

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE POR FEIXE DE
ELÉTRONS NA INCORPORAÇÃO DE FIBRA DE PIAÇAVA (ATTALEA
FUNIFERA MART.) NO COPOLÍMERO DE ETILENO E ÁLCOOL VINÍLICO
(EVOH)**

BEATRIZ RIBEIRO NOGUEIRA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações**

Orientadora:

Dra. Esperidiana Augusta Barretos de Moura

SÃO PAULO

2012

*Aos meus avós (In Memoriam) Thereza,
Laurinda e José, meus pais Mauro e
Lourdes e minha irmã Letícia pela
dedicação, apoio e carinho.*

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Doutora Esperidiana Augusta Barretos de Moura por todo o tempo e empenho a mim dedicados.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN –SP), em especial ao Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) por ter disponibilizado suas instalações para o desenvolvimento deste trabalho.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela bolsa concedida.

Aos amigos e colegas do Centro de Tecnologia das Radiações pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho, em especial ao Dr. Wilson Calvo, Dra. Margarida; MSc. Hiroshi, MSc. Djalma, Dra. Luci, Dra. Celina, Dra Yasko, Dra. Célia, Amanda, Clécia, Cristina, João Trencher, Larissa, Maiara, Mara, Mariana, Robinson, Thiago Luis, Vitor Miranda e Weverton e aos secretários Marcos e Cláudia.

Ao Vinícius Freire Elias do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelo auxílio e viabilização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Msc. Angel Ortiz, à Renata Naomi Morita e Anselmo Venâncio Silva por todo o auxílio durante a realização deste trabalho.

Aos Dr. Nelson Batista de Lima, MSc. Rene Ramos de Oliveira e Dr. José Roberto Martinelli do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN –SP) pelo auxílio na realização das análises de difração de raios X e análises do tamanho das partículas por laser, respectivamente.

Ao Dr. Marcos Antônio Scapin e à Dra. Vera Lucia Ribeiro Salvador do Centro de Química e Meio Ambiente (CCTM) do Instituto de Pesquisas

Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN –SP) pelo auxílio na realização das análises de fluorescência de raios X.

À A. Schulman, Inc. (MASH Compostos Plásticos), em especial ao diretor para a América Latina o MSc. Sérgio Dulcini, e ao gerente de desenvolvimento de produto Tiago Piccoli, por toda a contribuição para a preparação dos materiais compósitos.

À Dra. Anne Cristine Chinellato da Universidade Federal do ABC (UFABC) pela contribuição na preparação dos materiais compósitos.

Aos Engenheiros Carlos Gaia da Silva e Elizabeth S. R. Somessari pela realização dos ensaios de irradiação.

Ao Engenheiro Domingos Gouveia Paiva e ao Douglas Amorim Paiva da AX Plásticos Maquinas Técnicas Ltda. pela colaboração técnica, e por possibilitar o uso de seus equipamentos para a preparação das amostras de filmes.

Ao Diego Vergaças de Sousa Carvalho pelo apoio, auxílio e tempo a mim dedicados.

“Seja prático, assim como generoso em seus ideais. Mantenha seus olhos nas estrelas, mas lembre-se de manter os pés no chão.”

Theodore Roosevelt

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE POR FEIXE DE ELÉTRONS NA INCORPORAÇÃO DE FIBRAS DE PIAÇAVA (*ATTALEA FUNIFERA* MART.) NO COPOLÍMERO DE ETILENO E ÁLCOOL VINÍLICO (EVOH)

Beatriz Ribeiro Nogueira

RESUMO

O objetivo deste trabalho é explorar a contribuição da radiação ionizante por feixe de elétrons na incorporação de fibras de piaçava (proveniente de resíduos de fábricas de vassouras) no copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) para a obtenção de um material compósito “EVOH-Piaçava” para aplicações no segmento de embalagens. O interesse por esta fibra deve-se tanto a suas propriedades intrínsecas quanto a sua morfologia, além do fato de ser biodegradável. Os compósitos de EVOH reforçado com 5 % ou 10 %, em massa, de fibras de piaçava, em pó, com granulometria igual ou menor que 125 μm , não tratadas ou tratadas com 1 % de silano, foram obtidos por extrusão, utilizando-se uma extrusora dupla rosca. Foram confeccionados filmes dos materiais compósitos obtidos e da resina EVOH utilizando-se o processo de extrusão plana, para a viabilização dos ensaios de caracterização mecânica e de barreira a oxigênio dos materiais obtidos. As amostras de EVOH e dos compósitos foram submetidas à radiação ionizante em um acelerador de elétrons, às doses de radiação de 0 a 500 kGy. Os resultados das análises de MEV e difração de raios-X dos compósitos sugerem uma boa adesão fibra-matriz, o que pode ser confirmado também pela sua maior resistência à tração no ponto de ruptura quando comparada àquela do EVOH puro. Os resultados mostraram que a incorporação de fibras de piaçava pode promover melhor barreira ao oxigênio em comparação com o EVOH puro, em condições de umidade relativa alta. Observou-se que, após a irradiação, o filme de EVOH apresentou melhor barreira ao oxigênio em condição de umidade relativa alta quando comparado ao EVOH não irradiado nesta mesma condição, indicando o tratamento por radiação como efetivo para melhoria de barreira a oxigênio nas condições estudadas.

**EVALUATION OF ELECTRON BEAM RADIATION EFFECTS IN THE
INCORPORATION OF PIASSAVA FIBERS (*ATTALEA FUNIFERA* MART.) ON
ETHYLENE VINYL ALCOHOL COPOLYMER (EVOH)**

Beatriz Ribeiro Nogueira

ABSTRACT

The aim of this work is to explore the contribution of ionizing radiation in the incorporation of piassava fibers (derived from wastes from broom factories) in the ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH), to obtain a composite material, "EVOH-Piassava", for packaging applications. The interest in this fiber is due to its inherent properties and morphology as well as being biodegradable. The EVOH composite reinforced with 5% or 10%, by weight of piassava fiber powder with a particle size equal to or less than 125 μm , untreated or treated with 1% silane, were obtained by extrusion, using a twin screw extruder. For carrying out the tensile tests and oxygen barrier of the materials obtained, films were produced from composite materials and EVOH resin was obtained using the process of flat extrusion. Samples of EVOH and the composites were irradiated using an electron accelerator, at doses from 0 to 500 kGy. The results of SEM analysis and X-ray diffraction of composites suggest a good fiber-matrix adhesion, which can be also confirmed by its higher tensile strength at break, compared to that of neat EVOH. The results showed that the incorporation of piassava fibers can promote better oxygen barrier compared to the neat EVOH, in conditions of high humidity. It was observed that, after irradiation, the EVOH film showed better oxygen barrier in high humidity condition, when compared to the non-irradiated EVOH under the same condition, indicating radiation as an effective treatment to improve oxygen barrier in the studied conditions.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Compósitos	5
3.2 Compósitos poliméricos com fibras vegetais	8
3.3 Polímeros	9
3.4 Copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH)	10
3.5 Fibras naturais vegetais	12
3.5.1 Fibra de piaçava (<i>Attalea funifera</i> Mart.)	14
3.6 Interface entre a fibra e matriz	18
3.6.1 Silano como agente de acoplamento	19
3.7 Radiação ionizante.....	20
3.7.1 Efeito fotoelétrico	21
3.7.2 Efeito Compton	22
3.7.3 Produção de pares.....	23
3.8 Acelerador de elétrons	23
3.9 Efeitos da radiação em polímeros.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Materiais.....	28
4.2 Métodos	28
4.2.1 Produção do pó de piaçava.....	28
4.2.2 Incorporação do pó de piaçava na matriz	29
4.2.3 Ensaio de irradiação.....	30

4.2.4	Produção dos filmes.....	31
4.2.5	Caracterização	32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1	Aspectos visuais das amostras estudadas.....	44
5.2	Análises das fibras de piaçava.....	44
5.2.1	Caracterização orgânica	44
5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de raios-X (EDS)	45
5.2.3	Análise do tamanho das partículas	48
5.2.4	Fluorescência de raios-X (WDXRF)	48
5.2.5	Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	49
5.2.6	Termogravimetria (TG).....	50
5.3	Análises do EVOH e seus compósitos.....	52
5.3.1	Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)	52
5.3.2	Difração de raios-X (XRD).....	59
5.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	63
5.3.4	Fração sol-gel	70
5.3.5	Determinação da densidade	70
5.3.6	Índice de fluidez (MFI).....	71
5.4	Avaliação dos filmes produzidos.....	72
5.4.1	Ensaio mecânicos de tração	72
5.4.6	Permeabilidade ao gás oxigênio	76
6.	CONCLUSÕES	78
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS	80
	APÊNDICES	81
	APÊNDICE A	81
	APÊNDICE B	85

APÊNDICE C	89
APÊNDICE D	93
APÊNDICE E	97
REFERÊNCIAS.....	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de classificação para os diversos tipos de compósitos.....	6
Figura 2 – Representação esquemática de compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e orientadas aleatoriamente e (c) curtas e alinhadas.....	7
Figura 3 - Estrutura química do copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH)...	10
Figura 4 – Piaçaveira <i>Attalea funifera</i> Mart.	15
Figura 5 – Cadeia produtiva da piaçava.....	16
Figura 6 – Trabalhadoras realizando a limpeza e penteamento das fibras de piaçava.....	17
Figura 7 – Extração da piaçava <i>Leopoldina piassaba</i> Wallace	17
Figura 8 – Estrutura molecular do silano utilizado como agente de acoplamento (γ -metacrilatopropiltrimetoxissilano).....	20
Figura 9 - Efeito fotoelétrico	22
Figura 10 - Efeito Compton	22
Figura 11 - Produção de pares.....	23
Figura 12 - Comparação de um tubo de imagens de um televisor com o acelerador de elétrons.	24
Figura 13 – Exemplificação do processo de degradação por radiação.....	26
Figura 14 – Exemplificação do processo de reticulação por radiação	26
Figura 15 – Moinho de bolas utilizado para a moagem de fibras de piaçava.....	29
Figura 16 - Extrusora dupla rosca (ZSK 18 Megalab).....	30
Figura 17 - Acelerador de elétrons modelo "Dynamitron II"	31
Figura 18 – Micro extrusora	32
Figura 19 - Sistema de extração Soxhlet	33
Figura 20 - Microscópio eletrônico de varredura	36
Figura 21 – Evaporadora (sputter) Balzers Union SCD 040.	37
Figura 22 – FTIR Spectrum 400 da Perkin-Elmer	38

Figura 23 – SDT Q600 da TA Instruments.....	39
Figura 24 – Dinamômetro universal Lloyd LRX Plus.....	42
Figura 25 – Esquema de funcionamento de um equipamento de avaliação de taxa de permeabilidade ao oxigênio.....	43
Figura 26 - Superfície da fibra de piaçava <i>Attalea funifera</i> Mart. nas ampliações de 200 vezes (a), 500 vezes (b), 1000 vezes (c), 3500 vezes (d).....	45
Figura 27 - Espectrometria de raios-X realizada na superfície da fibra de piaçava.....	46
Figura 28 – Micrografias do pó de fibra de piaçava não tratada nas ampliações de 500 vezes (a), 1000 vezes (b), 3000 vezes (c), 50000 vezes (d).....	47
Figura 29 - Micrografias do pó de fibra de piaçava tratada com silano nas ampliações de 500 vezes (a), 1000 vezes (b), 3000 vezes (c), 50000 vezes (d).....	47
Figura 30 – Distribuição de tamanhos de partículas do pó de piaçava	48
Figura 31 – Espectros de infravermelho das fibras de piaçava tratadas e não tratadas.	50
Figura 32 – Curvas de TG das fibras de piaçava tratada e não tratada.....	51
Figura 33 – Curvas de TG para os materiais não irradiados. As curvas de “EVOH/5% Piaçava T” e “EVOH/10% Piaçava T” referem-se, respectivamente, aos compósitos com 5 % e 10 % de fibra de piaçava tratada com silano.....	52
Figura 34 – Temperatura de fusão do EVOH e seus compósitos com piaçava. ...	59
Figura 35 – Difractogramas comparativos do EVOH e seus compósitos com piaçava.....	60
Figura 36 – Difractogramas comparativos do EVOH em função da dose de radiação aplicada.....	61
Figura 37 – Difractogramas comparativos do compósito de EVOH/5% Piaçava em função da dose de radiação aplicada.....	61
Figura 38 – Difractogramas comparativos do compósito de EVOH/5% Piaçava T (piaçava tratada) em função da dose de radiação aplicada.....	62
Figura 39 – Difractogramas comparativos do compósito de EVOH/10% Piaçava em função da dose de radiação aplicada.....	62
Figura 40 – Difractogramas comparativos do compósito de EVOH/10% Piaçava T (piaçava tratada) em função da dose de radiação aplicada.....	63
Figura 41 – Micrografias do EVOH (a), dos compósitos de 5 % de fibra de piaçava não tratada (b) e tratada (c) e dos compósitos de 10 % de fibra de piaçava não tratada (d) e tratada (e).....	64

Figura 42 – Micrografias do EVOH irradiado nas doses de radiação de 50 a 500 kGy (de “a” a “j” respectivamente).....	65
Figura 43 – Micrografias do EVOH/5 % Piaçava irradiado nas doses de radiação de 50 a 500 kGy (de “a” a “j” respectivamente).....	66
Figura 44 – Micrografias do EVOH/5%Piaçava tratada irradiado nas doses de radiação de 50 a 500 kGy (de “a” a “j” respectivamente).....	67
Figura 45 – Micrografias do EVOH/10%Piaçava irradiado nas doses de radiação de 50 a 500 kGy (de “a” a “j” respectivamente).....	68
Figura 46 – Micrografias do EVOH/10%Piaçava tratada irradiado nas doses de radiação de 50 a 500 kGy (de “a” a “j” respectivamente).....	69
Figura 47 – Resultados dos ensaios de fração sol-gel para o EVOH e seus compósitos com fibra de piaçava conforme a dose de radiação aplicada	70
Figura 48 – Densidades obtidas para o EVOH e seus compósitos com fibra de piaçava.....	71
Figura 49 – Resultados dos ensaios de MFI para o EVOH e seus compósitos com piaçava.....	72
Figura 50 – Resultados de resistência à tração no ponto de ruptura, no sentido longitudinal dos filmes analisados.....	73
Figura 51 – Resultados da porcentagem de alongação na ruptura no sentido longitudinal dos filmes analisados.....	74
Figura 52 – Resultados de resistência à tração no ponto de ruptura no sentido transversal dos filmes analisados	75
Figura 53 – Resultados da porcentagem de alongação na ruptura no sentido transversal dos filmes analisados	76
Figura 54 – Micrografias do EVOH não irradiado na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes.....	81
Figura 55 – Micrografias do EVOH irradiado a 50 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	81
Figura 56 – Micrografias do EVOH irradiado a 100 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	82
Figura 57 – Micrografias do EVOH irradiado a 150 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	82
Figura 58 – Micrografias do EVOH irradiado a 200 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	82

Figura 59 – Micrografias do EVOH irradiado a 250 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	83
Figura 60 – Micrografias do EVOH irradiado a 300 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	83
Figura 61 – Micrografias do EVOH irradiado a 300 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	83
Figura 62 – Micrografias do EVOH irradiado a 400 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	84
Figura 63 – Micrografias do EVOH irradiado a 450 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	84
Figura 64 – Micrografias do EVOH irradiado a 500 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	84
Figura 65 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava não irradiado na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	85
Figura 66 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 50 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	85
Figura 67 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 100 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	86
Figura 68 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 150 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	86
Figura 69 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 200 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	86
Figura 70 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 250 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	87
Figura 71 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 300 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	87
Figura 72 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 350 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	87
Figura 73 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 400 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	88
Figura 74 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 450 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	88
Figura 75 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 500 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	88

Figura 76 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada não irradiado na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	89
Figura 77 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada irradiado a 50 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	89
Figura 78 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada irradiado a 100 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	90
Figura 79 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada irradiado a 150 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	90
Figura 80 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada irradiado a 200 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	90
Figura 81 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada irradiado a 250 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	91
Figura 82 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada irradiado a 300 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	91
Figura 83 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada irradiado a 350 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	91
Figura 84 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada irradiado a 400 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	92
Figura 85 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada irradiado a 450 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	92
Figura 86 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada irradiado a 500 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	92
Figura 87 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava não irradiado na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	93
Figura 88 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 50 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	93
Figura 89 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 100 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	94
Figura 90 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 150 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	94
Figura 91 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 200 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	94
Figura 92 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 250 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	95

Figura 93 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 300 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	95
Figura 94 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 350 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	95
Figura 95 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 400 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	96
Figura 96 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 450 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	96
Figura 97 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 500 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	96
Figura 98 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano não irradiado na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	97
Figura 99 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano irradiado a 50 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	97
Figura 100 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano irradiado a 100 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	98
Figura 101 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano irradiado a 150 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	98
Figura 102 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano irradiado a 200 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	98
Figura 103 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano irradiado a 250 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	99
Figura 104 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano irradiado a 300 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	99
Figura 105 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano irradiado a 350 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	99
Figura 106 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano irradiado a 400 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	100
Figura 107 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano irradiado a 450 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	100
Figura 108 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano irradiado a 500 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades selecionadas dos copolímeros EVOH.....	12
Tabela 2 - Composição orgânica das fibras vegetais de uso mais comum.....	14
Tabela 3 - Produção e valores anuais das fibras de piaçava <i>Attalea funifera</i> Mart.....	16
Tabela 4 – Componentes orgânicos da fibra de piaçava <i>Attalea funifera</i> Mart.	44
Tabela 5 – Resultados das análises de fluorescência de raios-X para a fibra de piaçava não tratada.....	49
Tabela 6 – Valores da temperatura inicial de degradação térmica para o EVOH e compósitos de EVOH/Piaçava não irradiados.....	53
Tabela 7 – Valores da temperatura inicial de degradação térmica para o EVOH não irradiado e irradiado em função da dose de radiação aplicada.	53
Tabela 8 – Valores da temperatura inicial de degradação térmica para o EVOH/5% Piaçava em função da dose de radiação aplicada.....	54
Tabela 9 – Valores da temperatura inicial de degradação térmica para o EVOH/5% Piaçava T (fibra de piaçava tratada) não irradiados e irradiado em função da dose de radiação aplicada.....	55
Tabela 10 – Valores da temperatura inicial de degradação térmica para o EVOH/10% Piaçava em função da dose de radiação aplicada.....	55
Tabela 11 – Valores da temperatura inicial de degradação térmica para o EVOH/10% Piaçava T (fibra de piaçava tratada) em função da dose de radiação aplicada.....	56
Tabela 12 – Cristalinidade do EVOH e dos compósitos de EVOH/Piaçava em função da dose de radiação	57
Tabela 13 – Dados de resistência à tração no ponto de ruptura, no sentido longitudinal dos filmes analisados.....	73
Tabela 14 – Dados de resistência à tração no ponto de ruptura, no sentido transversal dos filmes analisados.	75
Tabela 15 - Taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO ₂) de alguns filmes estudados	77

1. INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos são definidos como a junção de pelo menos duas fases de natureza distinta, uma contínua e uma dispersa. Os compósitos poliméricos vêm sendo utilizados em larga escala em diversos campos de aplicação tais como, componentes eletrônicos, peças automotivas, aeronáuticas e aeroespaciais, eletrodomésticos entre outros. Atualmente há uma grande diversidade de materiais compósitos poliméricos, termoplásticos e termofixos, reforçados com uma grande variedade de fibras sintéticas (fibras de vidro, carbono, aramida entre outras) e naturais (piaçava, banana, curauá, juta, cana-de-açúcar entre outras) (AQUINO, 2003; FÉLIX, 2002; SANTIAGO, 2006; THOMAS, 2010; TITA, 2002).

No Brasil, a produção de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais é de extrema importância. A transformação destas fibras em produtos com maior valor agregado, além de contribuir para a preservação do meio ambiente, possibilita que o seu uso sustentável gere benefícios sociais como a criação de empregos diretos, melhoria da qualidade da vida das comunidades envolvidas, que tem nestas fibras sua principal, senão única, fonte de renda e vivem em situação de pobreza, com mínimas condições de saúde, moradia e saneamento básico (BONELLI, 2005; MARINELLI, 2008; SANTIAGO, 2006; SATYANARAYANA, 2007; THOMAS, 2010).

A literatura cita a incorporação de uma ampla variedade de fibras vegetais originárias das florestas brasileiras e/ou da atividade agrícola, como reforço em materiais compósitos de matriz polimérica. Entre estas fibras destacam-se o sisal, coco, algodão, juta, rami, curauá, bagaço de cana de açúcar, bananeira e piaçava "*Attalea funifera* Mart.", por serem fibras de uso mais extenso sobretudo no Brasil (AQUINO, 2002; BONELLI, 2005; D'ALMEIDA, 2006b; MARINELLI, 2008; SATYANARAYANA, 2007).

A piaçava é uma fibra lignocelulósica extraída de palmeiras. Existem duas espécies de piaçava no Brasil: a *Attalea funifera* Mart, de ocorrência natural na mata Atlântica brasileira, encontrada principalmente na região sul do estado da Bahia, conhecida popularmente como piaçava da Bahia, e a *Leopoldina piassaba* Wallace, piaçava encontrada no estado do Pará, originária do alto do rio Negro, Amazonas, e do norte do estado do Pará. No Brasil, o estado da Bahia é responsável por 95 % do total da produção nacional da piaçava (AQUINO, 2002; BONELLI, 2005; D'ALMEIDA, 2006b; SATYANARAYANA, 2007; SCHUCHARDT, 1995).

A piaçava da Bahia foi utilizada neste trabalho, pois diferente da piaçava originária do Amazonas, é resistente a tração, rígida, lisa, de textura impermeável, e conserva sua elasticidade quando umedecida. O interesse por esta fibra deve-se tanto por suas propriedades intrínsecas e custo quanto por sua morfologia. Diferente de outras fibras lignocelulósicas esta piaçava possui uma grande quantidade de lignina (cerca de 48 %) e sílica (aprox. 28 %) os quais lhe conferem as características de impermeabilidade a água e resistência mecânica. Os principais usos desta fibra são fabricação de vassouras industriais e domésticas, escovas industriais, cordas e cestas além de carpetes e telhados. É estimado que cerca de 30 % da fibra é descartada como resíduo nas indústrias de transformação, após a produção (AGRELA, 2009; AQUINO, 2003; D'ALMEIDA, 2006b; D'ALMEIDA, 2006; SATYANARAYANA, 2007; SCHUCHARDT, 1995).

Os copolímeros de etileno e álcool vinílico (EVOH) são uma família de resinas com excelentes propriedades de barreira a gases. Embora os custos envolvidos na sua produção sejam muito elevados, é uma resina muito utilizada na indústria de embalagens para alimentos e na automotiva em tanques de gasolina. Também é utilizada em produtos médicos como bolsas de sangue, entre outros produtos que requerem materiais com altíssima barreira a gás, resistência à permeação de óleos, gorduras e solventes orgânicos, juntamente a uma boa resistência mecânica, elasticidade e alta resistência à abrasão. Contudo, o EVOH é higroscópico e em condições de umidade relativa alta observa-se diminuição da sua temperatura de transição vítrea e redução drástica das suas propriedades de

barreira a gases (CRIPPA, 2006; DENG, 2007; KALFOGLOU, 1998; RINTOUL, 2003; YAMAMOTO, 2001; YEH, 2005).

A radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons) é um método utilizado para a modificação de materiais como polímeros e fibras, assim como para a modificação e/ ou desenvolvimento de novos materiais compósitos de matrizes poliméricas. Estudos realizados nas últimas décadas mostraram que as modificações nas propriedades dos materiais por irradiação são o resultado dos processos de reticulação e cisão, simultâneos durante a irradiação (BUCHALLA, 1993; NAGASAWA, 2005; RATNAM, 2007). Entre as principais vantagens do uso da radiação ionizante para a modificação de materiais pode-se citar: ausência de iniciadores químicos, o processo pode ser realizado à temperatura ambiente, reações livres de solventes e, portanto, não poluentes. Além disso, para muitos materiais tratados pelos processos de radiação, a melhoria das propriedades, como por exemplo, térmicas e mecânicas entre outras, é superior aos resultados obtidos pelos processos convencionais (BUCHALLA, 1993; RATNAM, 2007; GOULAS, 2003). A literatura tem mostrado atualmente um crescimento no uso da radiação ionizante para induzir as modificações em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais (ALESSI, 2007; BEHR, 2006; KHAN, 2008; TSANG, 2000).

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é explorar a contribuição da radiação ionizante por feixe de elétrons na incorporação de fibras de piaçava da espécie *Attalea Funifera Mart*, no copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH), para a obtenção de um material compósito “EVOH-Piaçava” para aplicações no segmento de embalagens.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Compósitos

Muitas das tecnologias modernas requerem materiais com uma combinação de propriedades que não são normalmente encontradas em materiais como os metais, cerâmicas e polímeros (CALLISTER, 2007).

A junção de materiais para a obtenção de propriedades não existentes individualmente em seus componentes ou para melhoria das propriedades dos materiais originais promoveu e ainda promove o desenvolvimento de compósitos (CALLISTER, 2007).

Os compósitos podem ser definidos de diferentes maneiras. Contudo, dentre as inúmeras definições de materiais compósitos, uma definição genérica e ampla é que um material compósito é um material formado a partir pelo menos duas fases, uma fase contínua (matriz) e uma fase dispersa em uma escala microscópica ou macroscópica, diferentes em forma e/ou composição química, cuja junção leva a obtenção de um novo material, com propriedades não exibidas pelos seus componentes individualmente (AQUINO, 2003; CALLISTER, 2007; HULL, 1996; JONATHAN, 1998; JUNIOR, 1989; LUBIN, 1982; NUNES, 1989; VON RECUM, 1998).

As propriedades de um material compósito dependem, dentre diversos fatores, de suas fases constituintes e suas quantidades relativas. As propriedades mecânicas ainda poderão depender das características da fase dispersa que dependerá do tamanho, forma, distribuição e orientação das cargas, da interface entre as fases e da quantidade de cada componente no sistema (CALLISTER,

2007). A fase dispersa do compósito em geral é um componente de reforço que pode alterar a rigidez e a resistência mecânica e a fluidez da matriz.

Os reforços para compósitos poliméricos mais amplamente usados são a fibra de vidro, fibra de carbono, boro, kevlar e amianto (asbestos), seguidos das fibras vegetais como as fibras de juta, de cana-de-açúcar, de coco, sisal, rami, curauá e piaçava (TORREIRA, 1989).

Os compósitos poliméricos ainda podem se classificados como compósitos reforçados com partículas ou fibras, ou compósitos estruturais, como observado na Figura 1.

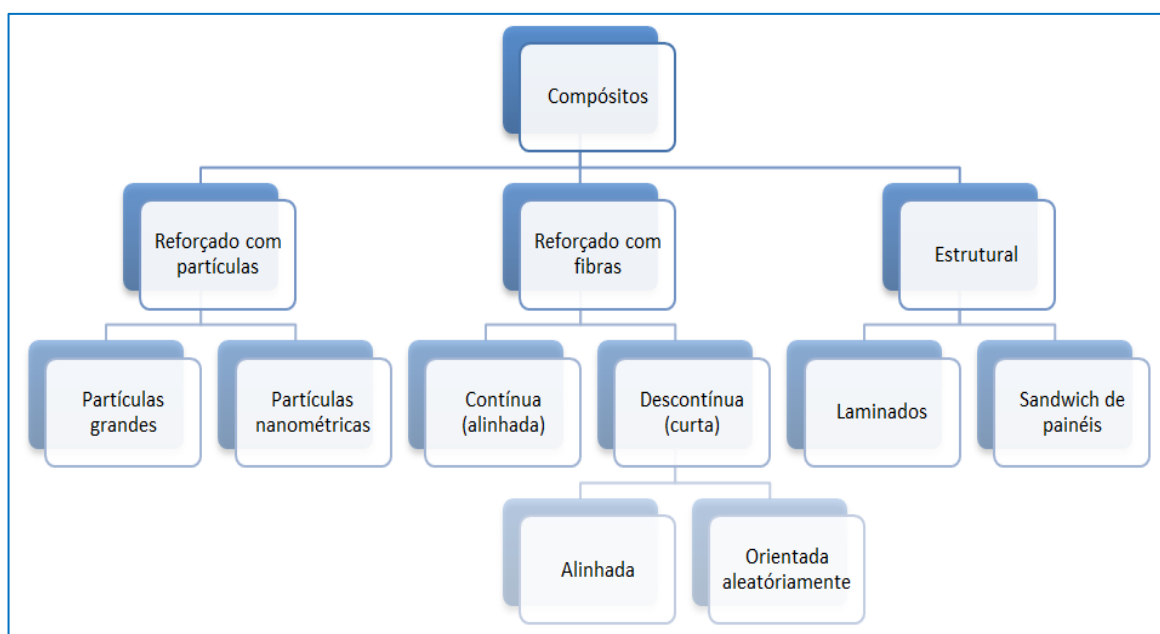


Figura 1 - Esquema de classificação para os diversos tipos de compósitos (CALLISTER, 2007)

Os compósitos estruturais mais comuns são os laminados e os painéis sanduíche. Suas propriedades dependem não só das propriedades dos materiais constituintes, mas também de um projeto geométrico de vários elementos estruturais (CALLISTER, 2007).

Os compósitos reforçados com fibras são tecnologicamente, os compósitos de maior importância. Geralmente espera-se destes compósitos alta resistência e/ou rigidez e menor peso quando comparado aos tradicionais metais

(CALLISTER, 2007). Estes compósitos podem ser agrupados em função da orientação do reforço conforme apresentado na Figura 2.

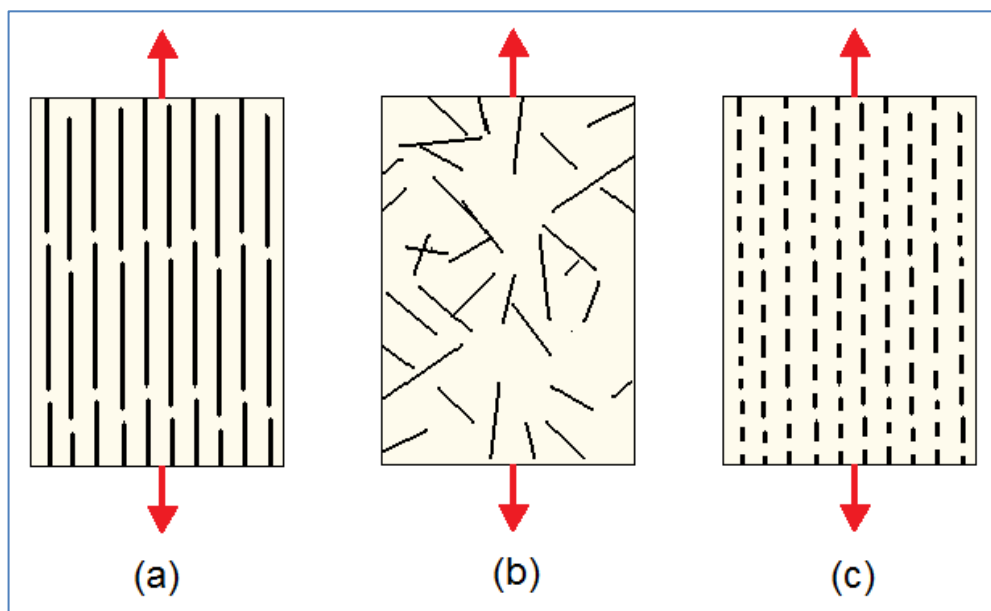


Figura 2 – Representação esquemática de compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e orientadas aleatoriamente e (c) curtas e alinhadas.

(CALLISTER, 2007; MATHEWS, 1994; RAZERA, 2006; THOMAS, 2010).

As fibras são classificadas como curtas ou longas (contínuas) baseando-se numa relação de forma λ , conforme Equação 1, onde $\lambda \leq 100$ representam as fibras curtas e $\lambda > 100$ consideram-se fibras longas (THOMAS, 2010).

$$\lambda = L \cdot D^{-1} \quad (1)$$

Onde (L) representa o comprimento da fibra e (D) o seu diâmetro.

Dentre os tipos de compósitos ainda pode-se citar os compósitos reforçados com partículas grandes ou nanométricas. Baseado na relação de forma λ , apresentada na Equação 1, ainda temos que quando $\lambda \leq 1$ considera-se que o material é particulado. Dentre este material particulado, diâmetros iguais ou menores que 100 nm caracterizam partículas nanométricas (CALLISTER, 2007; CAMARGO, 2006).

3.2 Compósitos poliméricos com fibras vegetais

Com o aumento da necessidade da sociedade para um uso mais racional dos recursos naturais, o uso das fibras vegetais, que antes eram usadas para aplicações como artesanatos, vassouras entre outras, tornou-se uma alternativa para as mais diferentes aplicações, pois são um recurso natural renovável e biodegradável, além de possuírem relativo baixo custo (AGRELA, 2009; MONTEIRO, 2006).

O desenvolvimento de compósitos que utilizem como fase dispersa as fibras vegetais não é algo novo, porém, a proximidade da exaustão dos recursos de fontes não renováveis aumentou a demanda por materiais provenientes de recursos renováveis, biodegradáveis e recicláveis (PICKERING, 2008).

A substituição de fibras sintéticas por fibras vegetais na fabricação de materiais compósitos tem recebido grande atenção de pesquisadores, não apenas pelo fato das fibras vegetais serem proveniente de fonte renovável, mas também por apresentarem excelentes propriedades mecânicas, serem biodegradáveis e apresentarem baixo custo em relação às fibras sintéticas. Além disso, possuem baixa densidade e são menos abrasivas, o que minimiza os desgastes dos equipamentos durante o processamento, quando comparados as cargas minerais como as fibras de vidro e de carbono, o talco e o negro de fumo além de provocar menor impacto ambiental (CAMARGO, 2006; MATTOSO, 1996; PICKERING, 2008; SANTIAGO, 2006; XIONG, 2007).

No Brasil, a grande diversidade de fibras vegetais, além de fatores ambientais e socioeconômicos, tornam a produção de compósitos com fibras vegetais algo de grande importância. Conseqüentemente, as fibras vegetais como a juta, sisal, coco, fibras da bananeira, rami, piaçava, curauá, bagaço de cana-de-açúcar entre outras fibras lignocelulósicas, ganharam a atenção de diversos grupos de pesquisa e têm sido objeto de um grande número de pesquisas (MONTEIRO, 2006; THOMAS, 2010).

Apesar de todas as vantagens apresentadas pelas fibras de origem vegetal, é importante ressaltar que estas fibras também apresentam algumas limitações como a grande variação em propriedades quando comparadas às fibras sintéticas, além da limitação de temperatura durante o processamento, formato, comprimento e higroscopicidade (AZIZ, 1981; STARK, 2001).

3.3 Polímeros

Os polímeros são materiais constituídos de pequenas unidades de repetição conhecidas como meros, a repetição destes meros formam longas cadeias poliméricas conhecidas como macromoléculas. Os polímeros podem provir de origem natural como a borracha natural, a celulose, os polissacarídeos, entre outros; ou de origem sintética como o polipropileno (PP), polietileno (PE), politereftalato de etileno (PET) e o alvo deste estudo o copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH). Os polímeros podem ser classificados também como termofixos (termorrígidos) ou termoplásticos (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006; MANO, 1999; THOMAS, 2010).

Os termofixos geralmente são resinas que formam ligações cruzadas durante o processo de cura. Estas ligações cruzadas tornam os termofixos materiais amorfos, não podendo ser remodelados uma vez curados. Os termofixos em geral, são mais resistentes ao calor, ataques químicos e fadiga quando comparados aos termoplásticos (AQUINO, 2003; CANEVAROLO JÚNIOR, 2006; THOMAS, 2010).

Os termoplásticos consistem em moléculas que podem possuir cadeias lineares ou ramificadas, possuem forte ligação intramolecular, porém ligações intermoleculares fracas. Sob o efeito da temperatura e pressão os termoplásticos amolecem e fluem podendo ser conformados e remoldados. Possuem como vantagens, boa resistência a corrosão, elevada tenacidade, elevado volume de produção, baixa densidade, e a possibilidade de reaproveitamento do material (reciclagem) (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006; MANO, 1999; THOMAS, 2010).

Os termoplásticos podem ser semicristalinos e amorfos e por este motivo as propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas destes polímeros dependem de fatores como o grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Uma alta cristalinidade pode representar maior rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, temperatura de fusão (T_m), entre outros. Contudo, o aumento da cristalinidade pode causar a redução de propriedades como resistência ao impacto, alongação na ruptura e claridade ótica (CAMARGO, 2006).

3.4 Copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH)

O EVOH é um polímero cuja cadeia principal é formada por dois meros diferentes, meros de etileno e álcool vinílico distribuídos aleatoriamente na cadeia, formando-se assim o copolímero. A Figura 3 apresenta a estrutura química e tridimensional do EVOH (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006; OLIVEIRA, 1996; SARANTÓPOULOS, 2002; SELKE, 2004).

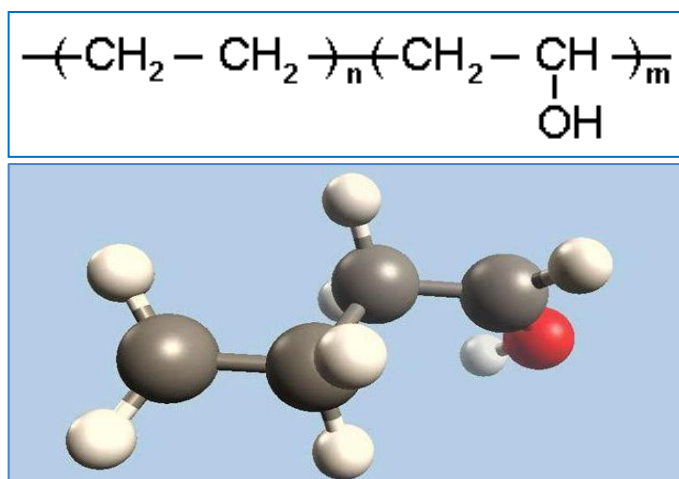


Figura 3 - Estrutura química do copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH).

