

SANDRO MOCHNACZ

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE SISAL (*Agave sisalana*) PARA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE, Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientadora: Prof.^a Thais H. D. Sydenstricker

Co-orientador: Prof. Sandro Campos Amico

CURITIBA

2003

SANDRO MOCHNACZ

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE SISAL (*Agave sisalana*) PARA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

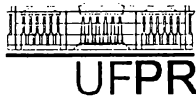
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE, Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientadora: Prof.^a Thais H. D. Sydenstricker

Co-orientador: Prof. Sandro Campos Amico

CURITIBA

2003



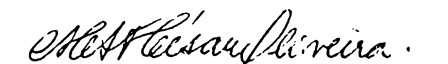
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos quatro dias do mês de novembro de 2003, no Auditório do SIMEPAR - Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Oscar Felipe von Meien, coordenador do PIPE – Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a quinquagésima defesa de mestrado área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais. Estiveram presentes no Ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo determinação do Colegiado do Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, ficou constituída pelos professores doutores Luiz Cláudio Santa Maria (Universidade Estadual do Rio de Janeiro), Thais H. Sydenstricker (UFPR), Maria Aparecida Ferreira César Oliveira (UFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o(a) candidato (o) **Sandro Mochnacz** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “Preparação e Caracterização de fibras de sisal (*Agave sisalana*) para utilização em compósitos poliméricos”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes.

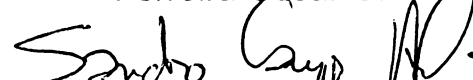
Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca atribuiu as seguintes notas: Prof. Dr. Luiz Cláudio Santa Maria Nota: A (9,0) Profa. Dra. Maria Aparecida Ferreira César Oliveira, Nota: A (9,0) A média obtida: 9,0, resulta na média A do candidato, (de acordo com a determinação dos Artigos 61,62,63,64 da Resolução 38/96 de 14.06.96), e corresponde ao conceito A/B/C/D. DR JOSÉ MAURÍLIO DA SILVA

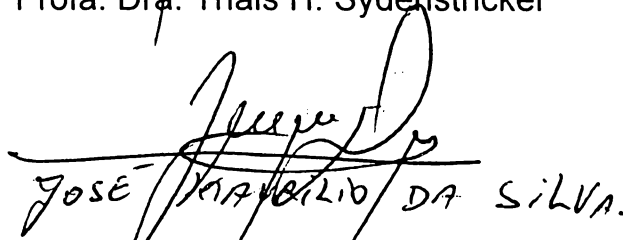
Curitiba, 04 de novembro de 2003.


Prof. Dr. Luiz Cláudio de Santa Maria


Profa. Dra. Maria Aparecida
Ferreira César Oliveira


Profa. Dra. Thais H. Sydenstricker


Prof. Dr. Sandro Amico


JOSÉ MAURÍLIO DA SILVA.

“ É muito melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfo e glória, mesmo expondo-se à derrota, do que formar fila com os pobres de espírito que nem gozam muito, nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta que não conhece vitória nem derrota “.

**Para minha esposa
Elaine Camacho Mochnacz
Com carinho**

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu guia, minha luz.

Ao grande amor da minha vida, minha esposa, amiga e companheira, Elaine.

Aos meus pais, Lauro e Arlete, pela minha vida, pelo incentivo.

Aos meus orientadores, Thaís e Sandro, pelas valiosas contribuições.

A CAPES pela bolsa de mestrado.

Cisaf/Nutrinuts , pelas fibras de sisal.

Ao Prof. José Maurílio do Lactec, pelo voto de confiança.

Ao Prof. Irineu Mazzaro do Departamento de Física da UFPR.

Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM) pelas análises de TGA e DSC ,em especial ao químico Antonio Frimmel.

CEPPA (Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos) - UFPR.

Ao Prof. Luis Pereira Ramos, a Daniella Perissotto, do Laboratório de Fitobiomassa UFPR, pelo auxílio nas análises e sugestões.

Ao Prof. Umberto Klock da Engenharia da Madeira- UFPR.

A Prof. Daura do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

Ao LACTEC, pelas análises, em especial aos amigos Angelo Oliveira e Paulo Brixel.

Ao Prof. José Manoel dos Reis do Departamento de Geologia da UFPR.

A amiga Valcineide Tanobe, pela contribuição.

A todos os meus amigos que colaboraram para este trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE EQUAÇÕES	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiii
TRABALHOS Publicados	xiv
1 Introdução.....	1
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Sisal (<i>Agave sisalana</i>)	5
3.2 Seleção das fibras	7
3.3 MODIFICAÇÃO DAS FIBRAS NATURAIS.....	10
3.4 COMPÓSITOS	14
3.5 modos de falha comumente encontrados em compósitos (fibras longas).....	19
3.6 UTILIZAÇÃO DE RESINA POLIÉSTER NA CONFECÇÃO DE COMPÓSITOS	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1 MATERIAIS	22
4.1.1 Equipamentos da Universidade Federal do Paraná, que foram utilizados para a modificação e caracterização das fibras e dos compósitos.....	22
4.2 REAGENTES	23
4.3 MÉTODOS	24
4.3.1 Avaliação das Fibras de Sisal	24
4.3.2 Teor de Umidade das Fibras de Sisal	24
4.3.3 Perda de massa das fibras	25
4.3.4 Densidade	25
4.3.5 Determinação do Teor de Cinzas.....	25
4.3.6 Fibra Livre de Extrativos	26
4.3.7 Preparação da Holocelulose	26

4.3.8 Determinação das Hemiceluloses A e B, e α -Celulose presentes na Holocelulose.....	26
4.3.9 Determinação Quantitativa da Lignina Insolúvel em Ácido	27
4.3.10 Determinação Quantitativa da Lignina Solúvel em Ácido	27
4.3.11 Nitrogênio Orgânico - Método MACRO-KJEDHAL	29
4.3.12 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	30
4.3.13 Tratamento Químico das Fibras.....	31
4.4 MORFOLOGIA DO SISAL	32
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO SISAL POR ESPECTROSCOPIA.....	32
4.5.1 Infravermelho (FTIR).....	32
4.6 ÍNDICE DE CRISTALINIDADE	33
4.6.1 Difração de Raio X.....	33
4.7 ANÁLISE MECÂNICA DE FIBRAS DE SISAL	33
4.7.1 Ensaio de Tração.....	33
4.8 COMPÓSITOS	34
4.8.1 Fabricação dos compósitos	34
4.8.2 Formulação dos Compósitos.....	36
4.8.3 Corpos de Prova.....	38
4.8.4 Absorção de Água pelos Compósitos	39
4.8.5 Densidade dos Compósitos	39
4.9 ANÁLISES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS	39
4.9.1 Ensaio de Tração.....	39
4.9.2 Ensaio de Impacto	41
4.9.3 Teste de <i>pull out</i>	42
4.10 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COMPÓSITOS	43
4.10.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	43
4.10.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	43
5 Resultados e discussões	44
5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SISAL.....	44
5.1.1 Cinzas.....	45
5.1.2 Lignina.....	45
5.1.3 Teores de Holocelulose, α -Celulose, e Hemiceluloses A e B	45
5.1.4 Nitrogênio Orgânico - Método MACRO-KJEDHAL	46

5.1.5 Perda de Massa da Fibra de Sisal	47
5.1.6 HPLC (Cromatografia de alta eficiência)	47
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SISAL	48
5.2.1 Avaliação do Fio de Sisal.....	48
5.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO SISAL -TGA.....	49
5.4 Caracterização da resina: Cura.....	50
5.5 FTIR - (INFRA-VERMELHO)	51
5.6 CRISTALINIDADE DAS FIBRAS	54
5.7 MORFOLOGIA DO SISAL	57
5.7.1 Microscopias das Fibras de Sisal.....	58
5.7.2 Microscopias de Fibras Tratadas Comparadas Com Fibras Não Tratadas.....	58
5.7.3 Microscopias de Fibras Dispostas na Matriz Polimérica	62
5.8 CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS.....	63
5.8.1 Teor de Umidade das Fibras e Absorção de Água pelos Compósitos	63
5.8.2 Densidade	65
5.9 Ensaios Mecânicos.....	65
5.9.1 Tração	67
5.9.2 Impacto.....	69
5.9.3 <i>Pull Out</i>	70
6 CONCLUSÕES	71
7 SUGESTÕES	72
REFERÊNCIAS	73

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - OBTENÇÃO DE FIBRAS DE SISAL	6
FIGURA 2 - FORMAÇÃO DE COMPOSTOS DE ADIÇÃO	11
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERAÇÃO DA FIBRA DE SISAL E RESINA POLIÉSTER.....	13
FIGURA 4 - MUDANÇAS DAS PONTES DE HIDROGÊNIO	16
FIGURA 5 - RESINA POLIÉSTER ORTOFTÁLICA.....	21
FIGURA 6 - FIBRAS TRATADAS SOB AGITAÇÃO MECÂNICA.....	32
FIGURA 7 - FIBRAS DEPOSITADAS NO MOLDE ABERTO	35
FIGURA 8 - PRENSA HIDRÁULICA JUNTAMENTE COM O MOLDE SOB COMPRESSÃO.....	35
FIGURA 9 - COMPÓSITO POLIMÉRICO DE POLIÉSTER/FIBRAS DE SISAL.....	36
FIGURA 10 - COMPÓSITO MARCADO E CORTADO PARA A CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS MECÂNICOS	38
FIGURA 11 - MÁQUINA DE TRAÇÃO COM O CORPO DE PROVA	40
FIGURA 12 - DETALHE DO ROMPIMENTO DE UM CORPO DE PROVA	40
FIGURA 13 - MÁQUINA UTILIZADA PARA ENSAIOS DE IMPACTO	41
FIGURA 14 - DETALHE DO BLOCO DE POLIÉSTER COM A FIBRA IMERSA SENDO ENSAIADO NA MÁQUINA DE TRAÇÃO.....	43
FIGURA 15 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SISAL NÃO TRATADO.....	44
FIGURA 16 - CROMATOGRAMA DOS PADRÕES DE CARBOIDRATOS E ÁCIDOS ORGÂNICOS PRESENTES NOS HIDROLISADOS DAS AMOSTRAS DE FIBRAS DE SISAL.....	48
FIGURA 17 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DE FIBRAS DE SISAL.	49
FIGURA 18 - CURVA DE CURA DA RESINA POLIÉSTER.....	50
FIGURA 19 - FÓRMULA ESTRUTURAL QUÍMICA DA RESINA POLIÉSTER.....	51
FIGURA 20 - FTIR DE FIBRAS TRATADAS COM NaOH E COMPARADAS COM FIBRAS NÃO TRATADAS.....	52
FIGURA 21 - FTIR DE FIBRAS TRATADAS COM N-ISOPROPILACRILAMIDA E COMPARADAS COM FIBRAS NÃO TRATADAS.....	53

FIGURA 22 - FTIR DE FIBRAS TRATADAS COM METACRILAMIDA E COMPARADAS COM FIBRAS NÃO TRATADAS.....	54
FIGURA 23 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE FIBRAS TRATADAS COM NaOH E COMPARADOS COM FIBRAS SEM TRATAMENTO.....	55
FIGURA 24 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE FIBRAS TRATADAS COM N-ISOPROPILACRILAMIDA E COMPARADOS COM FIBRAS SEM TRATAMENTO.....	56
FIGURA 25 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE FIBRAS TRATADAS COM METACRILAMIDA E COMPARADOS COM FIBRAS SEM TRATAMENTO.....	56
FIGURA 26 - FIBRA DE SISAL	58
FIGURA 27 - MICROGRAFIAS DE MEV (a) SISAL NÃO TRATADO, (b) SISAL TRATADO COM 0,25% NaOH, (c) SISAL TRATADO COM 2% NaOH (d), SISAL TRATADO COM 10% NaOH	60
FIGURA 28 - MICROGRAFIAS DE MEV DE (a) SISAL NÃO TRATADO, (b) 1% METACRILAMIDA, (c) 2% METACRILAMIDA E (d) 3% METACRILAMIDA	61
FIGURA 29 - DISPOSIÇÃO DAS FIBRAS DE SISAL NA MATRIZ POLIMÉRICA ...	62
FIGURA 30 - DISPOSIÇÃO DAS FIBRAS TRATADAS COM 3% METACRILAMIDA NA MATRIZ POLIMÉRICA.....	62
FIGURA 31 - TEOR DE UMIDADE DAS FIBRAS CONFORME NORMA ASTM D 2654 E ABSORÇÃO DE ÁGUA PELA NORMA ASTM D 570-95.....	64
FIGURA 32 - FIBRAS TRATADAS COM METACRILAMIDA	67
FIGURA 33 - TRAÇÃO	68
FIGURA 34 - RESULTADOS DE ENSAIOS DE IMPACTO.....	69
FIGURA 35 - <i>PULL OUT</i>	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PROPRIEDADES FÍSICAS DA RESINA POLIÉSTER ORTOFTÁLICA ARAZIN INSATURADO EM SOLUÇÃO DE MONÔMERO DE ESTIRENO.....	23
TABELA 2 - REAGENTES UTILIZADOS PARA A MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL OU CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE SISAL	24
TABELA 3 - TEORES DE LIGNINA SEGUNDO NORMA TAPPI T 13 M-54	45
TABELA 4 - HOLOCELULOSE, CELULOSE E HEMICELULOSES PRESENTES NAS FIBRAS DE SISAL NÃO TRATADAS.....	46
TABELA 5 - TEOR DE NITROGÊNIO PRESENTE NA FIBRA DE SISAL.....	47
TABELA 6 - AÇUCARES PRESENTES NA FIBRA DE SISAL NÃO TRATADA.....	47
TABELA 7 - PORCENTAGEM DE CRISTALINIDADE DAS FIBRAS DE SISAL.....	54
TABELA 8 - DENSIDADE DAS FIBRAS DE SISAL E DO COMPÓSITO CONFORME NORMA NBR 11936	65
TABELA 9 - RESULTADOS DE ENSAIOS MECÂNICOS	66

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 - TEOR DE LIGNINA SOLÚVEL	28
EQUAÇÃO 2 - CONCENTRAÇÃO DE LIGNINA	29
EQUAÇÃO 3 - ABSORVIDADE DA LIGNINA.....	29
EQUAÇÃO 4 - NITROGÊNIO EM G/100	30
EQUAÇÃO 5 - CELULOSE	31
EQUAÇÃO 6 - GLICOSE.....	31
EQUAÇÃO 7 - HEMICELULOSE.....	31
EQUAÇÃO 8 - PORCENTAGEM DE CRISTALINIDADE.....	33

