27, 63, 122, 125, 135, 153, 154, 163, 202, 223, 228, 231

N

natureza hidrofílica, 36, 41, 57, 127, 130
 natureza química, 42, 51, 115, 116, 129, 132, 157, 163, 235
 norma ASTM, 90, 92, 103

norma TAPPI, 72, 85, 86, 87
 novalacas, 37

P

para –hidroxilas, 33, 46
 parede celular, 93, 155
 pectina, 32
 p-hidroxifenila, vi, 33, 144, 148, 182, 183, 187, 191, 192, 201
 poliálcool furfurílico, 46, 178, 182, 184, 193, 195, 196, 203
 polibutadieno hidroxilado, 47, 66, 79, 221, 260
 polietileno de baixa densidade, 35
 polímeros, 3, 28, 29, 47, 57, 58, 59, 63, 90, 134
 polioses, 32
 polissacarídeos, 32, 46, 155, 209
 ponto de gelificação, 110, 111
 pontos de tensão, 97, 100, 108, 120, 123, 126, 133, 142, 169
 porosidade, 36
 pré-impregnação, 50, 231, 233, 235
 pré-polímero, 39, 65, 115
 pressão final de moldagem, 51, 97, 100, 104, 105, 115, 116
 processo
 de polpação Kraft, 44, 65, 144
 de tenacificação, 48, 225, 226, 228, 229, 230
 Organosolve, 44, 144, 157, 176
 proporção de fibras, 117, 139
 propriedades
 dinâmico-mecânicas, 135
 mecânicas, 36
 protolignina, 46, 47, 151, 152, 153, 156, 209

Q

quinonas
 orto, 46
 para, 46

R

razão de aspecto, 119
razão de inclinação, x, 160, 161
reação
de cura, 94
de Diels-Alder, 46, 176
de entrecruzamento, 101
de entrecruzamento térmico, 40
de graftização, 46
de hidroximetilação, 44, 73, 157
de oxidação, 46
reciclagem, 23
resina
fenólica, 37, 49, 66, 222
furânicas, 46, 76
resistência
à fratura, 41, 48
à tração, 26, 150, 206
ao fogo, 40
mecânica, 28, 90
química, 40
resol, 37, 49, 65
resorcinol, 66
rigidez, 26, 28, 30, 31, 60, 134,
137, 138, 217

S

Siringila, 33, 46, 182, 183, 186,
188, 192, 201
Sistema de classificação de
compósitos, 27
solicitação mecânica, 28
solo simulado, 90, 155, 156, 157,
158, 210, 211, 212
sulfito de sódio, 75

T

tangente de perda, 62
temperatura
de decomposição, 51, 63
de transição vítrea, 48, 63, 134
tempo de retenção, 159, 160, 161
tempo de serviço, 29
tenacidade, 25, 26, 48, 60, 69,
134, 222
tenacificação *Consulte* processo
termorrígido fenólico, 40, 50,
104, 222, 223, 224, 225, 226
tetraidrofurano, 56, 161, 204
trabalho de adesão, 53, 54
transferência de carga, 36, 122,
123, 124, 168, 216, 225
tratamento
alcalino, 35
químico, 43
térmico, 36
trimetilol, 38

V

velocidade de degradação, 29
viscosidade, 48, 76, 222, 227,
230, 231
volume
de fibras, 119
de retenção, 54
volumes livres, 173, 220, 221,
235

X

xilanas, 34, 180, 181, 190
xilose, 80, 180, 189, 190