O EVOH é um copolímero produzido pela hidrólise controlada do copolímero de etileno e de acetato de vinila (EVA), que transforma o grupo acetato de vinila em álcool vinílico (os grupos $-\text{OH}$). Os grupos $-\text{OH}$ são altamente polares aumentando as forças intermoleculares entre a cadeia polimérica da ligação hidrogênio e o rendimento de barreira para os permeantes, enquanto os grupos

etileno mantêm a mobilidade das cadeias moleculares (CRIPPA, 2006; OLIVEIRA, 1996; SARANTÓPOULOS, 2002; SELKE, 2004).

A alta barreira a oxigênio e aromas são as mais importantes propriedades do EVOH. Contudo os grupos –OH, tornam o EVOH hidrofílico, compatíveis com moléculas de água, reduzindo as propriedades de barreira ao oxigênio do material e também sua temperatura de transição vítrea. Sua propriedade hidrofílica faz com que usualmente o EVOH seja incorporado em estruturas de embalagens como uma camada intermediária da coextrusão revestido por poliolefinas ou outros polímeros com boa barreira ao vapor d'água, o que ao mesmo tempo em que melhora a relação de propriedades melhora também os custos envolvidos (KALFOGLOU, 1998; RINTOUL, 2003; YAMAMOTO, 2001; SELKE, 2004).

O EVOH foi introduzido comercialmente na década de 70 no Japão e seu uso se expandiu rapidamente principalmente nas aplicações em que a altíssima barreira ao oxigênio é requerida. As composições do EVOH normalmente variam de 27 a 48 % mol/etileno. As suas propriedades podem variar drasticamente conforme a composição do copolímero. Quando a concentração de etileno é abaixo de 50 mol %, o EVOH demonstra excepcional propriedade de barreira a gases sob condições secas se comparado a outros materiais poliméricos. Na Tabela 1 são sumarizadas algumas propriedades do EVOH em diferentes composições (DENG, 2007; KALFOGLOU, 1998; OLIVEIRA, 1996; SARANTÓPOULOS, 2002; SELKE, 2004).

Tabela 1 – Propriedades selecionadas dos copolímeros EVOH

Propriedade	EVOH 27%mol/etileno	EVOH 32%mol/etileno	EVOH 38%mol/etileno	EVOH 44%mol/etileno
Densidade (g/cm ³)	1,20	1,19	1,17	1,14
Temperatura de fusão - T _m (°C)	191	183	172	165
Temperatura de transição vítrea - T _g (°C)	60	57	53	54
Permeabilidade ao oxigênio cm ³ .20µm/m ² .dia.atm				
0 % U.R.	0,1	0,3	0,6	1,4
90 % U.R.	2,6	3	3,5	4,4
Índice de Fluidez (MFI) (g/10 min/190 °C)	Não flui	1,8	1,7	1,7

FONTE: EVAL, 2011

O EVOH pode ser processado por coextrusão ou laminação, em combinação com polietileno, polipropileno, politereftalato de etileno (PET), poliamida e outras resinas. Devido a esta versatilidade de processamento este copolímero é aplicado em embalagens que incluem estruturas flexíveis e rígidas, sendo consideradas aplicações como embalagens para ketchup, molho de churrasco, maionese, carnes entre outros alimentos, embalagens para solventes e outros produtos químicos e até tanques de gasolina (CRIPPA, 2006; DENG, 2007).

3.5 Fibras naturais vegetais

As fibras vegetais bem como a sua produção destacam-se na estrutura da economia agrícola mundial, e sua industrialização constitui um dos principais setores das atividades industriais. Não há na vida diária de um indivíduo nenhum material mais presente do que as fibras vegetais (MEDINA, 1959).

O grupo das fibras vegetais, sobretudo as lignocelulósicas, é de grande importância, por sua variedade, diversificação de utilidades e o seu emprego mais difundido (AQUINO, 2003; MEDINA, 1959).

É praticamente impossível determinar com precisão o número de plantas que proporcionam fibras que podem ser aplicadas para os mais diversos

fins. No final do século XIX estimavam-se cerca de 600 plantas de fibras úteis à humanidade (MEDINA, 1959).

Dentre a grande variedade de fibras vegetais existentes, pode-se agrupá-las da seguinte forma (MEDINA, 1959; MORASSI, 1994 PICKERING, 2008):

- I. Sementes e frutos: algodão, sumaúma, coco e paina.
- II. Líber: juta, rami, linho e cânhamo.
- III. Folha: sisal, curauá, abacaxi e piaçava.
- IV. Grama e caules: trigo, milho, arroz, cana-de-açúcar e bambu.
- V. Raiz: zacatão.

O interesse no uso de fibras vegetais como o sisal, juta, coco, banana, curauá e a fibra de piaçava, também se deve as mais diversas características e propriedades, que variam conforme a composição química orgânica (lignina, celulose e hemicelulose) e inorgânica, e morfologia de cada fibra (THOMAS, 2010; TITA, 2002).

As fibras são principalmente constituídas de células formadas por microfibrilas cristalinas que são constituídas por celulose e uma matriz amorfa de lignina e de hemicelulose (THOMAS, 2010). A Tabela 2 apresenta alguns valores, obtidos pela literatura, da composição química das fibras mais comuns (AQUINO, 2003; SAVASTANO JÚNIOR, 2000; THOMAS, 2010; TITA, 2002).

Tabela 2 - Composição orgânica das fibras vegetais de uso mais comum.

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Piaçava (<i>Attalea funifera</i> Mart.)	29,0	11,0	45,0
Bagaço de cana (<i>Saccharum officinarum</i> L.)	48,0	24,0	23,0
Bambu (<i>Bambusa vulgaris</i>)	35,0	15,0	27,0
Coco (<i>Cocos nucifera</i> Linn.)	39,5	0,2	43,0
Rami (<i>Boehmeria nivea</i>)	69,0	13,0	1,0
Sisal (<i>Agave sisalana</i> Perrine)	72,5	12,1	9,5

3.5.1 Fibra de piaçava (*Attalea funifera* Mart.)

A piaçaveira *Attalea funifera* Mart. Figura 4, conhecida por piaçava ou piaçaba, pertence a família das palmeiras (Palmaceae) e é nativa do sul do Estado da Bahia, cresce espontaneamente e é explorada economicamente desde o período colonial do Brasil. As palmeiras são essencialmente tropicais, e distinguem-se pela importância que desempenham na economia das populações e regiões de onde se originam. Há muito tempo as qualidades da fibra de piaçava são conhecidas. De origem Tupi, o nome piaçava significa planta fibrosa. Na carta de Pero Vaz de Caminha quando do descobrimento do Brasil (“Carta de achamento do Brasil” de 26 de abril a 2 de maio de 1500) há citações sobre esta palmeira (AQUINO, 2003; CEPLAC, 2011; SEAGRI, 2011).



Figura 4 – Piaçaveira *Attalea funifera* Mart.

A fibra de piaçava da *Attalea funifera* Mart destaca-se, dentre outras fibras lignocelulósicas, por sua alta rigidez e capacidade de formar fibras longas (até 4 metros) além de ser impermeável a água, devido sua grande concentração de lignina que é hidrofóbica (AQUINO, 2003; MONTEIRO, 2006; SATYANARAYANA, 2007; THOMAS, 2010).

Na Tabela 3 são apresentados dados da produção anual, valor movimentado ao ano e valor movimentado por quilograma de piaçava extraída das fibras de piaçava *Attalea funifera* Mart (BRAZILIAN FIBRES, 2011; SEAGRI, 2011).

Tabela 3 - Produção e valores anuais das fibras de piaçava *Attalea funifera* Mart.

Ano	Produção (Toneladas)	Valor total Movimentado (Milhões de reais)	R\$ / kg
2004	96.173	114,44	1,19
2005	86.550	103,11	1,19
2006	80.942	88,90	1,09
2007	82.096	97,80	1,19
2008	78.167	104,12	1,33
2009	72.232	110,24	1,53

A cadeia produtiva da piaçava hoje engloba vários componentes desde os piaçaveiros, produtores (cerca de 1850) e suas famílias que os ajudam até os exportadores como pode ser observado na Figura 5 (GUIMARÃES, 2011).



Figura 5 – Cadeia produtiva da piaçava.
GUIMARÃES, 2011

Após ser extraída, cerca de 30 % da piaçava, durante a fase de limpeza e penteamento da fibra (Figura 6), vira refugo, que é atualmente incinerado, este refugo pode ser aproveitado para diversos usos, principalmente para a produção de materiais compósitos, possibilitando um aumento na receita dos colhedores de piaçava, que recebem aproximadamente R\$ 0,60/kg de fibra limpa. Após a produção de vassouras também há grande geração de refugo de piaçava, pois grande parte das fibras com menos de 50 cm de comprimento são descartadas (AQUINO, 2003; GUIMARÃES, 2011; SAVASTANO JÚNIOR, 2000).



Figura 6 – Trabalhadoras realizando a limpeza e penteamento das fibras de piaçava

Existem duas espécies de piaçava no Brasil: a *Attalea funifera* Mart, encontrada na Bahia e conhecida como piaçava da Bahia, e a *Leopoldina piassaba* Wallace (Figura 7), piaçava do Pará, originária do alto rio Negro, Amazonas, e do norte do Pará. Ambas pertencem à família das palmáceas, são nativas do Brasil e são as principais fornecedoras de fibra de piaçava do comércio, sendo a *Attalea funifera* Mart a maior fornecedora (AQUINO, 2003).



Figura 7 – Extração da piaçava *Leopoldina piassaba* Wallace

A piaçava do Pará tem textura bem mais macia e de maior valor comercial. As folhas são achatadas e sua fibra é flexível e mais elástica. Já a piaçava da Bahia tem a vantagem de ser impermeável, de conservar sua elasticidade quando umedecida e de formar fibras mais longas, além de ser resistente, rígida, lisa, tendo em média 1,1 mm de espessura e alcançando 3,5 metros de comprimento, tornando assim a piaçava da Bahia a de maior interesse (AQUINO, 2003).

Segundo Monteiro (2006) a micromorfologia das fibras lignocelulósicas pode exercer um efeito significativo nas propriedades mecânicas de compósitos com matriz polimérica. Agrela (2009), Aquino (2003), Bonelli (2005), D'almeida (2006a), Monteiro (2006), entre outros, apresentaram em seus trabalhos resultados de ensaios mecânicos e térmicos que demonstram o potencial da fibra de piaçava para incorporação em matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas.

3.6 Interface entre a fibra e matriz

A interface entre a fibra (reforço) e matriz de um compósito representa um dos principais desafios na fabricação deste material, pois um dos requisitos para a obtenção de boas propriedades em compósitos é uma adequada adesão interfacial entre os materiais que o compõem. A interface é o encontro entre as superfícies dos componentes (fases distintas) do compósito por um determinado mecanismo de interação. Há essencialmente duas frentes para o aumento da adesão fibra-matriz, a primeira é alterar a superfície da fibra e a segunda é modificar as propriedades da matriz. Dente estas possibilidades, a adesão pode ocorrer principalmente por meio de três mecanismos de ligações ou até mesmo uma combinação entre estes mecanismos, conforme descrito abaixo (ANDRADE, 2007; PICKERING, 2008; THOMAS, 2010; TITA, 2002).

- ❖ **INTERAÇÃO MECÂNICA** – Esta interação inclui os efeitos de ancoragem e atrito devido às irregularidades nas superfícies da matriz e da fibra. Sabe-se que a rugosidade de um material está diretamente relacionada com a eficiência da ligação. Contudo, poucos são os casos em que a

interação mecânica funciona por si só, em geral necessita-se de outro mecanismo como complemento (THOMAS, 2010).

- ❖ **MÉTODOS FÍSICOS** – alteram a estrutura, superfície e propriedades das fibras sem o uso de agentes químicos, com exceção da mercerização que utiliza hidróxido de sódio (NaOH). Além da mercerização, o tratamento corona, plasma e aquecimento também podem ser classificados como tratamento físico. Como este tipo de tratamento não altera a composição química das fibras, a interface ocorre por meio de uma ligação mecânica entre a fibra e a matriz e pela ação de forças de Van der Waals (PICKERING, 2008; THOMAS, 2010; TITA, 2002).
- ❖ **MÉTODOS QUÍMICOS** – Quando em um compósito, os materiais constituintes são incompatíveis entre si, há a possibilidade de se adicionar um novo material que irá atuar como um agente compatibilizante. Os compatibilizantes são comumente conhecidos como agentes de acoplamento. Estes agentes formam ligações mais fortes, como as ligações covalentes e iônicas, que necessitam uma energia maior para serem rompidas. Os agentes de acoplamento de maior utilização são enxertia, esterificação, tratamento com outros reagentes químicos, além do uso de silanos, que é o agente de acoplamento utilizado neste trabalho (PICKERING, 2008; THOMAS, 2010; TITA, 2002).

3.6.1 Silano como agente de acoplamento

Análoga à aplicação em fibras de vidro, os silanos vem sendo usados como agentes de acoplamento em compósitos de fibras naturais. Os silanos são moléculas bifuncionais, na qual um dos grupos funcionais reage com fibra natural, e o outro grupo funcional pode reagir com a matriz polimérica (grupo orgânico y), estes agentes podem interagir quimicamente ou fisicamente entre os constituintes do compósito promovendo ligações fortes. Contudo o tratamento de fibras com silanos são mais caros quando comparados a outros tratamentos (ANDRADE, 2007; PICKERING, 2008; THOMAS 2010).

É enorme a variedade de silanos utilizados como agente de acoplamento, dentre estes o γ -metacrilatopropiltrimetoxissilano (Figura 8) vem sendo utilizado em outras pesquisas de compósitos com fibra de piaçava e outras fibra naturais vegetais (ANDRADE, 2007; BONELLI, 2005; PICKERING, 2008; SANTIAGO, 2006; THOMAS 2010).

Bonelli (2005) observou que entre outros métodos para melhoria da adesão fibra-matriz, o uso de silano como agente de acoplamento apresentou melhores resultados para fibras de piaçava, quando comparado a outros métodos.

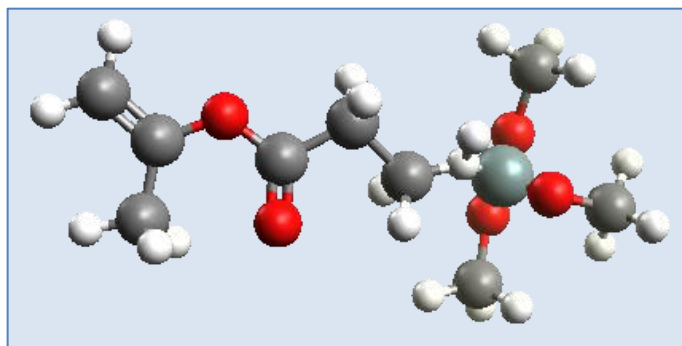


Figura 8 – Estrutura molecular do silano utilizado como agente de acoplamento (γ -metacrilatopropiltrimetoxissilano)

3.7 Radiação ionizante

A Radiação ionizante pode ser uma radiação eletromagnética (raios gama (γ) e raios X) ou de partículas como, por exemplo, a radiação alfa (α) e beta (β) além dos feixes de partículas aceleradas (elétrons, nêutrons, prótons, dêuterons, produtos de fissão, entre outros) (O'DONNELL, 1970; SWALLOW, 1960; VÉRTES et al, 2003).

Na radiação ionizante, quando os elétrons acelerados transferem a energia para o material absorvedor, as ligações eletrônicas do absorvedor se quebram e os elétrons saem de sua trajetória, originando estados excitados ou ionizando-as e gerando íons ou radicais livres. Somente se considera ionização quando a radiação ionizante possui uma energia superior à energia da ligação química e ao interagir com os elétrons das moléculas localizadas ao longo da sua

trajetória perde sua energia. O resultado da absorção desta energia pode gerar a quebra ou o rearranjo das cadeias químicas (DROBNY, 2003; O'DONNELL, 1970; SWALLOW, 1960; VÉRTES et al, 2003).

O Gray (Gy) é definido conforme apresentado na Equação 2:

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ Joule} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2)$$

A interação da radiação ionizante com a matéria pode ocorrer por diversos processos sendo os mais importantes o “efeito Compton”, “efeito fotoelétrico” e “produção de pares”. A predominância de um efeito sobre o outro, depende da energia do fóton ou partícula incidente e do número atômico dos elementos químicos que constituem as moléculas da matéria (DROBNY, 2003; EVANS, 1955; KIRCHER, 1964).

3.7.1 Efeito fotoelétrico

Para energias menores que 0,1 milhões de elétrons-volts (MeV), o modo predominante de interação dos raios γ , em absorvedores com número atômico de médio a alto, é o efeito fotoelétrico. Efeito fotoelétrico é um processo onde o fóton é absorvido por um átomo do material absorvedor, este átomo libera então um elétron, mudando então o estado eletrônico desse átomo (Figura 9) (BOVEY, 1958; EVANS, 1955; SWALLOW, 1960).

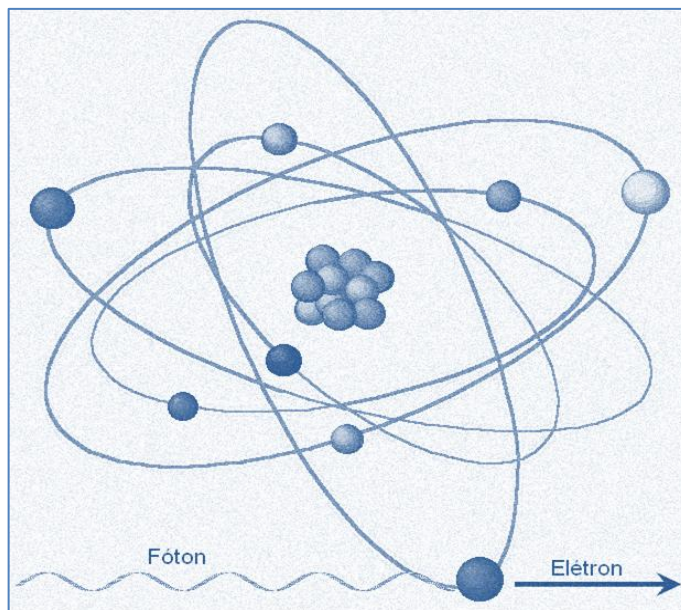


Figura 9 - Efeito fotoelétrico

3.7.2 Efeito Compton

O efeito Compton ocorre quando um fóton incidente interage com um elétron que está fracamente ligado ou livre, este elétron (“recoil electrons”) é ejetado do átomo pelo fóton, que perde parte da sua energia liberando um fóton secundário conforme pode ser observado na Figura 10 (BOVEY, 1958; SWALLOW, 1960).

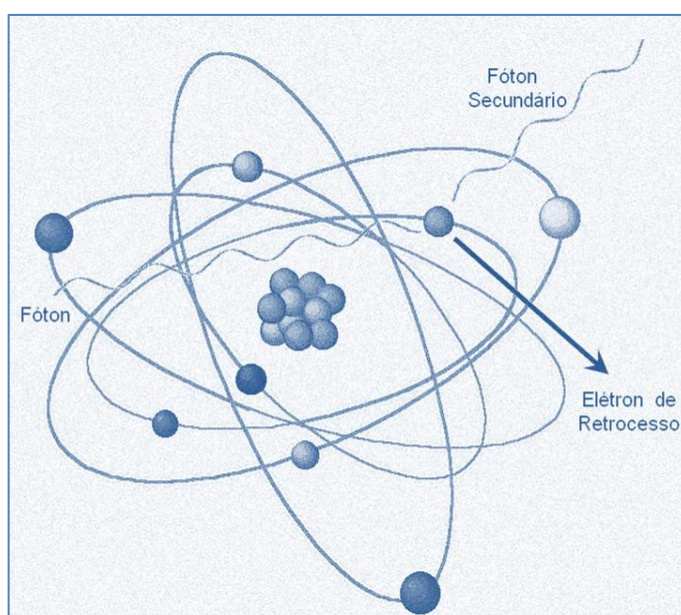


Figura 10 - Efeito Compton

3.7.3 Produção de pares

Na produção de pares, um fóton de energia alta perde toda sua energia em uma colisão com o núcleo do átomo ou com os elétrons e quando o fóton é absorvido pelo elétron, gera um par elétron-pósitron com certa energia cinética, conforme pode ser observado na Figura 11 (BOVEY, 1958; SWALLOW, 1960).

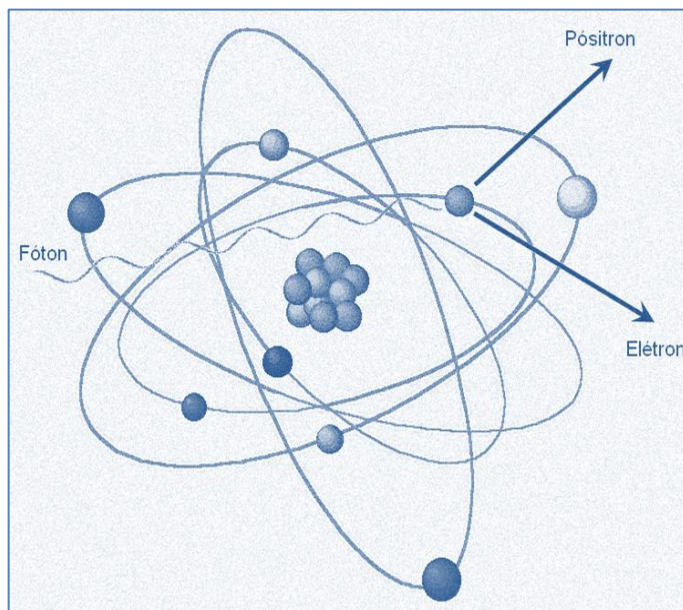


Figura 11 - Produção de pares

Os elétrons podem existir nos estados cinéticos de energia positivo e negativo. O pósitron é uma partícula que possui a mesma massa que o elétron, porém o sinal de sua carga (e o seu momento magnético) que é oposto ao do elétron, ou seja o pósitron é positivo (SWALLOW, 1960).

3.8 Acelerador de elétrons

O acelerador de elétrons é um dispositivo que aplica forças a partículas carregadas por meio de uma combinação de campos elétrico e magnético, o que acaba gerando íons com velocidade e energia cinética alta. Quando se estabelece um potencial de alta tensão entre o cátodo e o ânodo, no vácuo, o cátodo emite o feixe de elétrons. Os aceleradores de elétrons para aplicações industriais podem ser divididos de acordo com a energia do feixe produzido em aceleradores de energia baixa e de energia alta. A Figura 12 apresenta um acelerador de elétrons

comparando-o a um tubo de televisão, que possui funcionamento semelhante com o acelerador (SWALLOW, 1960; TABATA, 1981).

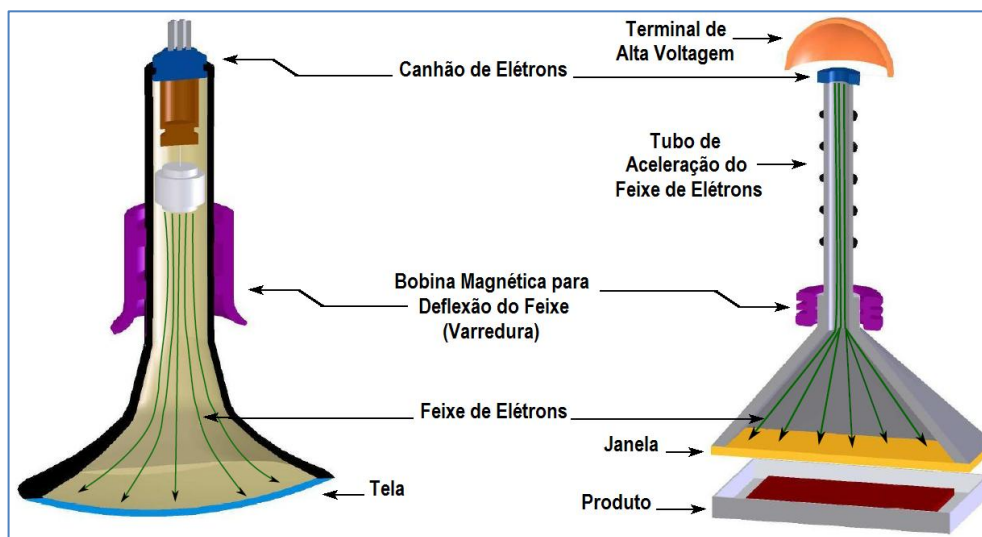


Figura 12 - Comparação de um tubo de imagens de um televisor com o acelerador de elétrons.

Nos últimos anos, os aceleradores de elétrons têm tido grande utilização na indústria de cura de resinas, tintas e vernizes, de reticulação de isolamento de cabos elétricos, espumas de polietileno, pré-vulcanização de componentes para pneus, na produção de tubos e embalagens termorretráteis para alimentos, materiais biomédicos, fitas adesivas, entre outros (MIRANDA, 1999).

Atualmente a radiação ionizante é aplicada com sucesso para a radioesterilização de produtos médicos e farmacêuticos, para a desinfestação de ervas aromáticas secas, especiarias e condimentos vegetais, bem como para a modificação de polímeros com intuito de produzir reticulação, degradação, enxertia ou cura (DROBNY, 2003; GOULAS, 2003; MIRANDA, 1999).

O uso da radiação ionizante em polímeros é uma das maiores aplicações industriais, uma vez que as modificações causadas pela irradiação nos materiais poliméricos pode levar a ganhos de certas propriedades, ampliar o seu campo de aplicação e agregar valor ao produto final (MIRANDA, 1999; VÉRTES, 2003).

3.9 Efeitos da radiação em polímeros

Quando um polímero é submetido à irradiação ocorrem simultaneamente, a cisão das ligações da cadeia principal (degradação) e a formação de ligações químicas entre moléculas poliméricas diferentes (reticulação). Estas reações são concorrentes e a predominância de uma sobre a outra depende das condições de processo e do próprio polímero, ou seja, tipo de radiação, presença de oxigênio, além de aditivos, grau de cristalinidade e homogeneidade do absorvedor, entre outras (BUCHALLA, 1996; MIRANDA, 1999; NOGUEIRA, 2009).

Devido à formação de radicais livres e demais espécies, quando um polímero é irradiado, estas espécies formadas podem ficar aprisionadas por algum tempo na matriz polimérica causando transformações denominadas efeitos pós-irradiação (MIRANDA, 1999).

As mudanças causadas pela radiação ionizante nos polímeros podem modificar suas propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, ópticas, entre outras. Nos materiais de embalagens a ação da radiação, pode, inclusive, alterar as propriedades de barreira (permeabilidade) (BUCHALLA, 1996; VÉRTES, 2003).

3.9.1 Degradação

A degradação pode ser definida como uma série de reações químicas que envolvem também ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula, normalmente com redução da massa molar e conseqüentemente queda nas propriedades físico-mecânicas; modificação química destrutiva, com a quebra de ligações covalentes e formação de novas ligações. No processo de irradiação, ocorre a cisão das moléculas, geração de radicais livres que não irão se recombinar, formando moléculas menores que a inicial (Figura 13). Como exemplo pode-se citar: oxidação, hidrólise, cisão de cadeia, entre outras (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006; MIRANDA, 1999; SCHNABEL, 1981).

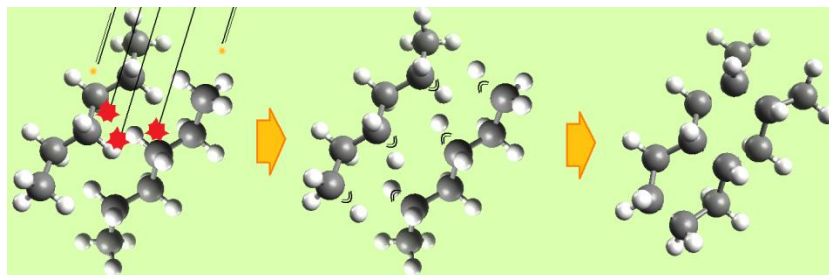


Figura 13 – Exemplificação do processo de degradação por radiação.

Existem alguns polímeros que quando submetidos a radiação sofrem preferencialmente a cisão da cadeia principal da macromolécula, ou seja, são polímeros que degradam quando irradiado, como exemplo pode-se citar o poliisobuteno (PIB), polimetilmetacrilato (PMMA) e o polipropileno (PP). A degradação por radiação do polímero é favorecida pela presença de oxigênio devido, principalmente, a formação de peróxidos, que impedem a recombinação dos radicais poliméricos no final da cadeia (MIRANDA, 1999, VÉRTES, 2003).

3.9.2 Reticulação

A reticulação é a formação de ligações intermoleculares na cadeia polimérica formando redes tridimensionais. Na reticulação as moléculas poliméricas se ligam quimicamente, formando uma única molécula, de massa molar média maior (Figura 14). A reticulação de polímeros pode ser iniciada por radiação ionizante ou por iniciadores químicos (agentes de reticulação) como os peróxidos orgânicos, compostos à base de enxofre, amidas, aminas, silanos, entre outros (ARAÚJO, 2005; MIRANDA, 1999).

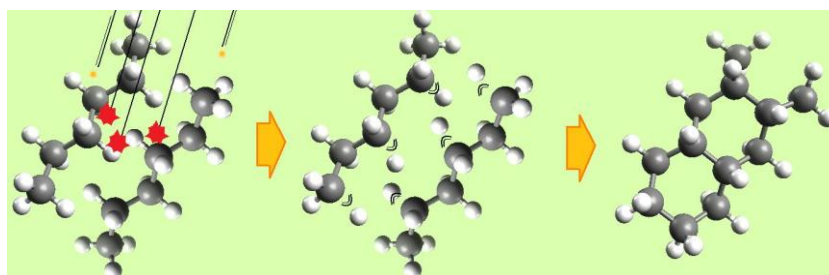


Figura 14 – Exemplificação do processo de reticulação por radiação

O processo de reticulação tem como objetivo conferir aos materiais poliméricos determinadas propriedades, tais como: maior resistência química, maior resistência à degradação térmica, melhores propriedades adesivas, melhores propriedades de barreiras, maior estabilidade ao calor e menor fluidez, entre outras (CLEGG, 1991; MIRANDA, 1999).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a obtenção e desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- ❖ Copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) com 38 %/mol de etileno (grade comercial da EVAL);
- ❖ Fibras de piaçava (*Atallea funifera* Mart.) – resíduos de fibras provenientes das indústrias de fabricação de vassouras e outros artefatos de piaçava;
- ❖ Silano Z-6030 (γ -metacrilatopropiltrimetoxissilano) da Dow Corning – utilizado como agente de acoplamento.

4.2 Métodos

4.2.1 Produção do pó de piaçava

Para remoção das impurezas, os resíduos da fibra de piaçava foram lavados em água corrente e em seguida com água destilada. A fibra foi então seca a 80 ± 2 ° C por 24 h em uma estufa com circulação de ar. As fibras secas foram reduzidas a um pó, com partículas de tamanho igual ou menor que 125 μ m, utilizando um moinho de bolas (Figura 15).



Figura 15 – Moinho de bolas utilizado para a moagem de fibras de piaçava.

4.2.1.1 Tratamento do pó de piaçava

Para o tratamento superficial das fibras, 1 % de silano (porcentagem em massa comparada à fibra) foi dissolvido em uma solução de metanol e agitado por 10 min. A seguir, as fibras foram umedecidas com a solução e em seguida foram secas a $80 \pm 2^\circ \text{C}$ por 24 h para uma redução da umidade.

4.2.2 Incorporação do pó de piaçava na matriz

Os Compósitos de EVOH/Piaçava com 5 % e 10 %, em peso de fibras de piaçava tratadas e não tratadas com silano foram obtidos usando-se uma extrusora dupla rosca, modelo ZSK 18 Megalab” da Coperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co (Figura 16).



Figura 16 - Extrusora dupla rosca (ZSK 18 Megalab).

4.2.3 Ensaio de irradiação

Os ensaios de irradiação foram realizados com doses de radiação de 0 a 500 kGy, à temperatura ambiente e na presença de ar, no acelerador de elétrons modelo “Dynamitron II” (Figura 17), com energia de 1,5 MeV, corrente de 2,81 mA, localizado no CTR-IPEN/CNEN-SP. Nestes ensaios as amostras da resina de EVOH e seus respectivos compósitos, e as fibras de piaçava foram colocadas em porta amostra do tipo fôrma de pirex e submetidas à irradiação, por feixe de elétrons, à taxa de dose de 22,4 kGy/s.

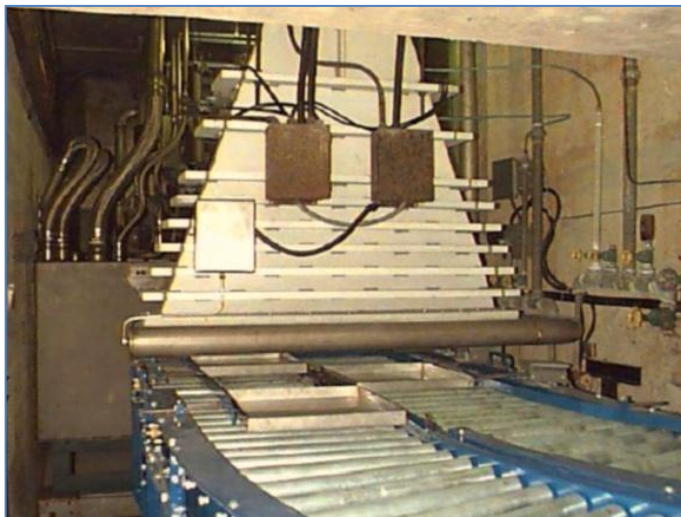


Figura 17 - Acelerador de elétrons modelo "Dynamitron II"

Concluídas as irradiações, para evitar a influência da luz natural ou artificial sobre os resultados das análises, as amostras foram colocadas dentro de sacos plásticos, os quais foram identificados e guardados em local protegido da luz até o momento das análises.

4.2.4 Produção dos filmes

Para produzir os filmes de EVOH e dos compósitos que foram utilizados neste trabalho utilizou-se uma micro extrusora mod. ax 16 l/d 30; com linha de frente para laminados, rosca \varnothing 16 mm L/D 30 própria para termoplásticos, com cabeçote próprio para chapa plana tipo flat die largura 220 mm pertencente à AX Plásticos (Figura 18).



Figura 18 – Micro extrusora

4.2.5 Caracterização

A caracterização dos materiais: fibras de piaçava, EVOH e compósitos foi realizada por meio das seguintes análises:

4.2.5.1 Análises químicas das fibras de piaçava

Para a realização das análises químicas das fibras de piaçava, nas determinações de extrativos totais, lignina e holocelulose, as fibras foram reduzidas a partículas menores que 425 μm (40 mesh) e maiores que 250 μm (60 mesh) pó, seguindo as recomendações das normas TAPPI T 204 cm-07 (Extrativos totais), TAPPI T 13 wd-74 (lignina total), TAPPI-T222 om-88 (lignina insolúvel) e TAPPI-T19 m-54 (holocelulose). (CARVALHO, 2004; MORAIS, 2005; SEVERO, 2006). Cada análise foi realizada em triplicata.

a) Determinação do teor de extrativos totais

Para a determinação do teor de extrativos totais, inicialmente foi determinada a massa das amostras (1 g \pm 0,01). A extração foi realizada

utilizando-se conjuntos de extração constituídos de extratores Soxhlet, condensadores, balões de fundo redondo e mantas aquecedoras (Figura 19). O solvente utilizado foi o tolueno / etanol (1:1 v/v) por 4 h. Em seguida o solvente foi substituído por água, por mais 4 h (CARVALHO, 2004; MORAIS, 2005; SEVERO, 2006).



Figura 19 - Sistema de extração Soxhlet

As amostras foram então secas, em estufa, até massa constante. Os valores obtidos foram então utilizados para o cálculo do teor de extrativos totais utilizando-se a Equação 3:

$$E = (P_e - P_n) \cdot P_e^{-1} \quad (3)$$

Onde: - E é o teor de extrativos totais - P_e é a massa das fibras antes da extração - P_n é a massa das fibras após a extração.

b) Determinação do teor de lignina Klason

Para a realização da determinação do teor de lignina Klason, colocou-se em um tubo de ensaio 1 g de amostra em seguida adicionou-se lentamente uma solução de ácido sulfúrico (72 %) e água destilada. A amostra foi então homogeneizada por agitação contínua por 1 min. Conservou-se a mostra por 24 h à temperatura ambiente. Após o período de 24 h, o conteúdo foi transferido para um balão de 1 litro, adicionou-se então 560 mL de água, seguido de 4 h de refluxo para a hidrolisação das amostras. Filtrou-se então o conteúdo em um cadinho de

vidro sinterizado. Secou-se o cadinho com o conteúdo até massa constante. O valor obtido da massa foi utilizado para o cálculo da porcentagem de lignina insolúvel seguindo a Equação 4 dada a seguir:

$$L = (P_i \cdot P_f^{-1}) \cdot 100 \quad (4)$$

Onde: - L é a porcentagem de lignina insolúvel - P_i é a massa das fibras antes da extração - P_f é a massa das fibras após a extração.

O filtrado obtido foi analisado por espectroscopia UV, onde foi avaliada a absorvância em comprimento de onda 280 e 215 nm. As concentrações de lignina em g/L nas amostras diluídas foram calculadas pela Equação 5.

$$C = [4,53 \cdot (A_{215} - A_{280})] \cdot 300^{-1} \quad (5)$$

Onde: - C é a concentração de lignina solúvel nas amostras diluídas - A_{215} valor da absorvância a 215 - A_{280} valor da absorvância a 280.