LISTA DE SÍMBOLOS

.A	- absorvância ou densidade ótica
.ALP	- absorvância da amostra de lignina padrão
.Ab	- absorvância do branco
.b	- espaço percorrido pela luz através da amostra
.c	- concentração do soluto
.C	- Teor de Cinzas
.D	- Diâmetro da fibra
.DSC	- Calorimetria diferencial de varredura
.F	- Fator de Correção
.FTIR	- Infravermelho
.H	- Peso a. s da Holocelulose (g)
.HLCP	- cromatografia líquida de alta eficiência
.glc	- concentração de glucose
.I ₀	- intensidade de energia radiante incidente na amostra
.I	- intensidade de radiação transmitida pela amostra
.K	- Constante Absoluto do Solute
.L	- Comprimento da fibra
.lc	- Comprimento crítico
.M	- peso molecular do soluto
.ms	- Massa Específica
.MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
.p	- peso do picnômetro vazio
.P	- peso da amostra seca na estufa (g)
.Pc	- peso de cinzas (g)
.T	- Transmitância
.TGA	- Análise termogravimétrica
.tv	- Teor de Vazios
.v	- volume da amostra
.Va	- Volume do hidróxido de sódio
.Vc	- Volume do compósito
.Vf	- Volume de Fibras
.Vm	- Volume de Matriz
.Vp	- Fração volumétrica da matriz
.Vs	- Fração volumétrica da fibra
.Vv	- Volume de vazios
.X	- Peso específico
.x1	- Peso específico da água destilada a temp. de ensaio (0,9971g/cm³)
.xyl	- concentração de todos os açúcares hidrolisados
.Wf	- Massa de fibras
.Wm	- Massa da matriz
.Ws	- Fração mássica da fibra
.Wp	- Fração mássica da matriz
.pc	- Densidade teórica do compósito
.ρ _{exp}	- Densidade experimental
.pp	- Densidade da matriz

$\rho_{teórica}$	- Densidade teórica
ρ_s	- Densidade da fibra
σ_{ts}	- Tensão em tração média da fibra
σ_s	- Tensão de ruptura da fibra
$\%L$	- Porcentagem de lignina
$\%V_f$	- Fração volumétrica de fibras
$\%V_m$	- Fração volumétrica da matriz
$\%W_f$	- Fração mássica de fibras
$\%W_m$	- Fração mássica de matriz

RESUMO

Neste trabalho são apresentados resultados de caracterização química e física de fibras de sisal para utilização como reforço de compósitos de matriz poliéster. O sisal foi modificado superficialmente através de reação com soluções aquosas de NaOH, Metacrilamida e N-isopropilacrilamida. Houve um contínuo aumento no índice de cristalinidade das fibras tratadas com álcali enquanto a resistência térmica foi máxima para uma concentração de 2%p/p. A resistência das fibras, no entanto, diminuiu continuamente com a severidade do tratamento. Foi também verificado que o tratamento com Metacrilamida reduziu a capacidade de absorção de água do sisal e o índice de cristalinidade das fibras. A concentração de 2% p/p mostrou a maior resistência a tração entre todos os tratamentos. Ensaio de *pull out* mostraram que ambos os tratamentos foram eficientes para o desenvolvimento de adesão na interface fibra/matriz sendo o melhor resultado obtido com o sisal tratado com Metacrilamida a 2% p/p.

Palavras- chave: Fibras de sisal, Tratamento químico, Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

In this work, chemical and physical characterization of sisal fibres used as reinforcement of polyester matrix composites were carried out. The fibres surface were modified through reaction with NaOH aqueous solution, methacrylamide and N-isopropylacrylamide. The crystallinity index increased with the alkaline treatment. The thermal resistance of NaOH treated fibres increased up to the 2% w/w concentration and the fibre tensile strength showed a continuous decrease with the severity of the treatment. The methacrylamide treatment decreased the sisal water absorption capability and the crystallinity index while concentrations up to 2% w/w strengthened the fibres. Pull-out tests in polyester resin showed that both treatment were effective in developing fibre/matrix interfacial adhesion and the best results were obtained with methacrylamide at 2% w/w.

Key-words: Sisal fibres, Chemical treatment, Mechanical properties.

TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTAS

AMICO, S.C.; MOCHNACZ, S.; SYDENSTRIKER, T.H.D. Fibras de sisal modificadas para utilização em compósitos poliméricos. *Revista Plástico Industrial*, 2004. **Em impressão.**

SYDENSTRIKER, T.H.D.; MOCHNACZ, S.; AMICO, S.C. Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites. *Polymer Testing*. Elsevier, v.22, p.375-380, 2003.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

SYDENSTRICKER, T.H.D.; TANOBE, V.; AMICO, S.C.; MOCHNACZ, S.; MAZZARO, I.. Caracterização de biocompósitos poliéster/ luffa cylindrica ou sisal. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 58., 2003, Rio de Janeiro. *Anais...* 58 Congresso Anual da ABM, 2003.

MOCHNACZ, S.; SYDENSTRICKER, T. H. D. and AMICO, S. C. Caracterização e modificação superficial de fibras de sisal para a utilização em compósitos poliméricos. In: CONGRESSO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS DO MERCOSUL, *Anais...* Sulmat, 2002, p. 182-190.

AMICO, S.C.; COSTA, T.H.D., MOCHNACZ, S. Tensile Strength os Sisal Fibers II: Influence of Chemical Treatment from the Point of View os a Weibull Distribution. In: IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR/SEXTO CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, *Anais...* Gramado-RS, p.1541-1544, 2001.

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia que possibilitou um vertiginoso desenvolvimento humano começou a ser questionada em função do preço a ser pago pelo progresso econômico das últimas décadas. Infelizmente, os produtos gerados industrialmente não desaparecem após esgotarem o seu uso. O novo paradigma do desenvolvimento econômico está voltado no sentido de melhoria de vida das futuras gerações, incorporando na sua concepção modos de produção menos poluentes e impactantes ao meio ambiente. A grande quantidade de materiais não-degradáveis (produtos farmacêuticos, cirúrgicos, domésticos etc) tem provocado sérios problemas ambientais, econômicos, sociais e legais.

A sociedade começa a discutir as questões relacionadas à variável ambiental, proporcionando um desenvolvimento econômico baseado em tecnologias industriais mais limpas que possam contribuir para a redução da geração de resíduos, da utilização de forma mais eficiente dos recursos naturais, seja como fonte de matérias primas ou energia. Em resposta a essas necessidades, a sociedade tem pensado em fibras naturais como alternativas energéticas e material para o próximo milênio. Neste sentido, a utilização plena desses materiais renováveis e ambientalmente seguros poderá representar importância essencial para a proteção do ar, da água, do solo e das florestas.

De maneira geral, os trabalhos apontam para a emergência de novos produtos e processos, bem como de novas tecnologias de produção. No entanto, a crise de energia marcante nas últimas décadas e a grande disponibilidade de materiais ligno-celulósicos, principalmente nos países em desenvolvimento, têm feito com que as fibras vegetais tenham seu uso gradativamente aumentado.

No campo de materiais, a utilização de fibras vegetais como reforço de matrizes poliméricas volta a merecer atenção para elaboração de elementos construtivos alternativos, principalmente elementos não estruturais de cobertura e de vedação lateral, para a substituição de materiais caros como placas corrugadas de aço galvanizados ou nocivos à saúde.

As fibras vegetais, no entanto, têm suas características físicas e mecânicas bastante susceptíveis à variabilidade de acordo com o clima, qualidade de solo onde são produzidas e época do ano em que são colhidas, entre outros.

De acordo com os processos de obtenção da fibra, se mais sofisticado ou rudimentar, utilizando processamentos químicos ou não, a qualidade final da fibra é afetada. Assim, comparando-se características de fibras brasileiras com a de outros países, chega-se a discrepâncias que podem ultrapassar 50% em algumas propriedades. Mesmo fibras provenientes de diferentes regiões brasileiras apresentam variações em suas características físicas e mecânicas devido a características climáticas e do solo (RONG, et al., 2001).

Algumas fibras vegetais com aproveitamento de diversos comprimentos estão atualmente com sua produção voltada para indústrias de fios, escovas, pincéis, estofamentos, isolamento térmico e acústico e mais recentemente, na preparação de compósitos. Há estudos sendo realizados visando o melhoramento no rendimento e qualidade das fibras produzidas bem como alterações em sua composição físico-química para melhor adequá-las a determinadas aplicações.

As fibras celulósicas possuem muitas características que tornam seu uso vantajoso, como baixo custo, baixa densidade, resistência e módulo específico elevados, o fato de não serem abrasivas e, portanto, não desgastarem os equipamentos de processo, não serem tóxicas, podendo ser facilmente modificadas por agentes químicos, serem abundantes e obtidas de fontes renováveis. As fibras vegetais são bem mais baratas do que as sintéticas, e podem substituí-las em muitas aplicações onde o custo é fator mais relevante do que a resistência.

Fibras vegetais como juta, sisal, coco, rami, cânhamo, cana, bananeira e abacaxi têm sido utilizadas como reforços em matrizes poliméricas. A incorporação de fibras de sisal a plásticos tem sido reportada por vários pesquisadores (RONG, et al., 2001; VOORN, et al., 2001; GONZALES, et al., 1999).

Dentre as várias fibras disponíveis, o uso do sisal é particularmente interessante já que seus compósitos possuem elevada resistência ao impacto além de moderada resistência à tração e à flexão quando comparados a compósitos reforçados por outras fibras vegetais.

As fibras vegetais são constituídas basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. Esses constituintes, por sua vez, são polímeros naturais que conferem

propriedades especiais de acordo com sua composição. Um compósito é constituído de reforço, geralmente sob forma de fibras e de uma matriz orgânica (resina). A escolha da resina apropriada permite muitas vezes que o projetista possa alterar as características finais de um compósito, tais como temperatura de utilização, resistência química, propriedades elétricas etc. (HOLMER, 1986).

A utilização total ou parcial de fibras vegetais para substituir fibras sintéticas ou minerais tem apresentado um grande potencial de aplicação tecnológica no reforço de matrizes poliméricas. Poliésteres insaturados, são polímeros bastante usados como matriz de compósitos reforçados por fibras vegetais apresentando um custo relativamente atraente e baixas viscosidades, o que facilita o seu processamento (ATSUSHI, NOMURA e KOSHIJIMA, 1984).

2 OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação de mestrado foi a preparação e caracterização de fibras de sisal (*Agave sisalana*) para a utilização como reforço em compósitos poliméricos, de matriz de resina poliéster. O trabalho foi desenvolvido em 03 etapas:

- 1- Modificar superficialmente as fibras de sisal através de reações aquosas com NaOH, com N-Isopropilacrilamida ou com Metacrilamida.
- 2- Caracterizar as fibras tratadas e não tratadas pela sua estrutura morfológica, composição química, umidade, densidade, quanto à cristalinidade, estabilidade térmica e ensaios de pull out.
- 3- Fabricar compósitos poliméricos por moldagem manual, e caracterizá-los por ensaios de tração, impacto, MEV (Microscopia eletrônica de varredura).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SISAL (*Agave sisalana*)

O sisal, que é uma fibra extraída de folhas, apresenta estabilidade térmica limitada, pois as fibras vegetais são suscetíveis ao desenvolvimento de reação de degradação se expostas a altas temperaturas embora sejam menos danificadas que as fibras de carbono ou de vidro durante os processos de mistura vigorosos (PULS, 1993). A figura 01 mostra desde a plantação de sisal até a obtenção de fibras de sisal comercial. O sisal é uma fibra ligno-celulósica leve e atóxica, que apresenta alto módulo e resistência específica, custa aproximadamente dez vezes menos que a fibra de vidro e, ao contrário desta fibra inorgânica causa menos danos por abrasão aos equipamentos e moldes (HOLMER, 1986).

O sisal é da espécie de agave mais utilizada no mundo, sendo o Brasil um dos principais países produtores. É uma planta tropical possuindo folhas rígidas, lisas, verde-brilhante, com cerca de 10 cm de largura e 150 cm de comprimento. A desfibragem é feita golpeando-se vigorosamente a folha, sendo que a polpa que envolve a folha é eliminada mediante raspagem e lavagem simultânea. As folhas rendem de 2 a 5,5 % de fibras secas na desfibragem em relação ao seu peso verde, sendo o menor rendimento referente ao primeiro corte das folhas (CHOCIAI, 1987).

A fibra de sisal industrializada é convertida em barbante, corda, tapetes, sacos, bolsas, chapéus, vassouras, bem como utilizada em artesanato. A fibra de sisal também é utilizada na fabricação de pasta celulósica, que dará origem ao papel KRAFT, de alta resistência, e a outros tipos de papel fino, tais como para cigarro, filtro, papel dielétrico, absorvente higiênico, fralda etc. (CHOCIAI, 1987).

FIGURA 1 – OBTENÇÃO DE FIBRAS DE SISAL



As fibras foliares são obtidas de folhas de plantas monocotiledôneas. As fibras aparecem em forma de agulhas ligadas umas as outras por lignina, sendo sua função conferir resistência a folha e dar suporte aos vasos de condução de água do vegetal. Tratam-se de fibras mais rijas e grosseiras que as fibras do talo ou do lenho, que são próprias para fins têxteis.

Além disso, o teor de lignina e de celulose varia com a idade da planta, lotes distintos de fibras podem apresentar diferentes propriedades dentro de um mesmo lote. Dependendo do tipo de extração (mecânica ou química) o sisal pode apresentar diferentes características e é susceptível ao ataque microbiológico se não for protegido por aditivos.

A utilização de fibras foliares para reforço demonstra ser bastante viável, merecendo, no entanto, atenção o aspecto de durabilidade da fibra em meio alcalino ou quando submetida a ciclos contínuos de umedecimento e secagem (HOLMER, 1986).

3.2 SELEÇÃO DAS FIBRAS

A celulose é a base estrutural da fibra e está distribuída em todas as plantas, desde árvores desenvolvidas até organismos primitivos. Na fibra, a celulose está associada com outras substâncias como lignina e as hemiceluloses, ambas em quantidades consideráveis (FENGEL e WEGENER, 1989; DENCE e REEVE, 1996).

Na parede celular, as cadeias de celulose se associam na forma de múltiplos feixes dispostos paralelamente ao longo de um determinado plano. Os feixes de celulose são mantidos associados através de pontes de hidrogênio formadas entre as cadeias de celulose. Esta disposição apresenta regiões de alto ordenamento comumente chamadas de regiões cristalinas, associadas a regiões de menor ordenamento denominadas amorfas (FRANZ e BLASCHEK, 1990; COWLING, 1975)

A difração de raio-X tem sido uma técnica fundamental na determinação da estrutura cristalina da celulose bem como em estudos que envolvam a determinação da dimensão do cristal e a distância entre os átomos, entre outros (KOLPAK E BLACKWELL, 1976; SEGAL, et al., 1959; FOREMAN e JAKES, 1993; BENEDICT, KOHEL e JIVIDEN, 1984).

Segundo SARKO (1986) citado por RAMOS (1992), a natureza cristalina da celulose foi inicialmente estabelecida através da microscopia óptica com luz polarizada, mas a confirmação desta hipótese somente foi possível com o desenvolvimento da difratometria de raios-X.

Cada plano cristalográfico da unidade espacial da celulose é representado no difratograma de raios-X por um pico em um ângulo de difração (2θ) característico. Embora, vários planos cristalográficos contribuam para o padrão de difração da celulose, as reflexões obtidas nos planos (101), (101') e (002) são, em geral, dominantes.

Em complemento à difração de raios-X, a estrutura cristalina da celulose tem sido também caracterizada através de métodos baseados na absorção de radiação no infravermelho (FENGEL, 1992; FENGEL, 1993). Por decorrência destes estudos, acredita-se que a celulose nativa seja composta por duas formas cristalinas alomórficas, chamadas de $I\alpha$ e $I\beta$, onde nas famílias das fibras vegetais (sisal, rami e algodão), a forma $I\beta$ é predominante (PAVITHRAN, 1991; DANIEL, 1987; TIMELL, 1986).