A soma das ligninas solúveis e insolúveis é o valor total da lignina.

c) Determinação do teor de holocelulose

A determinação do teor de holocelulose (teor de celulose + hemicelulose) foi realizada em triplicata, conforme descrito a seguir:

Em erlenmeyer de 250 mL adicionou-se 130 mL de água destilada, 1 mL de ácido acético glacial, 2,5 g de clorito de sódio e 3 g da fibra de piaçava. A mistura foi mantida em banho termostatizado a 70 ± 2 °C sob agitação. Após 1 h, adicionou-se novamente 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. Este procedimento foi repetido até o final de 3 h. A mistura foi resfriada abaixo de 10 °C. A mistura foi filtrada em funil de vidro sinterizado, e então lavada até o filtrado sair incolor e com pH igual aquele da água utilizada. Lavou-se com três porções de metanol e secou-se em estufa a temperatura de 105 °C até massa

constante. A seguir transferiu-se o filtrado para um dessecador e pesou-se até massa constante.

O cálculo do teor de holocelulose foi realizado conforme a Equação 6:

$$\% \text{Holocelulose} = (m_1 \cdot m_2^{-1}) \cdot 100 \quad (6)$$

Onde: m_1 é a massa da holocelulose encontrada e m_2 é a massa inicial da amostra.

A holocelulose seca foi submetida a uma extração alcalina com solução de NaOH a 17,5 % (hidróxido de sódio), resultado como fase sólida a α -celulose. O teor de hemicelulose foi obtido pela subtração entre os valores de holocelulose e α -celulose.

d) Determinação do teor de umidade

Para a determinação do teor de umidade da fibra, 1 grama (g) de fibra foi pesada em um frasco pesa-filtro, a seguir a amostra foi seca por 24 h a 80 °C e depois pesada até massa constante.

e) Determinação da massa específica

Para a determinação da massa específica do pó de piaçava, 1 g da fibra foi pesada, e a amostra foi colocada em uma proveta com água. O deslocamento da água após a adição da amostra foi observado após 24 h.

4.2.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de raios-X (EDS)

Para avaliar a superfície do EVOH, compósitos EVOH-Piaçava e fibras de piaçava foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de raios X (EDS). Para determinação da morfologia das partículas do pó de piaçava utilizou-se o MEV. Os ensaios foram realizados no microscópio eletrônico de varredura marca Philips, modelo LX 30 (Figura 20), pertencente à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.



Figura 20 - Microscópio eletrônico de varredura

Para a realização desta análise, no EVOH e seus compósitos, foi necessária a preparação de placas de cada material, que também foram irradiadas até 500 kGy. Para as análises, as amostras irradiadas e não irradiadas, foram criofraturadas, acopladas em um suporte com fita dupla face de carbono e então, para tornar as amostras condutivas, recobriu-se as amostras com uma fina camada de ouro, utilizando a evaporadora da marca Balzers Union, modelo SCD 040 (Figura 21). Os suportes então foram acoplados à câmara de vácuo do MEV.



Figura 21 – Evaporadora (sputter) Balzers Union SCD 040.

4.2.5.3 Análise de tamanho de partículas a laser

Para análise do tamanho das partículas do pó de piaçava, foi utilizado um analisador a laser CILAS 1064 Líquido pertencente ao Centro de Ciências e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do IPEN/CNEN-SP. O líquido utilizado para as análises do pó de piaçava foi água destilada com pirofosfato de sódio como agente dispersante.

4.2.5.3 Espectrometria de fluorescência de raios-X (WDXRF)

As análises da fibra de piaçava por WDXRF, para avaliação dos compostos inorgânicos presentes na fibra, foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de onda, modelo RIX 3000, Rigaku, no Laboratório de Fluorescência de Raios-x do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN/CNEN-SP. Este ensaio utilizou o método de parâmetros fundamentais com pastilha prensada do pó da fibra de piaçava.

4.2.5.4 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para a avaliação do tratamento das fibras de piaçava com silano foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) modelo Spectrum 400 (Figura 22), da Perkin Elmer, localizado no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) na IPEN/CNEN-SP.



Figura 22 – FTIR Spectrum 400 da Perkin-Elmer

4.2.5.6 Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de TG e DSC foram realizadas simultaneamente em um equipamento SDT Q600 da TA Instruments (Figura 23), localizado no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) na IPEN/CNEN-SP. O gás de purga foi o oxigênio, sob taxa de aquecimento constante de 10 °C/min, iniciou-se a análise na temperatura ambiente e foi elevada até 600 °C. As análises foram realizadas em cadinhos de platina, com 10 +/- 1 mg das amostras irradiadas e não irradiadas da resina EVOH, dos compósitos e das fibras de piaçava tratadas e não tratadas. Para considerar a história térmica dos polímeros, suas análises foram realizadas considerando-se o segundo aquecimento. O primeiro aquecimento ocorreu até a temperatura de 300 °C.



Figura 23 – SDT Q600 da TA Instruments

A análise da curva de DSC é comumente utilizada para a determinação da temperatura de fusão, entalpia de fusão e o grau de cristalinidade. O conhecimento do grau de cristalinidade, em polímeros, é de grande importância, pois muitas propriedades mecânicas e físicas são afetadas. O cálculo do grau de cristalinidade dos polímeros e dos compósitos foi determinado pelas equações 7 e 8, respectivamente (LIMA, 2008).

$$X_e = (\Delta H_m \cdot \Delta H^0 m^{-1}) \cdot 100 \quad (7)$$

Onde: - ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra - $\Delta H^0 m$ é a entalpia de fusão do EVOH assumindo 100 % de cristalinidade, $169,2 \text{ J.g}^{-1}$ para o EVOH 38 % (LIMA, 2008).

$$X_c = \Delta H_m \cdot 100 \cdot (\Delta H^0 m \cdot w)^{-1} \quad (8)$$

Onde: - ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra de compósito - $\Delta H^0 m$ é a entalpia de fusão do EVOH assumindo 100% de cristalinidade, $169,2 \text{ J.g}^{-1}$ para o EVOH 38 % e - w é a fração em massa de polímero no compósito.

4.2.5.7 Difração de raios-X (XRD)

As alterações nos picos característicos do EVOH em função da dose de radiação aplicada e da incorporação da fibra de piaçava foram observadas nos espectros de XRD, obtidos usando-se um difratômetro Rigaku Denki Co. Ltd., modelo Multiflex, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). A voltagem do tubo foi de 40 kV; e a corrente do tubo 20 mA. A varredura foi de 2 a 50 ° em 2θ . Cada espectro de difração foi normalizado para que fosse possível a comparação entre as amostras.

4.2.5.8 Fração Sol-Gel

A análise sol-gel é conhecida como um método conveniente de avaliar a eficiência de reticulação de uma macromolécula. Esta análise é uma das ferramentas necessárias para a estimativa da densidade de reticulação dos materiais obtidos. Um resultado quantitativo pode ser obtido por meio da diferença de massa antes e depois do ensaio (MIRANDA, 1999).

O sistema para a análise de fração sol-gel foi montado utilizando-se quatro conjuntos de extração constituídos de extratores Soxhlet, condensadores, balões de fundo redondo e mantas aquecedoras. O solvente utilizado foi o ácido acético glacial com 20 % de água destilada (v/v).

Os ensaios de fração sol-gel foram realizados em quatro amostras por dose (amostras irradiadas e não irradiadas), com 300 mg +/- 10 mg cada. Antes e após os ensaios as amostras foram secas por 3 h em uma estufa a 65 °C e pesadas até massa constante em balança analítica com 5 casas decimais. As amostras foram colocadas em contato com o solvente por 12 h, contando a partir do ponto de ebulição (115 °C).

Com os valores das massas obtidas durante as pesagens antes e depois da realização da extração sol-gel utilizou-se as equações 9 e 10 representadas abaixo:

$$F_S = [(W_i - W_f) \cdot W_i^{-1}] \cdot 100 \quad (9)$$

$$F_G = 100 - F_S \quad (10)$$

Onde: “ W_i ” é a massa inicial da amostra; “ W_f ” é massa da amostra após o ensaio; “ F_S ” é a fração solúvel da amostra; “ F_G ” é a fração gel da amostra.

4.2.5.9 Índice de fluidez (MFI)

O MFI do EVOH e seus compósitos foram determinados de acordo com a norma ASTM 1238-04 utilizando-se o plastômetro Microtest.

4.2.5.10 Ensaio mecânicos de tração

Foram realizados ensaios de tração utilizando o dinamômetro da marca Lloyd, modelo LRX Plus (Figura 24), localizado no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) na IPEN/CNEN-SP de acordo com metodologia descrita na norma ASTM D 882-91.



Figura 24 – Dinamômetro universal Lloyd LRX Plus

Os ensaios foram realizados no sentido longitudinal (direção de máquina) e transversal, em 12 amostras dos filmes irradiados e não irradiados, de mesmo tamanho e espessuras obtidas aleatoriamente.

4.2.5.11 Taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂)

Esta análise tem como objetivo determinar a taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) através de filmes. Este procedimento também permite a determinação do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, no caso de materiais homogêneos ou quando a relação taxa de permeabilidade e espessura do material é conhecida (OLIVEIRA, 1996).

A TPO₂ é uma característica importante e determinante dos materiais flexíveis com propriedade de barreira à gás, principalmente se relacionada à proteção de produtos sensíveis ao oxigênio (OLIVEIRA, 1996).

Para a realização do ensaio, o filme é fixado como divisória entre duas câmaras. Em uma das câmaras a atmosfera é de nitrogênio, na outra é oxigênio, ambas à pressão atmosférica ambiente. Na saída de nitrogênio há um sensor que

mensura quantidade de oxigênio presente conforme pode ser observado na Figura 25. O teste termina quando a concentração de oxigênio na atmosfera de nitrogênio é constante.

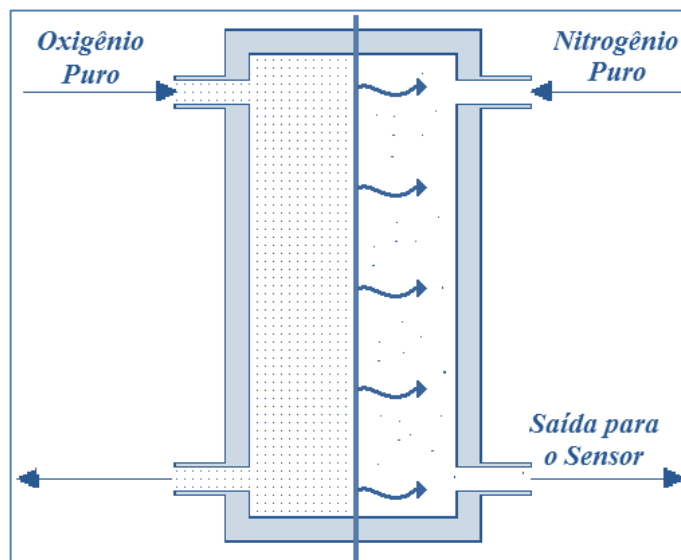


Figura 25 – Esquema de funcionamento de um equipamento de avaliação de taxa de permeabilidade ao oxigênio.

As análises foram realizadas de acordo com a norma ASTM D 3985 - 81, nos filmes que apresentaram, em geral, melhor desempenho nos ensaios realizados neste trabalho, no equipamento OX-TRAN 2/20, da Modern Controls Inc. As análises foram realizadas em condições de umidade relativa a 0 % e 95 %.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Aspectos visuais das amostras estudadas

- ❖ EVOH – Quando irradiado, o polímero apresentou um leve tom dourado cuja intensidade aumentou com a dose de radiação. Também foram percebidas trincas no material irradiado acima de 400 kGy.
- ❖ COMPÓSITOS – Quando o pó de fibra de piaçava foi incorporado ao EVOH, a matriz que é transparente tornou-se marrom escuro. Observou-se um brilho no compósito com 5 % de fibra enquanto no compósito contendo 10 % de fibra nenhum brilho foi observado.
- ❖ Quando irradiados os compósitos não apresentaram diferenças visuais.

5.2 Análises das fibras de piaçava

5.2.1 Caracterização orgânica

Para caracterizar organicamente as fibras de piaçava, foram realizadas as determinações dos teores de extrativos totais, de lignina e de holocelulose (α -celulose e hemicelulose), bem como a determinação do teor de cinzas. Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados na Tabela 4 com os valores encontrados na literatura para comparação.

Tabela 4 – Componentes orgânicos da fibra de piaçava *Attalea funifera* Mart.

Componentes orgânicos da piaçava		
Teores	Literatura*	Obtido
Extrativos Totais (%)	-	8,2
Hemicelulose (%)	11	12,1
α -celulose (%)	29	32,0
Lignina (%)	45-48	47,0
Teor de cinzas (%)	0,7	0,7

*AQUINO, 2003; THOMAS, 2010.

Observa-se que os valores obtidos se assemelham àqueles encontrados na literatura, caracterizando a fibra utilizada como sendo piaçava *Attalea funifera* Mart. proveniente do sul do estado da Bahia.

O resultado da determinação de massa específica do pó da fibra de piaçava mostrou uma massa específica de 1,25 g/cm³.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de raios-X (EDS)

Neste trabalho foi realizada a análise da superfície da fibra de piaçava e também a morfologia do pó das fibras tratadas e não tratadas.

A Figura 26 (a – d) apresenta as micrografias da superfície das fibras de piaçava como recebida (antes do processo de moagem) nas ampliações 200x (Fig. 26a), 500x (Fig. 26b), 1000x (Fig. 26c) e 3500x (Fig. 26d).

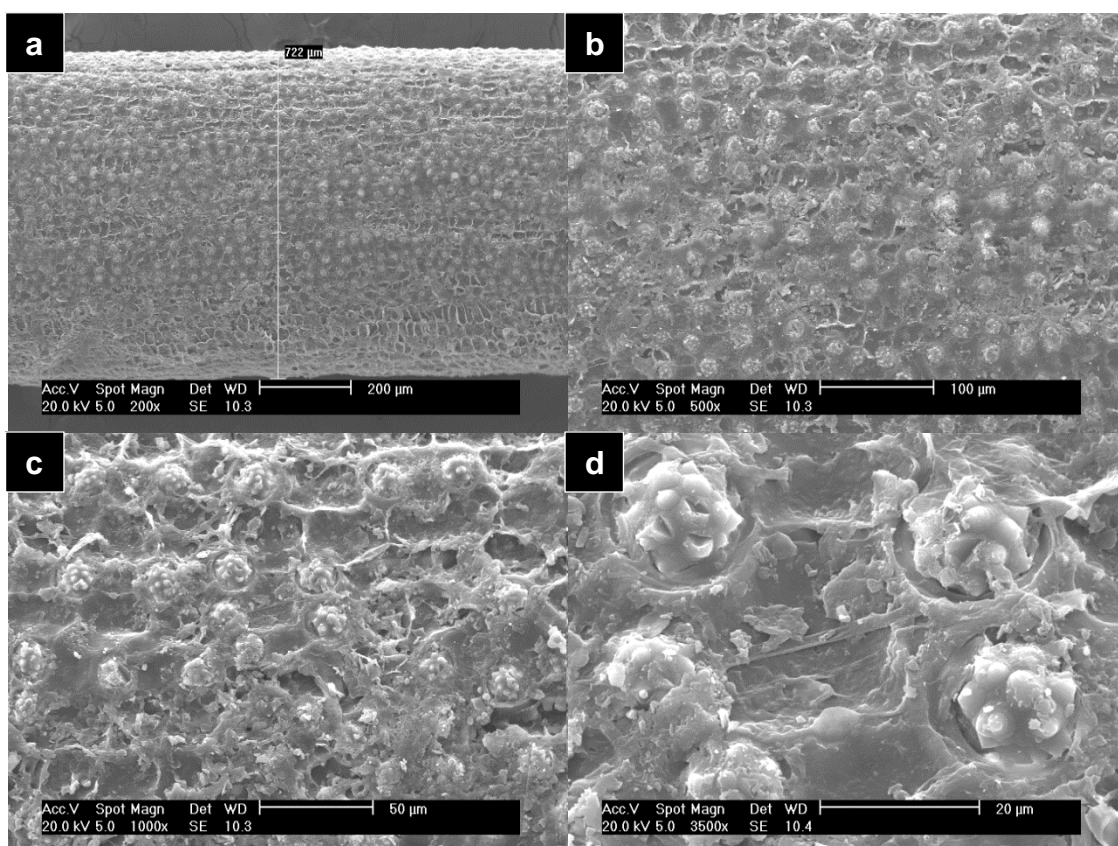


Figura 26 - Superfície da fibra de piaçava *Attalea funifera* Mart. nas ampliações de 200 vezes (a), 500 vezes (b), 1000 vezes (c), 3500 vezes (d).

A Figura 26 apresenta o padrão da superfície da fibra exibindo uma tendência ao alinhamento da fibra, conforme reportado pela literatura (AQUINO, 2003). Ainda pode se observar protruções na superfície da fibra as quais são reportadas na literatura como partículas ricas em silício, e confirmadas pela a análise de EDS, realizada na ampliação de 500x, apresentada na Figura 27.

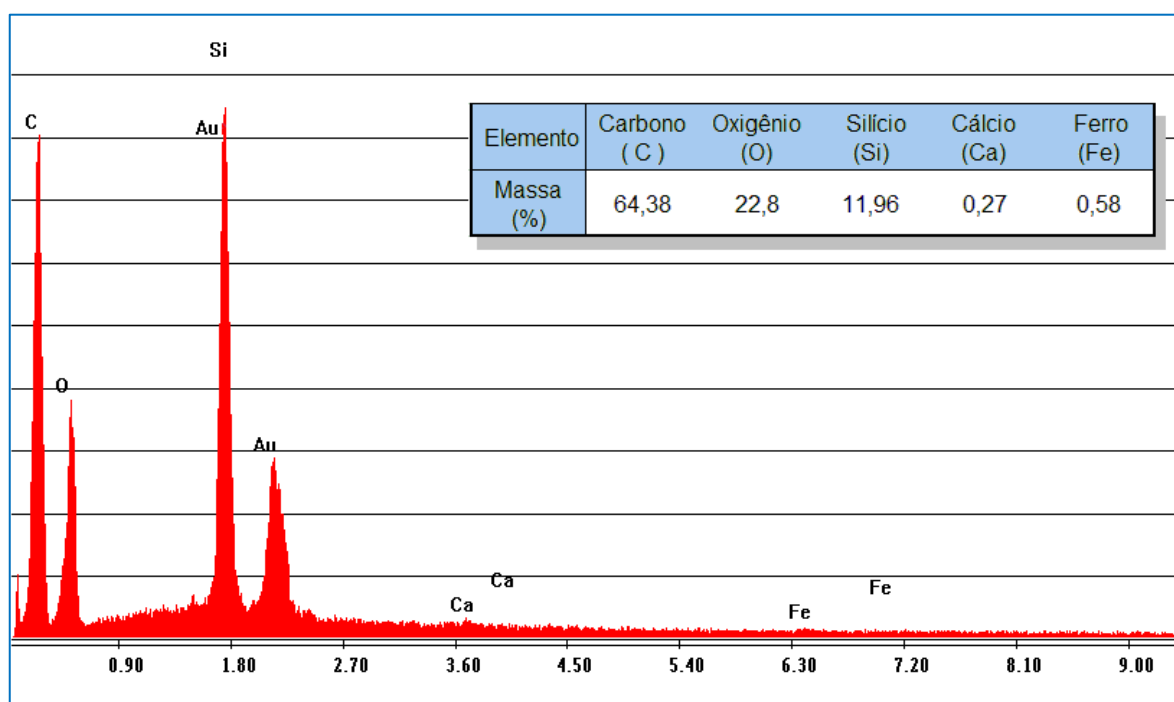


Figura 27 - Espectrometria de raios-X realizada na superfície da fibra de piçava

Foram avaliadas por MEV as fibras em forma de pó tratadas (Figura 28) e não tratadas (Figura 29). Como pode ser observado nas imagens dos pós de piçava as fibras apresentam formas irregulares. Comparando-se as fibras não tratadas e tratadas, observa-se uma aparente maior dispersão das fibras não tratadas e a existência de grumos menores e em menor quantidade quando comparadas a fibra tratada.

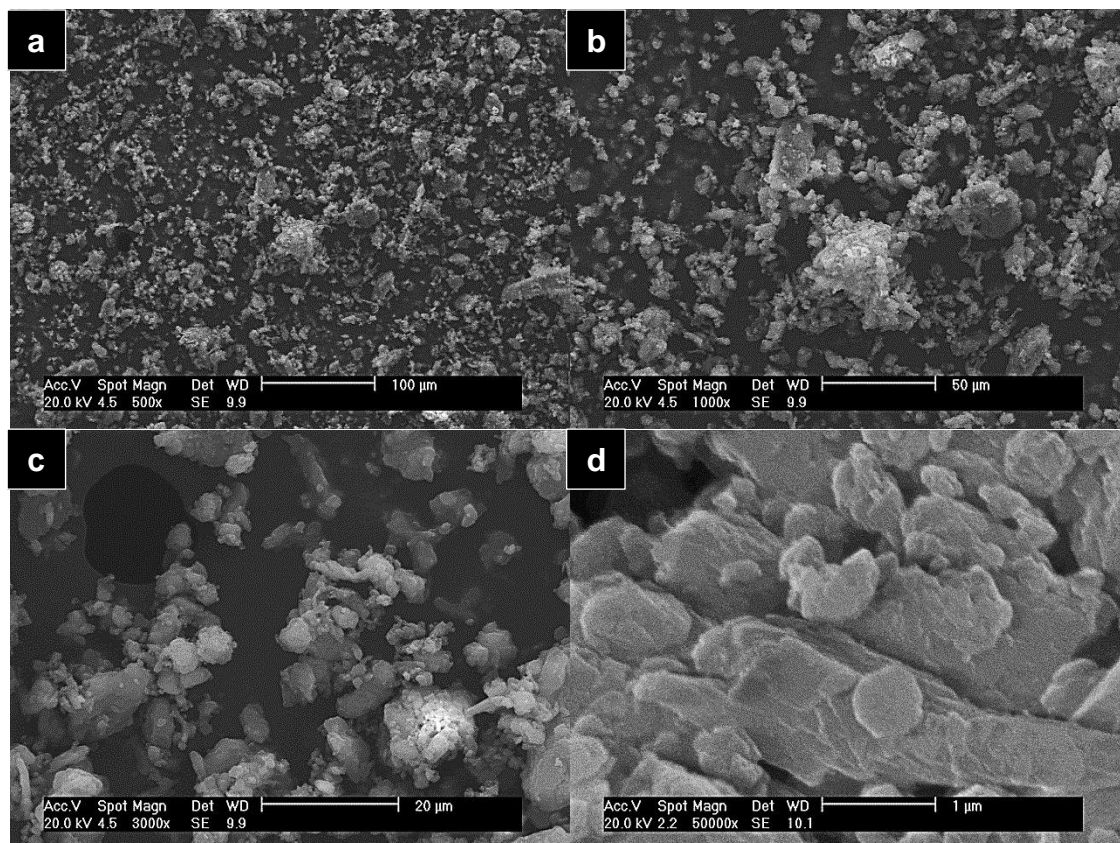


Figura 28 – Micrografias do pó de fibra de piaçava não tratada nas ampliações de 500 vezes (a), 1000 vezes (b), 3000 vezes (c), 50000 vezes (d).

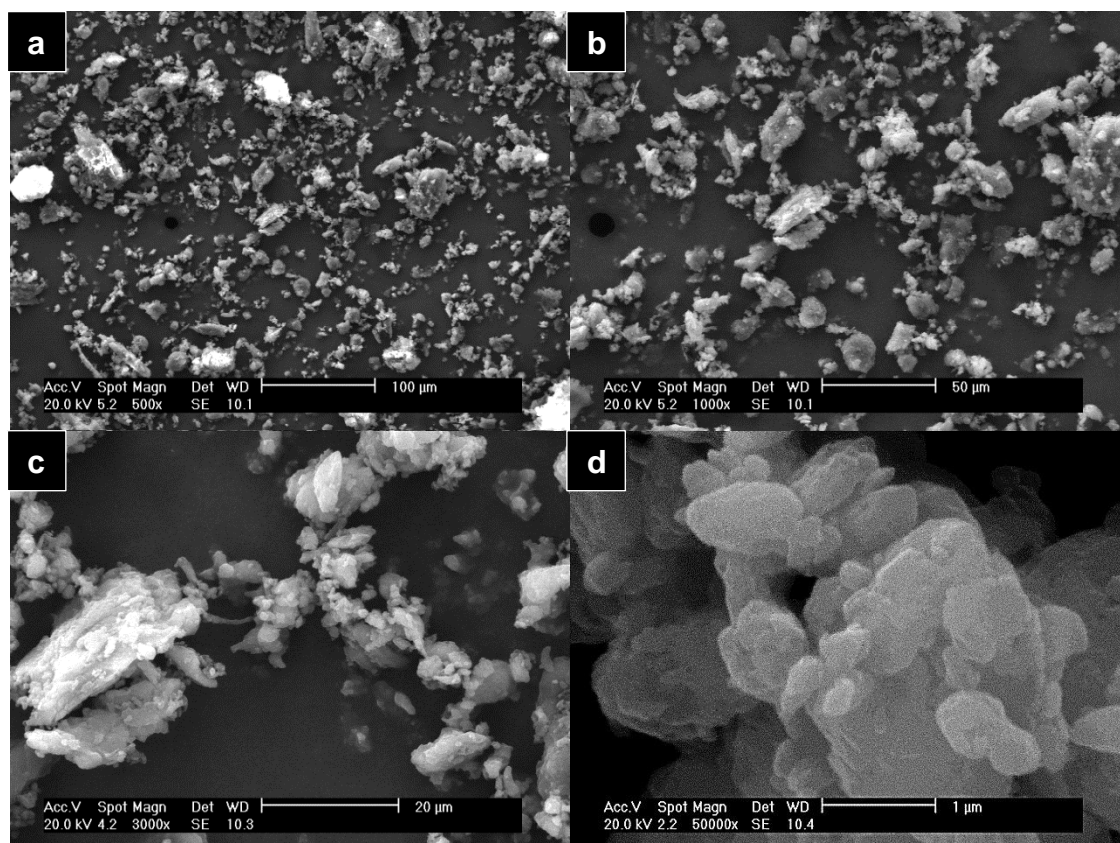


Figura 29 - Micrografias do pó de fibra de piaçava tratada com silano nas ampliações de 500 vezes (a), 1000 vezes (b), 3000 vezes (c), 50000 vezes (d).

5.2.3 Análise do tamanho das partículas

Os resultados da análise do tamanho de partículas do pó de piaçava, após ser moída no moinho de bolas, estão mostrados na Figura 30. Os resultados mostram que a maior parte das fibras possui tamanho entre 40 nm a 10 µm. A evidência de nanopartículas de piaçava é de grande importância, pois estas partículas que com dimensões nanométricas (≤ 100 nm em pelo menos uma das dimensões) interagem com a matriz polimérica, em escala nanométrica, tendem conferir um ganho maior nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira da matriz quando comparadas com aquelas com dimensões micrométricas (NETO, 2007).

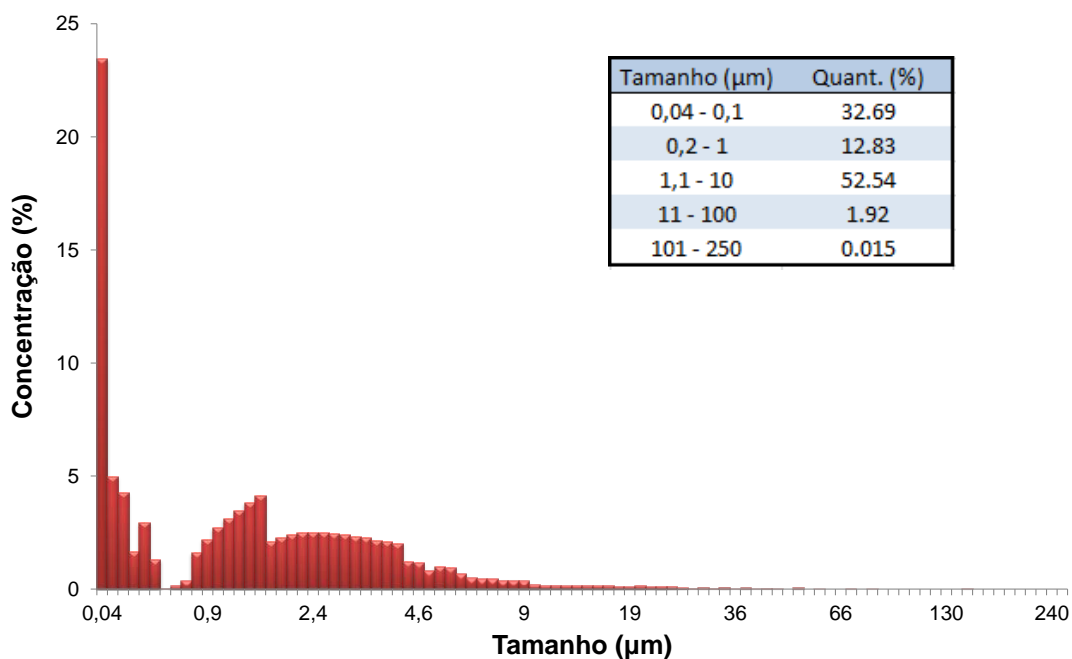


Figura 30 – Distribuição de tamanhos de partículas do pó de piaçava

5.2.4 Fluorescência de raios-X (WDXRF)

Os resultados da composição inorgânica da fibra de piaçava obtida por análise de fluorescência de raios-X são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados das análises de fluorescência de raios-X para a fibra de piaçava não tratada.

Composto	Quant. (%)	Elemento	Quant. (%)
SiO ₂	52,4	Si	24,51
CaO	13,8	Ca	9,88
SO ₃	9,6	S	3,86
MgO	4,3	Cl	2,93
P ₂ O ₅	3,9	Mg	2,58
Al ₂ O ₃	3,6	K	1,46
Na ₂ O	3,3	Na	1,39
Outros	9,1	Outros	3,49

Como pode ser observado, há uma grande concentração de silício, na forma de óxido de silício (SiO₂). Estes resultados são coerentes com os resultados obtidos por espectrometria de raios-X (EDS) no qual também foram observados valores altos para o silício.

O alto teor de SiO₂ está associado à maior rigidez superficial da fibra de piaçava, e as protruções, observadas em sua superfície, ricas em silício, podem facilitar a adesão da fibra em matrizes poliméricas (AQUINO, 2003).

5.2.5 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR obtidos nas análises realizadas com as fibras tratadas e não tratadas estão apresentados na Figura 31. Pode-se observar, em ambos os espectros, uma banda na região de 1500–1450 cm⁻¹, a qual indica o estiramento axial correspondente à ligação (C-C), em um grupo aromático, associado à fibra de piaçava, contudo ao se comparar as duas fibras não é possível visualizar o grupo (-Si-O-C) característico do silano (1090 cm⁻¹) (AGRELA, 2009).

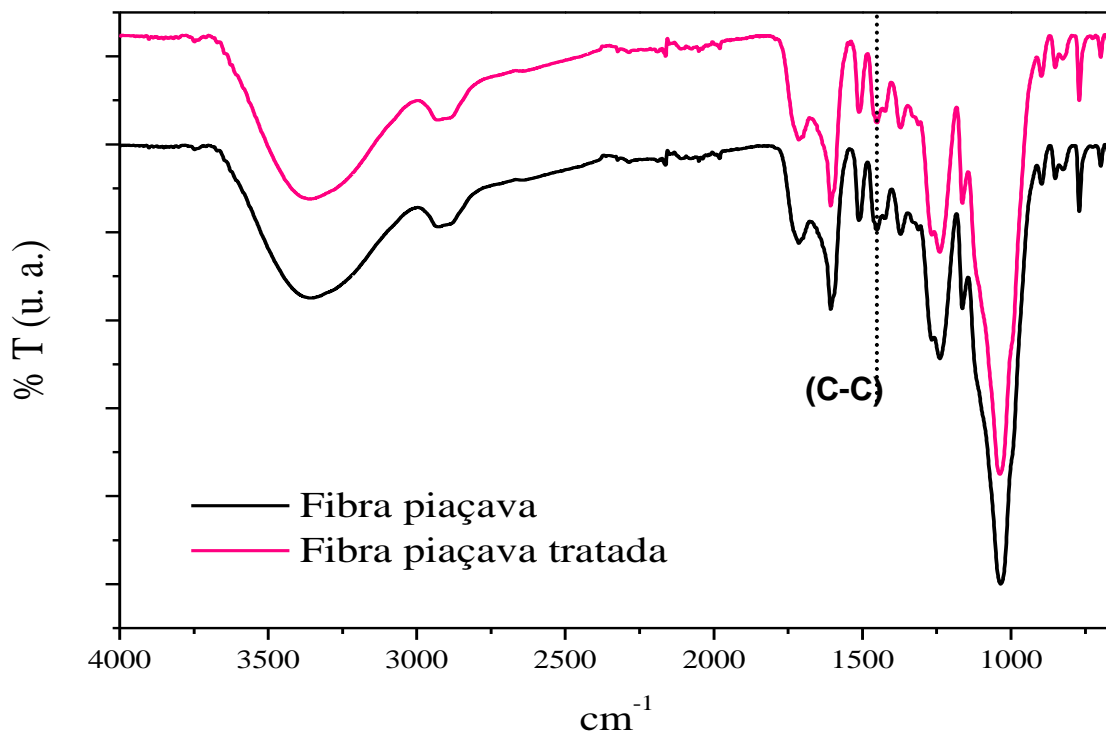


Figura 31 – Espectros de infravermelho das fibras de piaçava tratadas e não tratadas.

5.2.6 Termogravimetria (TG)

Na Figura 32 são mostradas as curvas de TG para as fibras de piaçava não irradiadas. Pode-se observar uma perda de massa desde a temperatura ambiente até cerca de 100 °C, tanto para as fibras tratadas quanto para as fibras não tratadas, a qual foi atribuída à umidade existente nas amostras.

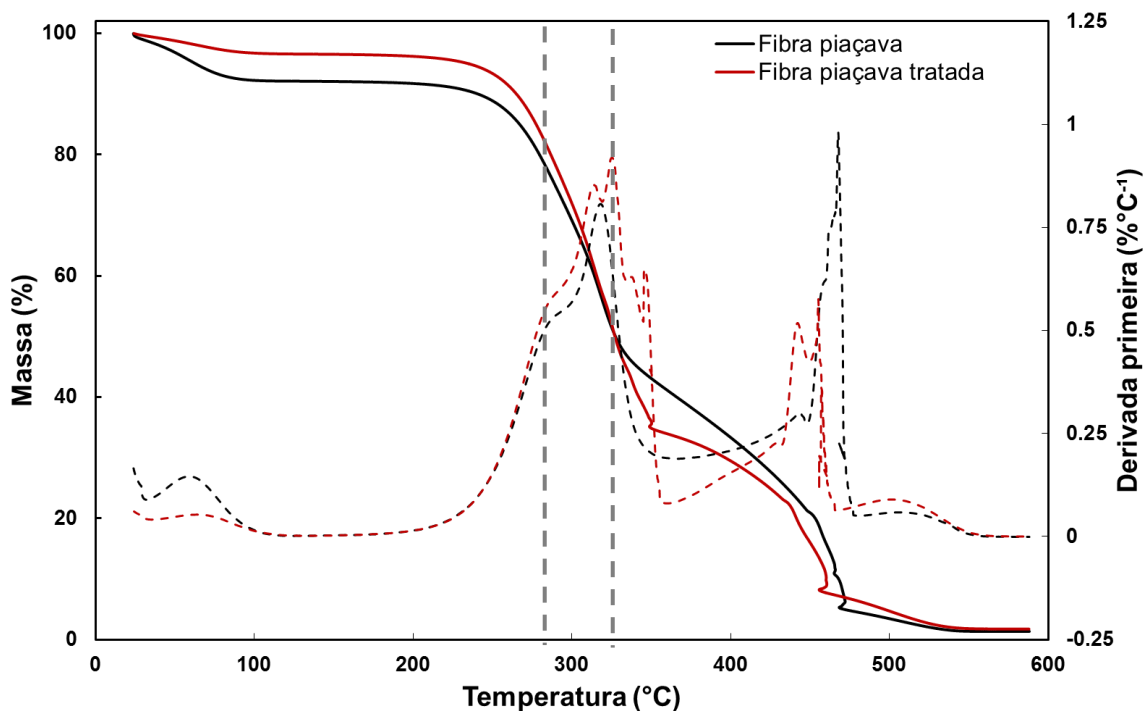


Figura 32 – Curvas de TG das fibras de piaçava tratada e não tratada

Os valores de umidade encontrados foram de $3,0 \pm 0,4$ para a fibra de piaçava tratada com silano e de $7,5 \pm 0,8$ para a fibra não tratada. Os teores de resíduos que caracterizam o conteúdo inorgânico de uma planta são referidos como o teor de cinzas, após a combustão em temperatura de $575 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os valores dos resíduos foram de $1,2 \pm 0,1$ e $2,0 \pm 0,2$ para as fibras de piaçava não tratadas e tratadas, respectivamente.

São observadas também as perdas de massa relativas ao processo de degradação da fibra de piaçava, em especial a pirólise da hemicelulose, celulose e lignina, seus principais constituintes. A temperatura inicial de degradação da piaçava é similar a da lignina (BONELLI, 2005).

A presença de dois picos de altas temperaturas ocorrendo em $283,1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $322,8 \text{ }^\circ\text{C}$ estão relacionados com a decomposição da hemicelulose e a celulose respectivamente, os valores são próximos ao observados na literatura. Ainda observa-se na temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ observa-se a presença de $32,4 \%$ de resíduo, este valor é similar aos encontrados na literatura, que é de $32,8 \%$ (AQUINO, 2003).

5.3 Análises do EVOH e seus compósitos

5.3.1 Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O estudo da degradação de macromoléculas é de grande importância, pois em muitos casos permite determinar o limite superior da temperatura de uso de um material (WUNDERLICH, 1997). O processamento por radiação ionizante pode alterar a estabilidade térmica do polímero. A Figura 33 apresenta uma comparação das curvas termogravimétricas do EVOH e dos compósitos EVOH/Piaçava não irradiados, e na Tabela 6 encontram-se os valores do início da degradação térmica do EVOH e dos compósitos EVOH/Piaçava não irradiados.

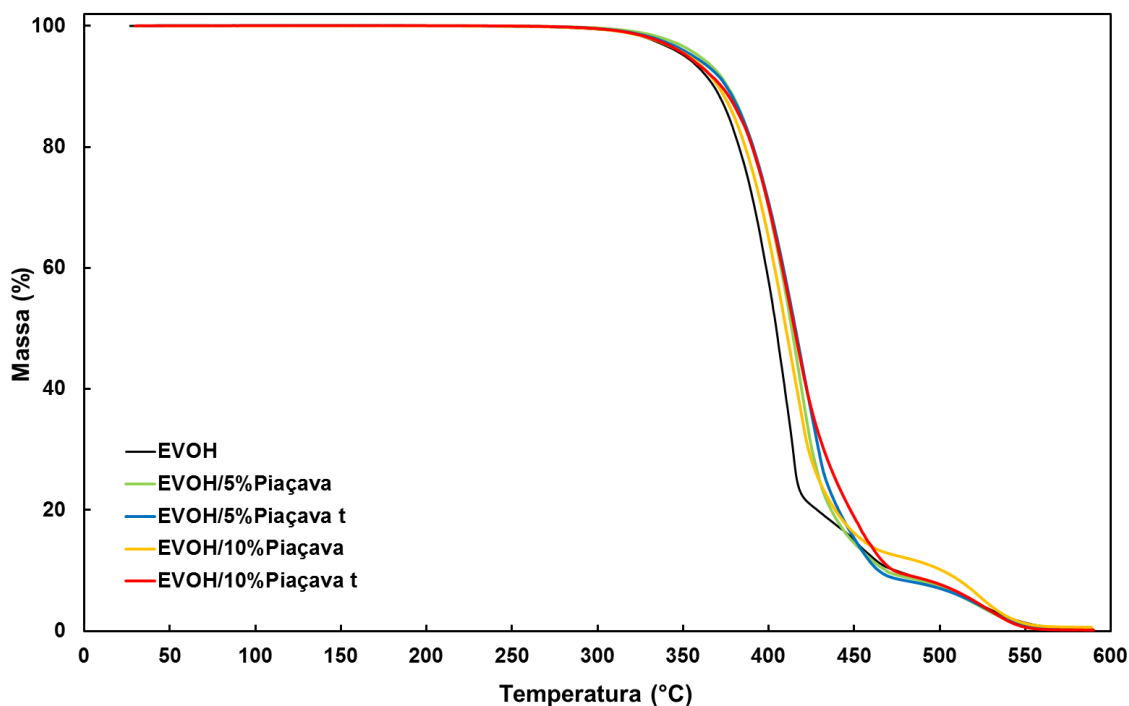


Figura 33 – Curvas de TG para os materiais não irradiados. As curvas de “EVOH/5% Piaçava T” e “EVOH/10% Piaçava T” referem-se, respectivamente, aos compósitos com 5 % e 10 % de fibra de piaçava tratada com silano.

Tabela 6 – Valores da temperatura inicial de degradação térmica para o EVOH e compósitos de EVOH/Piaçava não irradiados.

Material	Temperatura (°C)
EVOH	303,1 ± 5,6
EVOH/5%Piaçava	305,7 ± 2,4
EVOH/5%Piaçava T *	307,6 ± 0,6
EVOH/10%Piaçava	294,4 ± 3,0
EVOH/10%Piaçava T *	300,9 ± 5,3

* As amostras “EVOH/5% Piaçava T” e “EVOH/10% Piaçava T” referem-se, respectivamente, aos compósitos com 5 % e 10 % de fibra de piaçava tratada com silano.

Como pode ser observado, não houve mudanças significativas na temperatura inicial de degradação térmica dos materiais estudados. Ou seja, a incorporação de fibras de piaçava nas proporções de 5 e 10 % não implicou em alterações importantes da estabilidade térmica do EVOH. Um comportamento parecido também foi observado por Bonelli (2005) onde a incorporação de fibras de piaçava em uma matriz de polietileno de alta densidade (HDPE) representou pequena diminuição, não significativa, na temperatura inicial de degradação térmica do compósito quando comparado ao HDPE puro.

Tabela 7 – Valores da temperatura inicial de degradação térmica para o EVOH não irradiado e irradiado em função da dose de radiação aplicada.

Material	Dose (kGy)	Temperatura (°C)
EVOH	Não irradiado	303,1 ± 5,6
	50	297,7 ± 2,4
	100	301,9 ± 5,1
	150	294,6 ± 4,5
	200	300,9 ± 2,6
	250	298,5 ± 4,5
	300	297,3 ± 12,0
	350	305,1 ± 3,4
	400	305,4 ± 12,4
	450	290,9 ± 2,2
500	303,9 ± 5,1	

Para as amostras de EVOH não foram observadas mudanças significativas da temperatura inicial de degradação térmica em função da dose de radiação aplicada, exceto para a dose de 400 kGy que apresentou uma diminuição

de cerca de 4 % quando comparada a temperatura inicial de degradação do EVOH não irradiado. Pode-se ainda observar uma tendência de aumento da temperatura final das reações de degradação para os materiais irradiados, o que pode ser atribuído a reticulação do EVOH como foi observado no ensaio de fração sol-gel, apresentado no item 5.3.4 do capítulo 5.

Tabela 8 – Valores da temperatura inicial de degradação térmica para o EVOH/5% Piaçava em função da dose de radiação aplicada.

Material	Dose (kGy)	Temperatura (°C)
EVOH/5% Piaçava	Não irradiado	305,7 ± 2,4
	50	304,1 ± 1,5
	100	300,3 ± 3,4
	150	299,7 ± 0,8
	200	301,8 ± 4,7
	250	302,4 ± 0,4
	300	291,5 ± 4,7
	350	303,9 ± 1,7
	400	296,4 ± 3,8
	450	303,0 ± 2,1
	500	290,6 ± 2,6

As amostras de EVOH/5% Piaçava apresentaram algumas mudanças na temperatura de degradação térmica em função da dose de radiação aplicada. Foram observadas diminuição na temperatura de até 5 % nas doses de 150, 300, 400 e 500 kGy quando comparado ao EVOH não irradiado.

Tabela 9 – Valores da temperatura inicial de degradação térmica para o EVOH/5% Piaçava T (fibra de piaçava tratada) não irradiados e irradiado em função da dose de radiação aplicada.

Material	Dose (kGy)	Temperatura (°C)
EVOH/5% Piaçava T	Não irradiado	307,6 ± 0,6
	50	307,4 ± 1,8
	100	304,7 ± 4,3
	150	300,6 ± 3,0
	200	293,9 ± 0,5
	250	294,8 ± 4,4
	300	308,2 ± 4,6
	350	302,7 ± 4,5
	400	302,7 ± 4,5
	450	303,6 ± 2,1
	500	293,6 ± 0,9

As amostras de EVOH/5% Piaçava T apresentaram diminuição na temperatura inicial de degradação para as doses a partir de 150 kGy, de até 4,5 %, exceto para a dose de 300 kGy.

Tabela 10 – Valores da temperatura inicial de degradação térmica para o EVOH/10% Piaçava em função da dose de radiação aplicada.

Material	Dose (kGy)	Temperatura (°C)
EVOH/10% Piaçava	Não irradiado	294,4 ± 3,0
	50	295,8 ± 1,7
	100	295,3 ± 3,5
	150	300,7 ± 4,5
	200	298,5 ± 4,5
	250	296,3 ± 4,4
	300	299,3 ± 4,5
	350	294,1 ± 4,4
	400	294,8 ± 4,4
	450	290,1 ± 5,7
	500	291,2 ± 3,1

As amostras de EVOH/10% Piaçava irradiadas não apresentaram alteração na temperatura inicial de degradação quando comparadas as amostras não irradiadas.

Tabela 11 – Valores da temperatura inicial de degradação térmica para o EVOH/10% Piaçava T (fibra de piaçava tratada) em função da dose de radiação aplicada.

Material	Dose (kGy)	Temperatura (°C)
EVOH/10% Piaçava T	Não irradiado	300,9 ± 5,3
	50	300,0 ± 4,6
	100	294,4 ± 4,5
	150	295,6 ± 3,7
	200	297,1 ± 3,7
	250	297,8 ± 3,7
	300	300,0 ± 3,7
	350	296,3 ± 3,7
	400	293,4 ± 3,1
	450	287,1 ± 1,6
	500	291,9 ± 5,2

As amostras de EVOH/10%Piaçava T não apresentaram alterações na temperatura inicial de degradação, exceto para a dose de 450 kGy, onde se observou uma diminuição de cerca de 4,5 %.

Também foram avaliadas as curvas referentes à análise de DSC, os dados obtidos pela média de cada grupo de amostra, bem como a porcentagem de cristalinidade calculada estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Cristalinidade do EVOH e dos compostos de EVOH/Piaçava em função da dose de radiação

Dose (kGy)	EVOH		EVOH/5%Piaçava		EVOH/5%Piaçava T		EVOH/10%Piaçava		EVOH/10%Piaçava T	
	ΔH_f^1 (Jg ⁻¹)	Xe ² (%)	ΔH_f^1 (Jg ⁻¹)	Xc ³ (%)	ΔH_f^1 (Jg ⁻¹)	Xc ³ (%)	ΔH_f^1 (Jg ⁻¹)	Xc ³ (%)	ΔH_f^1 (Jg ⁻¹)	Xc ³ (%)
0	81,02	47,89	82,53	54,19	85,65	53,29	79,18	52,00	85,01	55,82
50	89,88	53,12	95,81	59,61	82,48	51,31	70,82	46,51	70,22	46,11
100	99,10	58,57	88,47	55,04	80,07	49,82	65,02	42,70	59,90	39,34
150	106,69	63,05	108,30	67,38	73,07	45,46	53,84	35,36	53,13	34,89
200	80,95	47,84	79,60	49,52	55,79	34,71	54,86	36,03	52,18	34,27
250	88,94	52,57	105,28	65,50	64,90	40,38	54,05	35,49	52,15	34,25
300	96,03	56,76	100,19	62,33	57,15	35,55	52,07	34,19	51,62	33,90
350	91,61	54,14	92,24	57,38	52,23	32,49	54,54	35,82	49,19	32,30
400	89,08	52,64	71,31	44,36	58,66	36,49	46,16	30,31	48,67	31,96
450	86,96	51,39	84,64	52,65	61,79	38,44	50,16	32,94	45,06	29,59
500	105,68	62,46	108,65	67,59	45,56	28,34	49,13	32,26	40,55	26,63

1 -(ΔH_f) Entalpia de fusão; 2 - (Xe) Porcentagem de cristalinidade obtida para o EVOH; 2 - (Xc) Porcentagem de cristalinidade obtida para o composto EVOH/Piaçava.

Como se pode observar, a incorporação da piaçava no EVOH representou um aumento da porcentagem de cristalinidade de até 16 % para as amostras não irradiadas. Para o EVOH irradiado observou-se aumentos na porcentagem de cristalinidade conforme a dose de radiação, os quais variaram de 7 a 31 %, exceto para a dose de 200 kGy que não apresentou variação significativa como também foi reportado por Sagar (1994). Para o compósito EVOH/5%Piaçava foram observadas variações na porcentagem de cristalinidade em função da dose de radiação aplicada. Nas doses de 200 e 400 kGy observou-se diminuição na porcentagem de cristalinidade de até 18 %. Foram também observados aumentos na porcentagem de cristalinidade de até 25 % nas doses de radiação de 150, 250, 300 e 500 kGy. O compósito EVOH/5%Piaçava t, EVOH/10%Piaçava, EVOH/10%Piaçava t apresentaram perda de cristalinidade em todas as doses estudadas. A diminuição da porcentagem de cristalinidade variou de 4 a 52 %, conforme o material e a dose de radiação aplicada. Estes resultados podem estar relacionados com o processo de reticulação que ocorre predominantemente na região amorfa do EVOH e os processos de cisão, os quais ocorrem simultaneamente, em razão da interação da radiação com o EVOH. Estes processos podem levar a clivagem das cadeias poliméricas, tanto na fase amorfa com na fase cristalina, bem como, a defeitos e alterações do tamanho dos grãos (cristalitos), entre outros efeitos. Assim, quando ocorre um aumento de defeitos e do tamanho dos grãos a cristalização é dificultada e a cristalinidade diminui e quando ocorre uma diminuição do tamanho dos grãos a cristalinidade aumenta. Por outro lado, pode ocorrer na fase amorfa do polímero, um aumento do tamanho dos grãos e clivagem da cadeia polimérica, o que facilitará o rearranjo das cadeias poliméricas, a cristalização e conseqüentemente, aumento da porcentagem de cristalinidade (DENG, 2007; KIM 2009; TAMBOLI, et al, 2004).

Na Figura 34 são apresentados os resultados de temperatura de fusão obtidos no ensaio de DSC. Os resultados mostram que o tratamento com radiação promoveu diminuição da temperatura de fusão. Para o EVOH a diminuição da temperatura de fusão foi de até 11 %. No EVOH/5 % Piaçava e EVOH/10 % Piaçava a redução foi de até 22 %, para EVOH/5 % Piaçava t até 18 % e para EVOH/10 % Piaçava t até 25 %. Estes resultados indicam um aumento da densidade de reticulação do EVOH com o aumento da dose de radiação aplicada,

a qual foi confirmada pelos resultados dos ensaios de sol-gel. Com o aumento da densidade de reticulação, ocorre uma diminuição da porcentagem de cristalinidade e, conseqüentemente, diminuição da temperatura de fusão. (TAMBOLI, et al, 2004)

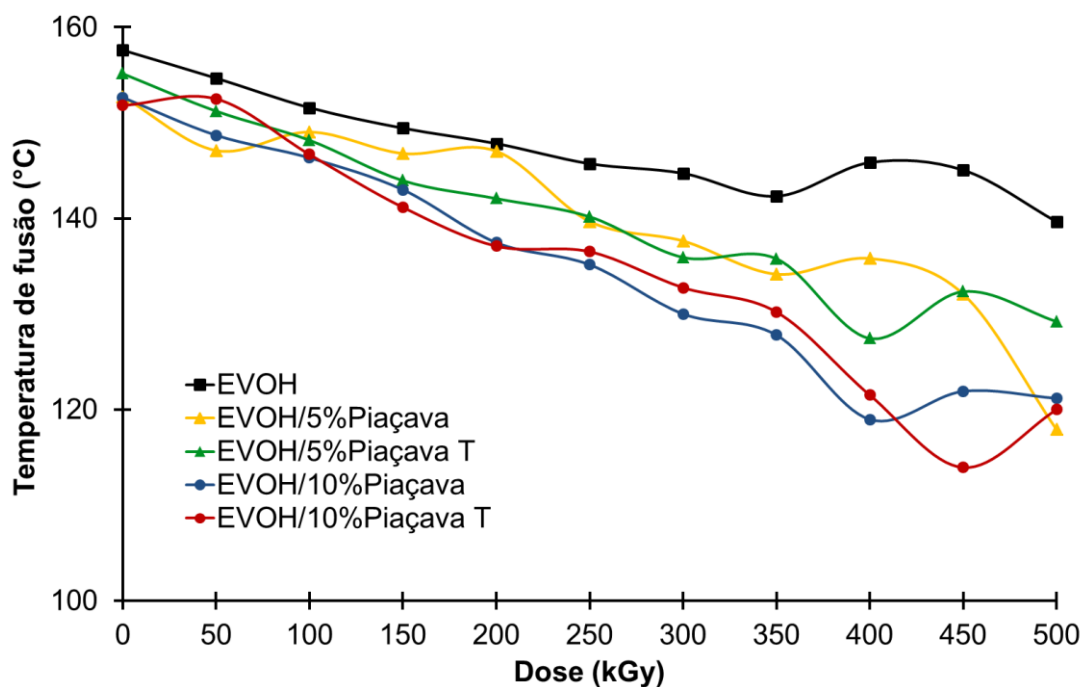


Figura 34 – Temperatura de fusão do EVOH e seus compósitos com piaçava.

5.3.2 Difração de raios-X (XRD)

Nas Figuras de 35 a 40 são apresentados os difratogramas dos materiais estudados nas doses de radiação de até 500 kGy.

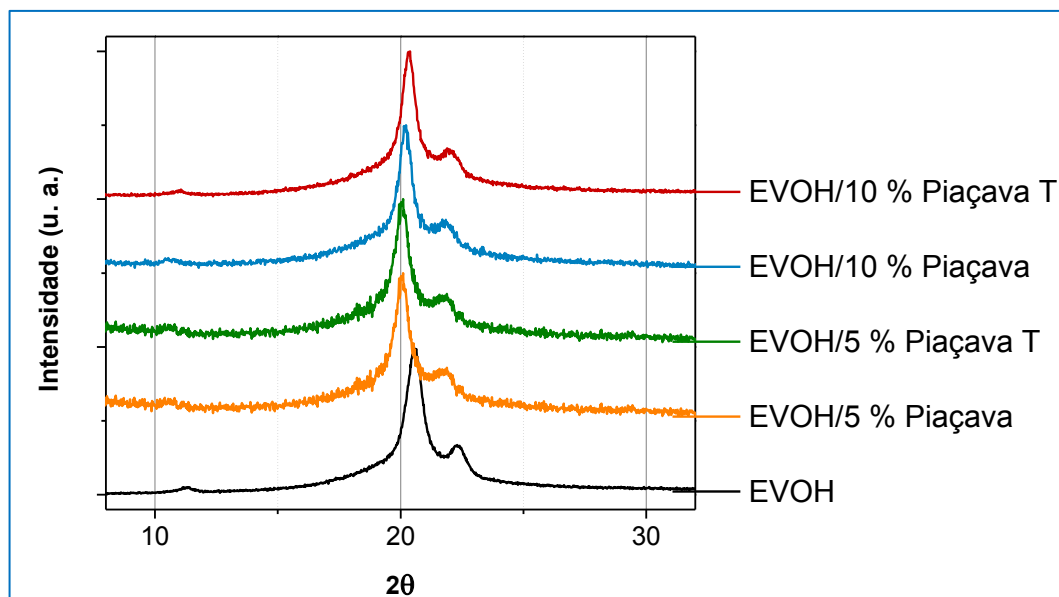


Figura 35 – Difratoformas comparativos do EVOH e seus compósitos com piaçava.

Como pode ser observado na Figura 35 o EVOH puro exibiu cristais monoclinicos com três picos principais de difração em 2θ , 11,16 (100), 20,54 (101) e 22,30 (200), respectivamente. É possível verificar que nos compósitos estudados os picos são mais alargados que o EVOH, o que sugere a existência de defeitos cristalinos. Ainda é possível notar um deslocamento dos picos, estes dois fatores podem ter ocorrido devido à adição da fibra de piaçava, que impediu a cristalização do EVOH (HU, 2009).

Nas Figuras de 36 a 40 podem ser observados leves deslocamentos dos picos característicos do EVOH e dos compósitos, conforme a dose de radiação. Estes deslocamentos representam uma alteração no grau de cristalinidade (HU, 2009). Estes resultados estão de acordo com os observados na análise de DSC, onde foi observado alteração no grau de cristalinidade em função do material e dose de radiação aplicada.

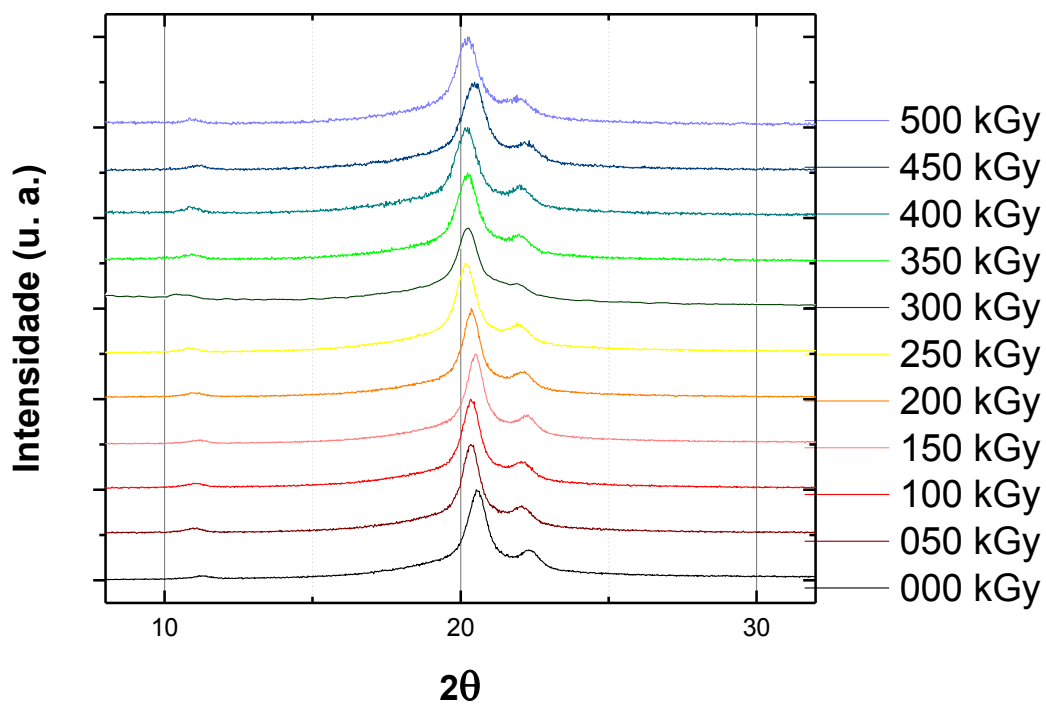


Figura 36 – Difratomogramas comparativos do EVOH em função da dose de radiação aplicada.

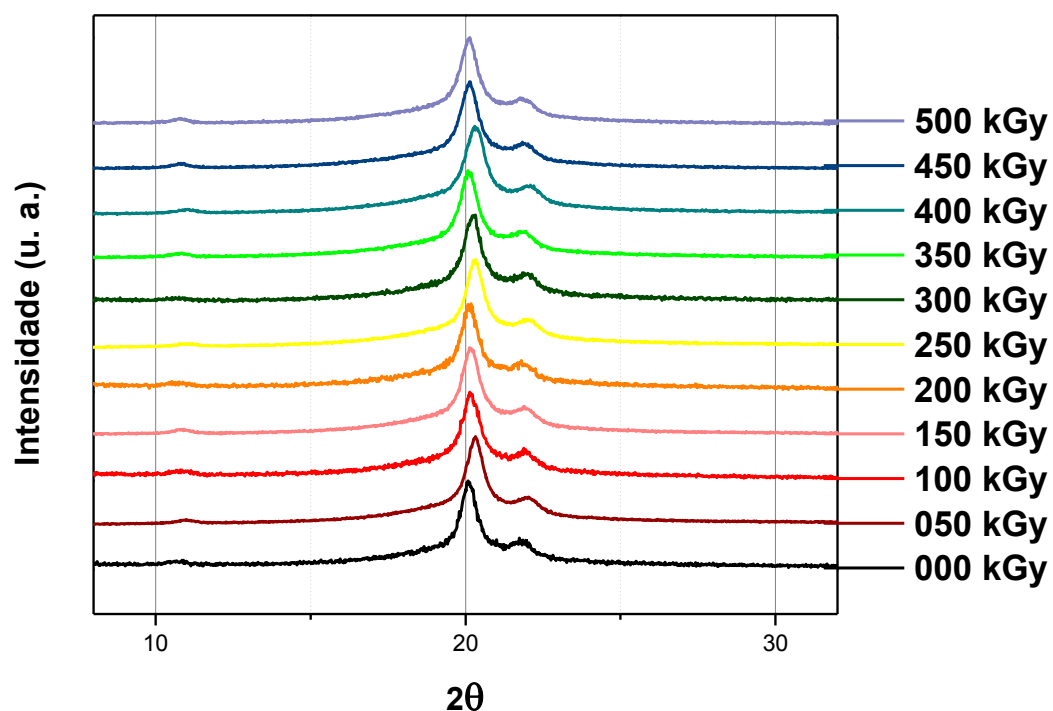


Figura 37 – Difratomogramas comparativos do composto de EVOH/5% Piçava em função da dose de radiação aplicada.

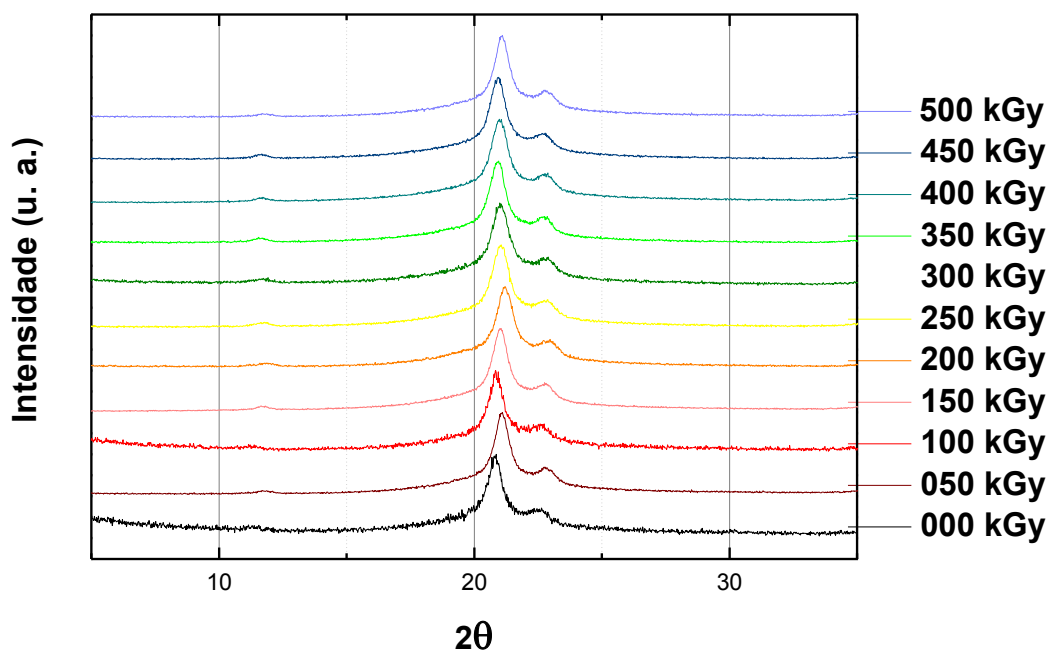


Figura 38 – Difractogramas comparativos do compósito de EVOH/5% Piaçava T (piaçava tratada) em função da dose de radiação aplicada.

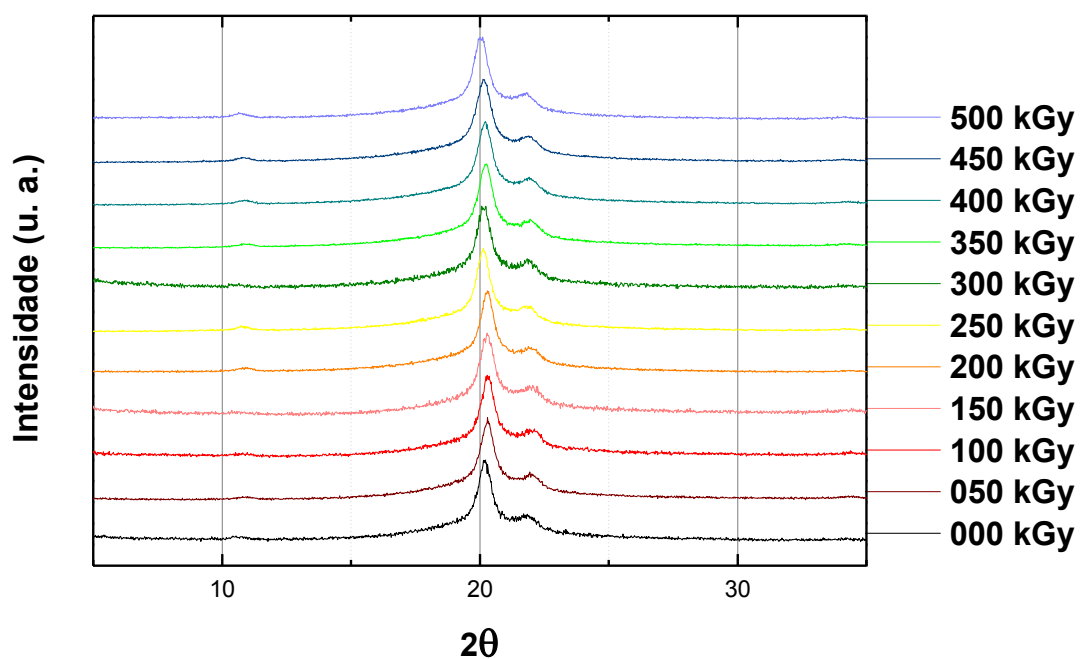


Figura 39 – Difractogramas comparativos do compósito de EVOH/10% Piaçava em função da dose de radiação aplicada.

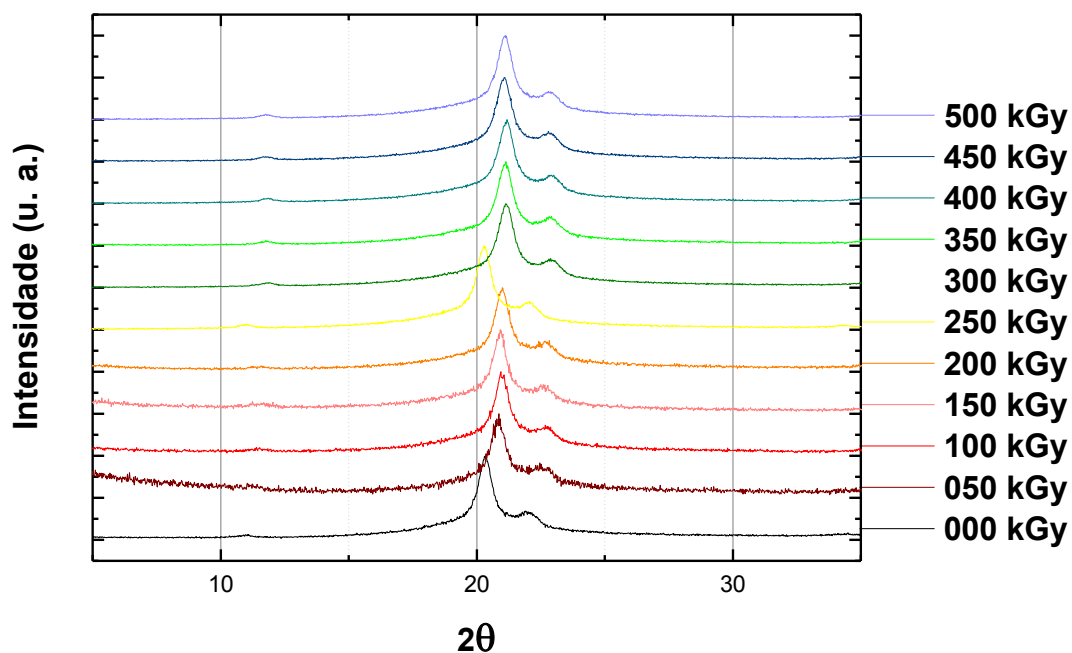


Figura 40 – Difratomogramas comparativos do compósito de EVOH/10% Piaçava T (piaçava tratada) em função da dose de radiação aplicada.

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

No presente trabalho foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para todos os materiais e doses de radiação estudadas. As micrografias para todos os materiais com ampliação de 500 vezes estão apresentadas nas Figuras de 41 a 46. Para melhor visualização dos detalhes, imagens com ampliações maiores estão apresentadas nos apêndices A, B, C, D e E.

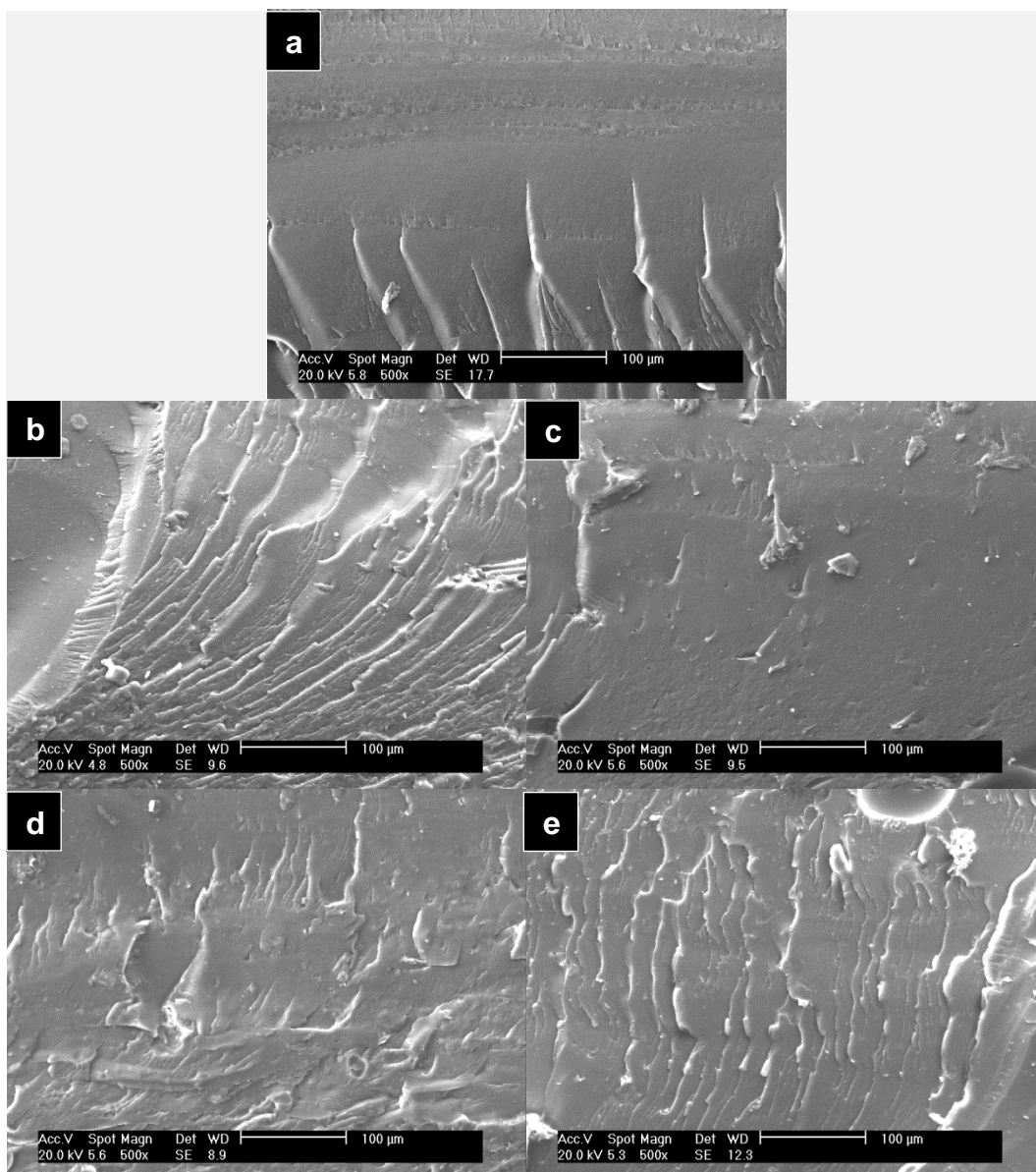


Figura 41 – Micrografias do EVOH (a), dos compósitos de 5 % de fibra de piaçava não tratada (b) e tratada (c) e dos compósitos de 10 % de fibra de piaçava não tratada (d) e tratada (e).