Um aspecto do dimorfismo $I\alpha/I\beta$ da celulose na forma $I\alpha$ pode ser rapidamente convertida em $I\beta$ por tratamento térmico na presença de NaOH (ATALLA, 1984; SUGIYAMA, PERSSON e CHANZY, 1991; NEWMAN, 1994; NEWMAN, 1999). Para isolamento da determinação da celulose, os outros constituintes da fibra são removidos o mais completamente possível por técnicas de extração ou solubilização, deixando um resíduo que é constituído praticamente de celulose pura.

A etapa mais importante para determinação e caracterização da celulose é a remoção da lignina sendo, portanto, o isolamento da celulose um processo primariamente de deslignificação. Os procedimentos de deslignificação removem uma porção das hemiceluloses juntamente com a lignina, deixando quantidades variáveis de hemiceluloses com a celulose, dependendo da natureza do processo de deslignificação.

O método mais usado é o de Klason, que utiliza o ácido sulfúrico como o agente ativo da hidrólise. Outros ácidos, como o clorídrico e o fluorídrico, podem também ser usados (SELVENDRAN, STEVENS e ONEILL, 1985).

O uso do ácido sulfúrico para determinação da lignina foi utilizado pela primeira vez por Klason. Embora o método original tenha sido extensivamente modificado, a lignina isolada com este ácido é usualmente denominada lignina Klason.

Da fibra deslignificada, muitas vezes referida como holocelulose, as hemiceluloses podem ser extraídas por soluções alcalinas aquosas, sendo classificadas em dois grupos: precipitáveis ou não precipitáveis mediante neutralização a partir da adição de ácido mineral diluído (TERASHIMA e FUKUSHIMA, 1993; SJÖSTRÖM, 1993; BERGER, et al., 1994).

O produto desse tratamento foi designado holocelulose para indicar que era constituído pela celulose e hemiceluloses originalmente presentes na fibra. Muitos dos métodos de isolamento da celulose resultam em um produto contendo a porção mais resistente das hemiceluloses (GOMIDE e DEMUNER, 1986).

Hemiceluloses (polioses) constituem cerca de 20 a 30% das fibras, sendo predominantemente encontradas nas paredes celulares primárias e secundárias, podendo ainda ocorrer na lamela média (LEWIN e GOLDENSTEIN, 1991). As hemiceluloses são polissacarídeos, sendo que seu peso molecular varia entre 25.000 a 35.000. Estão associadas à celulose e à lignina nos tecidos vegetais (FENGEL, 1989).

Algumas frações de hemiceluloses se tornam parcial ou totalmente solúveis em água depois de terem sido extraídas com álcali. A maior parte das hemiceluloses pode ser extraída por tratamento com soluções alcalinas aquosas. Soluções alcalinas de hidróxido de sódio e potássio são as mais utilizadas para a extração de hemiceluloses (AZUMA, NOMURA e KOSHIJIMA, 1985).

Nas fibras de sisal, os extrativos podem ser isolados para um exame detalhado da estrutura e composição de um ou mais dos seus componentes, e porções inorgânicas das fibras são analisadas como cinza por incineração do material orgânico (FENGEL, 1989).

Normalmente o teor de cinzas em fibras é de cerca de 0,5%, embora valores consideravelmente mais altos podem ocorrer em algumas espécies (FENGEL, 1992). Os principais constituintes das cinzas são cálcio, potássio, magnésio, sulfato, fosfato, carbonato, silicato e pequenas quantidades de outros elementos. A determinação do teor de cinzas é sempre feita por incineração para remover os compostos orgânicos (RAMOS, NAZHAD e SADDLER, 1993).

Na determinação do teor de cinzas poderá ocorrer perda de alguns compostos voláteis, por exemplos cloretos, se a cinza for de caráter essencialmente ácida. A amônia, quando combinada na forma de sais, é volatilizada quase completamente durante a ignição (GORDON, 1975).

Extrativos são compostos orgânicos que não fazem parte da parede celular lignocelulósica. Na sua maioria, esses materiais podem ser separados da porção lignocelulósica por extração com solventes orgânicos e água, sendo, portanto, também chamados de extraíveis. Esses constituintes são freqüentemente

responsáveis por determinadas características da planta, como cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, sabor e propriedades abrasivas (LEWIN e GOLDENSTEIN, 1991).

Os extrativos compõem uma extraordinária diversidade de compostos e sua ocorrência varia de acordo com a espécie vegetal, ocorrendo nas cascas, folhas, frutos e sementes em quantidades variáveis, porém, quase sempre superiores às encontradas na fibra. O teor de extrativos nas fibras gira em torno de 3% a 10%, sendo que esses valores correspondem a 5-8% em fibras moles (FENGEL, 1989).

3.3 MODIFICAÇÃO DAS FIBRAS NATURAIS

Ao mesmo tempo que o tratamento das fibras pode causar o desenvolvimento da interação fibra/matriz em uma determinada matriz polimérica, também pode afetar a força de tensão na fibra. Diversos tratamentos têm sido testados para melhorar a adesão na interface fibra/matriz.

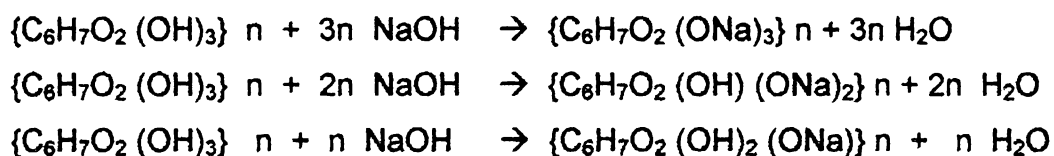
Duas principais categorias dizem respeito aos agentes promotores de hidrólise e os oxidantes. Entre os principais hidrolíticos destacam-se o hidróxido de sódio (NaOH) e a amônia (NH₃). A ação principal do NaOH é a solubilização parcial da hemicelulose, com reflexos sobre a lignina, sílica, ácidos urônicos e grupamento O-acetil (BERGER, et al., 1994; CHESSON e GORDON, 1983; CIOCCA, 1992). A escolha do tratamento de superfície depende particularmente de uma resina adequada. A merceirização (NaOH) é um dos tratamentos mais eficientes para a utilização em matrizes de poliéster.

Tratamentos alcalinos resultam na mudança das dimensões da fibra na remoção natural e artificial de impurezas, podendo causar danos às fibras removendo porções de lignina e hemiceluloses.

A merceirização melhora as características superficiais de adesão do sisal através da remoção de impurezas naturais e artificiais com conseqüente aumento da área superficial (CHAND e ROHATGI, 1998). Tratamento com álcali melhora a molhabilidade e modifica a superfície quimicamente de forma a melhorar as interações físico-químicas na interface fibra/matriz (GONZALES, et al., 1999).

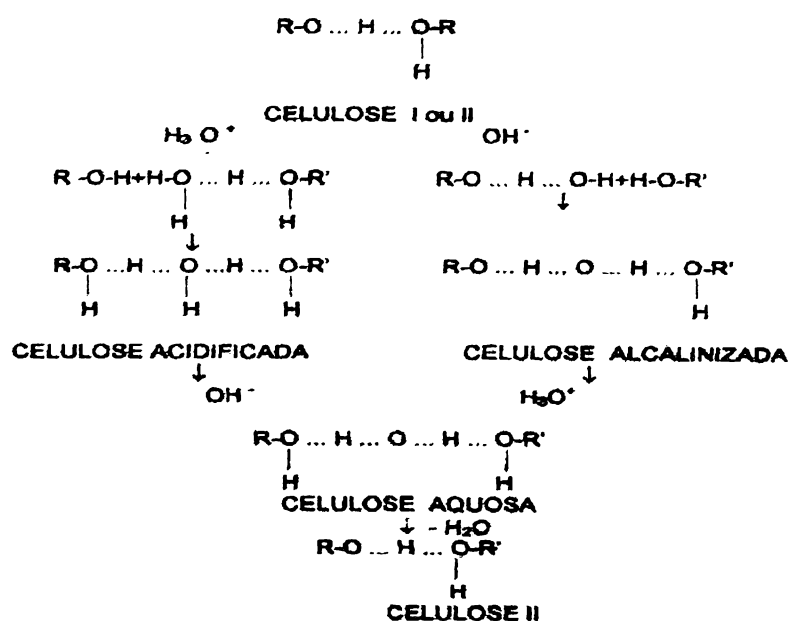
Outros agentes de acoplamento como silanos podem ser utilizados para melhorar a adesão e a molhabilidade das fibras. Tanto os tratamentos com NaOH como tratamentos com silanos são eficientes para a redução da umidade das fibras, uma propriedade indesejada das fibras naturais.

Algumas reações de adição entre a celulose e NaOH:



A figura 2 mostra o mecanismo que ocorre quando a celulose é tratada com ácidos e bases: os íons hidroxônio (H_3O^+), do ácido, são doadores de prótons e os íons hidroxila (OH^-) da base, receptores de prótons, ambos são capazes de destruir as pontes de hidrogênio existentes entre os grupos hidroxila da celulose, pela formação das suas próprias pontes de hidrogênio com esses grupos.

FIGURA 2 - FORMAÇÃO DE COMPOSTOS DE ADIÇÃO



FONTE: FENGEL e WEGENER, 1989.

SINGH, VERMA e GUPTA (1998) trataram as fibras com Metacrilamida e observaram um decréscimo na umidade em torno de 44% comparadas com fibras não tratadas. Em relação ao comportamento de adesão das fibras tratadas com Metacrilamida, esse tratamento foi superior em comparação com outros agentes de acoplamento como silanos, zirconatos etc.

No trabalho de SINGH, VERMA e GUPTA (1998), é comentado que as fibras de sisal tratadas com Metacrilamida apresentam bons resultados em compósitos de matriz poliéster pelo fato do agente envolver as fibras e formar uma camada hidrofóbica na interface com a resina poliéster.

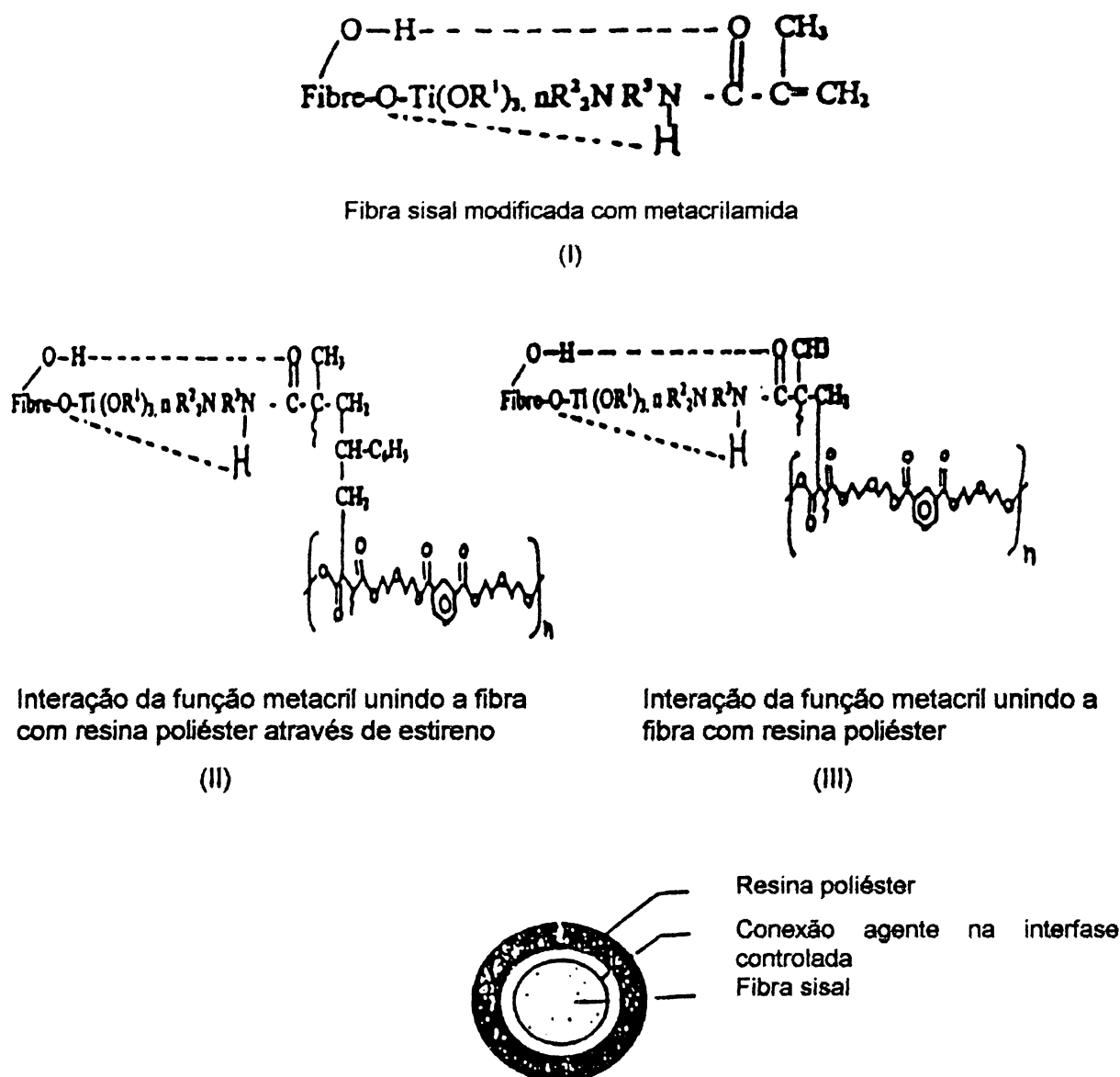
As amidas possuem um caráter básico fraco, mais fraco do que a água, pois o oxigênio do grupo carbonila atrai elétrons para si, diminuindo a densidade eletrônica do nitrogênio.

Segundo GUPTA (1998) o tratamento com Metacrilamida promove uma interação química do nitrogênio com os grupos superficiais da fibra, podendo levar a uma maior compatibilização com a matriz polimérica, visto que o grupamento vinil ($C=C$) da Metacrilamida possuem afinidade para reagir com o estireno presente na resina poliéster e forma uma Metacrilamida grafitzada com o estireno.

SINGH, VERMA e GUPTA (1998), trataram as fibras de sisal com Metacrilamida 1%, em solução aquosa (figura 3), mostraram em seu trabalho que o mecanismo de acoplamento metacrilamida com sisal dá-se de 3 maneiras:

- 1º) A carbonila interage com o grupo OH^- da fibra;
- 2º) Acontece uma interação com a carbonila, o grupo OH^- e o estireno do poliéster, reagindo com o grupo vinil;
- 3º) Acoplamento da Metacrilamida com a matriz poliéster, assim, gerando um vínculo estável de forma a facilitar a adesão da fibra com a matriz;

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERAÇÃO DA FIBRA DE SISAL E RESINA POLIÉSTER



FONTE: GUPTA, 1998.

Além dos tratamentos com NaOH e Metacrilamida a acetilação também é conhecida para a modificação da capacidade de absorção das fibras, embora seja também um tratamento que altera a compatibilidade de fibra em matrizes específicas (RAJ e KOKTA, 1992).

3.4 COMPÓSITOS

O emprego de biomassa vegetal (fibras vegetais, resíduos agrícolas e agroindustriais etc) como reforço ou carga em matrizes poliméricas vem crescendo, em resposta ao apelo pela conservação ambiental, mais freqüente na indústria de polímeros, para a confecção de compósitos.