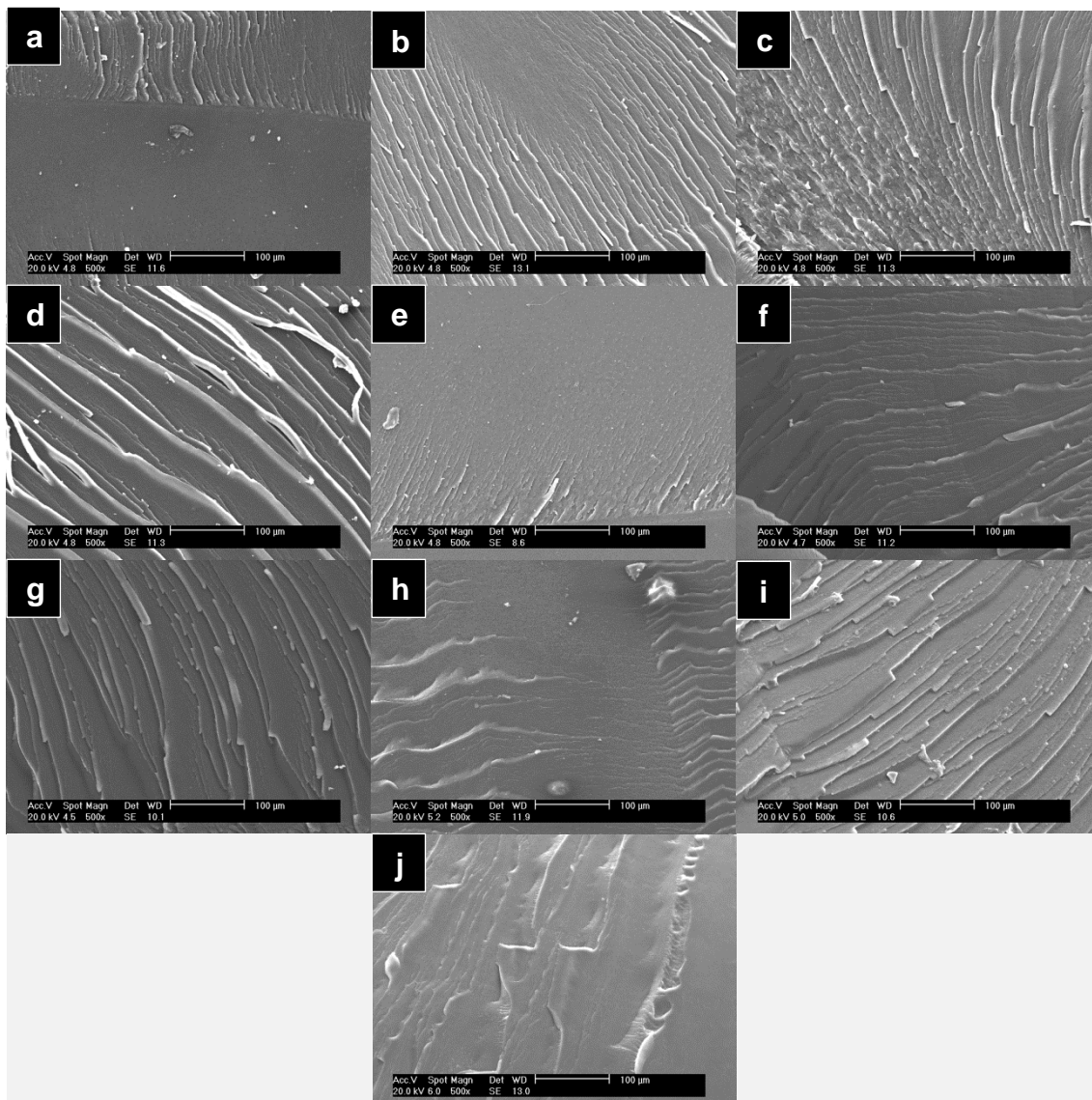


Figura 42 – Micrografias do EVOH irradiado nas doses de radiação de 50 a 500 kGy (de “a” a “j” respectivamente)

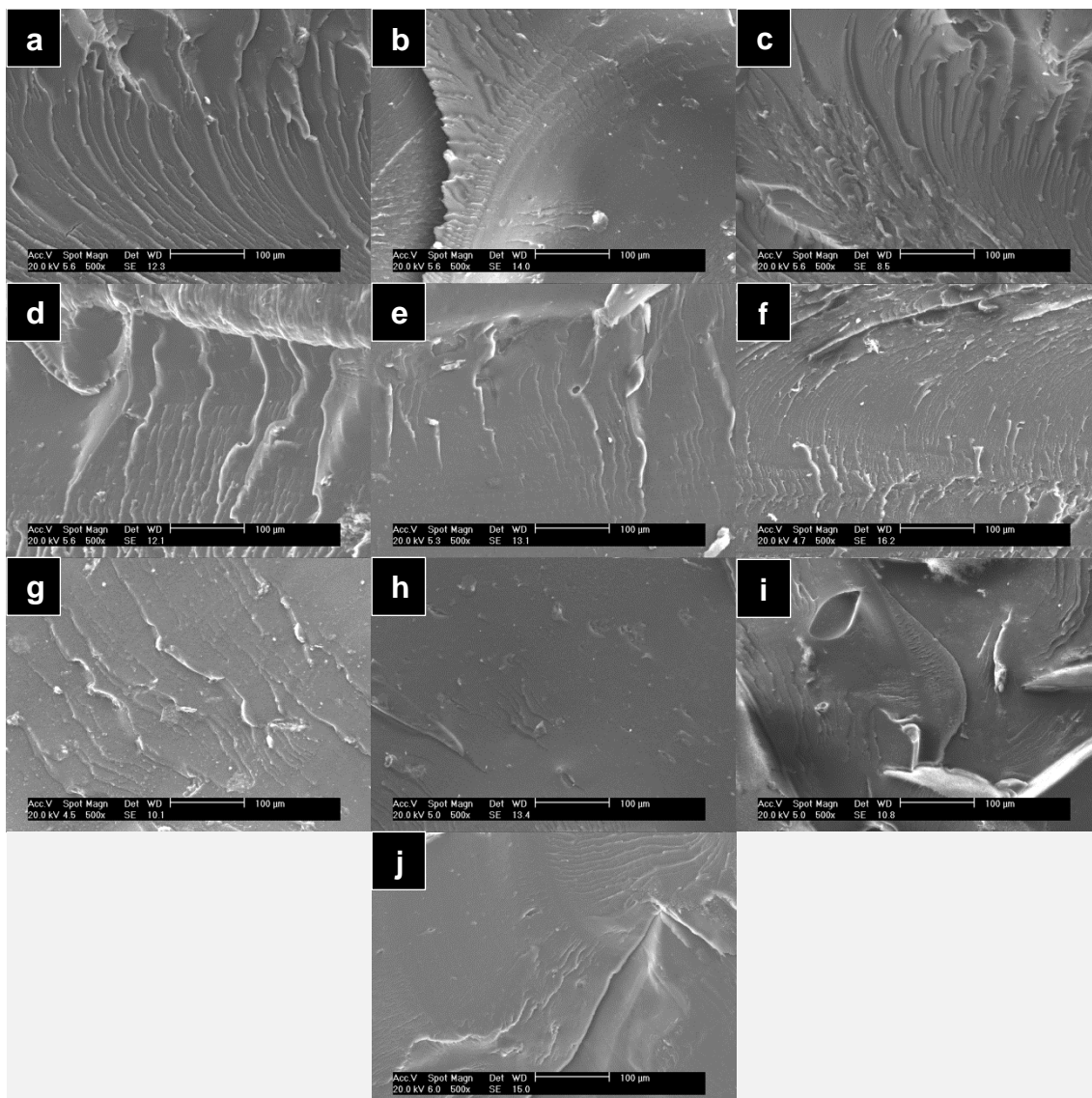


Figura 43 – Micrografias do EVOH/5 % Piçava irradiado nas doses de radiação de 50 a 500 kGy (de “a” a “j” respectivamente)

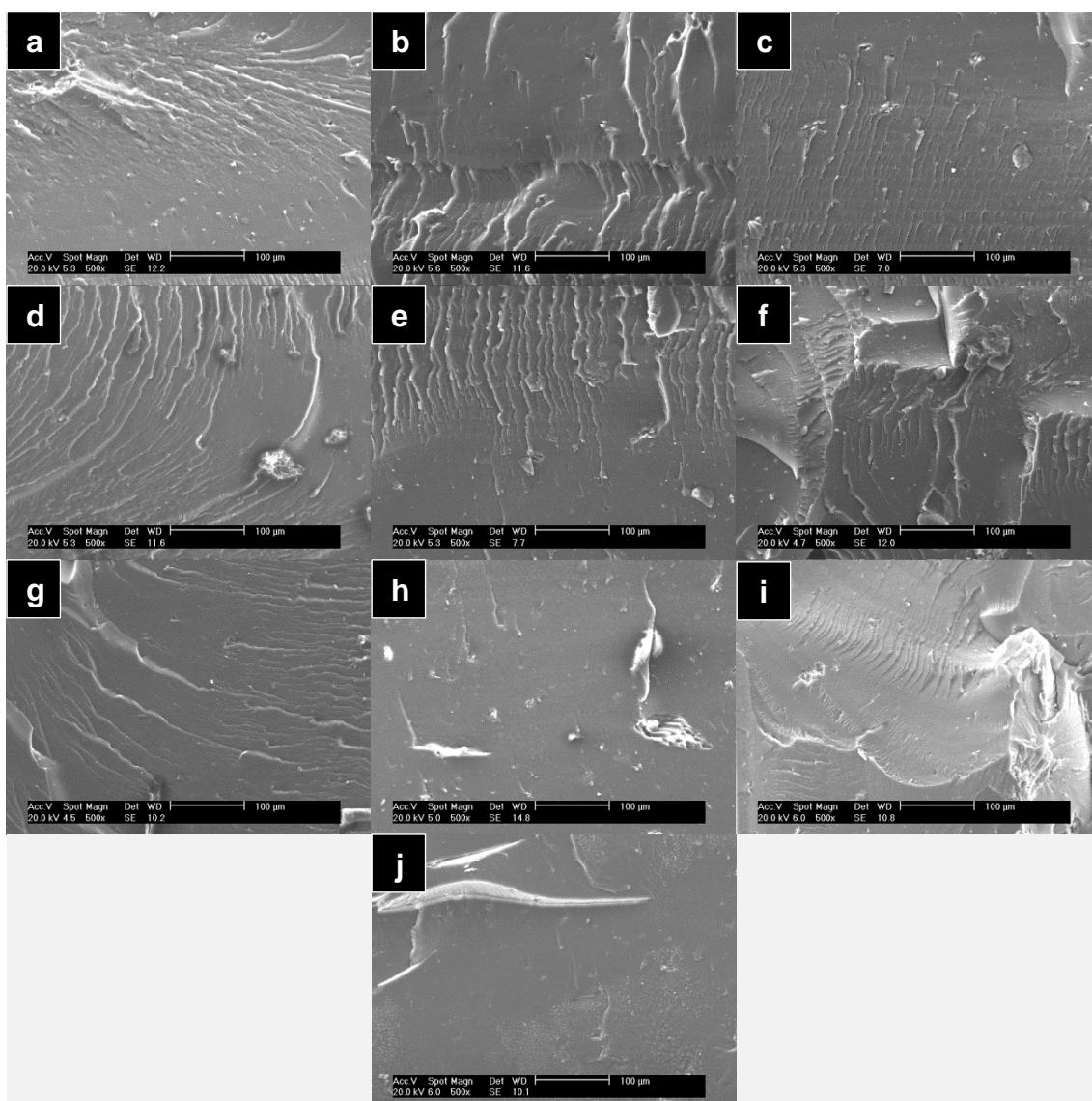


Figura 44 – Micrografias do EVOH/5%Piçava tratada irradiado nas doses de radiação de 50 a 500 kGy (de “a” a “j” respectivamente)

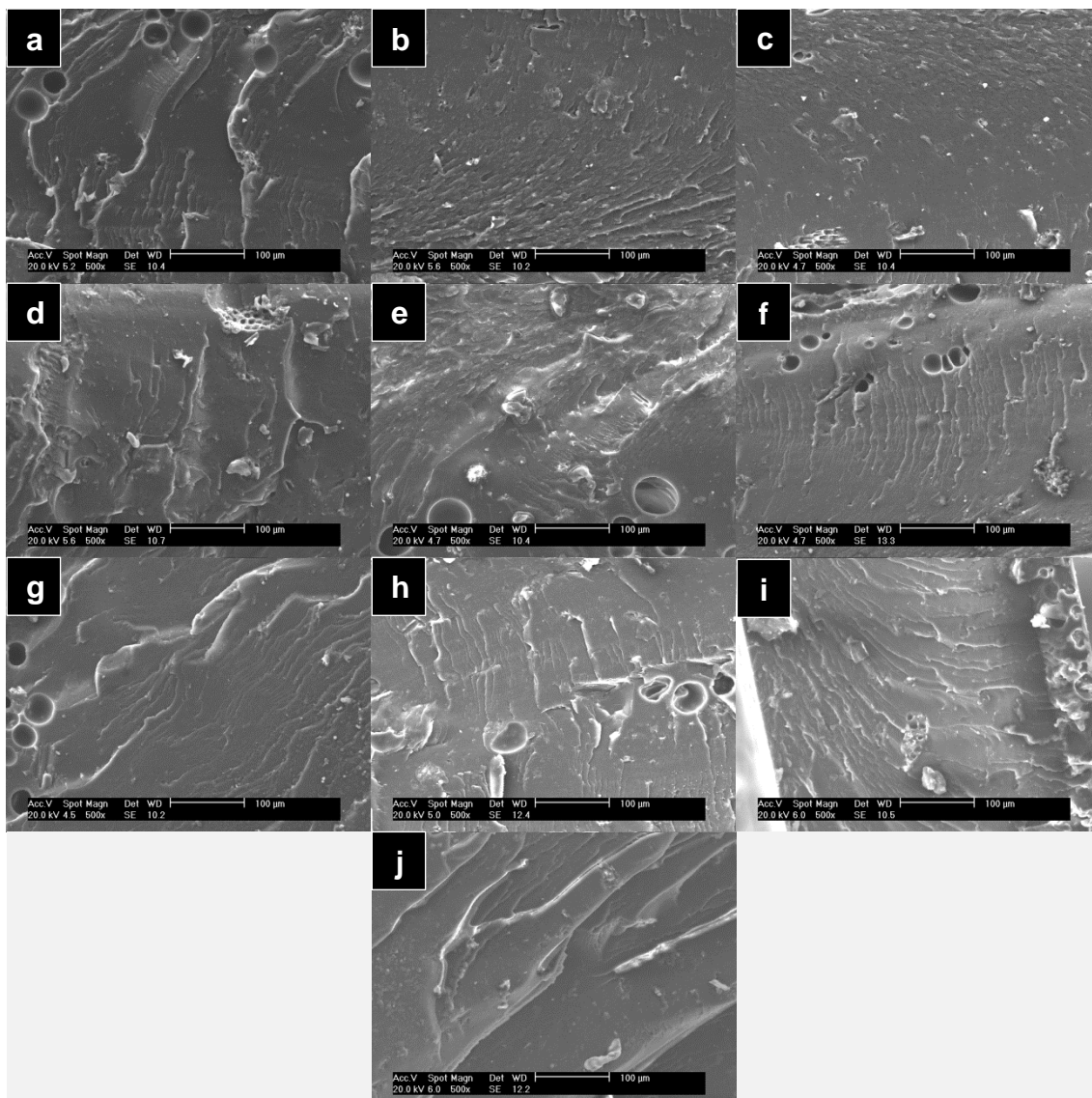


Figura 45 – Micrografias do EVOH/10%Piaçava irradiado nas doses de radiação de 50 a 500 kGy (de “a” a “j” respectivamente)

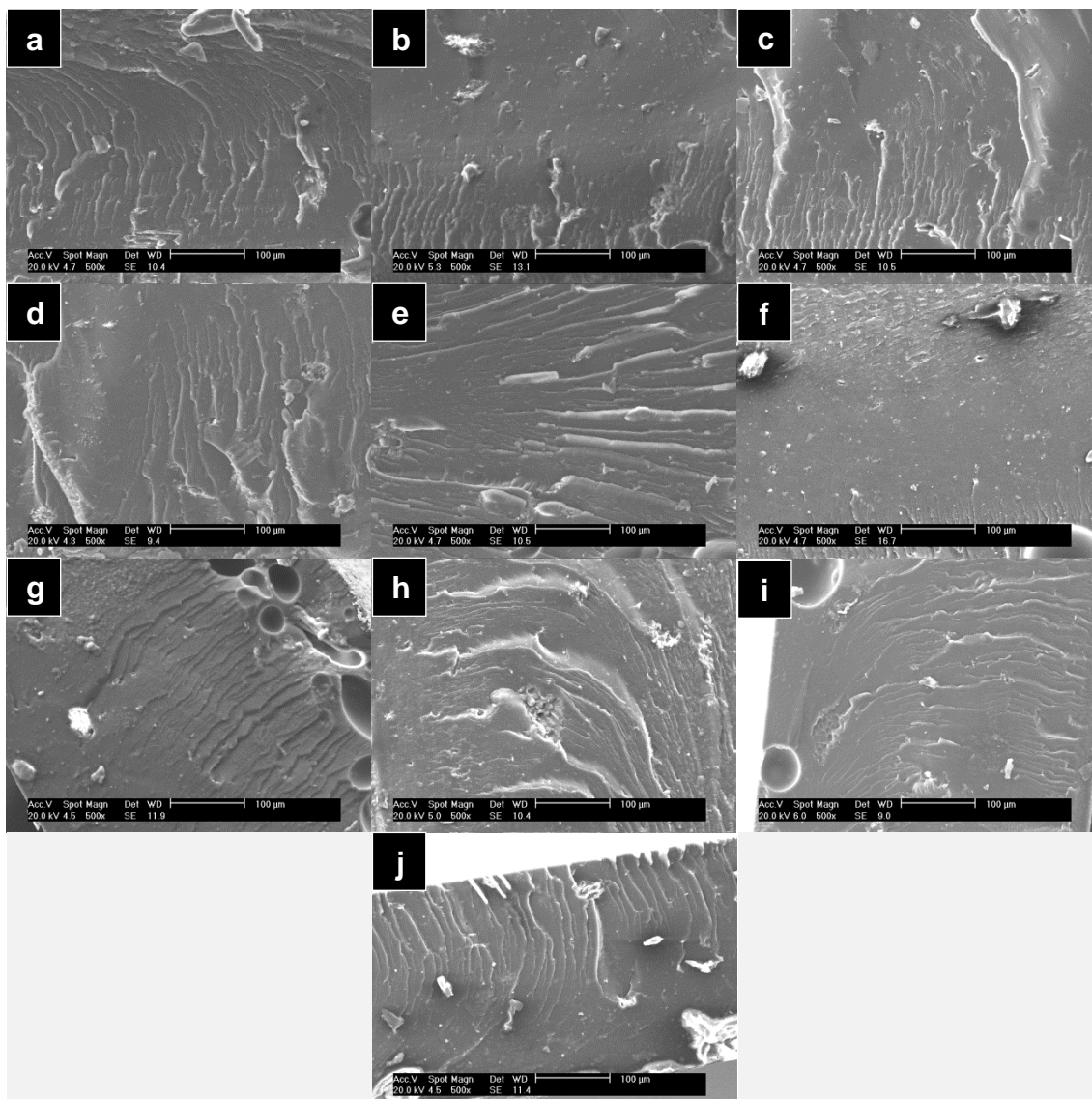


Figura 46 – Micrografias do EVOH/10%Piaçava tratada irradiado nas doses de radiação de 50 a 500 kGy (de “a” a “j” respectivamente)

Pode-se observar em todas as amostras estrias correspondentes a ruptura dos corpos de prova. Em algumas amostras pode-se observar também pequenas cavidades, possivelmente resultante da confecção dos corpos de prova. Pode-se notar nas micrografias dos compósitos que não há sinais de descolamento da fibra em relação à matriz, isto pode estar relacionado a uma boa adesão interfacial fibra-matriz (MONTEIRO, 2006).

5.3.4 Fração sol-gel

Os resultados da fração sol-gel estão apresentados na Figura 47. Como pode ser observado, até 200 kGy quanto maior a dose de radiação maior é a fração gel. Em amostras irradiadas em doses mais altas quase não se observam mudanças na fração gel o que demonstra que as amostras em doses maiores que 200 kGy fazem parte da rede insolúvel. Miranda (1999) também observou que a partir de dada dose os materiais tendem a manter a fração gel sem apresentar grande variação nos valores.

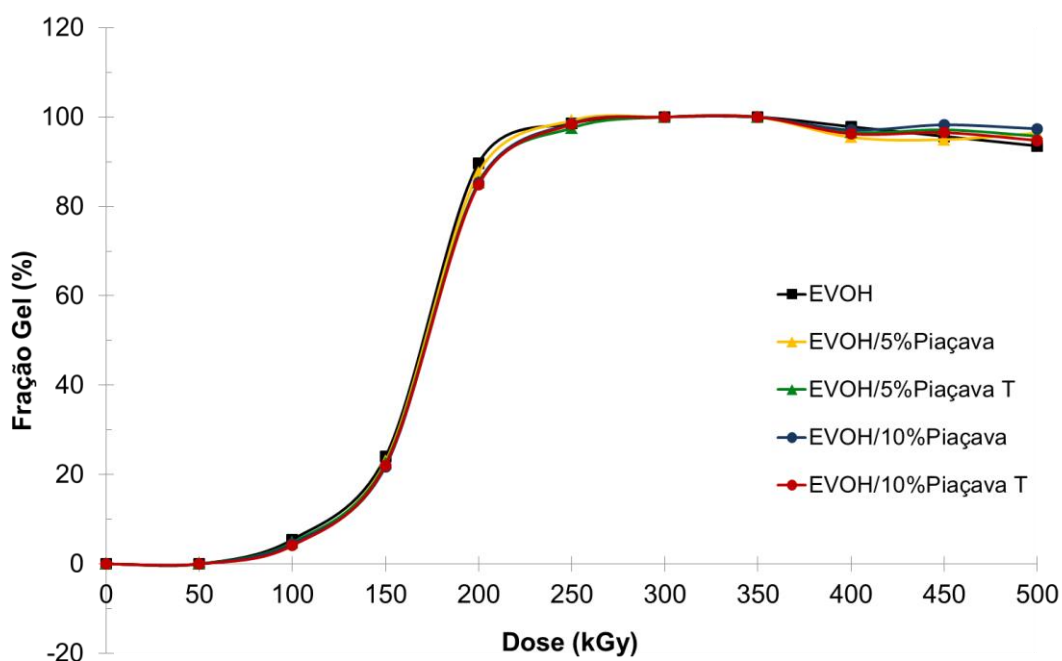


Figura 47 – Resultados dos ensaios de fração sol-gel para o EVOH e seus compósitos com fibra de piaçava conforme a dose de radiação aplicada

5.3.5 Determinação da densidade

Os resultados obtidos para a determinação da densidade do EVOH e seus compósitos estão apresentados na Figura 48. Os resultados obtidos pelo ensaio para o EVOH é bem próximo ao valor teórico de $1,17 \text{ g/cm}^3$ informado pelo fabricante (EVAL, 2011). Os valores obtidos para os compósitos com 5 % de fibra de piaçava apresentaram diferenças não significativas da ordem de 3 % quando comparados ao valor obtido para o EVOH. Contudo, para os compósitos com 10 %

de fibra foi observada uma diminuição mais acentuada da densidade, cerca de 10 %. Esta diminuição da densidade está relacionada a uma maior concentração de fibra. Estes resultados são de grande importância, pois uma redução na densidade do material irá representar uma conseqüente redução na massa dos produtos a serem produzidos.

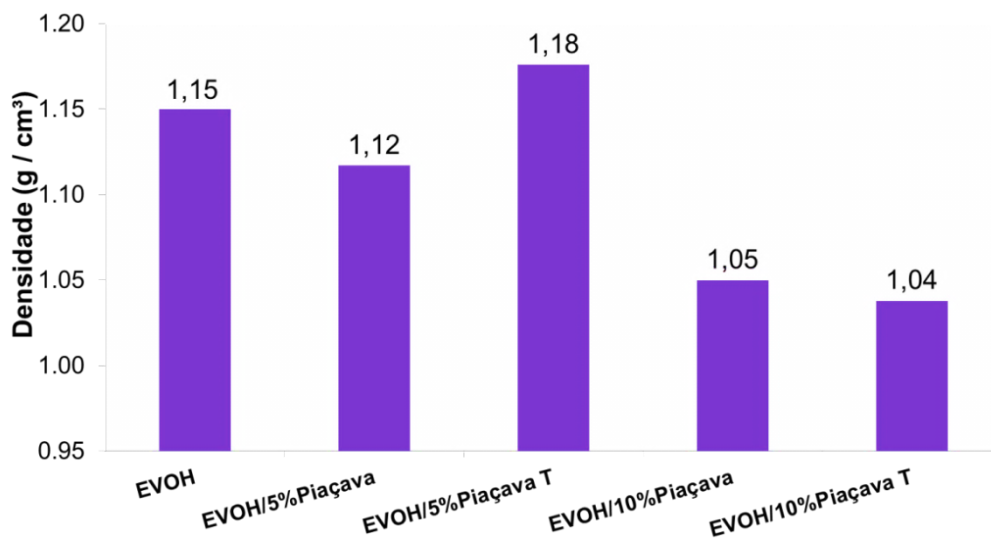


Figura 48 – Densidades obtidas para o EVOH e seus compósitos com fibra de piaçava.

5.3.6 Índice de fluidez (MFI)

Os resultados do índice de fluidez dos materiais estudados estão apresentados na Figura 49. O processamento para a produção dos compósitos pode alterar o MFI do material não é possível relacionar os valores de MFI do EVOH com os compósitos. Como pode ser observado, há uma diferença de cerca de 20 % quando comparado os EVOH/5% Piaçava tratada e não tratada com o EVOH/10%Piaçava tratada e não tratada. Esta diferença pode esta relacionada com um efeito de lubrificação da fibra no polímero, aumentado assim a fluidez do polímero.

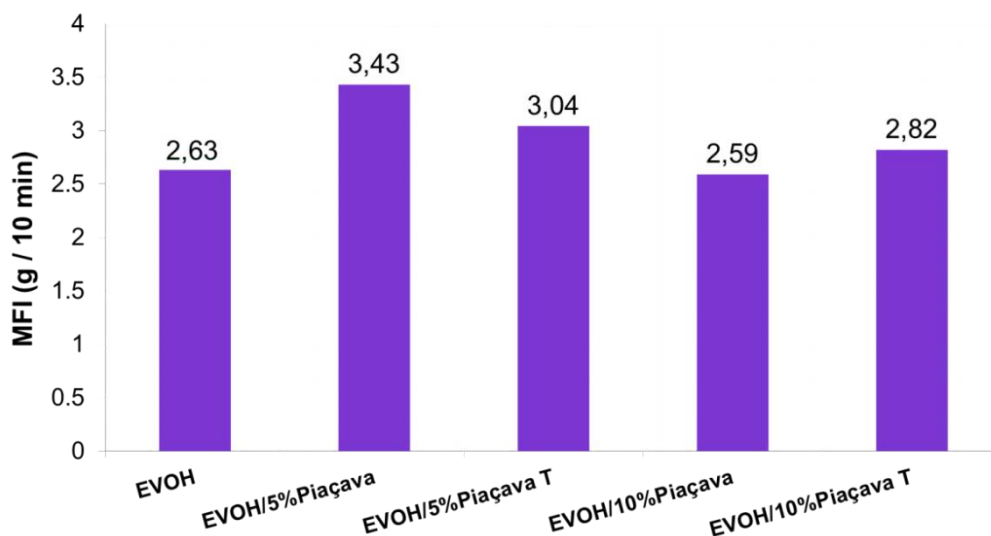


Figura 49 – Resultados dos ensaios de MFI para o EVOH e seus compósitos com piçava

5.4 Avaliação dos filmes produzidos

5.4.1 Ensaios mecânicos de tração

Os ensaios de tração foram realizados no sentido longitudinal e transversal dos filmes para avaliar a resistência à tração e a elongação a ruptura em ambos os sentidos. Na Figura 50 e Tabela 13 são apresentados os resultados dos ensaios de resistência à tração no ponto de ruptura, no sentido longitudinal do filme. Como se pode observar, os filmes de compósitos apresentaram, em geral, resistência à tração no ponto de ruptura superior a até 75 % quando comparado ao filme de EVOH, o que pode indicar uma melhor adesão EVOH-piçava. Para os filmes de EVOH o processamento por radiação significou redução de até 40 %. Para os demais filmes o valor de resistência à tração no ponto de ruptura variou conforme a dose de radiação aplicada e a composição do material.

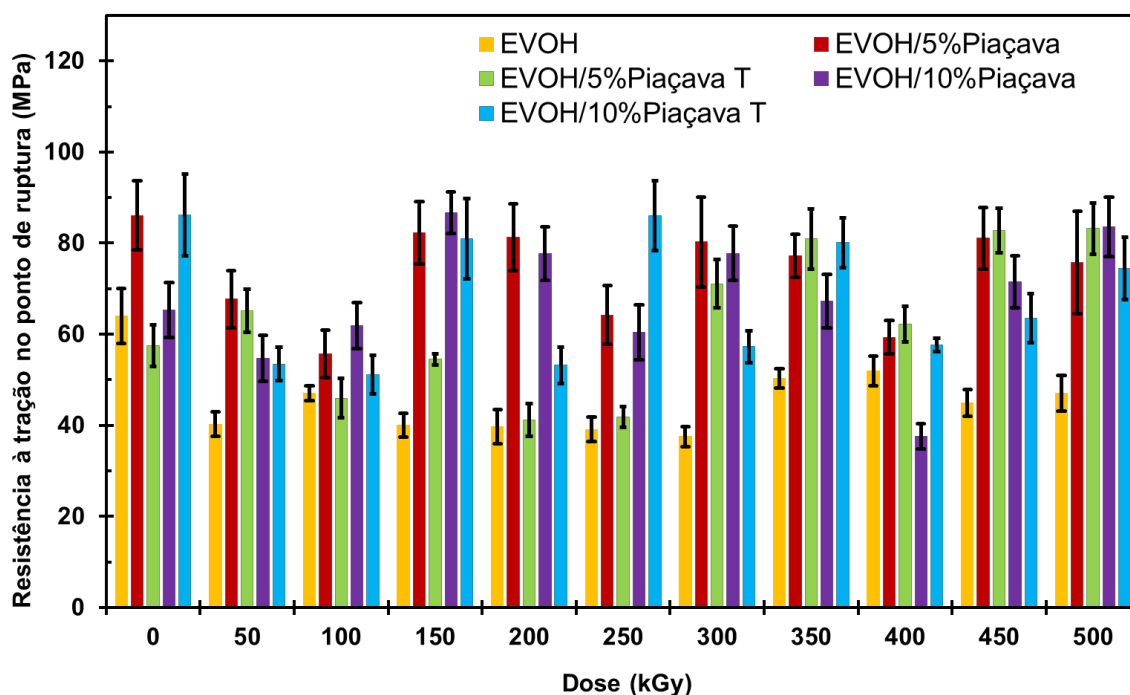


Figura 50 – Resultados de resistência à tração no ponto de ruptura, no sentido longitudinal dos filmes analisados.

Tabela 13 – Dados de resistência à tração no ponto de ruptura, no sentido longitudinal dos filmes analisados.

Resistência à tração no ponto de ruptura (MPa)					
Dose	EVOH	EVOH/ 5%Piaçava	EVOH/ 5%PiaçavaT	EVOH/ 10%Piaçava	EVOH/ 10%PiaçavaT
0	64,0 ± 6,0	86,1 ± 7,6	57,4 ± 4,6	65,3 ± 6,0	86,2 ± 9,0
50	40,3 ± 2,7	67,7 ± 6,2	65,2 ± 4,8	54,7 ± 5,0	53,5 ± 3,6
100	47,0 ± 1,7	55,7 ± 5,2	45,9 ± 4,3	61,9 ± 5,0	51,1 ± 4,3
150	40,0 ± 2,7	82,3 ± 6,9	54,5 ± 1,2	86,7 ± 4,6	81,0 ± 8,8
200	39,7 ± 3,7	81,3 ± 7,3	41,2 ± 3,6	77,8 ± 5,9	53,2 ± 4,0
250	39,1 ± 2,7	64,2 ± 6,5	41,9 ± 2,3	60,4 ± 6,0	86,0 ± 7,7
300	37,6 ± 2,2	80,3 ± 9,9	71,1 ± 5,3	77,8 ± 6,0	57,3 ± 3,5
350	50,3 ± 2,2	77,2 ± 4,8	80,9 ± 6,6	67,2 ± 5,9	80,1 ± 5,4
400	52,0 ± 3,3	59,3 ± 3,7	62,2 ± 3,8	37,6 ± 2,7	57,6 ± 1,5
450	44,9 ± 2,9	81,1 ± 6,7	82,8 ± 4,9	71,5 ± 5,7	63,5 ± 5,3
500	47,1 ± 3,9	75,8 ± 11,3	83,2 ± 5,6	83,6 ± 6,5	74,5 ± 6,8

Na Figura 51 são apresentados os resultados da porcentagem de alongação na ruptura no sentido longitudinal dos filmes. Os filmes de EVOH nas doses de 50, 100 e 200 kGy apresentaram porcentagem de alongação na ruptura

superior a até 85 % quando comparado ao filme não irradiado. Em geral, a partir da dose de 250 kGy, a porcentagem de alongação na ruptura dos filme diminuiu com o aumento da dose de radiação aplicada. Oliveira (2009) e Ortiz (2005) observaram em filmes de embalagens flexíveis a diminuição da resistência à tração e também diminuição da porcentagem de alongação depois de submetidas à radiação ionizante.

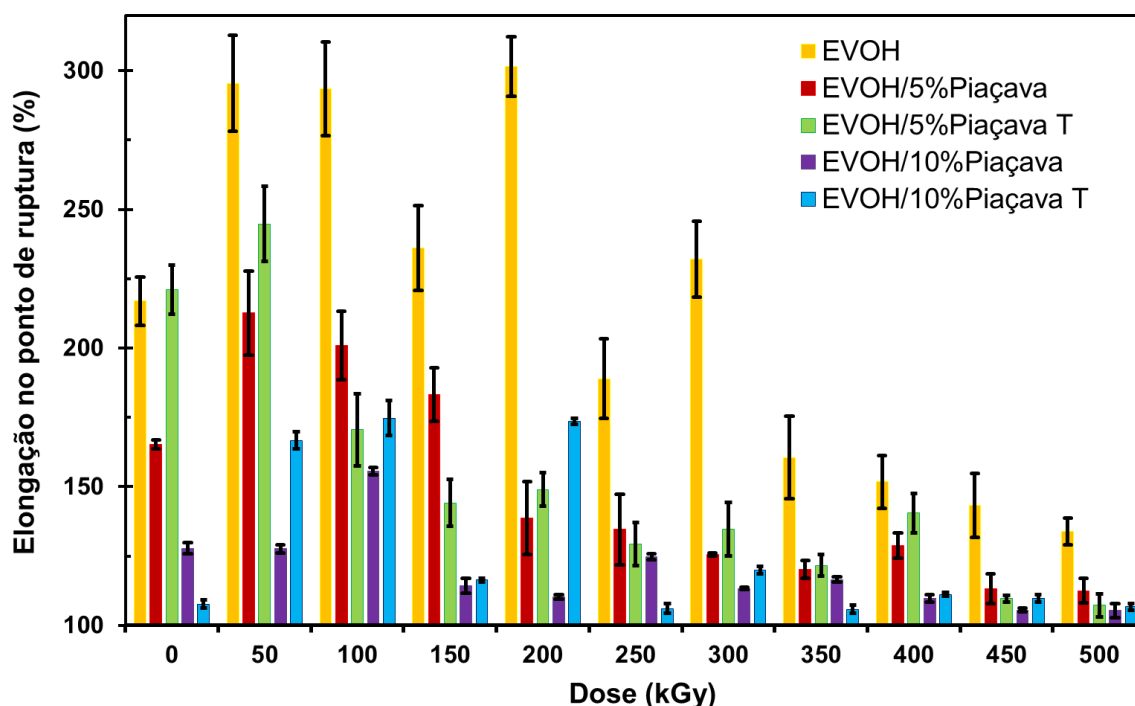


Figura 51 – Resultados da porcentagem de alongação na ruptura no sentido longitudinal dos filmes analisados

A Figura 52 e Tabela 14 apresentam os resultados da resistência à tração no ponto de ruptura no sentido transversal dos filmes. Assim como no sentido longitudinal, os filmes de compósitos apresentaram, em geral, resistência à tração no ponto de ruptura superior quando comparado ao filme de EVOH. O tratamento por radiação levou a uma pequena redução nesta propriedade que variou conforme a dose de radiação aplicada.

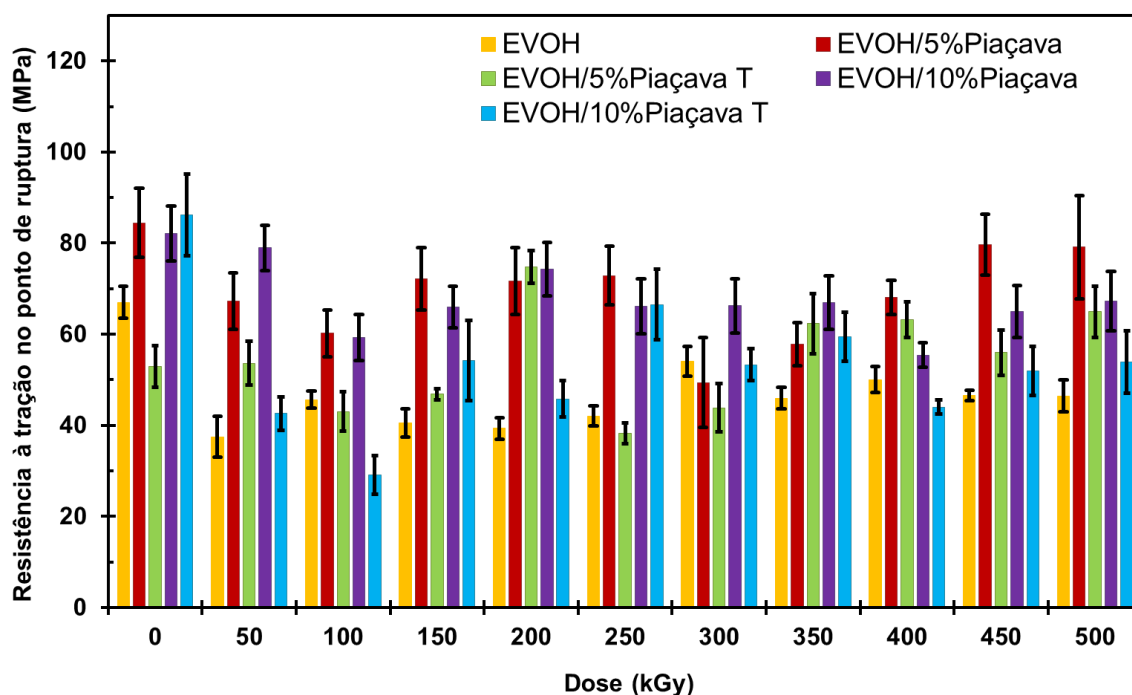


Figura 52 – Resultados de resistência à tração no ponto de ruptura no sentido transversal dos filmes analisados

Tabela 14 – Dados de resistência à tração no ponto de ruptura, no sentido transversal dos filmes analisados.

Resistência à tração no ponto de ruptura (MPa)					
Dose	EVOH	EVOH/ 5%Piaçava	EVOH/ 5%PiaçavaT	EVOH/ 10%Piaçava	EVOH/ 10%PiaçavaT
0	67,0 ±3,5	84,4 ±8,8	53,0 ±4,6	82,2 ±8,0	86,2 ±8,3
50	37,5 ±4,5	67,3 ±5,1	53,6 ±2,6	78,9 ±5,4	42,6 ±2,3
100	45,7 ±1,9	60,2 ±2,9	43,0 ±2,7	59,3 ±5,5	29,1 ±1,6
150	40,5 ±3,1	72,2 ±6,2	46,9 ±4,1	66,0 ±6,3	54,2 ±4,4
200	39,4 ±2,4	71,7 ±4,8	74,8 ±7,4	74,2 ±5,9	45,8 ±3,3
250	42,1 ±2,2	72,9 ±6,6	38,2 ±2,8	66,2 ±6,2	66,5 ±6,6
300	54,1 ±3,3	49,4 ±4,6	43,9 ±3,8	66,3 ±5,3	53,3 ±7,4
350	46,0 ±2,4	57,8 ±4,5	62,4 ±6,8	67,0 ±6,3	59,5 ±8,6
400	50,0 ±2,9	68,1 ±2,8	63,2 ±2,8	55,4 ±4,9	44,0 ±5,0
450	46,6 ±1,1	79,7 ±3,6	55,9 ±5,5	65,0 ±5,9	51,9 ±5,6
500	46,5 ±3,5	79,1 ±4,3	64,9 ±6,2	67,3 ±4,6	53,9 ±5,2

Os resultados da porcentagem de alongação na ruptura no sentido transversal dos filmes estão apresentados na Figura 53. Como se pode observar os filmes de EVOH nas doses de 50 a 200 kGy, 300 e 350 kGy apresentaram

elongação superior a até 150 % quando comparado ao filme não irradiado. Os compósitos EVOH/5%Piaçava e EVOH/5%Piaçava T apresentaram ganhos também na elongação quando comparado ao filme dos compósitos não irradiados. Os filmes dos compósitos EVOH/10%Piaçava e EVOH/10%Piaçava T não apresentaram mudanças significativas após a irradiação.

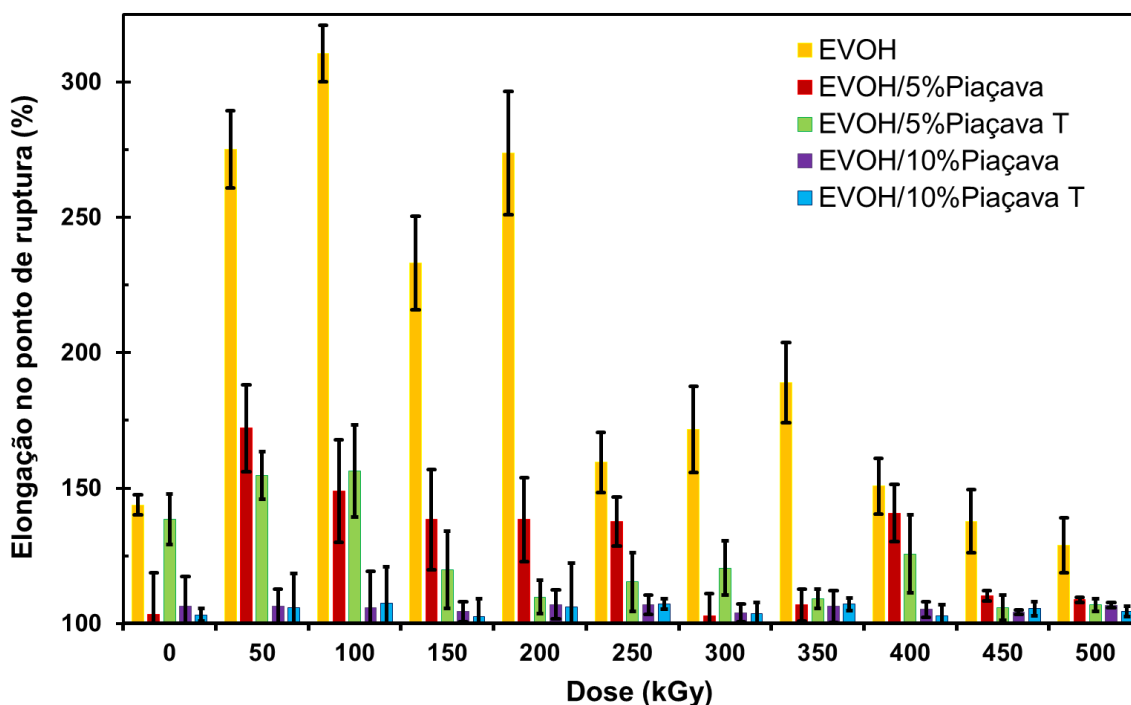


Figura 53 – Resultados da porcentagem de elongação na ruptura no sentido transversal dos filmes analisados

A diminuição da resistência à tração e da elongação a ruptura ocorrida com doses de radiação a partir de 250 kGy podem estar relacionados com uma diminuição da cristalinidade. Segundo Tamboli (2004) uma diminuição da cristalinidade nos material implica em uma consequente diminuição da elongação na ruptura dos materiais.

5.4.6 Permeabilidade ao gás oxigênio

Na Tabela 15 é mostrado o comportamento da permeabilidade ao gás oxigênio para os filmes de compósito de EVOH com 5 e 10 % de piaçava não irradiado e irradiado com 150 kGy. A escolha de avaliar os filmes na dose de 150 kGy se baseou na literatura. Riganakos, 1999 e Goulas, 2003 observaram que em

doses iguais ou inferiores a 100 kGy em filmes multicamadas que possuíam em seus componentes o EVOH não apresentaram mudanças na taxa de permeabilidade ao oxigênio.

Tabela 15 - Taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) de alguns filmes estudados

Material	Dose (kGy)	Espessura (µm)	0 % UR	95 % UR
			cm ³ (CNTP) /m ² /dia/atm	
EVOH	Não irradiado	86,2 ± 9,6	≤ 1	2,1
EVOH/5%Piaçava		165,1 ± 10,0	1,8	≤ 1
EVOH/10%Piaçava		181,5 ± 15,2	1,9	1,9
EVOH	150	86,9 ± 8,2	≤ 1	≤ 1
EVOH/5%Piaçava		165,0 ± 8,2	1,8	1,9

Como pode se observar, a incorporação de fibra de piaçava promoveu diminuição na taxa de permeabilidade ao oxigênio do EVOH em condição de umidade relativa (U. R.) igual a 0 %, nesta mesma condição observou-se que a irradiação dos filmes com 150 kGy não influenciou no comportamento dos filmes de EVOH e EVOH/5%Piaçava. O aumento na permeabilidade ao oxigênio observado nos filmes de EVOH/5%Piaçava e EVOH/10%Piaçava em relação à do filme de EVOH, na condição de umidade relativa igual a 0 %, indicam maior difusão do oxigênio com o aumento da porcentagem de fibra de piaçava no compósito. Na condição de 95 % de umidade relativa, observou-se que o EVOH não irradiado apresentou um aumento na taxa de permeabilidade, contudo a 150 kGy este aumento não foi observado. Segundo Deng (2007) o tratamento por radiação pode aumentar a resistência à umidade do EVOH, melhorando assim suas propriedades em condições de umidade relativa alta. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da cristalinidade no EVOH irradiado, um aumento na cristalinidade representa a presença de cisão gerando cadeias menores, o que facilita a organização da estrutura polimérica, causando aumento da fase cristalina, o que dificulta a difusão do oxigênio (MOURA, 2006). A 95 % UR ainda observou-se uma diminuição na permeabilidade do EVOH/5%Piaçava quando comparado ao EVOH na mesma condição e ao EVOH/5%Piaçava a 0 % UR para os materiais não irradiados.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os ensaios realizados pode-se concluir que a incorporação de fibra de piaçava ao EVOH:

- ❖ Não alterou a estabilidade térmica dos compósitos, mas aumentou até 16 % a cristalinidade destes compósitos quando comparado ao EVOH;
- ❖ Promoveu aumento de resistência à tração no ponto de ruptura dos compósitos;
- ❖ pode promover melhor barreira ao oxigênio em comparação com o EVOH puro, em condições de umidade relativa alta.

Em relação à interface EVOH-Piaçava observou-se que:

- ❖ As análises de MEV, difração de raios-X e resistência à tração, mostraram resultados que sugerem uma boa adesão fibra-matriz;
- ❖ Após o tratamento das fibras de piaçava com silano, não foram observadas diferenças significativas na adesão fibra-matriz.

Observando os resultados obtidos, pode-se concluir que a aplicação de radiação ionizante:

- ❖ Promoveu alterações de resistência à tração que variaram conforme a dose de radiação aplicada;
- ❖ Em geral a porcentagem de alongação na ruptura dos filmes diminuiu com o aumento da dose de radiação aplicada, a partir da dose de 250 kGy;
- ❖ Promoveu diminuição na temperatura de fusão do EVOH e compósitos;

- ❖ Para os compósitos irradiados foi observada diminuição de cristalinidade que variou de 4 a 52 % conforme o material e a dose de radiação aplicada;
- ❖ O EVOH e EVOH/5%Piaçava a 150 kGy e 500 kGy apresentaram os maiores ganhos de cristalinidade.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

Para melhor conhecimento dos filmes de EVOH/Piaçava sugere-se como trabalhos futuros:

- ❖ Realizar ensaios de taxa de permeabilidade ao oxigênio em todos os filmes e doses apresentados neste trabalho.
- ❖ Produzir filmes com fibras em diferentes granulometrias e avaliar o comportamento dos filmes nestas diferentes condições.
- ❖ Avaliar as propriedades estudadas nos filmes e resinas ao longo do tempo.
- ❖ Avaliar o efeito da radiação nas fibras de piaçava.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Micrografias do EVOH

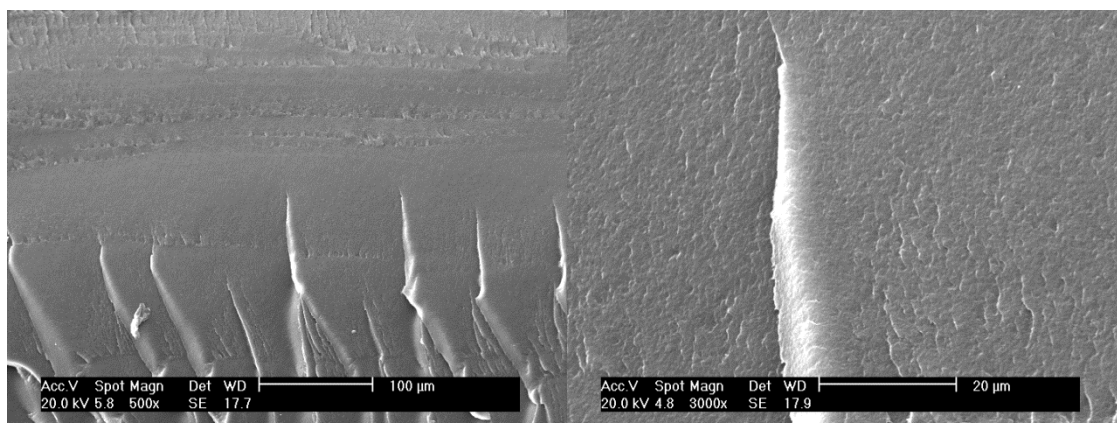


Figura 54 – Micrografias do EVOH não irradiado na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

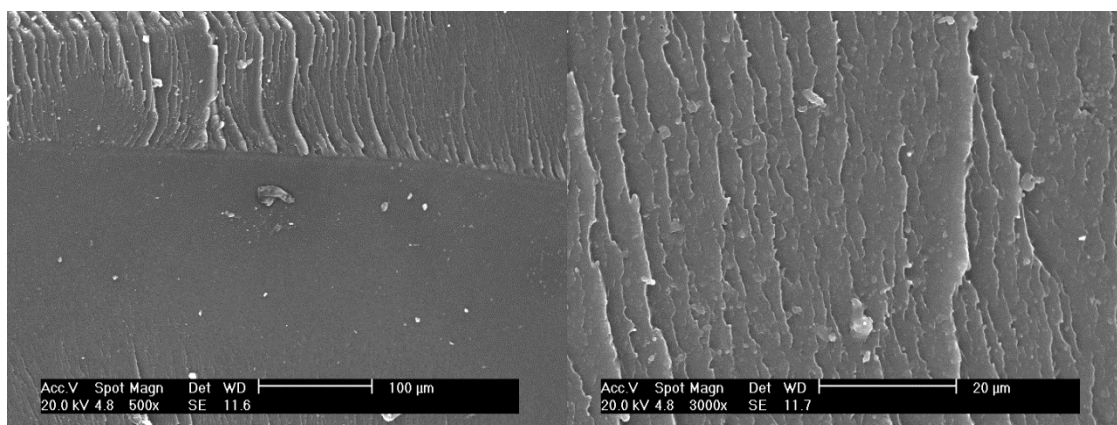


Figura 55 – Micrografias do EVOH irradiado a 50 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

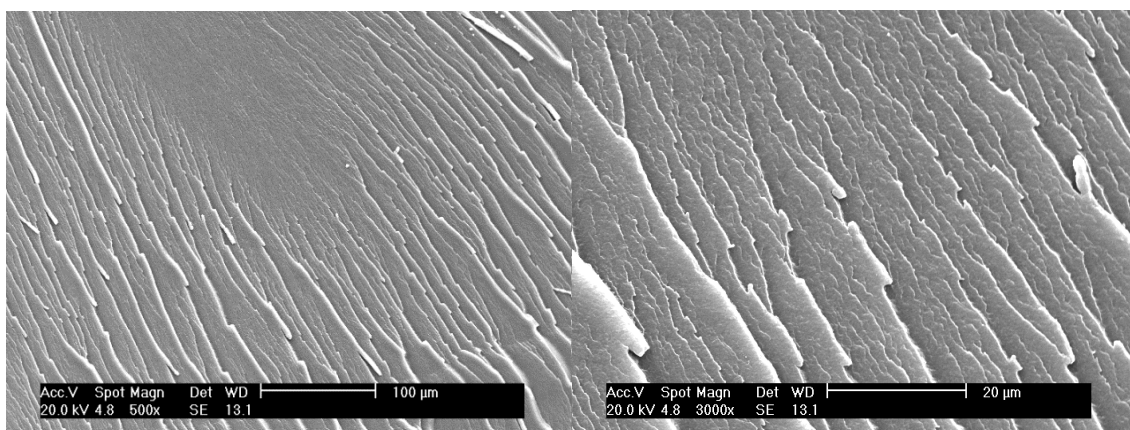


Figura 56 – Micrografias do EVOH irradiado a 100 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

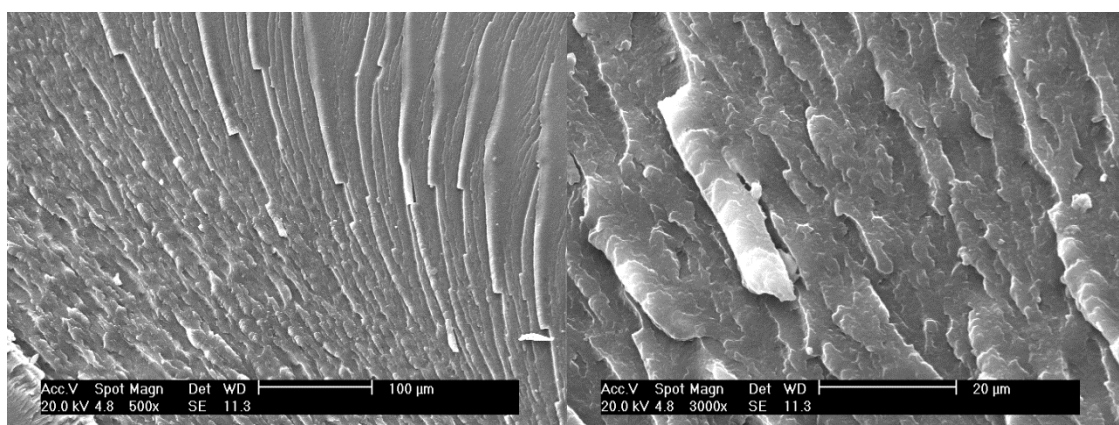


Figura 57 – Micrografias do EVOH irradiado a 150 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

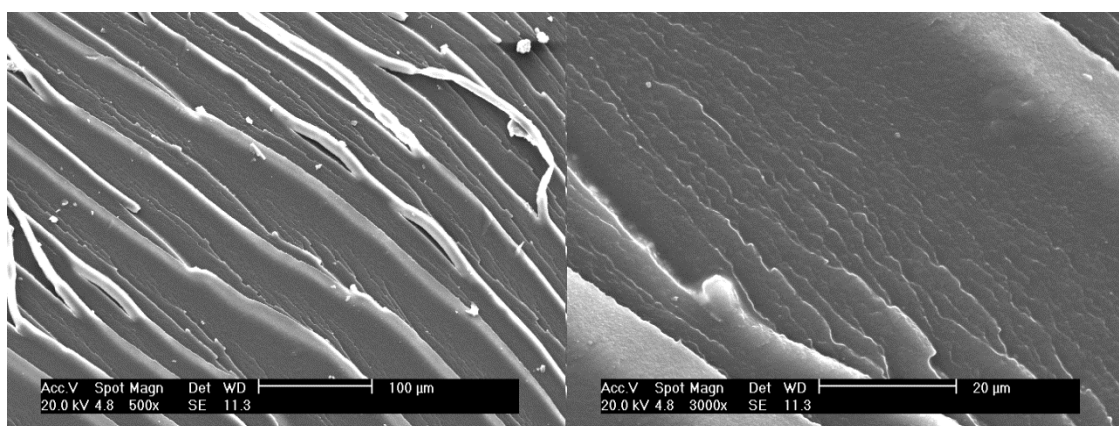


Figura 58 – Micrografias do EVOH irradiado a 200 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

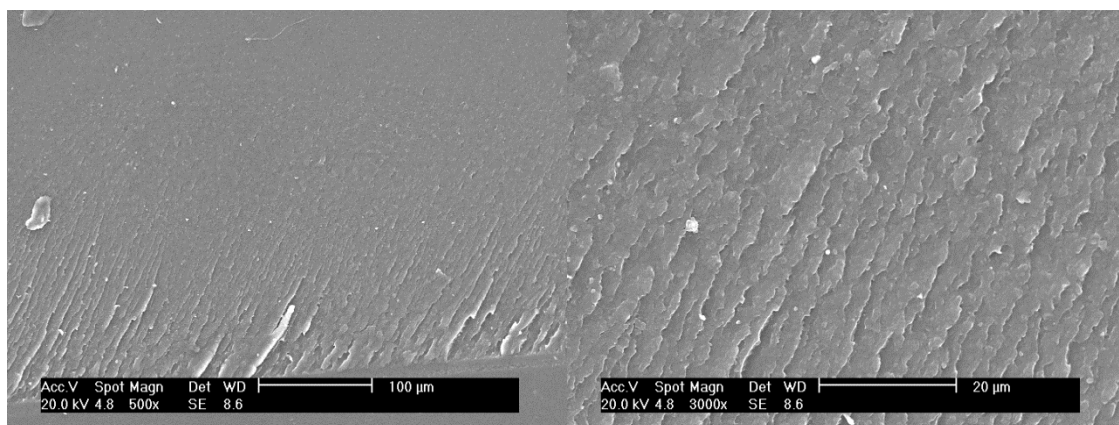


Figura 59 – Micrografias do EVOH irradiado a 250 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

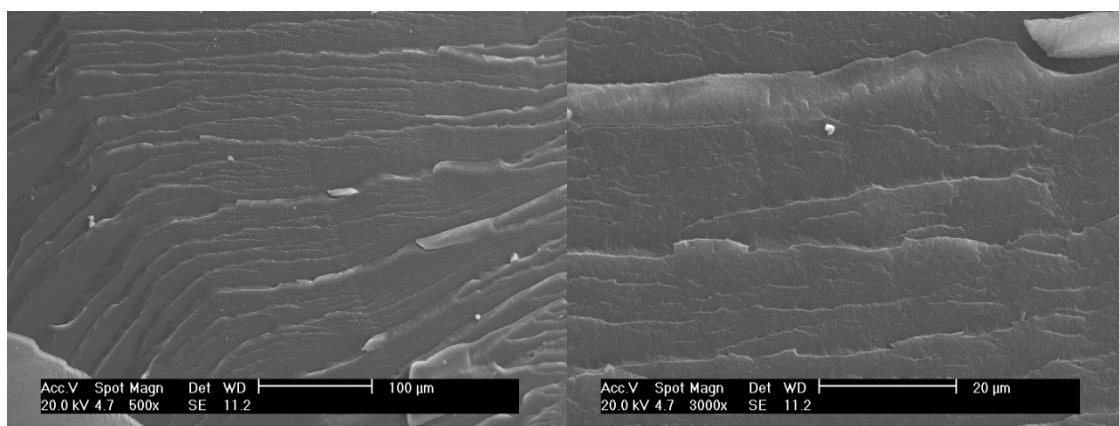


Figura 60 – Micrografias do EVOH irradiado a 300 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

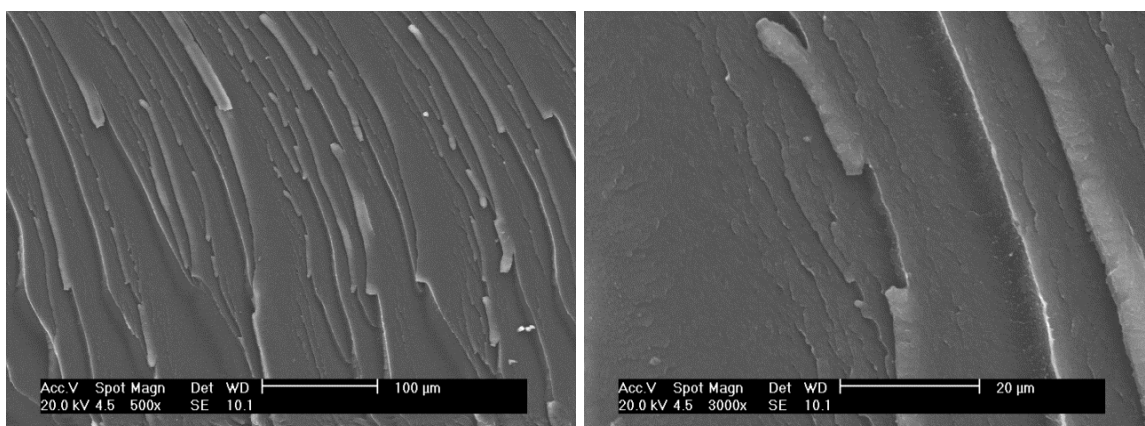


Figura 61 – Micrografias do EVOH irradiado a 300 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

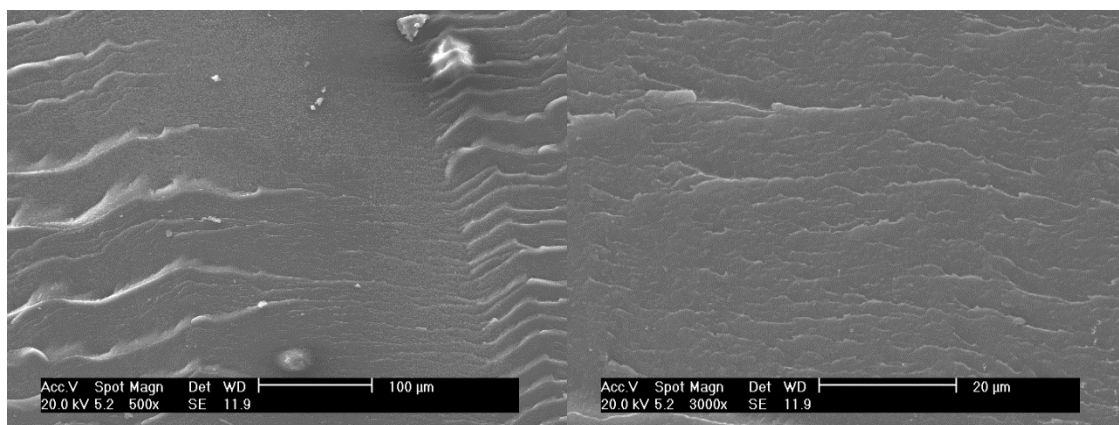


Figura 62 – Micrografias do EVOH irradiado a 400 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

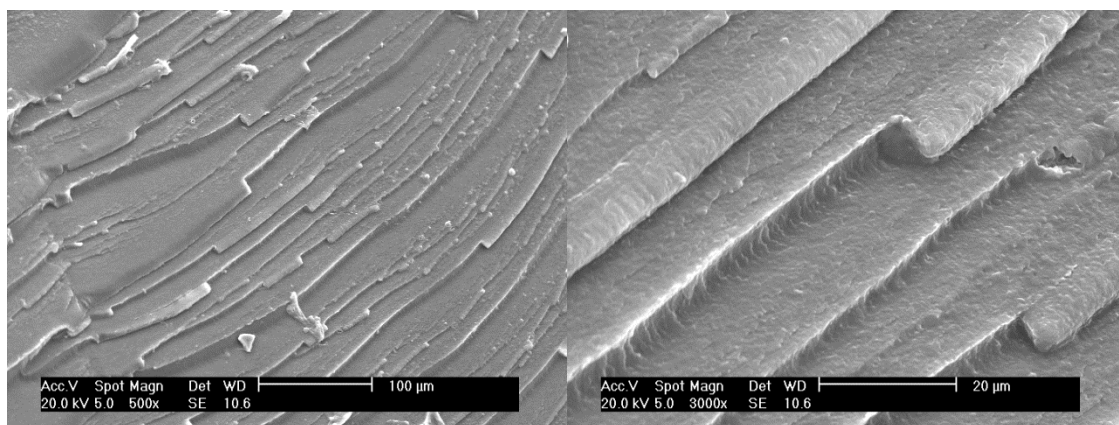


Figura 63 – Micrografias do EVOH irradiado a 450 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

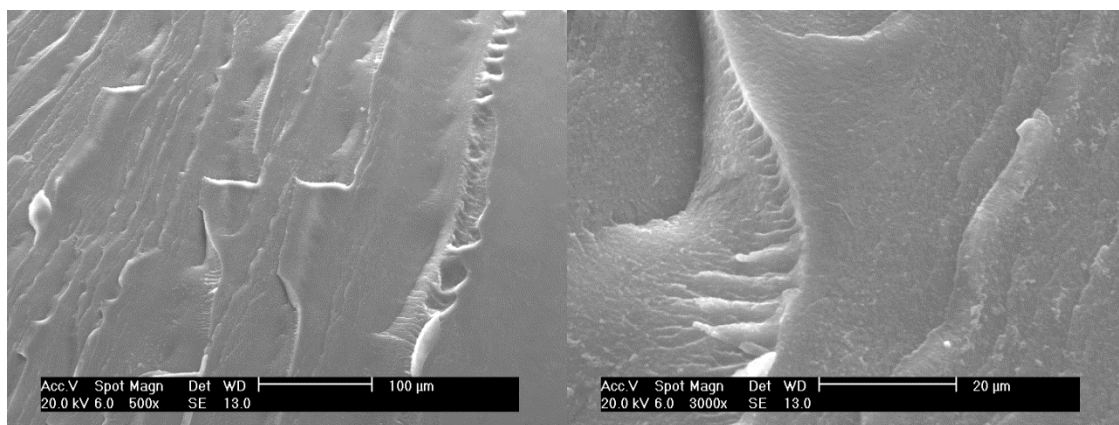


Figura 64 – Micrografias do EVOH irradiado a 500 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

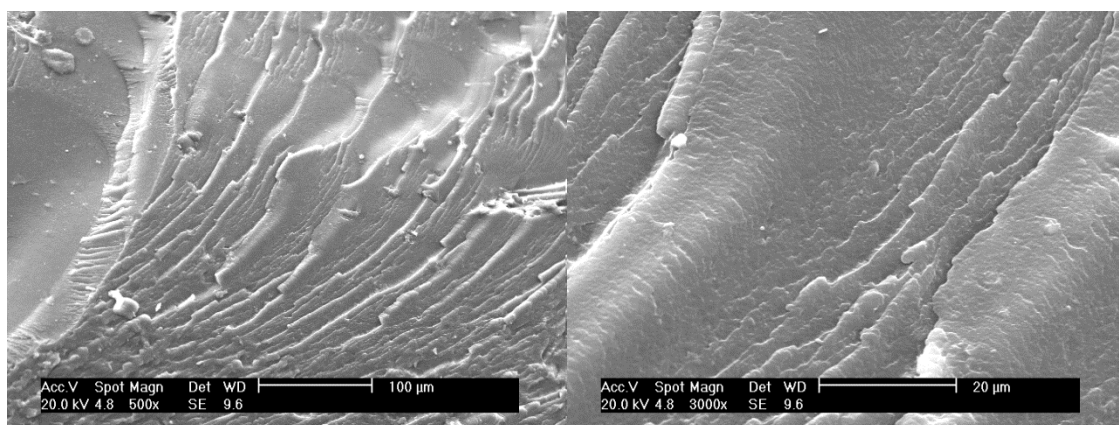
APÊNDICE B – Micrografias do Compósito de EVOH com 5 % de fibra de piaçava

Figura 65 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava não irradiado na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

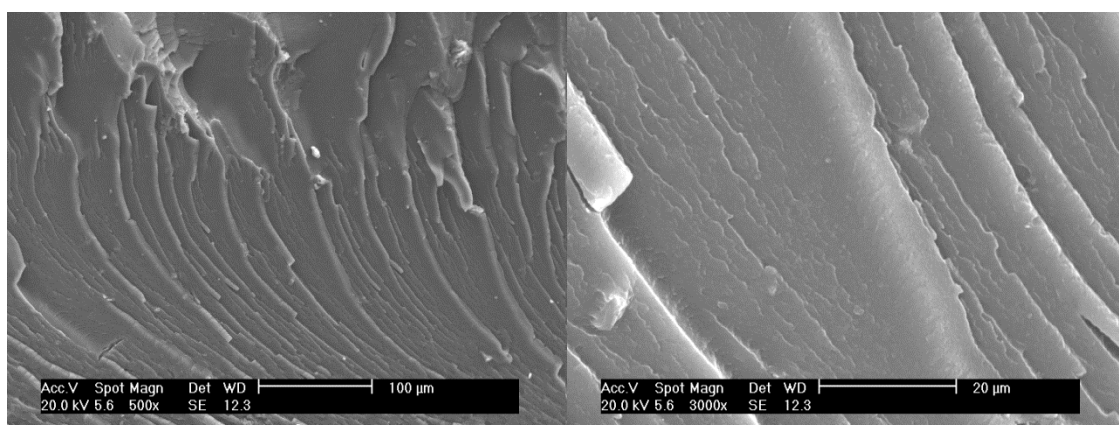


Figura 66 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 50 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

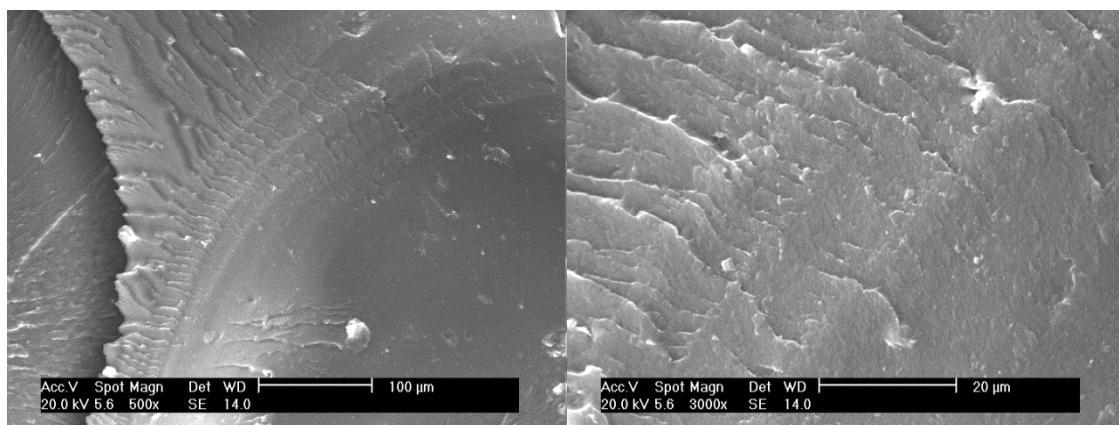


Figura 67 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava irradiado a 100 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

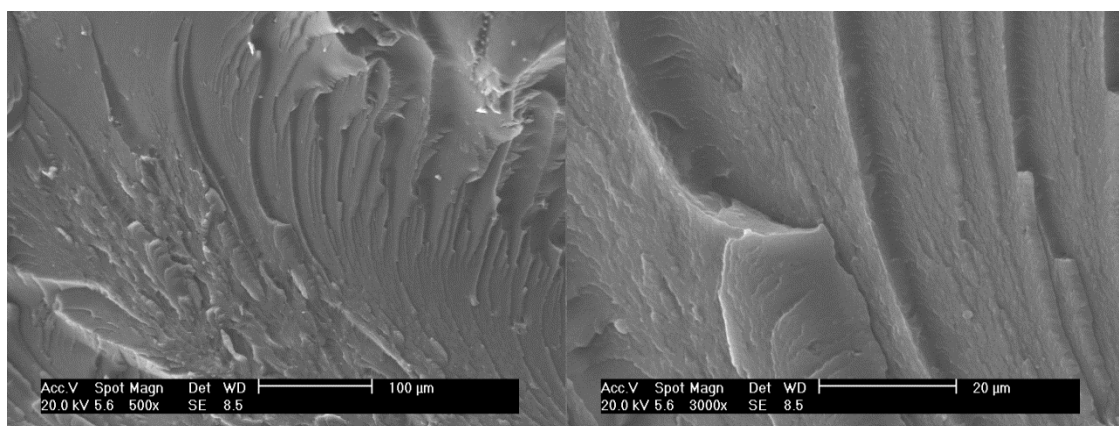


Figura 68 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava irradiado a 150 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

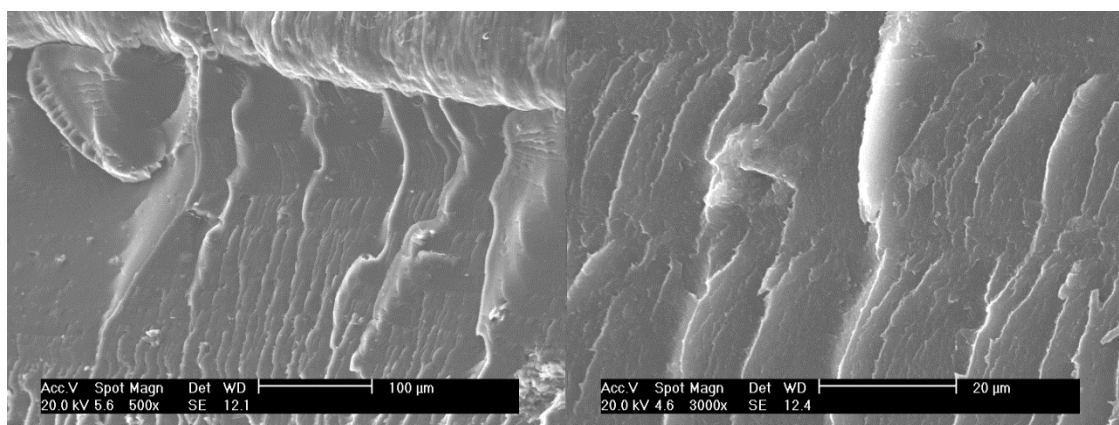


Figura 69 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava irradiado a 200 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

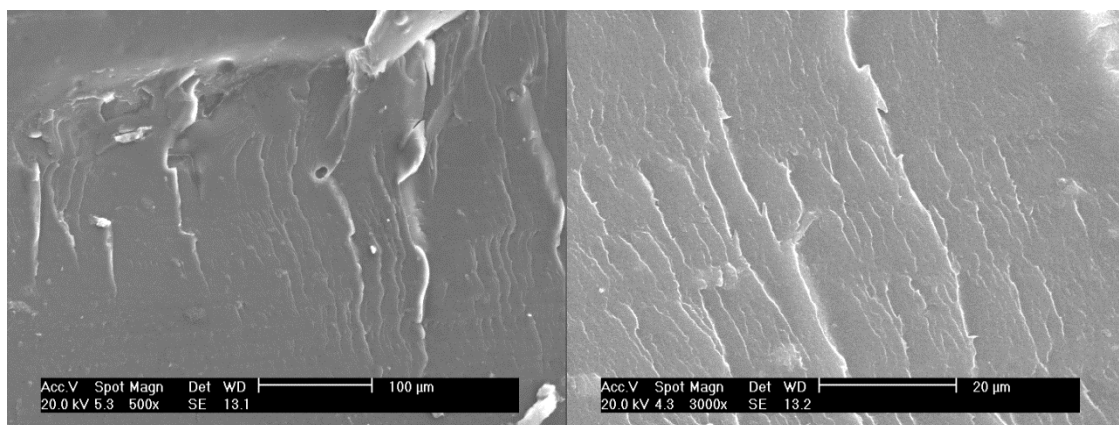


Figura 70 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava irradiado a 250 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

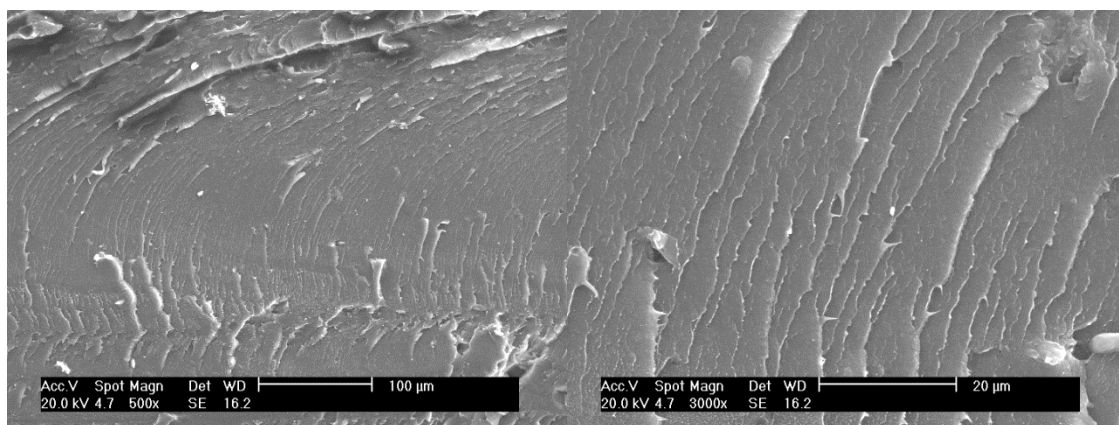


Figura 71 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava irradiado a 300 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