A principal característica dos compósitos (também chamados de materiais compostos ou materiais conjugados) é a combinação das propriedades de dois ou mais materiais, da mesma classe ou não. Por exemplo: podemos combinar a facilidade de conformação de um termoplástico com a dureza e resistência do vidro na forma de fibras, obtendo um material mais resistente do que o plástico, menos frágil do que o vidro e com aplicações onde nenhum dos dois seria adequado (LI, et al., 2000).

Conceitos relacionados a esta classe de materiais incluem o de matriz e o de carga. A carga é adicionada à matriz para mudar suas características: aumento da resistência mecânica, diminuição da fragilidade, proteção contra degradação, aumento da condutividade térmica e diminuição de custos (economia de matriz).

Tanto a matriz como a carga podem ser metálicas, cerâmicas e poliméricas e a carga pode ainda possuir diversas formas: partículas, fibras, lâminas, etc., dispostas de maneira ordenada ou aleatória (MATTEWS e RAWLINGS, 1996).

Exemplos são encontrados na natureza (a madeira é composta de matriz e carga poliméricas), mas a imensa maioria foi criada pelo homem: concreto, compostos de fibra de vidro, compostos de fibras naturais, compostos de nanopartículas, e muitos outros. O reforço contribui para a resistência mecânica do material, enquanto que a matriz une as fibras, conservando a sua disposição geométrica, bem como protegendo-as do ambiente exterior (ALLEN e THOMAS, 1999).

As propriedades mecânicas teóricas de um compósito dependem dos seguintes fatores: propriedades dos materiais constituintes (fibras e matriz); concentração das fibras e orientação das fibras (MOCHNACZ, SYDENSTRICKER, AMICO, 2002). Nos últimos anos, o processo de fabricação de materiais compósitos tem sofrido uma substancial evolução. Novas tecnologias foram desenvolvidas no

que diz respeito à pultrusão, moldagem de compósitos por transferência de resina, moldagem de compósitos a baixa pressão, entre outros processos.

O desenvolvimento de compósitos envolvendo fibras naturais como reforço em matrizes poliméricas cresceu muito na última década devido a tais materiais serem provenientes de fontes renováveis (GONZALES, et al., 1999). Esses materiais possuem um bom desempenho e representam uma oportunidade de novas aplicações na indústria automobilística, na construção civil e na indústria de móveis etc. Prever as propriedades mecânicas de compósitos de fibras longas é difícil, especialmente se a carga não é aplicada ao longo do eixo das fibras.

Prever as propriedades mecânicas de compósitos de fibras curtas é ainda mais difícil, já que as fibras não podem ser consideradas infinitamente longas, consideração matemática conveniente (BLEDZDKI e GASSAN, 1999).

As propriedades dos compósitos dependem não somente das propriedades dos constituintes, mas também da geometria (forma e tamanho), orientação e distribuição das fases de fração volumétrica (razão entre o volume ocupado por uma fase e o volume total do compósito).

As características chaves para o largo sucesso do uso de compósitos referem-se à sua alta resistência à corrosão (particularmente com matrizes poliméricas), a grande flexibilidade na manufatura que permite estruturas grandes e complexas serem fabricadas em uma única peça, excelentes propriedades térmicas tais como baixo coeficiente de expansão térmica e resistência ao calor e bons resultados em termos de acabamento já que pigmentos podem ser facilmente incorporados a esses compósitos.

As fibras celulósicas devem ser secas e tratadas para que se tenha um grau de adesão aceitável entre fibra e matriz, e assim alcançar o pleno potencial de reforço das fibras. A secagem das fibras é necessária para evitar a influência negativa da presença de umidade na interface entre fibras e os diferentes constituintes (BLEDZDKI e GASSAN, 1999). Fibras vegetais como juta, sisal, coco e abacaxi têm sido utilizadas como reforço em matrizes poliméricas (RAY, et al., 2001).

Dentre essas fibras, o uso do sisal é particularmente interessante já que seus compósitos possuem elevada resistência ao impacto além de moderada resistência à tração e em flexão quando comparadas a compósitos reforçados por outras fibras vegetais (PAVITHRAN, et al., 1987).

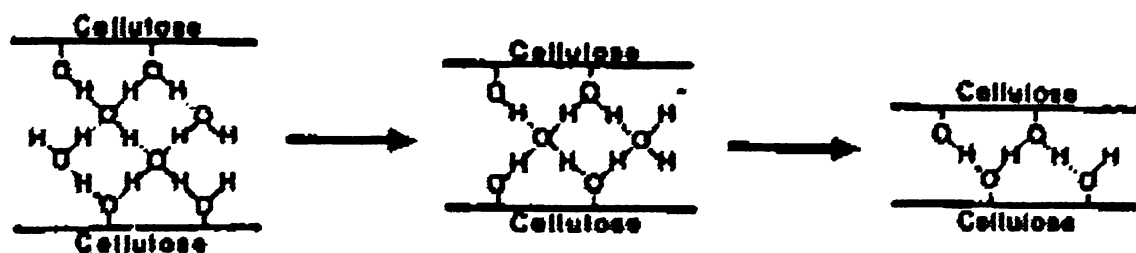
O sisal é uma das fibras vegetais mais extensamente utilizadas e é responsável por metade da produção total de fibras têxteis.

Entre outras vantagens do sisal podem-se apontar a facilidade de modificação superficial, características das fibras vegetais, sua abundância no Brasil, facilidade de cultivo, o fato de ser um material biodegradável que provém de fonte renovável e apresentar boas propriedades como isolante térmico e acústico (DANIEL, 1985; ARTHUR, 1985). A microestrutura helicoidal oca do sisal é responsável por um mecanismo de falha diferenciado de outras fibras vegetais sendo que os compósitos reforçados por sisal apresentam trabalho de fratura similar ao do compósitos de polietileno de altíssimo peso molecular reforçado por fibras de vidro (KOZLOWSKI e MIELENIK, 2000).

A versatilidade das fibras de sisal que se adequam a diferentes processos de conformação de compósitos tais como enrolamento de filamentos, laminação, moldagem por transferência de resina (RTM), extrusão, injeção etc, torna esse material potencialmente importante no desenvolvimento de novos compósitos (MARCOVICH, REBOREDO e ARANGUREN, 2001).

A rápida absorção e desorção de água e a biodegradabilidade do sisal podem apresentar características desvantajosas na produção de compósitos poliméricos (SINGH, VERMA e GUPTA, 1998). Durante a desorção, muitas pontes de hidrogênio entre a celulose e a água são convertidas em pontes de celulose-celulose, as quais somente podem ser desfeitas pela absorção de água à pressão de vapor elevada. A figura 4 mostra mudanças das pontes de hidrogênio durante a remoção de água de duas superfícies adjacentes de moléculas de celulose (FENGEL, 1989).

FIGURA 4 - MUDANÇAS DAS PONTES DE HIDROGÊNIO



FONTE: FENGEL & WEGENER, 1989.

As propriedades dos compósitos dependem de uma combinação da heterogeneidade do sistema, consequência das limitações do processamento, molhabilidade e compatibilidade química entre as fibras hidrofílicas e matriz mais hidrofóbica. Em ambientes úmidos a maioria dos compósitos falha devido ao inchamento das fibras e delaminação dos compósitos.

JOSEPH et al., (1994) investigaram as propriedades mecânicas, reológicas, elétricas e viscoelásticas de compósitos de polietileno de baixa densidade reforçados por fibras curtas de sisal em função do processamento utilizado.

Segundo os autores, a incorporação das fibras à matriz durante a extrusão leva à quebra excessiva das fibras, o que pode ser evitado através de uma mistura por solução. Os autores mostram que o processo de extrusão leva ao alinhamento das fibras curtas e que a resistência e o módulo de compósitos extrusados, testados ao longo do eixo de alinhamento das fibras, foram significativamente maiores (mais de 2 vezes) do que os de compósitos em que o reforço se achava distribuído ao acaso.

BLEDZDKI e GASSAN (1999) reportaram a influência da adição de fibras curtas de vidro nas propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de baixa densidade reforçado por sisal. Observaram que a adição de um pequeno teor (3% em volume) de fibras de vidro levou a um aumento de mais de 80% na resistência longitudinal (fibras orientadas) do compósito. Observaram também que a tendência à absorção de água destes compósitos decresceu com a hibridação.

LI et al (2000) estudaram as propriedades mecânicas de compósitos polipropileno, preparados por extrusão reativa com anidrido maleico, reforçado por fibras de sisal. Reportaram que a grafitização das fibras, ocorrida durante a extrusão reativa do compósito elevou a resistência ao impacto e a tensão à ruptura dos compósitos PP/sisal.

POCHIRAJU, TANDON e PAGANO (2001) falaram do efeito do teor, comprimento, orientação e benzoetilação das fibras nas propriedades tênsis de compósitos PP/sisal. Segundo os autores, a benzoetilação das fibras melhora a adesão fibra/matriz e por conseguinte, eleva significativamente a resistência dos compósitos cujas propriedades eram praticamente independentes do comprimento de fibras, se bem que a resistência máxima na ruptura tenha apresentado um leve aumento para compósitos reforçados por fibras de 10mm.

Vários pesquisadores investigaram a viabilidade do desenvolvimento de compósitos poliméricos de baixo custo reforçados por fibras de sisal, pois estas fibras se prestam a vários processos de conformação de compósitos como enrolamento ou laminação, e que os compósitos reforçados por sisal apresentam trabalho de fratura idêntico ao dos compósitos de polietileno de alto peso molecular, reforçados por fibra de vidro (LI et al., 2000).

Para um bom desempenho do compósito vários fatores devem ser levados em consideração como por exemplo a adesão, a resistência ao impacto, teor de vazios etc. A adesão é um fenômeno complexo que não pode ser interpretado através de um único modelo (FOURCHE, 1995). A teoria da difusão explica a adesão entre polímeros iguais através da interdifusão de moléculas nas camadas superficiais que formam a interface. Essa interdifusão entre polímeros vizinhos resulta em entrelaçamentos.

A resistência ao impacto representa a tenacidade ou a resistência de um material rígido à deformação a uma velocidade muito alta. Tanto as propriedades da matriz como das fibras são importantes para que melhores propriedades mecânicas sejam conseguidas no compósito. A resistência a tensão é mais sensível às propriedades da matriz enquanto o módulo é mais afetado pelas propriedades das fibras (DEREK, 1998).

No entanto, é necessário um balanço entre as propriedades das fibras e da matriz para o alcance de uma boa resistência ao impacto. A resistência ao impacto está associada à energia de propagação da fissura e à energia inicial para o aparecimento da fissura (FOURCHE, 1995; DEREK, 1998).

Contudo a tenacidade máxima em compósitos é obtida quando são usadas fibras de dimensões diferentes ao tamanho crítico. A distribuição uniforme de fibras na matriz (que reduz a interação fibra-fibra) é fundamental para a obtenção de alta resistência ao impacto (CLEGG e COLLYER, 1998).

Outro fator relevante no desempenho do compósito é o teor de vazios que pode contribuir para a redução da performance dos compósitos, frente à resistência mecânica à absorção de água. O teor médio de vazios calculado para os compósitos com fibras curtas está na faixa de até 10% (BISANDA e ANSELL, 1991).

A resistência de compósitos reforçados com fibras depende do grau com que a carga é transmitida às fibras. A extensão da transmissão da carga é função do tamanho das fibras e da magnitude da adesão fibra / matriz.

3.5 MODOS DE FALHA COMUMENTE ENCONTRADOS EM COMPÓSITOS (FIBRAS LONGAS)

Uma multiplicidade de modos de falha pode existir em um compósito sob diferentes condições de carregamento (MATTEWS e RAWLINGS, 1996; SANADI, et al., 1994; FELIX e GATENHOLM, 1993). O modo da falha que vai operar dependerá, entre outros fatores, das condições de carregamento e do sistema específico do conjugado (compósito).

- a) as fibras quebram em um plano, e não sendo a matriz macia capaz de suportar a carga, a falha do compósito ocorrerá no plano da fratura das fibras. Este modo é mais comum em compósitos que contêm frações volumétricas relativamente altas de fibras frágeis;
- b) as fibras são sacadas (*"fiber pull out"*), quando não há ligação suficiente entre a fibra e a matriz. Mais freqüentemente, uma mistura desses dois modos é encontrada, isto é, ruptura das fibras (KIM, LU e MAI, 1994).

3.6 UTILIZAÇÃO DE RESINA POLIÉSTER NA CONFECÇÃO DE COMPÓSITOS

Para o desenvolvimento de compósitos poliméricos podem ser utilizadas resinas poliésteres insaturados, que são ésteres complexos formados pela reação de um diálcool (glicol) e um anidrido ou ácido dibásico (diácido) com liberação de uma molécula de água. Em virtude de a reação ocorrer nas duas extremidades da cadeia, é possível ter moléculas muito compridas e obter-se uma multiplicidade de grupos éster (SANCHES, 1996).

A resina de poliéster consiste basicamente de um polímero alquídico, contendo insaturações vinílicas dissolvidas em um monômero reativo (estireno) resultando um produto termofixo, cuja cadeia molecular é composta por simples e duplas ligações entre os átomos de carbono.

O poliéster insaturado é produzido quando qualquer dos reagentes contém insaturações. A denominação insaturada é proveniente da presença de duplas ligações presentes na sua cadeia molecular. A insaturação do poliéster é fornecida, geralmente, pelo ácido ou anidrido maleíco, assim como pelo seu isômero, ácido fumárico.

Por exemplo, o poliéster insaturado na sua fase solúvel, pode ser adicionado o monômero de estireno, que também possui insaturações, e que forma sistemas de resinas líquidas catalisáveis a temperatura ambiente ou com pequena elevação para torná-los termoestáveis sem a necessidade de sistemas complexos de catálise.

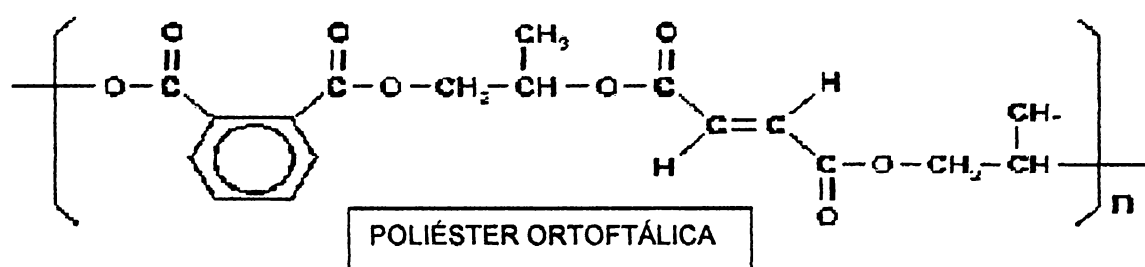
As duplas ligações são quebradas pela ação de um catalisador (peróxido orgânico, calor ou radiação), para reagirem novamente entre si, dando origem a um polímero tridimensional de características termoestáveis.

A seleção da resina a ser utilizada para a confecção dos compósitos depende exclusivamente do fim específico a que se propõe a peça final. Algumas resinas de poliésteres são descritas abaixo juntamente com algumas aplicações:

1. Ortoftálica: Resina mais comum de menor custo para usos básicos não nobres, são utilizadas em bijuterias, artesanato, laminação em reforço de fibra;
2. Tereftálica: Possui resistências físicas pouco superiores a ortoftálica, porém, baixa resistência a UV, usadas na laminação em reforço de fibra, embutimento eletrônico, artesanato;
3. Isoftálica: Melhores características mecânicas, químicas e térmicas que as anteriores, utilizadas em exteriores, e laminados exposto a intempéries;
4. Bisfenólica: Possui melhores características químicas e térmicas e são utilizadas em peças e laminados expostos a ambientes agressivos e temperaturas elevadas.

Neste trabalho foi utilizado a resina poliéster do tipo ortoftálica (figura 5), que é industrialmente utilizada para a laminação em reforços de fibras, sendo de menor custo.

FIGURA 5 - RESINA POLIÉSTER ORTOFTÁLICA



4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

As fibras de sisal foram cedidas pela indústria CISAF/Nutrinuts, Natal - Rio Grande do Norte - Brasil, recebidas na forma de fios.

4.1.1 Equipamentos da Universidade Federal do Paraná, que foram utilizados para a modificação e caracterização das fibras e dos compósitos.

- Balança analítica com precisão de 0,0001g marca Mettler Toledo modelo AB204
- Mufla marca Quimis modelo 318 D24, com temperatura controlada à $(575 \pm 25)^\circ \text{C}$
- Estufa marca Fanem modelo 515C
- Autoclave horizontal marca Sercon modelo 95090
- Microscópio eletrônico de varredura Philips modelo SEM505
- Microscópio ótico marca Olympus modelo SEM 500
- Máquina Universal de ensaios de tração Emic modelo DL 10.000
- Prensa vertical de 10 t marca Prensax modelo bancada
- Molde de aço 1020 de dimensões 150 X150 X 5mm
- Equipamento de impacto Charpy marca Pantec modelo PW-4 com martelo de 1 Joule
- Peagâmetro marca Micronal modelo B474
- Moinho fração marca Marconi modelo MA048
- Evaporador rotativo marca Marconi modelo MA120
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) sistema Shimadzu, modelo LC10AD
- Amostrador automático SIL10A
- Detector para índice de refração modelo RID10A
- DSC modelo 50 Shimadzu
- TGA modelo 50 Shimadzu

- Espectômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Modelo BOMEM
- Difratorômetro de raio X marca Rigaku acoplado ao X-ray generator Philips
- Sistema de secagem por infravermelho IV2000GEHAKA

4.2 REAGENTES

No trabalho de confecção dos compósitos foi utilizada a resina poliéster ortoftálica, juntamente com o catalisador peróxido de metil-etil-cetona (MEK), onde as propriedades físicas da resina foram fornecidas pelo fabricante, estão descritas na tabela 1 e os demais reagentes utilizados para a modificação superficial ou caracterização das fibras de sisal estão descritos na tabela 2.

TABELA 1 - PROPRIEDADES FÍSICAS DA RESINA POLIÉSTER ORTOFTÁLICA ARAZIN INSATURADO EM SOLUÇÃO DE MONÔMERO DE ESTIRENO

DESCRIÇÃO	PROPRIEDADES FÍSICAS
Ponto de Ebulição	145°C (base: monômero de estireno)
Densidade a 25°C	1,1g/cm ³
Densidade do Vapor	Mais pesado do que o ar
Velocidade de Evaporação	Mais lento que o éter
Solubilidade em Água	Insolúvel
Estado Físico	Líquido viscoso
Aparência	Cristal
Odor	Penetrante
Ponto de Fulgor	23-29°C
Limite de Inflamabilidade	Inferior: 1,1% (em volume) Superior 6,1% (em volume)
Meio de Extinção	Espuma, CO ² , neblina de água, pó químico seco
Pressão de Vapor	4,5 mmHg a 20°C

TABELA 2 - REAGENTES UTILIZADOS PARA A MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL OU CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE SISAL

PRODUTO	FONTE
Graxa de auto vácuo	Biotec reagentes analíticos
Silicone líquido	Biotec reagentes analíticos
NaOH	pastilhas Merck
Metacrilamida	Forma sólida da Merck
N-isopropilacrilamida	Forma sólida da Merck
H ₂ O destilada	
Ácido acético glacial P.A	Synth
Clorito de sódio líquido	Synth
Tolueno líquido P.A	Reagen
Álcool etílico	Synth
Ácido sulfúrico P.A	Synth
Hidróxido de potássio em pastilhas	Merck

4.3 MÉTODOS

4.3.1 Avaliação das Fibras de Sisal

Foram encontradas impurezas de diversos tipos inseridas nas fibras, facilmente removíveis por lavagem em água. Foi observada uma grande variação no número de fibras por fio, o que influencia na preparação de laminados unidirecionais que foram moldados manualmente no decorrer da pesquisa. A largura de fibras individuais de sisal foi determinada por microscopia ótica (aumento de 20 vezes) e estas apresentaram uma alta variabilidade de larguras (0,08 a 0,41 mm).

Foi observado que para uma mesma fibra, pontos distantes não mais que 8 cm mostraram valores de diâmetros na faixa de 0,20 a 0,40 mm. O diâmetro médio foi medido a partir da medida dos diâmetros de 25 fibras de 10 cm cada, medidas nas extremidades e no centro. A média das 75 medidas foi de 0,21mm que está de acordo com valores 0,10 a 0,30 mm encontrados em literatura (PAVITHRAN, et al., 1991).

4.3.2 Teor de Umidade das Fibras de Sisal

A umidade das fibras de sisal foi determinada segundo norma ASTM 2654.

Foram utilizados aproximadamente 2 gramas de fibras cortadas para este ensaio. Também foi utilizado para a obtenção do teor de umidade o sistema de secagem por infravermelho, no qual foi usada a mesma massa de fibra, 2 gramas, e introduzida no equipamento para a leitura.

4.3.3 Perda de massa das fibras

Foi feita a verificação da perda de massa das fibras em tempos de 30 e 60 minutos, estando as fibras imersas sob água fervida, conforme norma NBR 11995, e os valores calculados das perdas de massas, foram obtidas com o auxílio do sistema de secagem por infravermelho.

4.3.4 Densidade

A densidade das fibras foi determinada segundo norma ASTM D4268. As fibras foram colocadas em um Becker e um volume controlado de uma solução de NaBr foi adicionado. A água destilada era então adicionada até que a densidade da mistura fosse equivalente à densidade das fibras que neste ponto ficavam suspensas na solução.

4.3.5 Determinação do Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinza na fibra de sisal por calcinação foi feita pela norma ABCP M-11/77, expresso em porcentagem do peso da amostra seca em estufa.

Foi pesada no cadinho pré-tarado uma quantidade equivalente de $5 \pm 0,005\text{g}$ de amostra absolutamente seca e levados para a mufla à temperatura de 575°C , onde foram retiradas as tampas dos cadinhos, lá permanecendo por 03 horas. O material retirado da mufla e esfriado em dessecador até peso constante. Foi calculado então o teor de cinzas expresso em porcentagem do peso da amostra seca em estufa.

4.3.6 Fibra Livre de Extrativos

O objetivo desta demonstração laboratorial foi preparar a chamada "Fibra livre de extrativos" utilizando a seqüência (1:1) de etanol/tolueno e água quente. O etanol/tolueno extrai graxas, gorduras, algumas resinas e, possivelmente, algumas gomas. A água quente extrai taninos, gomas, açúcares, amido e pigmentos.

A metodologia utilizada é baseada nos métodos da ABTCP (M3/69) e a TAPPI (T264 om-82) (KLOCK e MUÑIZ, 1999).

O etanol/benzeno foi substituído por etanol/tolueno, devido às características cancerígenas do benzeno. A fibra livre de extrativos foi moída, sendo utilizado uma peneira nº 24 (malha 60 ASTM) para seleção do material.

4.3.7 Preparação da Holocelulose

O método de preparação de holocelulose com ácido acético é tão efetivo quanto o do clorito modificado e a escolha entre esses dois métodos depende da conveniência de cada laboratório, sendo que neste trabalho foi utilizado o método do clorito modificado (KLOCK e MUÑIZ, 1999).

Foram pesadas 4 g de fibra moída (40/60 mesh) para a preparação da holocelulose, e determinado logo após a extração, o teor de holocelulose presente nas fibras de sisal.

4.3.8 Determinação das Hemiceluloses A e B, e α -Celulose presentes na Holocelulose

Essas determinações foram feitas por extração da holocelulose com hidróxido de potássio (KLOCK e MUÑIZ, 1999). Os teores das hemiceluloses e da α -celulose, foram determinados, e corrigidos os respectivos teores de cinzas.

Os teores de α -celulose determinados e das hemiceluloses A e B foram calculados com base no peso inicial da holocelulose e da fibra original, utilizadas para obtenção da holocelulose.

4.3.9 Determinação Quantitativa da Lignina Insolúvel em Ácido

Utilizou-se o método de Klason (KLOCK e MUÑIZ, 1999). O material utilizado foi a fibra de sisal moída, fração 40/60 mesh, previamente extraída com a sequência etanol/tolueno-etanol-água quente (GOMIDE e DEMUNER, 1986). Após remoção dos extrativos, a fibra moída foi acondicionada em sala com temperatura e umidade relativa constantes.

A pesagem das amostras para determinação do teor de umidade das fibras livres de extrativos foi realizada no mesmo ambiente acondicionado, para maior precisão dos resultados.

De acordo com a norma do TAPPI T13m-54 foi efetuado o cálculo em porcentagem de lignina insolúvel (lignina de Klason).

4.3.10 Determinação Quantitativa da Lignina Solúvel em Ácido

Realizado através da medição da absorção ultravioleta do filtrado ácido proveniente da determinação da lignina Klason em mini-amostras (GOMIDE e DEMUNER, 1986; KLOCK e MUNIZ 1999).

O material utilizado foi filtrado ácido proveniente da preparação de lignina Klason e foi seguido o método utilizado pelo HLCP (cromatografia líquida de alta eficiência).

A intensidade de absorção de uma determinada amostra foi expressa como transmitância (T), definida pela seguinte expressão:

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ Onde:}$$

T - transmitância

I_0 - é a intensidade de energia radiante incidente na amostra

I - é a intensidade de radiação transmitida pela amostra.

Para medição da quantidade de lignina solúvel no filtrado da lignina de Klason, a seguinte fórmula foi aplicada, considerando o procedimento descrito:

$$\left[\frac{(4,53 A_{215} - A_{280})}{(300 \times P)} \right] \times 100 \quad [1]$$

Esta equação aplica os mesmos princípios da lei de Lambert-Beer. Os dois valores de absorvância refletem a necessidade de se fazer uma correção para os compostos de furfural gerados durante a hidrólise da fibra e que interferem na medição da lignina solúvel.

A absorvância em 280 μm é, na verdade, uma correção para os compostos de furfural enquanto a de 215 μm é uma medida da concentração de lignina solúvel.

O estabelecimento dessa correção foi feito utilizando valores de absortividade para lignina e para produtos de degradação dos carboidratos obtidos a partir de lignina Brauns (preparação de lignina obtida por procedimentos microbiológicos) e de misturas sintéticas de glucose, xilose, manose e glucuronolactose que foram submetidas às condições de hidrólise da determinação de lignina Klason. As seguintes equações foram estabelecidas:

$$A_{280} = 0,68CD + 18 CL$$

$$A_{215} = 0,15CD + 70 CL$$

Onde:

- A_{280} e A_{215} são os valores de absorvância do filtrado ácido de lignina
- 0,68 e 0,15 são as absortividades dos produtos de degradação dos carboidratos
- 18 e 70 as absortividades da lignina a 280 e 215 μm , respectivamente.
- CD e CL correspondem às concentrações em g/l dos produtos de degradação dos carboidratos e da lignina solúvel no filtrado.

Resolveu-se as equações e a seguinte expressão para a concentração de lignina solúvel no filtrado foi obtida:

$$CL \left(\frac{g}{l} \right) = \left[\frac{4,53(A_{215} - A_{280})}{300} \right] \quad [2]$$

As leituras de absorvância no aparelho estavam entre 0,3 e 0,7. Quando necessário, a solução foi diluída com uma quantidade conhecida de solução em

branco. Quando a absorvância foi muito baixa, a solução foi concentrada através de evaporação. A absorvância da solução em branco não foi superior a 0,01.

A absortividade da lignina foi determinada pela medição da absorvância de lignina padrões com concentrações conhecidas, conforme equação abaixo. Como ligninas padrões, foi utilizada lignina nativa, lignina produzida como resíduo da digestão enzimática da fibra.

$$E = \left(\frac{ALP - Ab}{c} \right) \quad [3]$$

onde, E = absortividade da lignina

ALP = absorvância da amostra de lignina padrão

Ab = absorvância do branco

c = concentração da lignina, g/l

4.3.11 Nitrogênio Orgânico - Método MACRO-KJEDHAL

Denomina-se nitrogênio orgânico (N/org) os compostos que se encontram como proteínas e peptídeos, ácidos nucleicos e uréia, e também numerosos compostos orgânicos sintéticos.

N/org é definido funcionalmente como nitrogênio ligado organicamente em estado de oxidação trivalente negativo e, portanto, não inclui todos os compostos orgânicos nitrogenados. O objetivo desta técnica foi verificar a presença de Nitrogênio fixado na fibra de sisal após ataque químico com N-Isopropilacrilamida e Metacrilamida (POMERANZ, 1971).

Foi pesado 1,0g da amostra de fibra tratada em papel livre de nitrogênio. Com o papel, foi transferido para o frasco de digestão e adicionado 1,0g de catalisador (sulfato de cobre e sulfato de potássio). Foi adicionado 20 ml de ácido sulfúrico concentrado e acoplado ao sistema de digestão.

A digestão foi iniciada, a princípio lentamente, com o aquecimento sendo aumentado até que a solução ficasse incolor ou levemente azulada, e o precipitado no fundo do frasco, ficasse branco ou levemente cinza. Foi resfriado até temperatura

ambiente. As paredes do frasco de digestão foram lavadas cuidadosamente com cerca de 5 ml de água destilada.

Foram transferidos exatamente 25 ml de ácido sulfúrico 0,1 N padronizado para Erlenmeyer de 250 ml. Logo em seguida foram adicionadas 2 gotas de indicador vermelho de metila e preparado o destilador de Kjeldahl, mergulhando a saída do condensador no Erlenmeyer. O tempo gasto para a digestão foi de 1:40h.

A amostra digerida foi transferida para o destilador Kjeldahl, sendo o frasco de digestão lavado com água destilada. A solução de NaOH 30% foi adicionada até pH neutro (170 ml). Foi feita a destilação recolhendo um volume de 100 ml e titulou-se a solução do Erlenmeyer com NaOH 0,1N padronizado, até o aparecimento da coloração amarela. Tempo gasto na destilação foi de 40 minutos.

Um ensaio em papel branco foi utilizado na digestão do papel de pesagem, idêntico ao utilizado para a amostra, no qual contribuiu para os resultados das amostras. O destilado foi recolhido em solução de ácido sulfúrico.

$$\text{Nitrogênio em } \frac{g}{100g} = \left(\frac{(Vb - Va) \times (f \times 0,14)}{P} \right) \quad [4]$$

Onde:

Vb - Volume de hidróxido de sódio 0,1N padronizado gasto na titulação do branco.

Va - Volume de hidróxido de sódio 0,1N padronizado gasto na titulação da amostra.

F - Fator de correção da solução de hidróxido de sódio 0,1N

P - Peso

4.3.12 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

As análises dos solúveis em água e dos hidrolisados de Klason foram realizadas a 65°C em uma coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad), com fase móvel H₂SO₄ 8 M a uma vazão de 0,6 ml/min.