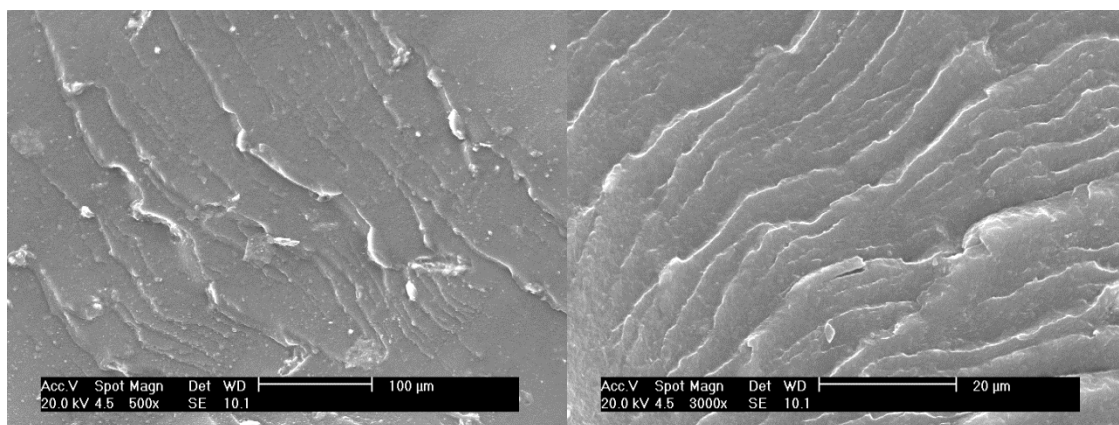


Figura 72 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava irradiado a 350 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

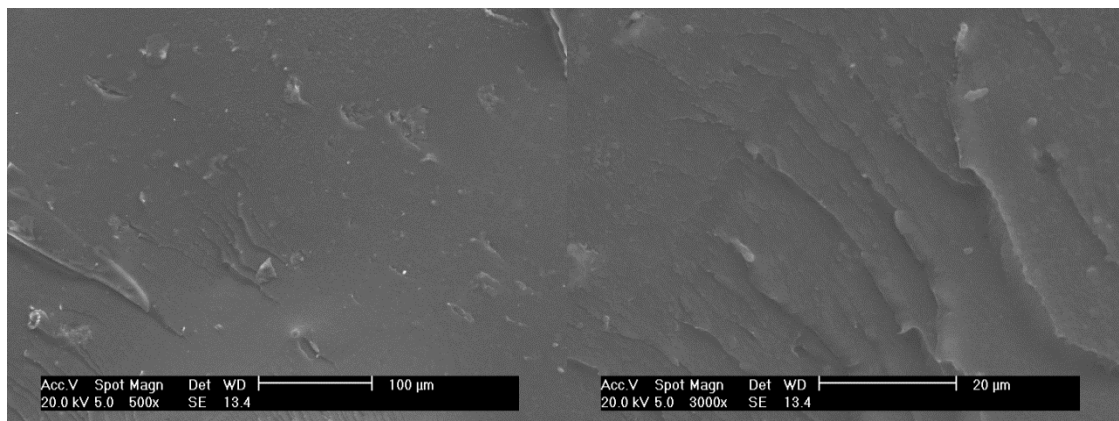


Figura 73 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 400 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

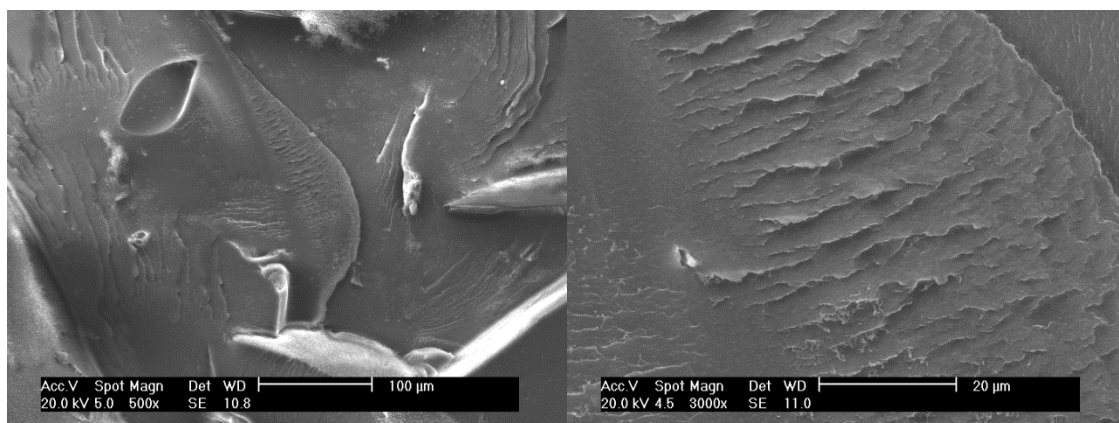


Figura 74 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 450 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

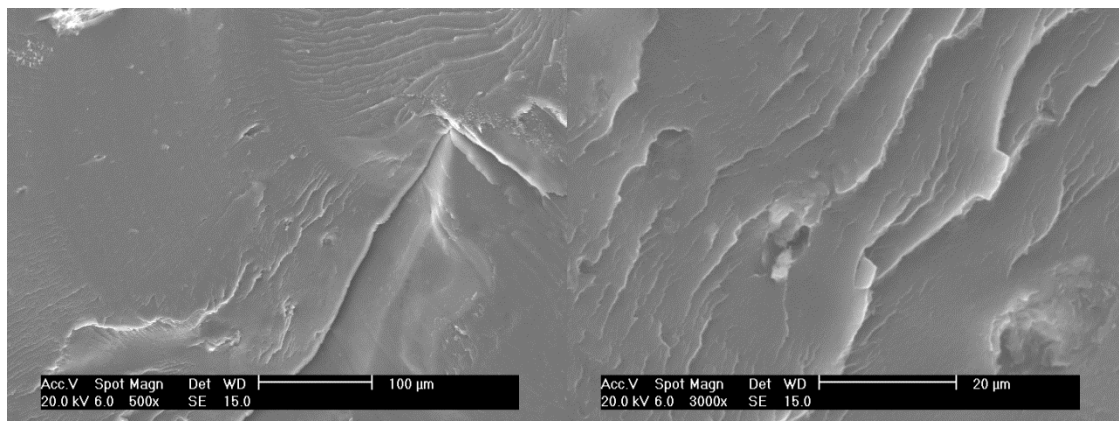


Figura 75 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava irradiado a 500 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

APÊNDICE C – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada com silano

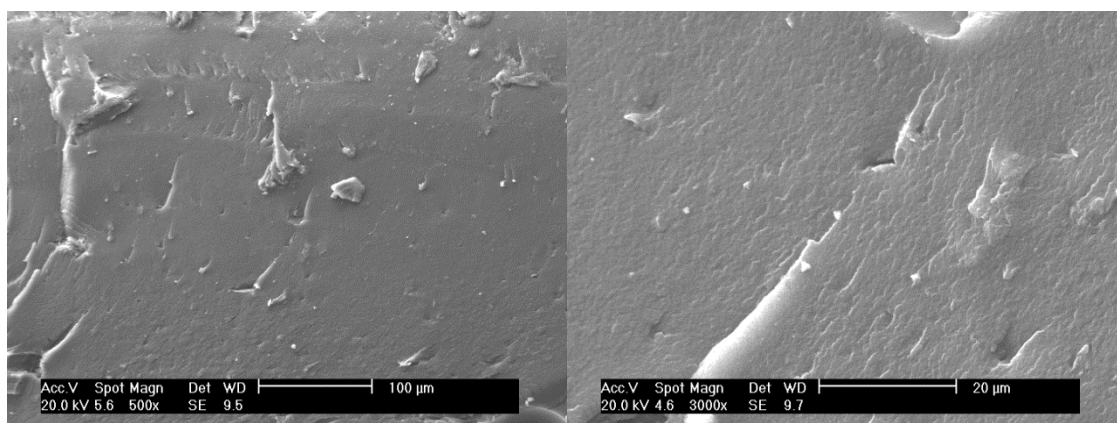


Figura 76 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada não irradiado na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

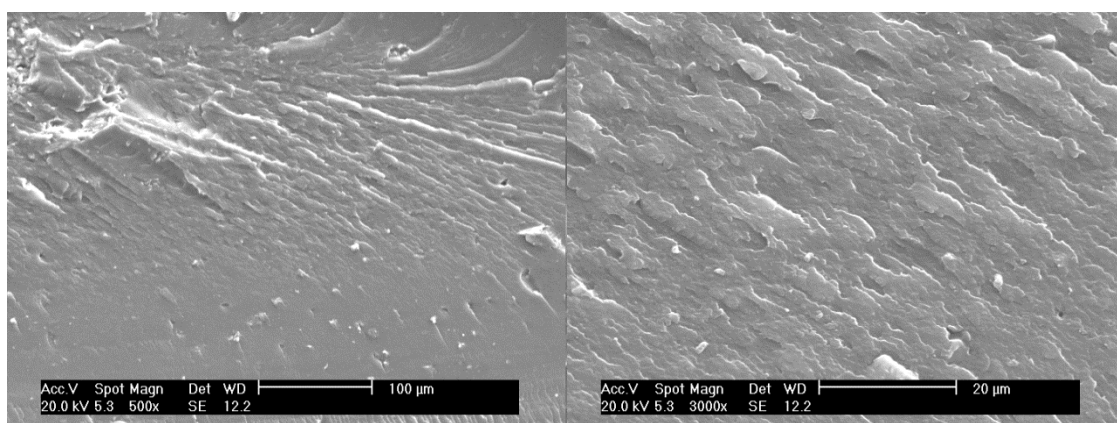


Figura 77 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piaçava tratada irradiado a 50 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

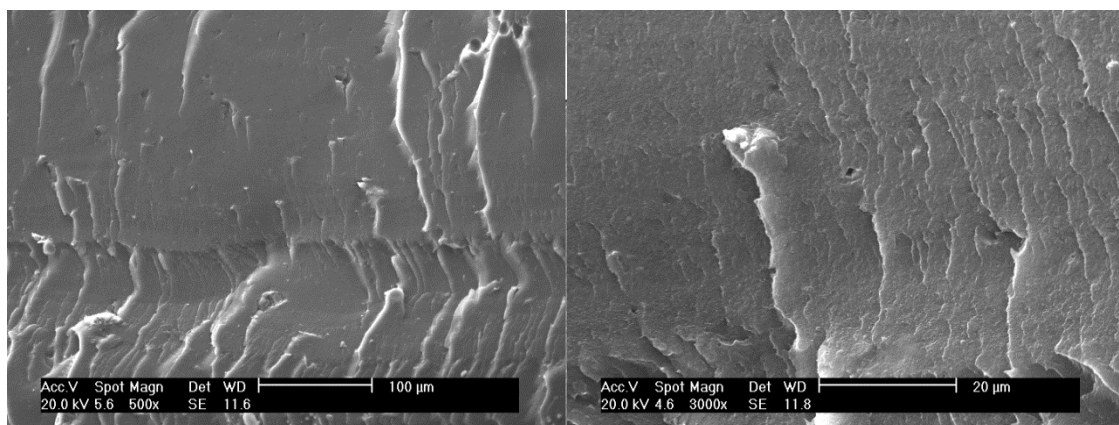


Figura 78 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava tratada irradiado a 100 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

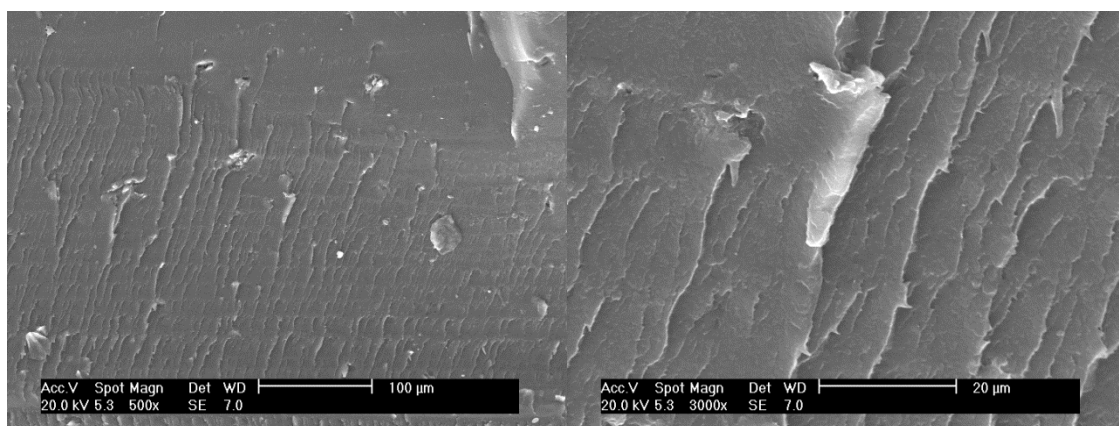


Figura 79 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava tratada irradiado a 150 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

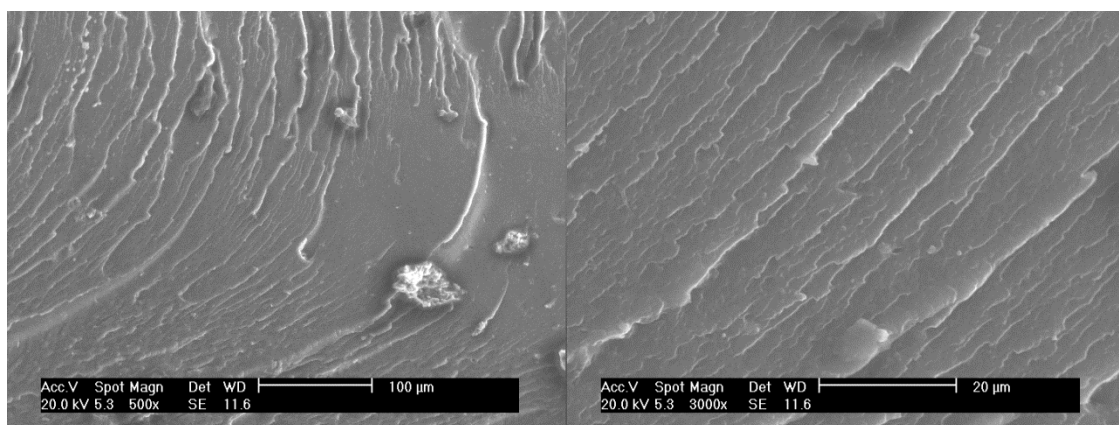


Figura 80 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava tratada irradiado a 200 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

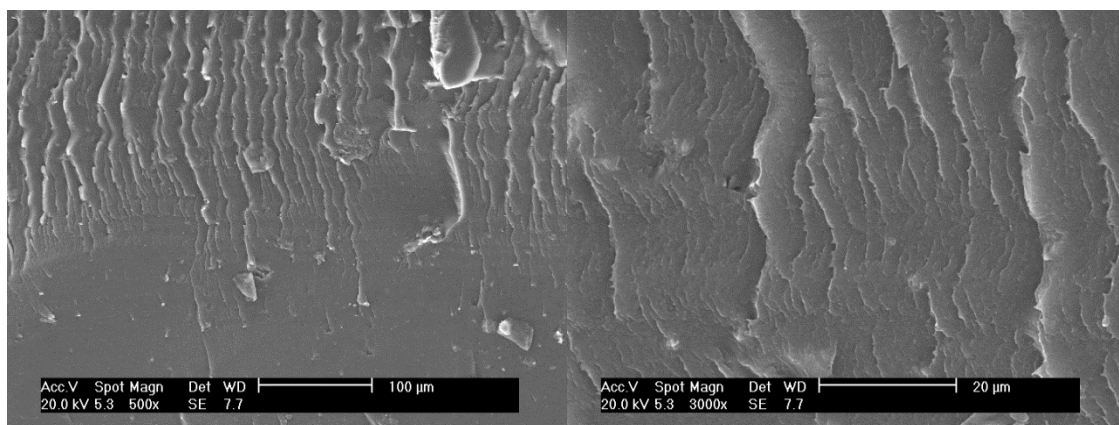


Figura 81 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava tratada irradiado a 250 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

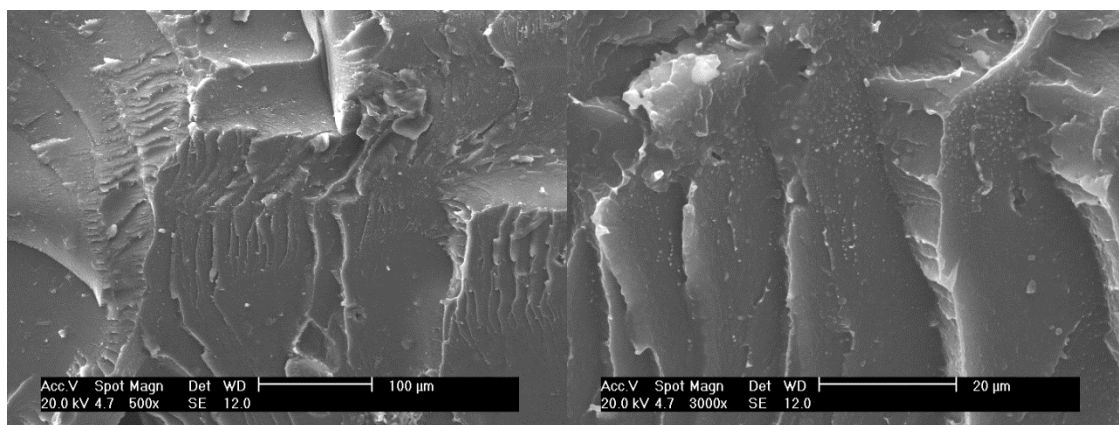


Figura 82 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava tratada irradiado a 300 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

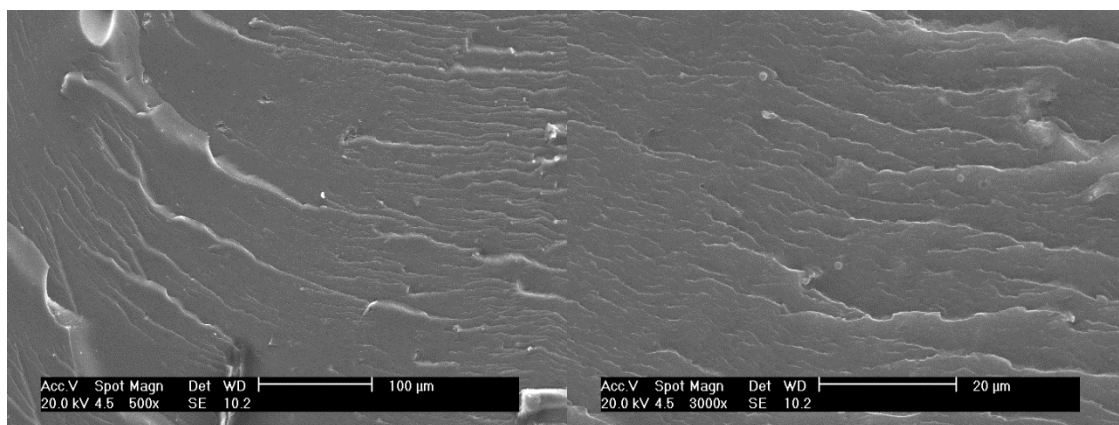


Figura 83 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava tratada irradiado a 350 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

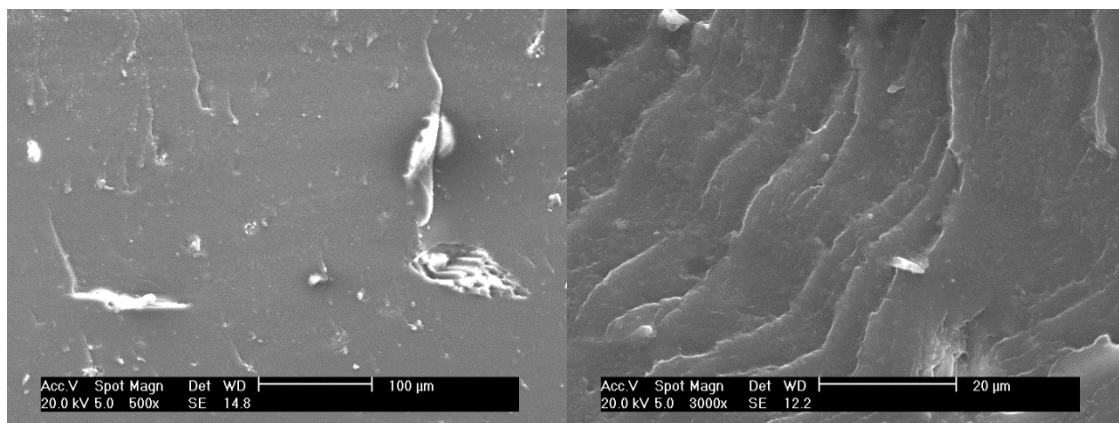


Figura 84 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava tratada irradiado a 400 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

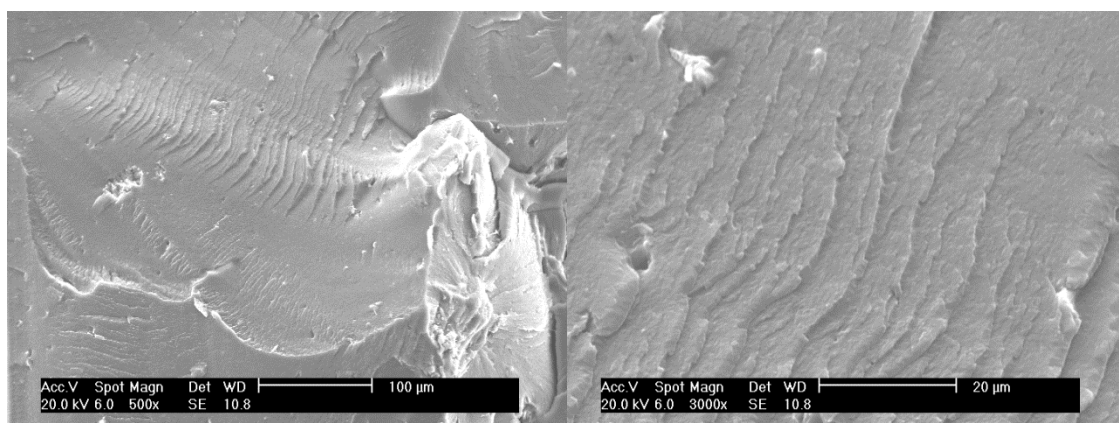


Figura 85 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava tratada irradiado a 450 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

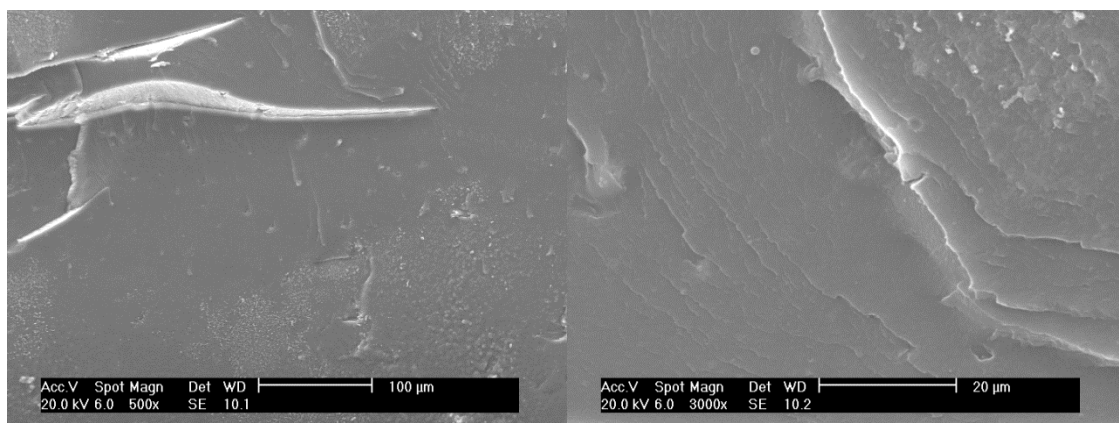


Figura 86 – Micrografias do EVOH com 5 % de fibra de piçava tratada irradiado a 500 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

APÊNDICE D – Micrografias do Compósito de EVOH com 10 % de fibra de piaçava

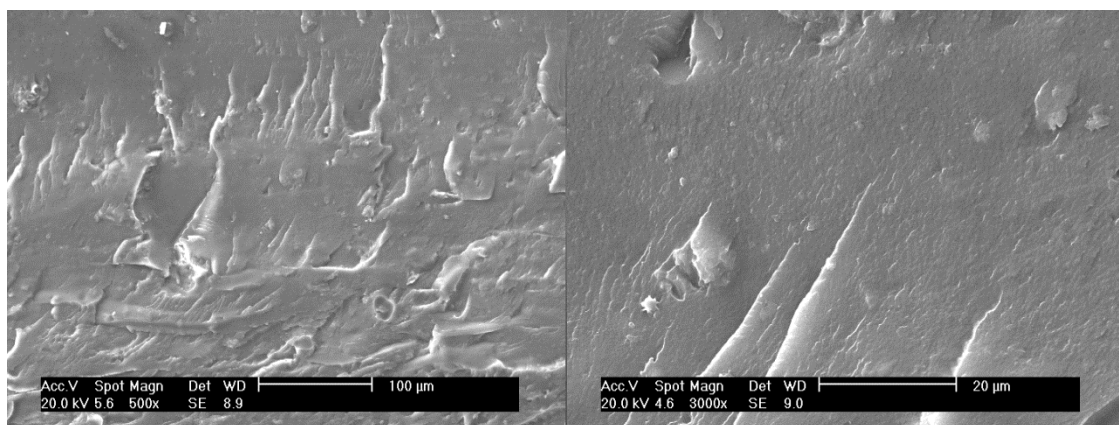


Figura 87 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava não irradiado na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

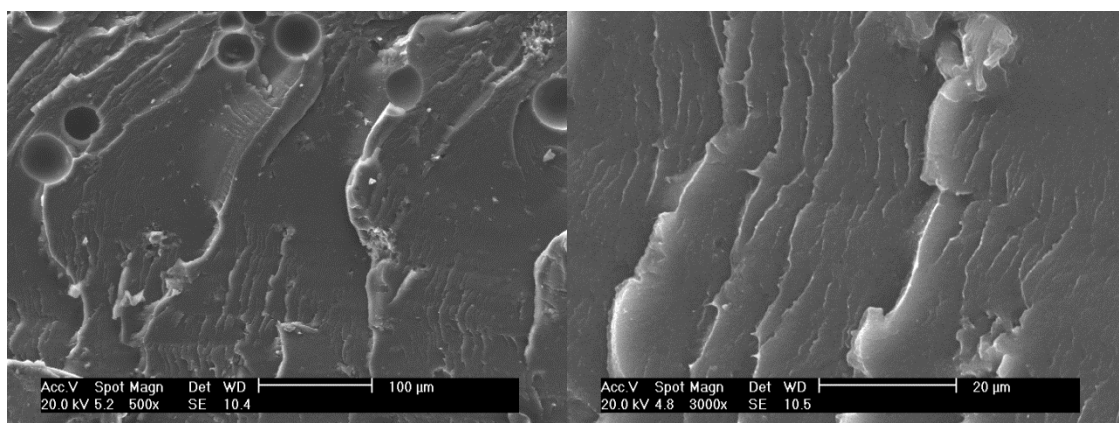


Figura 88 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 50 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

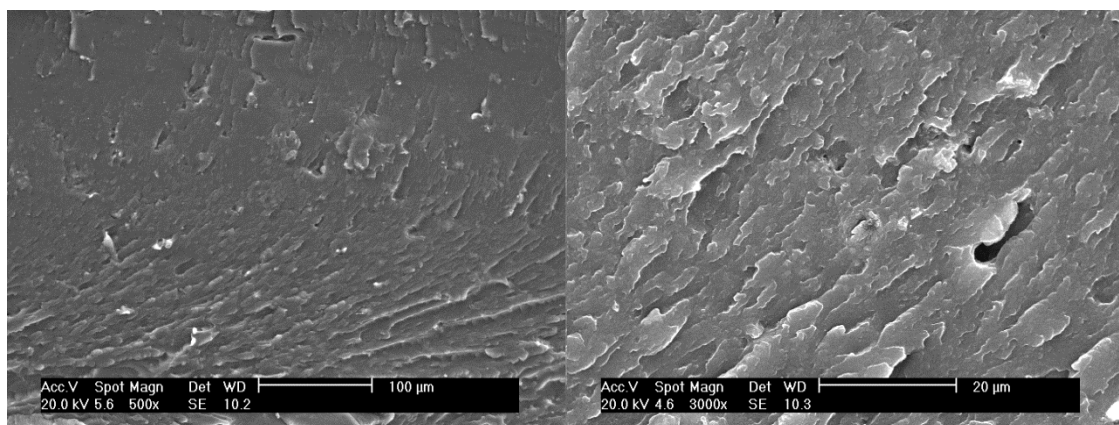


Figura 89 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piçava irradiado a 100 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

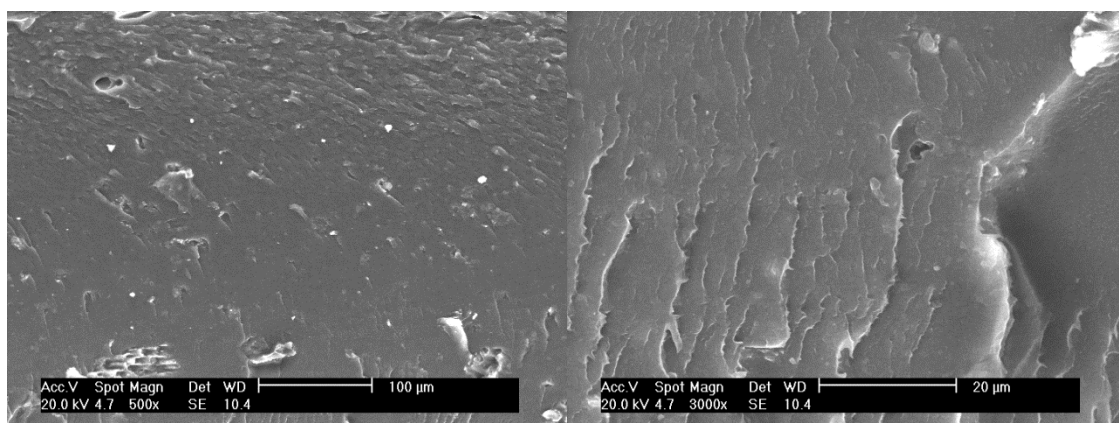


Figura 90 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piçava irradiado a 150 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

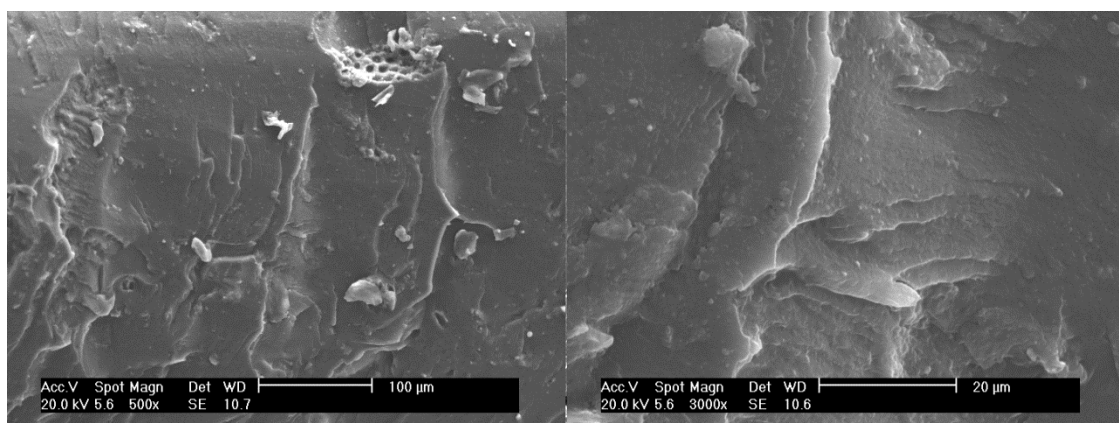


Figura 91 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piçava irradiado a 200 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

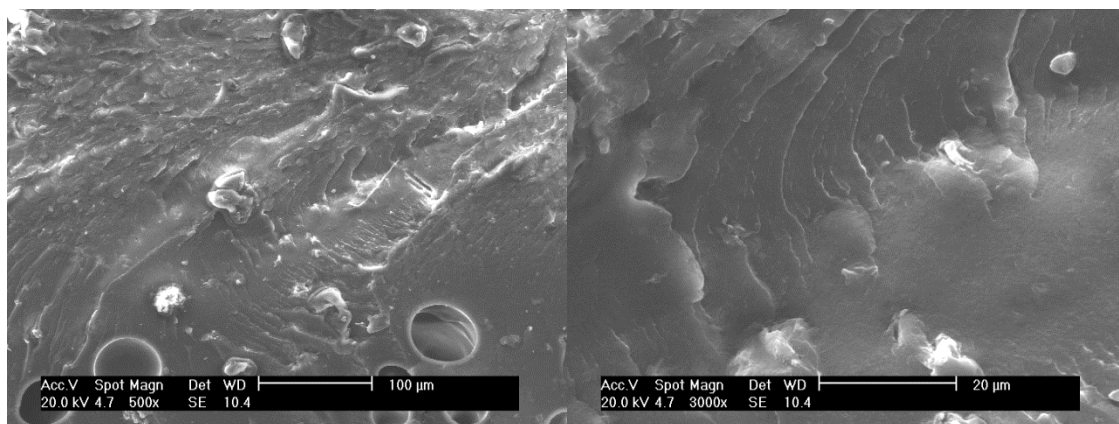


Figura 92 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 250 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

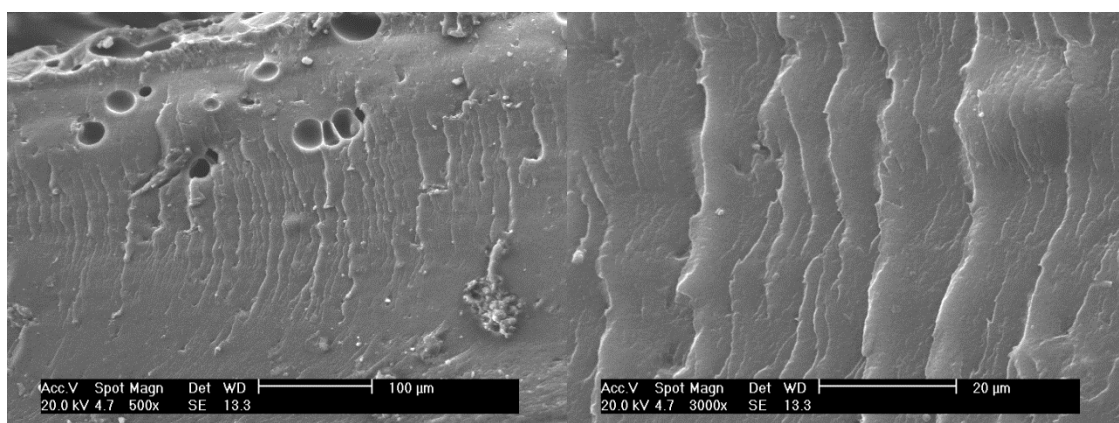


Figura 93 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 300 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

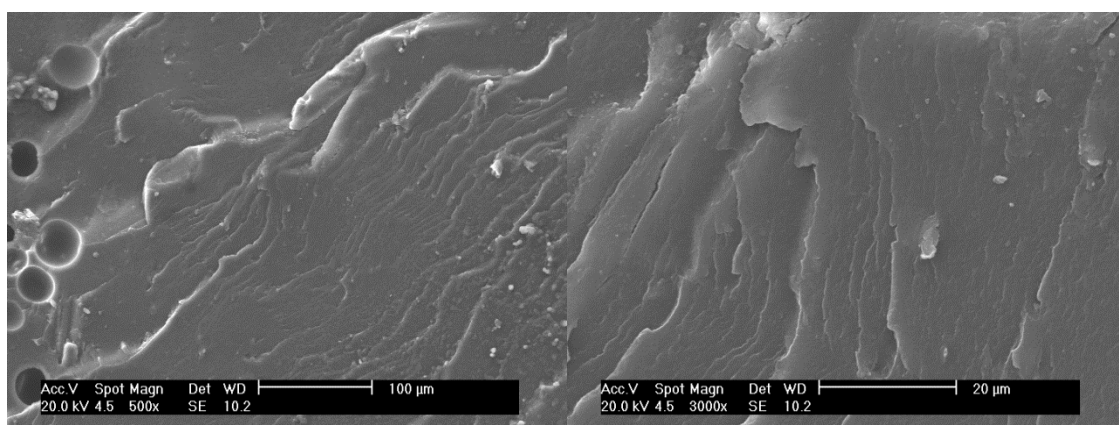


Figura 94 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 350 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