Os açúcares foram quantificados por padronização externa, com base em curvas de calibração construídas para cada componente monitorado, levando-se em

conta seus respectivos fatores de hidrólise e de decomposição ácida, de acordo com as equações:

$$celulose = \frac{Eq.glc \times 100 \times 0,9 \times 1,055}{m} \quad [5]$$

$$Eq.glc = (celobiose \times 1,0526) + (glc) \quad [6]$$

$$hemicelulose = \frac{xyl \times 100 \times 0,88 \times 1,155}{m} \times 100 \quad [7]$$

Onde:

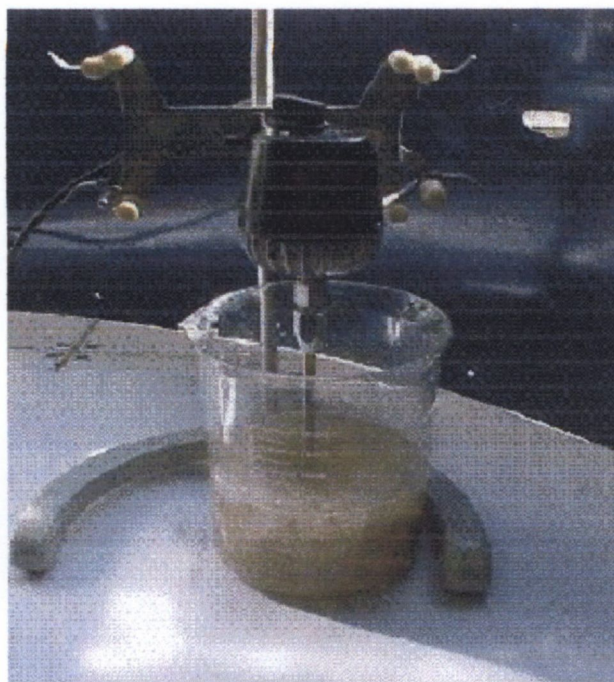
1. [glc] é a concentração de glucose
2. m é a massa de polpa seca
3. [xyl] é a concentração de todos os açúcares presentes no hidrolisado, exceto a glucose
4. 1,055 e 1,155 são os fatores de correção proporcionais à decomposição ácida para pentoses e hexoses respectivamente
5. 0,9 e 0,88 são os fatores de hidrólise decorrentes da incorporação de uma molécula de água durante o processo hidrolítico de glucanas (hexosanas) e hemiceluloses (pentosanas), respectivamente.

4.3.13 Tratamento Químico das Fibras

As fibras foram cortadas em comprimentos de 5 mm e em bateladas de 200 g foram modificadas superficialmente a frio pela imersão em soluções aquosas de NaOH (0,25, 0,5, 1, 2, 5 e 10 % p/p), N-Isopropilacrilamida (1, 2, e 3 % p/p) ou Metacrilamida (1, 2, e 3 % p/p) sob agitação constante com o auxílio de um agitador mecânico por 60 minutos (figura 6).

Em seguida, as fibras foram submetidas à lavagem com água corrente e água destilada até pH neutro e finalmente secas durante 3h a 70°C em estufa.

FIGURA 6 - FIBRAS TRATADAS SOB AGITAÇÃO MECÂNICA.



4.4 MORFOLOGIA DO SISAL

O sisal foi caracterizado por microscopia ótica e por MEV, sendo analisadas as superfícies das fibras sem tratamento ou com tratamentos, e medidos os diâmetros das fibras.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO SISAL POR ESPECTROSCOPIA

4.5.1 Infravermelho (FTIR)

As amostras de sisal foram moídas em moinho tipo Wiley dotado de peneira 0,5 mm. Foram preparadas pastilhas de KBr contendo 3 % de amostra. Os discos foram compactados a uma pressão de 8 toneladas por 3 minutos para a realização das análises (FENGEL, 1992; FENGEL, 1993).

4.6 ÍNDICE DE CRISTALINIDADE

4.6.1 Difração de Raio X

As análises foram conduzidas com amostras de 125 mg prensadas (2 toneladas) na forma de discos, sendo usado o mesmo preparador de discos de KBr das análises de FTIR.

As condições de análise foram comprimento de onda da fonte de radiação $\text{CoK}\alpha$ 1,7902 nm, 20 mA e 40 kV. O intervalo de leitura foi de 5° a 90° de 2θ (ângulo de Bragg). A cristalinidade da celulose (Cr %) foi calculada usando-se a seguinte equação (RONG et al., 2001):

$$\text{Cr (\%)} = (A_{\text{Cr}} \times 100) / A_{\text{total}} \quad [8]$$

Onde:

1. Cr (%) = porcentagem de cristalinidade;
2. A_{Cr} = área do plano (002), ponto $2\theta = 22,6^\circ$ e os planos (101') ângulos de 13° a 18° ;
3. A_{total} = a área da região total abaixo.

4.7 ANÁLISE MECÂNICA DE FIBRAS DE SISAL

4.7.1 Ensaio de Tração

Foram feitos ensaios de tração em fibras de sisal tratadas e não tratadas, conforme norma ASTM 2256, no laboratório de Engenharia Mecânica da UFPR, para verificar a mudança da resistência mecânica com os tratamentos químicos.

4.8 COMPÓSITOS

4.8.1 Fabricação dos compósitos

Os compósitos foram preparados com fibras curtas, em comprimentos descritos anteriormente. Não foi utilizado o comprimento maior que o crítico que é de 25,45 mm, pois houve uma dificuldade maior na preparação de compósitos com essas fibras. As fibras de sisal foram impregnadas com resina poliéster contendo um agente de cura sendo o molde preenchido por deposição manual.

Na preparação dos compósitos foram pesados 43 g de fibras peneiradas, colocados em molde de aço, juntamente com 68 ml de resina poliéster e 2 ml de catalisador previamente misturado (Figura 7). O molde tinha recebido uma camada de desmoldante (silicone) e recoberto com filme de PVC. O molde foi fechado e o mesmo foi colocado na prensa hidráulica sob pressão de 4 toneladas, em um tempo de 02 horas a 70°C (Figura 8). A figura 9 mostra o compósito obtido de sisal/poliéster.

FIGURA 7 - FIBRAS DEPOSITADAS NO MOLDE ABERTO



FIGURA 8 - PRENSA HIDRÁULICA JUNTAMENTE COM O MOLDE SOB COMPRESSÃO

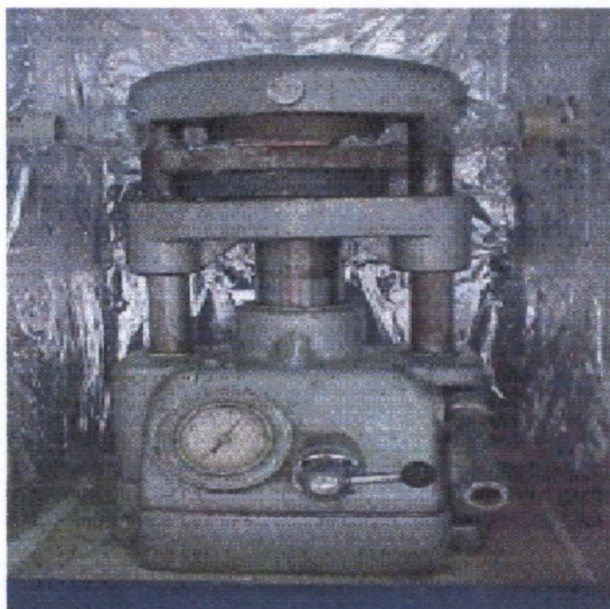


FIGURA 9 - COMPÓSITO POLIMÉRICO DE POLIÉSTER/FIBRAS DE SISAL



4.8.2 Formulação dos Compósitos

Os parâmetros calculados foram:

a) Razão de aspecto

$$\text{Razão de aspecto} = \frac{L}{D} = 23,80$$

Onde:

L = comprimento da fibra

D = diâmetro da fibra

b) Comprimento crítico l_c

$$l_c = \sigma_{tf} \times \frac{D}{2\tau} = 25,45 \text{ mm}$$

Onde:

l_c = comprimento crítico

σ_{tf} = tensão de ruptura da fibra

τ = tensão de cisalhamento na interface

c) O volume do molde interno para os compósitos produzidos (V_c):

$$V_c = L.A.P = 150 \times 150 \times 5 (\pm 1,5) = 112,50 \text{ cm}^3$$

Onde:

V_c = volume do compósito produzido

L = largura do compósito (mm)

A = comprimento do compósito (mm)

P = espessura do compósito (mm)

d) Cálculo da fração volumétrica de fibras e matriz para os compósitos com fibras curtas.

$$\%V_f = \frac{V_f}{V_c} = 1 - \%V_m = 32,77\% \quad \text{e} \quad \%V_m = 1 - \%V_f = 67,23\%$$

Onde:

$\%V_f$ = fração volumétrica das fibras no compósito

$\%V_m$ = fração volumétrica da matriz nos compósitos

V_f = volume de fibras no compósito (cm^3)

V_m = volume de matriz no compósito (cm^3)

e) Cálculo da densidade teórica dos compósitos

$$\rho_c^t = (\rho_s \cdot \%V_f) + (\rho_m \cdot \%V_m) = 1,19 \text{ g/cm}^3$$

Onde:

ρ_c^t = densidade do compósito (g/cm^3)

ρ_s = densidade da fibra (g/cm^3)

ρ_f = densidade da matriz (g/cm^3)

f) Cálculo da fração mássica de fibras e matriz nos compósitos

$$\%W_f = \frac{W_f}{W_c} = 35,02\% \quad \%W_m = \frac{W_m}{W_c} = 64,98\%$$

Onde:

$\%W_m$ = Fração mássica de matriz (g)

W_m = Massa da matriz (g)

W_f = Massa de fibras (g)

$\%W_f$ = Fração mássica de fibras (g)

W_c = Massa do compósito (g)

g) Cálculo do teor de vazios nos compósitos

O teor de vazios (fração volumétrica de vazios) para os compósitos pode ser determinado com base na equação abaixo:

$$V_v = (\rho_{\text{teórica}} - \rho_{\text{experimental}}) / (\rho_{\text{teórica}}) = 8\%$$

Onde:

V_v = Volume de vazios

$\rho_{\text{teórica}}$ = densidade teórica do compósito (g/cm^3)

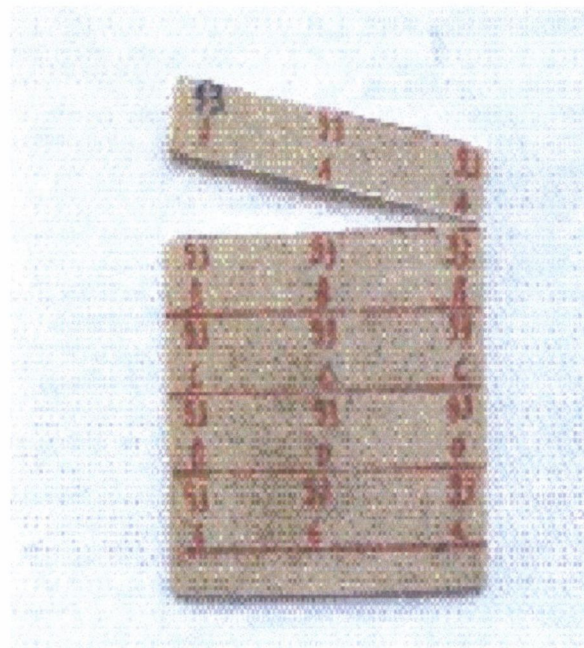
$\rho_{\text{experimental}}$ = densidade experimental do compósito (g/cm^3)

4.8.3 Corpos de Prova

Depois de obtido o compósito conforme figura 9, esses foram cortados em corpos de prova retangulares, com serra (figura 10). Os corpos de prova foram cortados em largura de 25 mm, comprimento de 150 mm e lixados.

Alguns corpos de provas de compósitos confeccionados com fibras tratadas e não tratadas foram separados para que se pudesse fazer os testes de absorção de água.

FIGURA 10 – COMPÓSITO MARCADO E CORTADO PARA A CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS MECÂNICOS



4.8.4 Absorção de Água pelos Compósitos

A absorção de água pelos compósitos foi determinada através da norma ASTM D 570-95, com corpos-de-prova com dimensões 90 mm x 25mm x 5 mm, sendo acondicionados em estufa por 24 horas à temperatura de $105 \pm 3^\circ\text{C}$ e medidas as massas. Após esta etapa, foram colocadas em água destilada, sendo efetuada a troca da água e a medição da massa a cada 7 dias. O ensaio foi efetuado durante 35 dias, no Laboratório de Química da Madeira/UPFR

4.8.5 Densidade dos Compósitos

A densidade dos compósitos foi efetuada com o auxílio do picnômetro, conforme norma ASTM D4268. Os vazios que se formam durante o processamento destes materiais contribuem para que o valor real seja menor que $1,16 \text{ g/cm}^3$ que seria o valor esperado teoricamente.

4.9 ANÁLISES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS

4.9.1 Ensaio de Tração

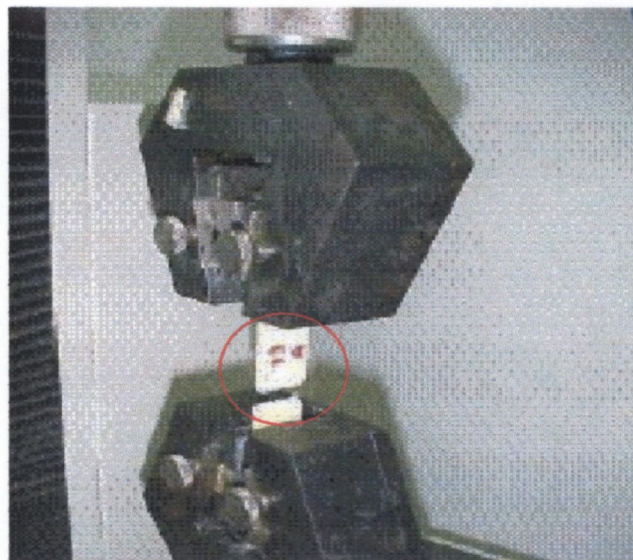
Ensaio de tração foram conduzidos em uma máquina Universal de Ensaio Emic modelo DL 10.000 segundo as normas ASTM 2256 (Figura 11).

A velocidade de ensaio sugerida pela norma foi estipulada pelo controle do tempo ($20 \pm 3 \text{ s}$) para que se atingisse a ruptura do compósito. O comprimento da amostra foi mantido na faixa de $250 \pm 3 \text{ mm}$ e uma pré-tensão de aproximadamente 0,5 kgf era aplicada à amostra após sua fixação na garra para reduzir deslizamentos durante os testes.

FIGURA 11 - MÁQUINA DE TRAÇÃO COM O CORPO DE PROVA.