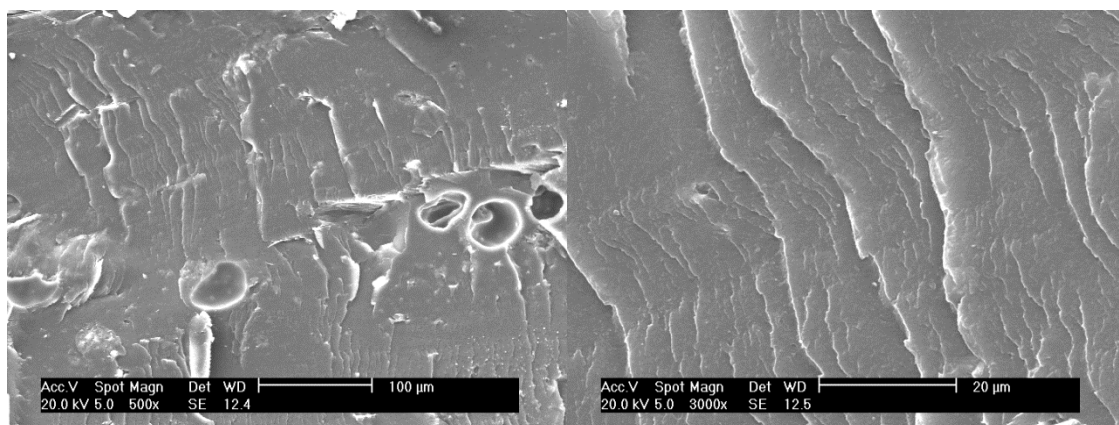


Figura 95 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 400 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

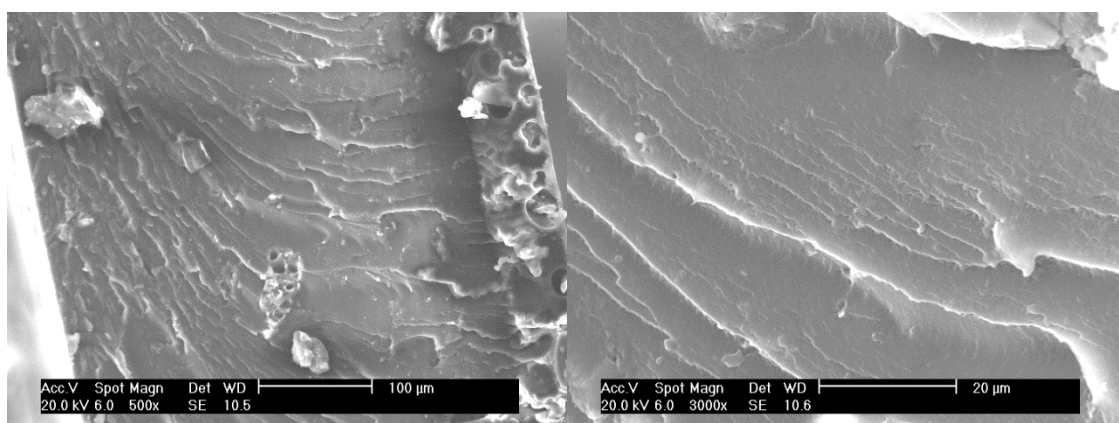


Figura 96 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 450 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

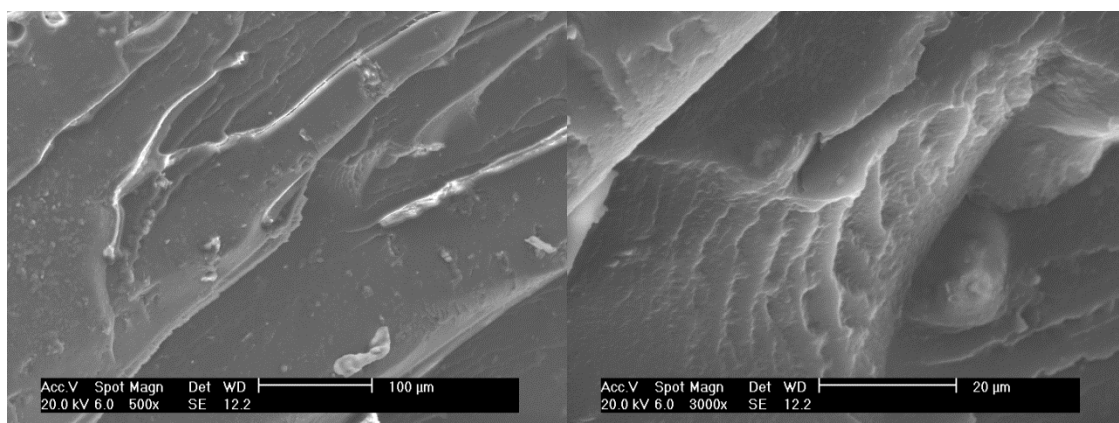


Figura 97 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava irradiado a 500 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

APÊNDICE E – Micrografias do Compósito de EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano

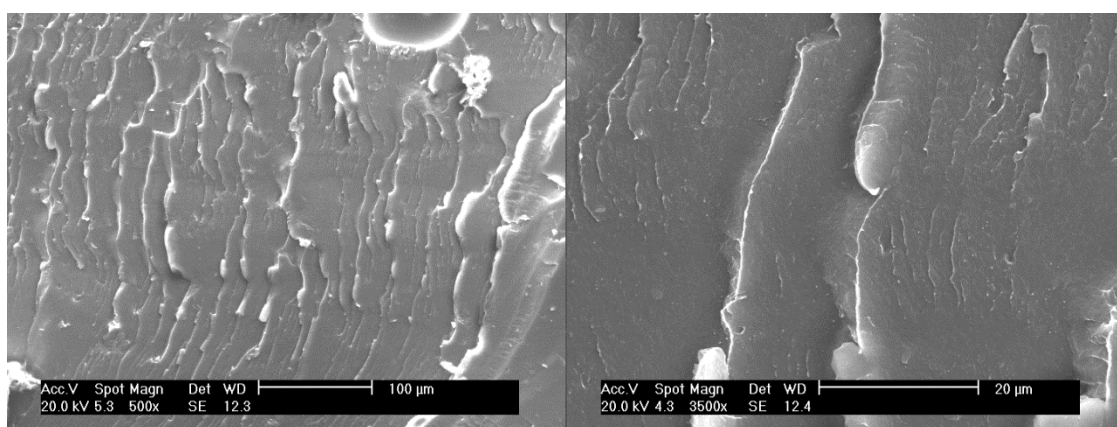


Figura 98 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano não irradiado na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

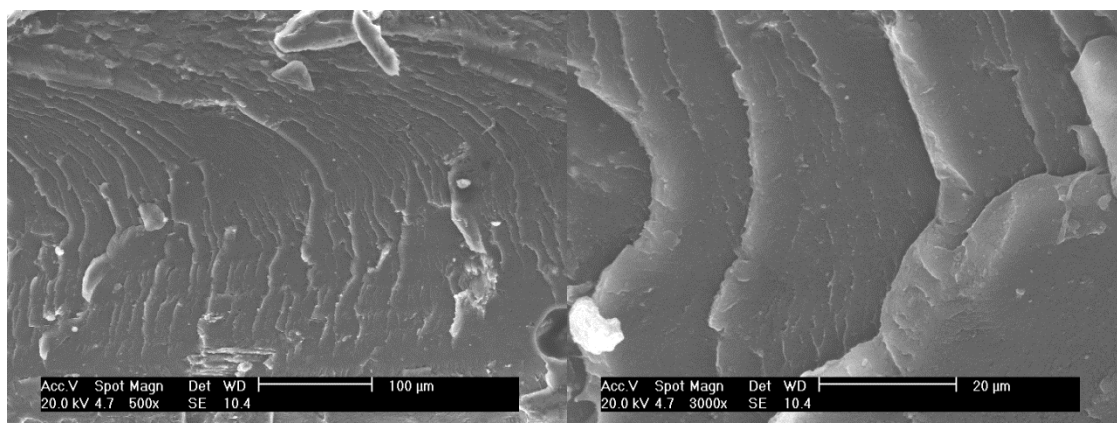


Figura 99 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piaçava tratada com silano irradiado a 50 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

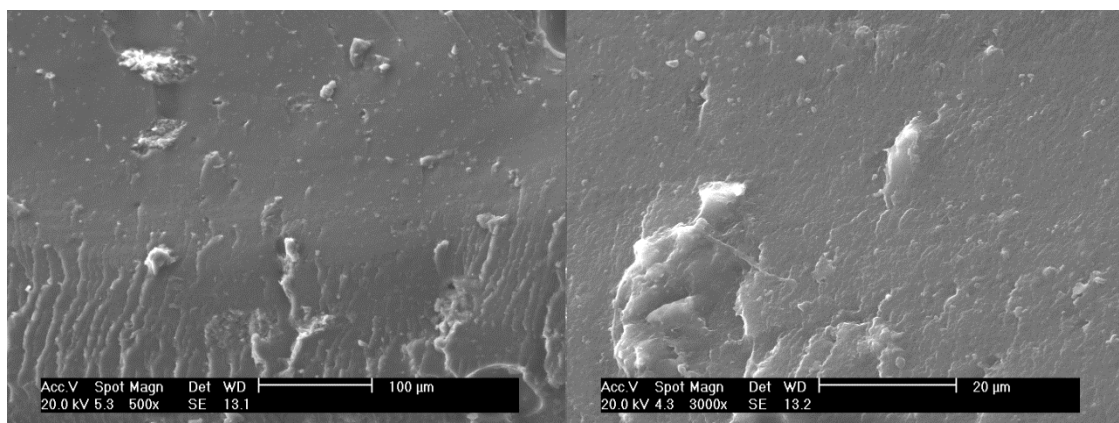


Figura 100 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piçava tratada com silano irradiado a 100 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

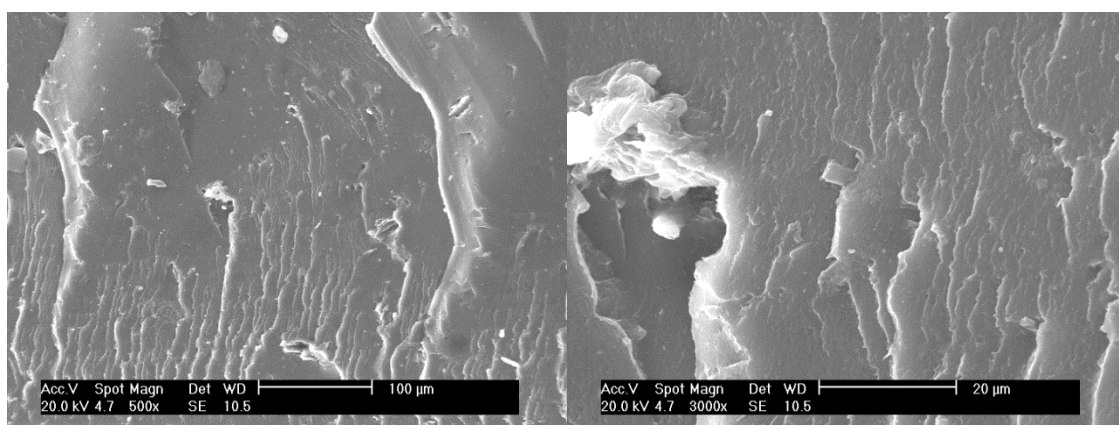


Figura 101 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piçava tratada com silano irradiado a 150 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

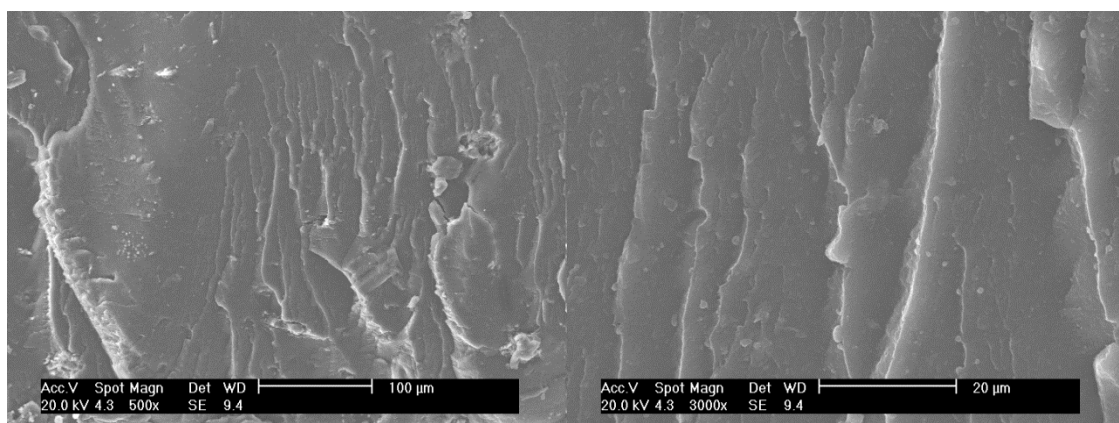


Figura 102 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piçava tratada com silano irradiado a 200 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

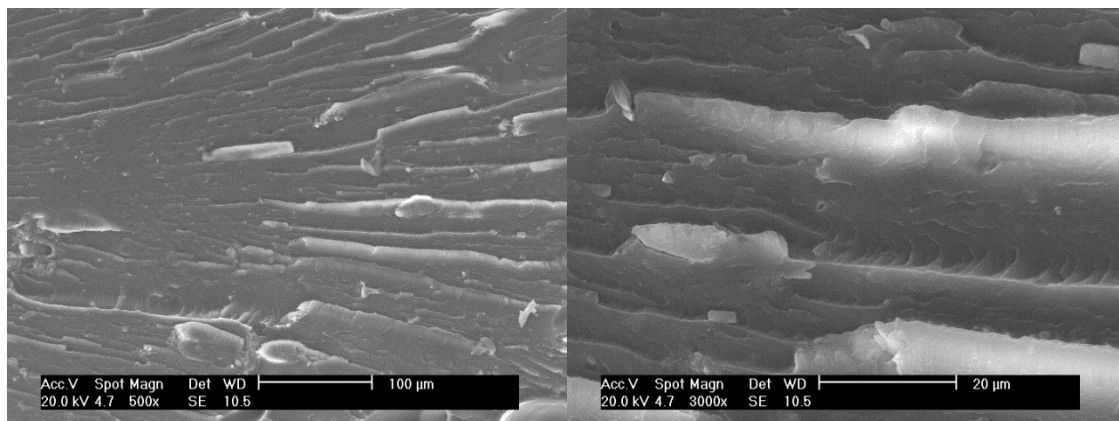


Figura 103 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piçava tratada com silano irradiado a 250 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

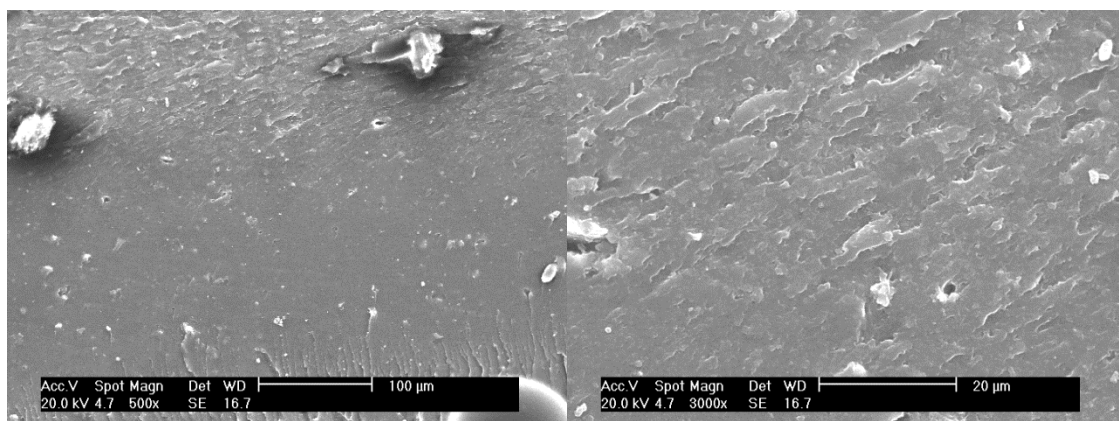


Figura 104 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piçava tratada com silano irradiado a 300 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

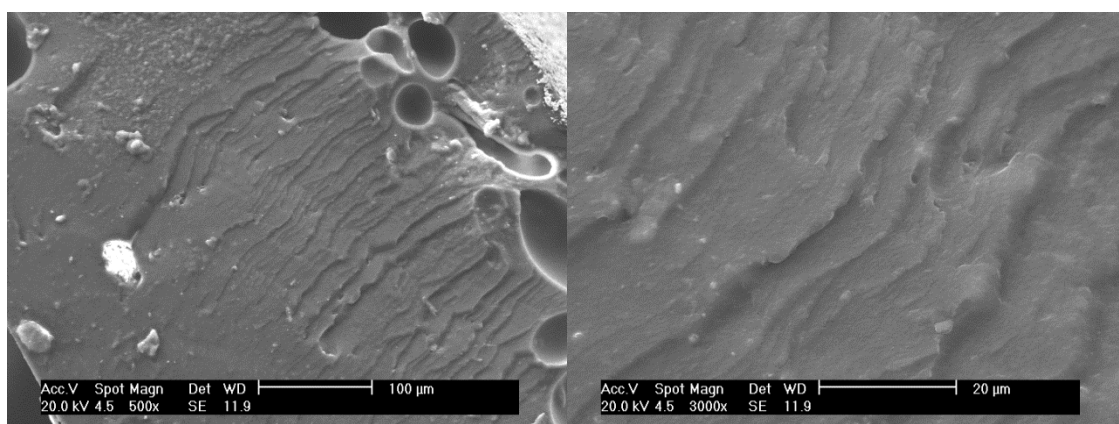


Figura 105 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piçava tratada com silano irradiado a 350 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

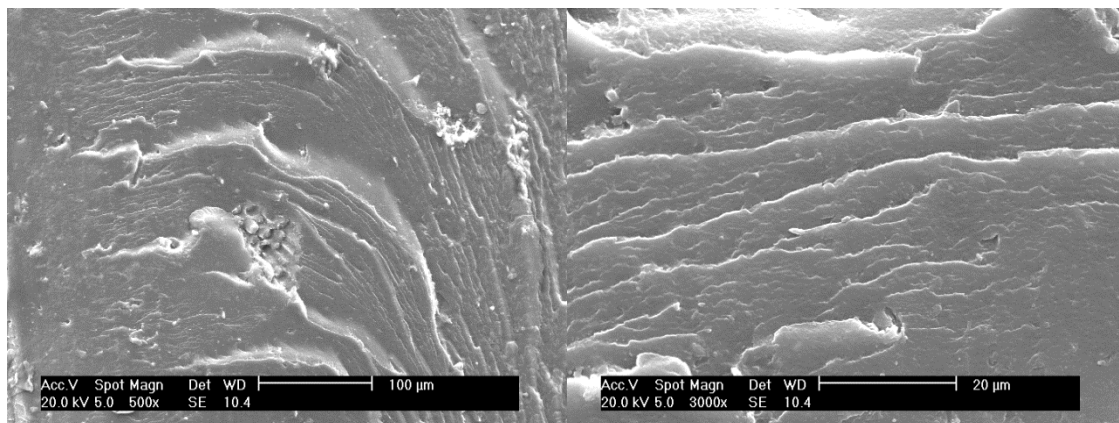


Figura 106 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piçava tratada com silano irradiado a 400 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

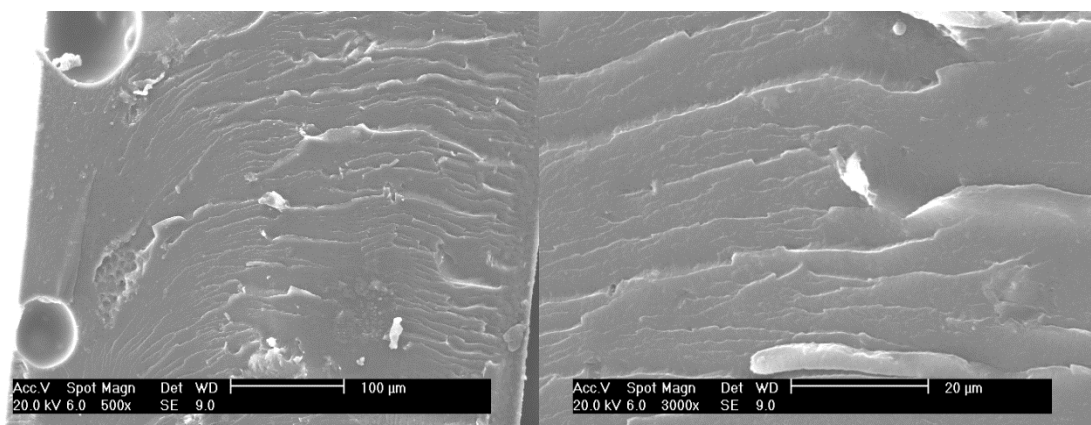


Figura 107 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piçava tratada com silano irradiado a 450 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

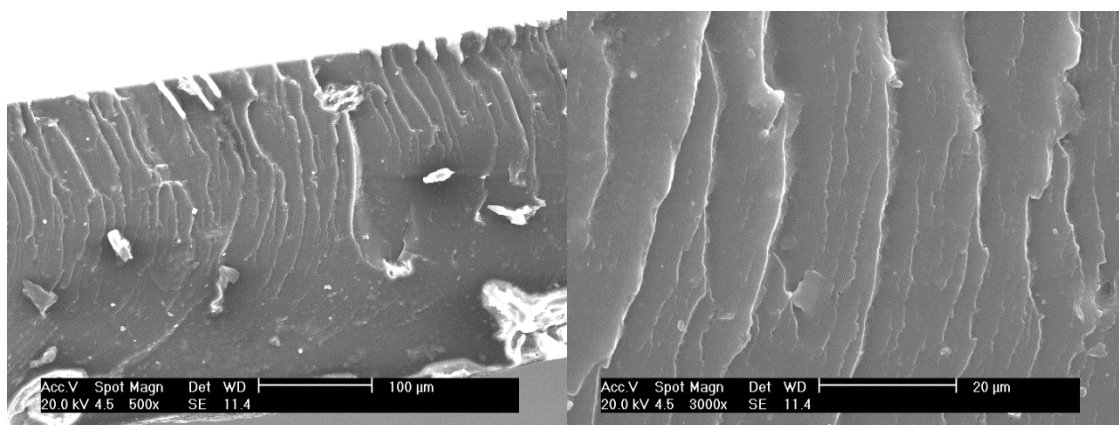


Figura 108 – Micrografias do EVOH com 10 % de fibra de piçava tratada com silano irradiado a 500 kGy na ampliação de 500 vezes e 3000 vezes

REFERÊNCIAS

AGRELA, S. P.; GUIMARÃES, D. H.; CARVALHO, G. G. P.; CARVALHO, R. F.; JOSÉ, N. M. Preparação e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade com resíduos de fibras de piaçava da espécie *Attalea funifera* MART. **Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, Outubro de 2009

ALESSI, S.; DISPENZA, C.; FUOCHI, P. G.; CORDA, U.; LAVALLE, M.; SPADARO, G. E-beam curing of epoxy-based blends in order to produce high-performance composites. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 76, p.1308–1311, 2007.

ANDRADE, S. M. C. **Avaliação de polietileno reciclado carregado com fibra de palma para confecção de módulo**. 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Belém

AQUINO, R. C. M. P.; D´ALMEIDA, J. R. M.; Monteiro, s. n. desenvolvimento de compósitos de matriz polimérica e piaçava, como substitutivo de produtos de madeira. **Vértices**, v.1, p.42-47, 2002

AQUINO, R. C. M. P. **Desenvolvimento de compósitos de fibras de piaçava da espécie *Attalea funifera* Mart e matriz de resina poliéster**. 2003. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goitacazes

ARAÚJO, M. A. P. N. F. **Avaliação do Processo de Degradação de Misturas Termoplásticas à Base de Amido de Milho**. 2005, Tese (Doutorado) - Universidade do Minho, Braga

ASTM. **ASTM D3985 - 05(2010) e1 Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor**. In: <<http://www.astm.org/Standards/D3985.htm>> Acesso em: 15 de dezembro de 2010.

AZIZ, M. A.; PARAMASIVAM, P.; LEE, S. L. Prospects for natural fibre reinforced concretes in construction. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**.v.3-2, p. 123-132, 1981.

BALZER, P. S.; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, Dom; SOLDI, V.; RODOLFO JR., A.; FELTRAN, M. B. estudo das propriedades mecânicas de um composto de PVC modificado com fibras de bananeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, p.1-4, 2007

BEHR, M.; ROSENTRITT, M.; DÜMMLER, F.; HANDEL, G. The influence of electron beam irradiation on fibre-reinforced composite specimens. **Journal of Oral Rehabilitation**. v. 33, p.447-451, 2006.

BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M.; Mano, E. B. Comportamento Térmico, Mecânico e Morfológico de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reciclado com Fibra de Piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, p.256-260, 2005

BOVEY, F. A. **The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers**. p 16-21. New York, N.Y.: Interscience Publishers, 1958.

BRAZILIAN FIBRES. **Piaçava do Brasil**. Disponível em: http://www.brazilianfibres.com.br/?page_id=337&lang=pt. Acesso em: 29 jun. 2011.

BUCHALLA, R., SCHUTTLER, C., BOGL, K.W., Effect of ionizing radiation on plastic food packaging materials: a review, Part 1. Chemical and physical changes. **Journal of Food Protection**, v. 56, p.991–997, 1993.

CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering: An introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CAMARGO, A. S. **Compósitos de polipropileno reforçado com farinha de madeira para aplicações em produtos moldados por injeção**.2006, Dissertações (Mestrado) - Universidade São Francisco, Itatiba

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Carlos, S.P.: Artliber, 2006.

CARVALHO, A. M. C.; NAHUZ, M. A. R. Interferência na qualidade e rendimento de polpa celulósica de eucalipto devido ao uso múltiplo da madeira. **Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe**. v.10, p.242-256, 2004

CEPLAC. (Estado) **A piaçaveira desponta como cultura de destaque na economia da região do sul da Bahia**. Disponível em: <http://www.ceplac.gov.br/radar/piacava.htm>. Acesso em 8 mar 2011

CLEGG, G. **Mechanisms of polymer degradation and stabilization**, New York, N.Y.: Elsevier Applied Science, 1990.

CRIPPA, A. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. 2006, Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; BARRETO, D. W.; CALADO, V.; D'ALMEIDA, J. R. M. Efeito de tratamentos superficiais em fibras de piaçava sobre o comportamento dinâmico-mecânico de compósitos de matriz poliéster isoftálica. **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15 a 19 de Novembro de 2006a.

D'ALMEIDA, J. R. M.; AQUINO, R. C. M. P.; MONTEIRO, S. N. Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*attalea funifera*) fibers. **Composites: Part A**, v.37, p.1473–1479, 2006b.

DENG, P.; LIU, M.; ZHAN, W.; SUN, J. Preparation and physical properties of enhanced radiation induced crosslinking of ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 258, p. 357-361, 2007.

DROBNY, J. G. **Radiation technology for polymers**, New Hampshire: CRC PRESS, 2002.

EVAL. **Datasheet**. Disponível em: <http://www.eval.eu/en/datasheets/datasheet>. Acesso em 12 de jul. 2011.

EVANS, R. D. **The atomic nucleus**, New York, N.Y.: McGraw-Hill, 1955

FÉLIX, A. H. O. **Compósitos de polipropileno com fibra de vidro utilizando viniltriétoxisilano como agente de adesão**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre

FROLLINI, E.; LEÃO, A.L.; MATTOSO, L.H.C. **Natural polymers and agrofibers based composites: preparation, properties and applications**. São Carlos: USP-IQSC, 2000.

GOULAS, A. E.; RIGANAKOS, K. A.; BADEKA, A.; KONTOMINAS, M. G. Effect of ionizing radiation on the physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer flexible plastics packaging materials. **Food Additives and Contaminants**, v.19, p.1190-1199, 2003

GUAVAMI, K. Non-conventional materials and technologies: applications and future tendencies. **Proceedings of the 11th International Conference on Non-conventional Materials and Technologies NOCMAT 2009**.p.1-8, 2009

GUIMARÃES, C. A. L. **Piaçava da Bahia: Attalea funifera Martius**. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/camaras_setoriais/Fibras/1RO/apresenta%C3%A7%C3%A3o%20pia%C3%A7ava4.pdf. Acesso em 5 mar 2011

Hu, G.; Ding, Z.; Li, Y.; Wang B., “Crystalline morphology and melting behavior of nylon11/ethylene-vinyl alcohol/dicumyl peroxide blends” **Journal of Polymer Research**, v. 16, 2009.

HULL, D.; CLYNE, T.W. **An introduction to composite materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

JONATHAN, B.; HASTINGS, G. **Handbook of biomaterial properties**. Chapman & Hall, p. 214-269, 1998.

KALFAGLOU, N. K.; SAMIOS, C. K.; PAPADOPOULOU, C. P. Compatibilization of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH) and EVOH-HDPE blends: structure and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, p. 589-596, 1998.

KHAN, M. A.; KHAN, R. A.; HAYDARUZZAMAN, A. H.; KHAN, A. H. Effect of gamma radiation on the physic-mechanical and electrical properties of jute fiber-reinforced polypropylene composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.00, p.1-10, 2008

KIM, S.; NHO, Y. C. Effect of radiation on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). **Controlling of degradation effects in radiation processing of polymers**. P. 85-94, 2009.

LIMA, J. A.; FELISBERTI, M. I. Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and poly(methyl methacrylate) blends: Phase behavior and morphology **European Polymer Journal** v. 44, p. 1140–1148, 2008.

LU, J.Z.; WU, Q.; NEGULESCU I.I.; CHEN, Y. The influences of fiber feature and polymer melt index on mechanical properties of sugarcane fiber/polymer composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.102, p.5607–5619, 2006.

MANO, E.B.; MENDES, L. C. **Introdução à Polímeros**, Edgard Blücher, 1998.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, J. D. A.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p.92-99, 2008

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials: Engineering and science**. Cambridge: Chapman & Hall, 1994.

MATTOSO, L. H. C.; PEREIRA, N.; SOUZA, M. L.; AGNELLI, J. A. M. Utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos. **Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária**, v.3, p.1-4, 1996

MIRANDA, L.F. **Estudo de parâmetros de processo para a síntese de membranas hidrofílicas a base de poli(n-vinil-2-pirrolidona)**. 1999. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MONTEIRO, S. N.; AQUINO, R. C. M. P.; LOPES, F. P. D.; D'ALMEIDA, J. R. M. tenacidade ao entalhe por impacto charpy de compósitos de poliéster reforçados com fibras de piaçava. **Revista Matéria**, v.11, p.204–210, 2006

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de pinus oocarpa parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe**. v.29, p.461-470, 2005

MORASSI, J. O. Fibras naturais: aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística. **11º Congresso Brasileiro de engenharia e ciência dos materiais**. 1994.

MOURA, E. A. B. **Avaliação do desempenho de embalagens para alimentos quando submetidas a tratamento por irradiação ionizante**. 2006. Tese (Doutorado em ciências na área de tecnologia nuclear – Aplicação) IPEN. São Paulo.

NAGASAWA, N.; KANEDA, A.; KANAZAWA, S.; YAGI, T.; MITOMO, H. YOSHII, F.; TAMADA, M. Application of poly(lactic acid) modified by radiation crosslinking. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 236, p. 611-616, 2005.

NETO, J. R. A.; CARVALHO, L. H.; ARAÚJO, E. M. Influência da adição de uma carga nanoparticulada no desempenho de compósitos poliuretano/fibra de Juta. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, p.10-15, 2007

NOGUEIRA, B. R.; OLIVEIRA, V. M.; ORTIZ, A. V.; MOURA, E. A. B. The influence of electron-beam irradiation on some mechanical properties of commercial multilayer flexible packaging materials (PET MET/LDPE). **International Nuclear Atlantic Conference**. Rio de Janeiro, Brazil, Sep 27-Oct 2, 2009

O'DONNELL, J. H.; SANGSTER, D. F. **Principles of radiation chemistry**. London: Edward Arnold (Publishers), 1970.

OLIVEIRA, L. M.; ALVES, R. M. V.; SARANTÓPOULOS, C. I. G.L.; PADULA, M. GARCIA, E. E. C.; COLTRO, L. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem, 1996.

OLIVEIRA, V. M.; ORTIZ A. V.; ALVES, J. N.; POTENZA, M. R.; NOGUEIRA, B. R.; MOURA, E. A. B. Evaluation of the effects of electron-beam irradiation on the puncture resistance by Lasioderma Serricorne in flexible packaging of granola. **International Nuclear Atlantic Conference**. Rio de Janeiro, Brazil, Sep 27-Oct 2, 2009.

ORTIZ A. V.; MOURA, E. A. B. Evaluation of mechanical properties and DSC study of commercial multilayer PA/PE film treated with e-beam radiation. **International Nuclear Atlantic Conference**. Santos, Brazil, Aug 28-Sep 2, 2005.

PICKERING, K. **Properties and Performance of Natural-Fibre Composites**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008.

RATNAM, C. T.; RAJU, G. YUNUS, W. M. Z. W. Oil palm empty fruit (OPEFB) fiber reinforced PVC/ENR blend-electron beam irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 265, p.510-514, 2007.

RAZERA, I. A. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 2006. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

RIGANAKOS, K. A.; KOLLER, W. D.; EHLERMANN, D. A. E.; BAUER, B.; KONTOMINAS, M.G. Effects of ionizing radiation on properties of monolayer and multilayer flexible food packaging materials. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 54, p.527–540, 1999.

RINTOU, S.; COBRANCHI, S. Utilizing quantitative and qualitative infrared analysis for multilayer films in the production área. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 19, p. 263-270, 2003.

SAGAR, A. D. **Modification and characterization of starches and starch-based blend for use as environmentally biodegradable thermoplastics**. 1994. Tese (Doutorado) – Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts.

SANTIAGO, B. H.; SELVAM, P. V. P. Tratamento superficial da fibra do coco: estudo de caso baseado numa alternativa econômica para fabricação de materiais compósitos. **Revista Analytica**, v.26, p.42-45, 2007

SANTOS, M. S. **Propriedades térmicas e mecânicas de materiais reciclados à base de PET pós-consumo e cargas de coco**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SARANTÓPOULOS, C. I . G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETAL/ITAL, 2002.

SATYANARAYANA, K.G.; GUIMARAES, J.L. ; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. part i: source, production, morphology, properties and applications. **Composites: Part A**, v.38, p.16694-1709, 2007

SAVASTANO JR., H.; PIMENTEL, L. L. Viabilidade do aproveitamento de resíduos de fibras vegetais para fins de obtenção de material de construção. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.4, p.103-110, 2000

SCHNABEL, W. **Polymer degradation**: Principles and practical applications. Berlim: Hanser Publishers, 1981

SCHUCHARDT U.; BIANCHI M.L.; GONÇALVES, A.R.; CURVELO, A.A.S.; BISCOLLA, F.C.; PERES, L.O., Piassava fibers (*Attalea funifera*). I. Chemical analysis, extraction and reactivity of its lignin, **Cellulose Chemistry Technology**, v. 29, p.705–712, 1995.

SEAGRI, (Estado) Secretaria de Agricultura, Irrigação e Reforma Agrária. **Cultura – Piaçaveira**. Disponível em: <http://www.seagri.ba.gov.br/Piacaveira.htm>. Acesso em: 4 abr. 2011

SELKE, S. E. M.; CULTER, J. D.; HERNANDEZ, R. J. **Plastics packaging: Properties, processing, applications and regulations**. Munich: Hanser, 2004.

SEVERO, E. T. D.; CALONEGO, F. W.; SANSÍGOLO, C. A. Composição química da madeira de eucalyptus citriodora em função das direções estruturais. **EFN**. v.14, p.113-126, 2006

STARK, N. Influence of Moisture Absorption on Mechanical Properties of Wood Flour–Polypropylene Composites. **Journal of thermoplastic composite materials**. v. 14., p.421-432, 2001.

SWALLOW, A. J. **Radiation chemistry of organic compounds**. Cambridge: Pergamon Press, 1960.

TABATA, Y. **Fundamentals in radiation chemistry**, Jetro – Japan (External Trade Organization), p. 1-17,1981.

TAMBOLI, S. M.; MHASKE, S. T.; KALE, D. D. Crosslinked polyethylene. **Indian Journal of Chemical Technology**. v. 11, p. 853-864, 2004.

THOMAS, N. I. R. **Compósitos de poliéster reforçados com tecidos de fibras de licuri para a construção civil**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Salvador

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p.228-239, 2002

TORREIRA, R.P. **Flúidos Térmicos**. São Paulo: Ed. Hemus, 1989.

TSANG, F. F. Y.; JIN, Y. Z.; YU, K. N.; WU, C. M. L.; LI, R. K. Y. Effect of γ -irradiation on the short beam shear behavior of pultruded sisal-fiber/glass-fiber/polyester hybrid composites. **Journal of Materials Science Letters**. v. 19, p. 1155 – 1157, 2000.

VÉRTES, A.; NAGY, S.; KLENCZSÁR Z. (eds.) **Handbook of nuclear chemistry: chemical applications of nuclear reactions and radiations**. Dordrecht: Kluwer Academic Pub, 2003. v 3.

VON RECUM, A. F. Handbook of biomaterials evaluation. CRC Press.P.51-63, 1998.

XIONG, H.; TANG, S.; TANG, H.; ZOU, P. The structure and properties of a starch-based biodegradable film. **Carbohydrate Polymers**, 2007.

WUNDERLICH, B. **Thermal Analysis of Polymeric Materials**. New York: Springer, 1997

YAMAMOTO, T. NISHIHARA, Y. GOHSEI, N. Barrier properties of EVOH at low temperatures and various humidity. **Paper, Film & Foil Converter**, v. Abril, 2001

YEH, J-T; YAO, W-H; DU, Q.; CHEN, C-C. Blending and barrier properties of blends of modified polyamide and ethylene vinyl alcohol copolymer. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 43, p. 511-521, 2005.