FIGURA 12 - DETALHE DO ROMPIMENTO DE UM CORPO DE PROVA



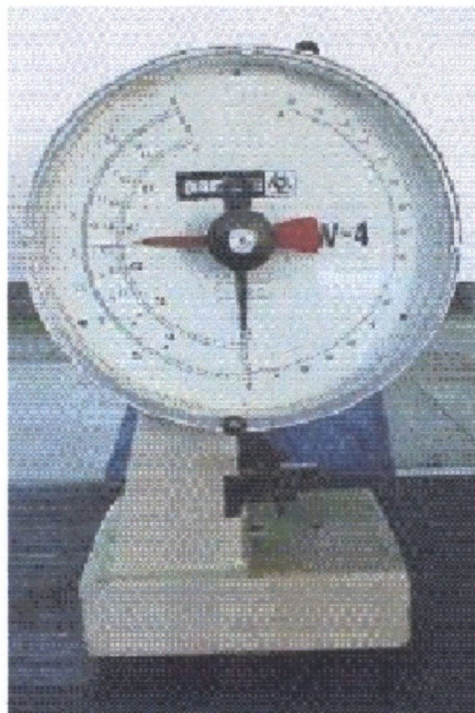
Se um corpo de prova deslizava nas garras, se havia quebra nas extremidades ou na garra, a amostra era descartada e uma nova amostra era utilizada (Figura 12).

4.9.2 Ensaio de Impacto

Os testes de impacto foram realizados segundo norma ASTM D 256-84 com corpos de prova confeccionados em larguras 5 mm, espessuras de 5 mm, comprimento de 50 mm e lixados. O teste de impacto empregado neste trabalho foi o teste Charpy, que utiliza um bloco de material suportado livremente, sofrendo a ação da carga no seu centro onde a carga aplicada através da queda livre de um pêndulo de massa conhecida a uma determinada velocidade (Figura 13) (PAVITHRAN et al., 1987).

Os valores obtidos são geralmente utilizados de forma apenas comparativa (qualitativa) no desenvolvimento de materiais, devido à complexidade do processo/condições de fratura de compósitos, fornecendo um método rápido e simples de controle de qualidade de peças produzidas (PAVITHRAN et al., 1987). Foi utilizado para os ensaios um martelo de 1 Joule.

FIGURA 13 - MÁQUINA UTILIZADA PARA ENSAIOS DE IMPACTO



4.9.3 Teste de *pull out*

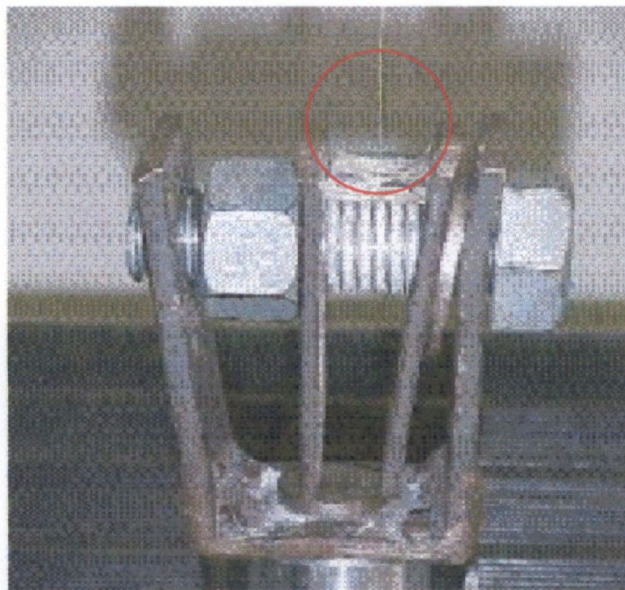
A avaliação de adesão interface fibra/matriz foi feita através do teste de *pull-out* conforme norma (ASTM 2256) que consiste em tracionar uma única fibra parcialmente embebida na matriz polimérica de interesse (poliéster) (KIM, LU e MAI, 1994).

Os ensaios de *pull out* são bastante difíceis de serem realizados com fibras finas e quebradiças, no entanto, quando bem sucedido, informa através do gráfico tração a resistência do cisalhamento na interface e a energia necessária para descolar a fibra e removê-la da matriz (MATTEWS e RAWLINGS, 1996).

A etapa mais difícil é a colocação da fibra na matriz, já que a geometria deve ser cuidadosamente controlada para assegurar que a fibra esteja a uma profundidade bem identificada e que não esteja oblíqua á superfície, senão tensões flexurais serão induzidas, causando falha prematura. Foram preparados blocos de poliéster de (1,0 X 1,0) cm onde a fibra de sisal era inserida a uma profundidade de 3 mm, medida em paquímetro.

Para estes ensaios foram desenvolvidas garras especiais para a máquina de tração. A figura 14 mostra o conjunto utilizado durante o teste de *pull out*.

FIGURA 14 - DETALHE DO BLOCO DE POLIÉSTER COM A FIBRA IMERSA SENDO ENSAIADO NA MÁQUINA DE TRAÇÃO



4.10 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COMPÓSITOS

4.10.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas em atmosfera de N_2 com uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde a temperatura ambiente até 500°C .

4.10.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura - DSC foi utilizada para verificar se as condições de processamento do compósito são adequadas para que se alcance o término da reação de cura da matriz termorrígida.

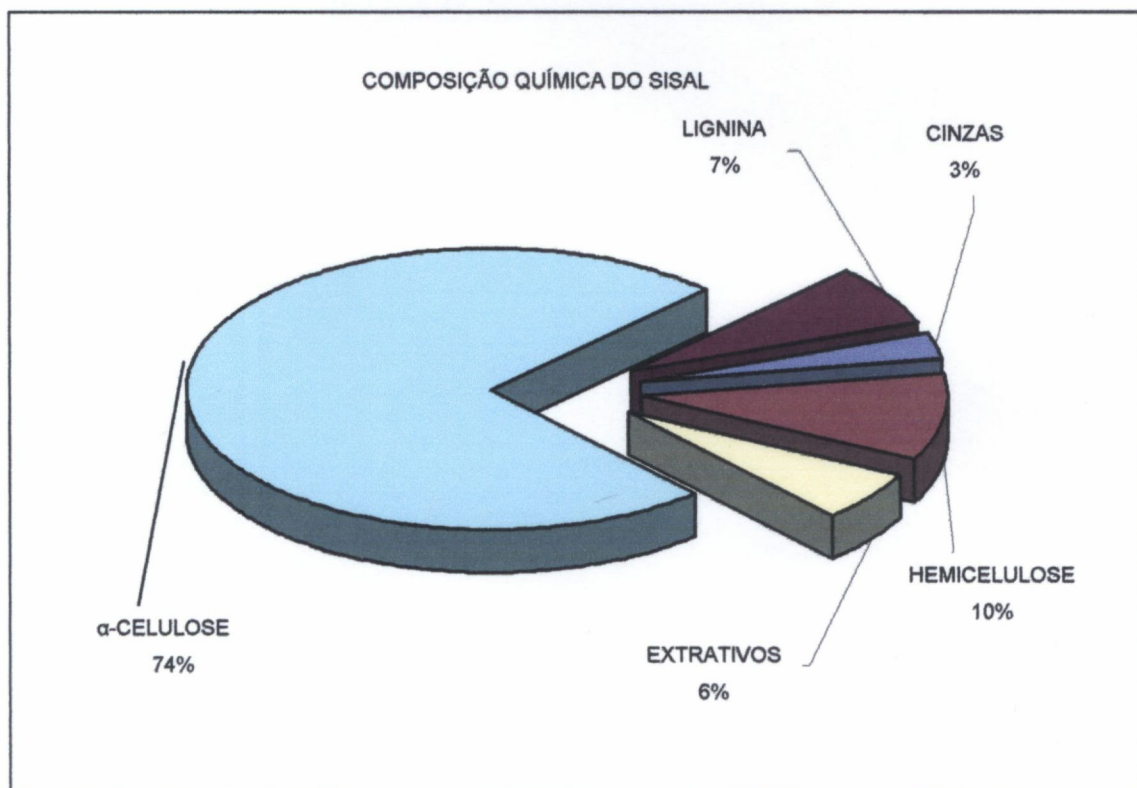
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SISAL

A figura 15 mostra a composição química do sisal não tratado. A holocelulose é a celulose total, ou seja, a soma da hemicelulose, fração insolúvel e da α -celulose, fração solúvel em soluções alcalinas.

A fração de celulose se distingue dos demais componentes da fibra pela insolubilidade em H_2O e solventes orgânicos. As hemiceluloses se caracterizam pela insolubilidade em soluções alcalinas aquosas e a lignina, pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e susceptibilidade à hidrólise alcalina.

FIGURA 15 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SISAL NÃO TRATADO



A planta de sisal tem em média em sua composição até 8% de lignina, 78% de celulose, 10% de hemicelulose e o restante como extrativos. Esses valores estão

relacionados com o tipo de solo, idade em que a planta foi colhida etc (SARKANEN e LUDWIG, 1971; TIMMEL, 1964; WHISTLER e FEATHER, 1965; WILSON, 1993).

5.1.1 Cinzas

Os principais constituintes das cinzas são Ca, K, Mg, sulfatos, fosfatos, silicatos, carbonatos e pequenas quantidades de outros elementos. Fez-se determinação em fibras de sisal não tratadas, análises feitas em triplicatas, obtendo-se um valor médio de 3,18% de cinzas. As fibras de sisal apresentam valores na faixa de 3 a 3,5% de cinzas em sua composição (FENGEL, 1992).

5.1.2 Lignina

Segundo FENGEL (1989) a lignina é o terceiro componente fundamental em importância da fibra, ocorrendo entre 15 a 35% de seu peso. O sisal não tratado apresentou teor de lignina de 7,63% sendo 6,60% correspondente a lignina insolúvel em ácido. Os valores são todas as médias de análises feitas em triplicata. A tabela 3 mostra os resultados do teor de lignina em fibras de sisal submetidas a diferentes tratamentos.

TABELA 3 - TEORES DE LIGNINA SEGUNDO NORMA TAPPI T 13 M-54

TRATAMENTOS	TEOR DE LIGNINA (%)
Não tratada	7,63
2% NaOH	6,53
2%N-Isopropilacrilamida	6,86
2% Metacrilamida	6,64

5.1.3 Teores de Holocelulose, α -Celulose, e Hemiceluloses A e B

Conforme descritos em materiais e métodos, os valores dos teores de α -celulose e das hemiceluloses A e B, foram calculados com base no peso inicial da holocelulose e da fibra original utilizada para a obtenção da holocelulose. A tabela 4

mostra os teores de holocelulose, de celulose e hemiceluloses presentes nas fibras de sisal não tratadas.

TABELA 4 – HOLOCELULOSE, CELULOSE E HEMICELULOSES PRESENTES NAS FIBRAS DE SISAL NÃO TRATADAS

TIPOS DE TEORES	%
Teor de holocelulose	77,01
Teor de α -celulose	74,04
Hemicelulose A	10,08
Hemicelulose B	14,77

NOTA: Método do clorito modificado

5.1.4 Nitrogênio Orgânico - Método MACRO-KJEDHAL

Foi verificada a presença de nitrogênio fixado na fibra de sisal após ataque químico com N-Isopropilacrilamida e Metacrilamida, baseado nas normas descritas em materiais e métodos.

Segundo GUPTA (1998) o tratamento com Metacrilamida, promove interação química do nitrogênio com os grupos superficiais das fibras, podendo levar a uma maior compatibilização com a matriz polimérica, visto que os grupamentos vinil ($C=C$) da Metacrilamida possuem afinidade para reagir com o estireno presente na resina poliéster e forma uma Metacrilamida grafitizada com o estireno.

As análises de FTIR não foram conclusivas em termos de indicar a presença de compostos nitrogenados nas fibras tratadas com Metacrilamida e N-isopropilacrilamida.

A tabela 5 mostra a porcentagem de nitrogênio existentes nas fibras com ou sem tratamento segundo a análise do método Macro-Kjedhal. Pode ser verificado que o tratamento com metacrilamida foi o mais eficaz na incorporação de nitrogênio à fibra.

TABELA 5 - TEOR DE NITROGÊNIO PRESENTE NA FIBRA DE SISAL

TRATAMENTOS	TEOR DE NITROGÊNIO (%)
Fibra não tratada	0,25
2% NaOH	0,25
2% N- Isopropilacrilamida	0,29
2% Metacrilamida	0,35

5.1.5 Perda de Massa da Fibra de Sisal

A análise de perda de massa de fibra de sisal foi realizada por processo de fervura em água no qual foram efetuados ensaios de 30 minutos e em 60 minutos, sendo utilizado 4 corpos de amostras de fios de sisal e analisados pelo sistema de secagem por infravermelho, descrito em materiais e métodos.

Perda de massa em 30 minutos sob fervura= 8,56%

Perda de massa em 60 minutos sob fervura= 8,82%

Esse resultado já era esperado pois mostrou que porções solúveis em água são retiradas da fibra de sisal, como por exemplo, hemicelulose, extrativos etc (FENGEL, 1992).

5.1.6 HPLC (Cromatografia de alta eficiência)

Conforme descrito em materiais e métodos, os valores obtidos pela cromatografia líquida estão listados na tabela 6:

TABELA 6 – AÇÚCARES PRESENTES NA FIBRA DE SISAL NÃO TRATADA

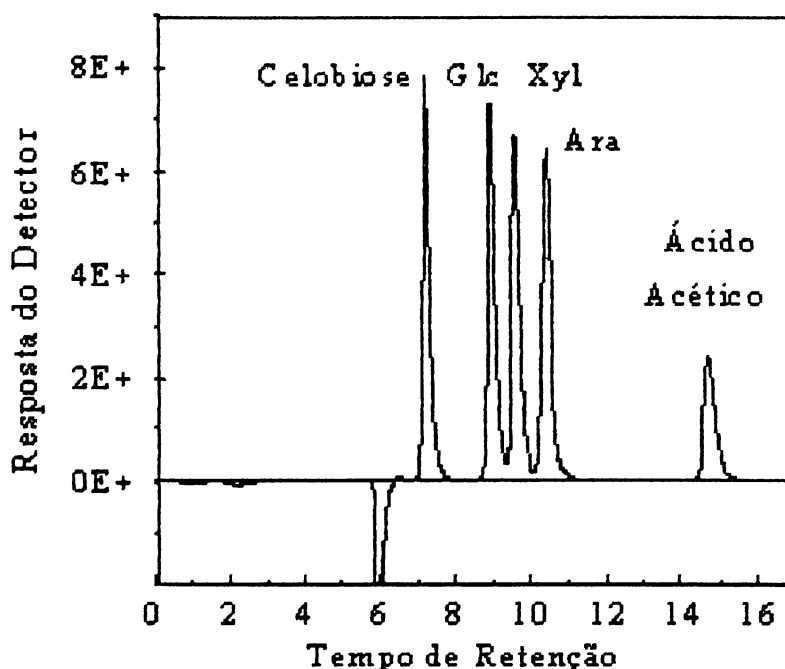
Açúcares	1º amostra (%)	2º amostra (%)
Glucose	54,04	58,18
Xilose	18,59	19,91
Arabinose	5,66	5,55

Os açúcares presentes no sisal em maior ou menor quantidade são em geral a glucose, galactose, manose, arabinose, xilose rhamnose, arabinose etc (TIMMEL, 1964; WILSON, 1993).

Os tempos de retenção obtidos dos hidrolisados de Klason para a glucose foram (9,20 min), para a xilose foram (9,85 min), e para a arabinose foram (10,65

min), conforme demonstra o cromatograma (figura 16) dos padrões de carboidratos e ácidos orgânicos obtidos das fibras de sisal (RAMOS, NAZHAD e SADDLER 1993).

FIGURA 16 - CROMATOGRAMA DOS PADRÕES DE CARBOIDRATOS E ÁCIDOS ORGÂNICOS PRESENTES NOS HIDROLISADOS DAS AMOSTRAS DE FIBRAS DE SISAL



5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SISAL

5.2.1 Avaliação do Fio de Sisal

Foram encontradas impurezas de diversos tipos inseridas nos fios, facilmente removíveis por lavagem em água. Foi observada uma grande variação no número de fibras por fio. A largura de fibras individuais de sisal foi determinada por microscopia ótica (aumento de 20 vezes) e apresentou uma alta variabilidade (0,08 a 0,41 mm).

Foi observado que para uma mesma fibra, pontos distantes não mais que 8 cm mostraram valores de diâmetros na faixa de 0,20 a 0,40 mm. O diâmetro médio foi medido a partir da medida dos diâmetros de 25 fibras de 10 cm cada, medidas nas extremidades e no centro. A média das 75 medidas foi de 0,21 mm que está de

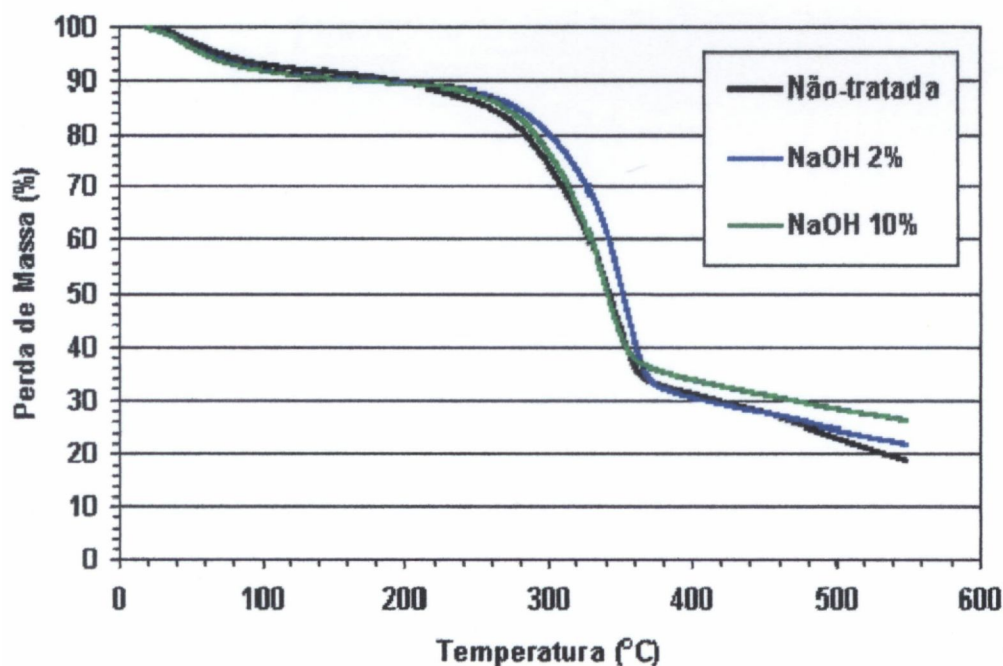
acordo com valores 0,10 a 0,30 mm encontrados em literatura (PAVITHRAN et al., 1991).

5.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO SISAL -TGA

As curvas de TGA para amostras de fibras de sisal não tratadas e fibras de sisal tratadas com NaOH. As curvas de TGA (figura 17) apresentam a temperatura de decomposição inicial na faixa de 220°C a 240°C, onde ocorre a maior perda de massa que se refere á degradação oxidativa da celulose provavelmente através da formação e decomposição de hidroperóxido de celulose.

Pode ser verificado que as fibras tratadas ficam ligeiramente mais resistentes termicamente. No entanto, visualmente, o tratamento com NaOH acima de 2% p/p dificulta a sua dispersão na matriz para a confecção do compósito devido à aspereza que a fibra adquire. Cada região de temperatura a perda de massa nesta pode ser associada aos constituintes característicos das fibras, porém estes valores não podem ser seguidos à risca, visto que há formação de compostos derivados durante os processos de pirólise, mas podem ser associados aos seus constituintes originais (BROWNING, 1963).

FIGURA 17 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DE FIBRAS DE SISAL.

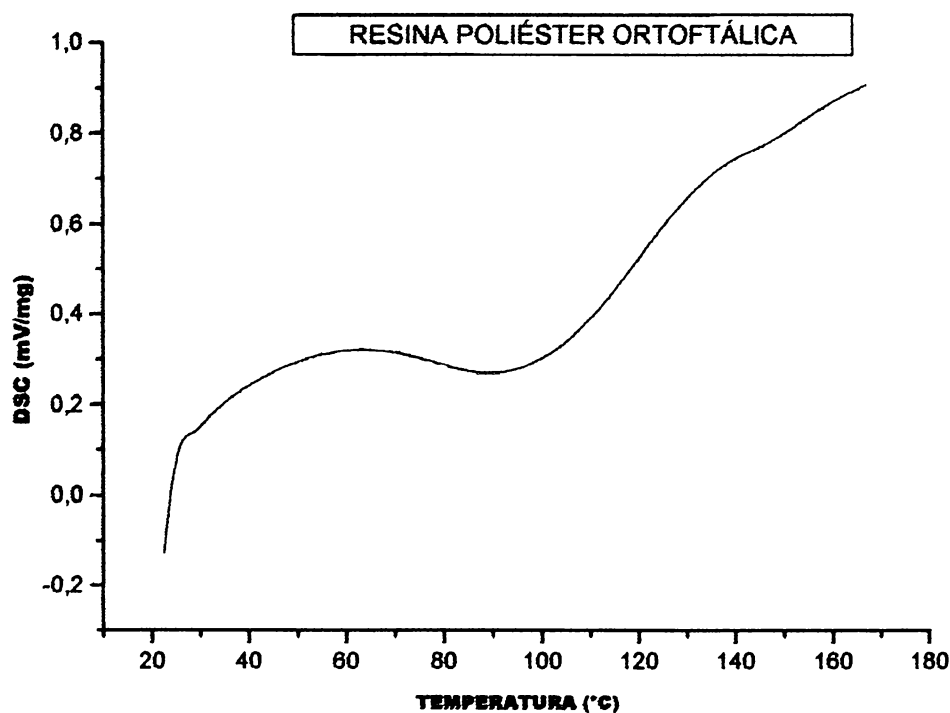


5.4 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA: CURA

A análise de DSC (figura 18) da resina avalia se a reação de cura foi completa nas condições de tempo e temperatura da confecção dos compósitos. A análise demonstrou um tempo de cura que se inicia aproximadamente em 40°C. No entanto, na prática, a resina catalisada sofre uma pós cura, pois o tempo de permanência do molde na estufa foi de 120 minutos, tempo esse necessário para o aquecimento do molde e a cura do material.

O processo de confecção dos compósitos foi moldagem por compressão. Durante o processo de adição do catalisador na resina de poliéster, formam-se muitas bolhas de ar, inibindo a cura total (CARRERA, 1988). Mesmo sob pressão, não foi possível a completa eliminação de bolhas, seria necessária a utilização de vácuo antes da cura.

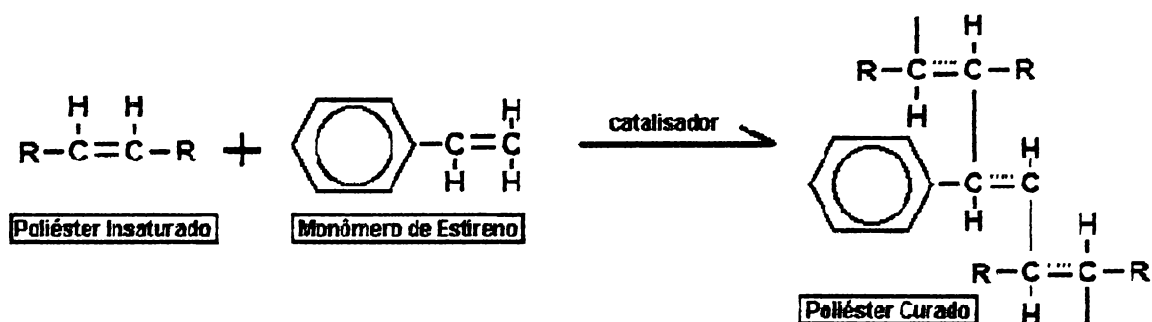
FIGURA 18 - CURVA DE CURA DA RESINA POLIÉSTER



Os compósitos que não foram completamente curados apresentam-se frágeis mecanicamente e absorvem água com muita facilidade, além de apresentar um alto teor de vazios (HULL, 1981; ALBA, 1988).

Abaixo, na figura 19, é apresentado a fórmula estrutural química da resina poliéster ortoftálica sob o efeito do catalisador.

FIGURA 19 – FÓRMULA ESTRUTURAL QUÍMICA DA RESINA POLIÉSTER



5.5 FTIR - (INFRA-VERMELHO)

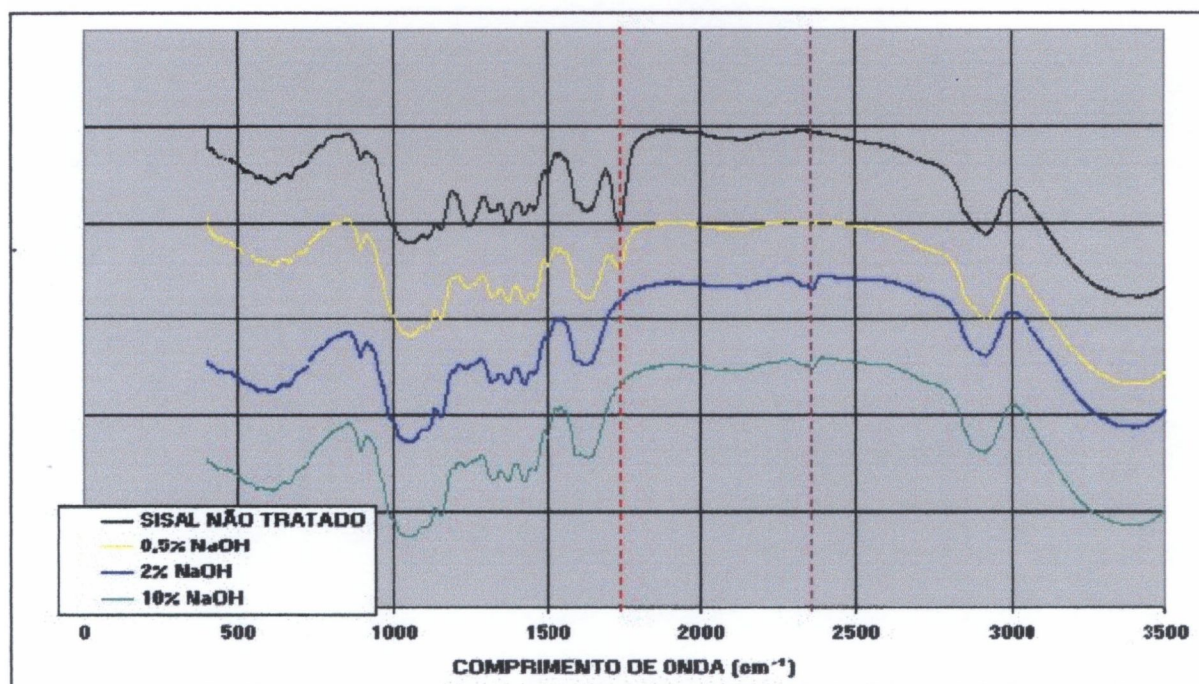
As figuras 20, 21 e 22 apresentam o espectro de FTIR de fibras de sisal não tratadas e tratadas com NaOH, N-Isopropilacrilamida e Metacrilamida.

No espectro de fibras tratadas com NaOH (Figura 20), mostra a presença de anéis na estrutura pela absorção em 1327 cm^{-1} e pela banda em 1275 cm^{-1} . A região de impressão digital de ligninas está caracterizada pelas bandas em 1500 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , e as intensidades de absorção compreendida entre 1720 cm^{-1} à 1690 cm^{-1} caracterizam a presença de carbonilas conjugadas.

Pode ser observada a intensidade da banda a 1735 cm^{-1} , característico de estiramento da carbonila no sisal não tratado, que é reduzido ou até eliminado no sisal tratado com 2% p/p de NaOH. A presença de banda de carboxila ($-O-C=O$) entre $1636\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ é fato mais observado e reportado em literatura quando se efetua tratamentos químicos alcalinos em fibras naturais (CHAND e ROHATGI, 1989; CALADO, et al., 2000).

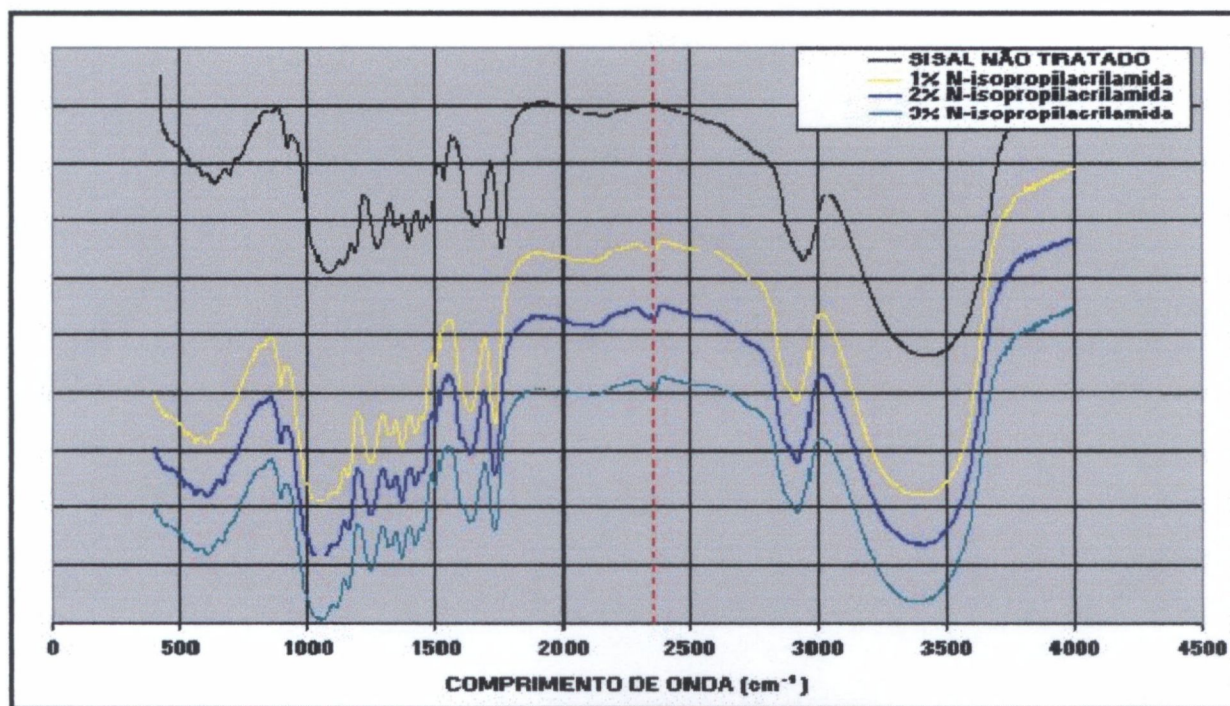
A presença de carboxilas ocorre devido à formação de ácidos carboxílicos no processo de hidrólise alcalina dos materiais lignocelulósicos (MORRISON e BOYD, 1981). O alargamento da banda em 3300 cm^{-1} evidencia que as amostras possuem associações na região de OH^- provavelmente resultantes da presença de umidade das amostras, o que explicaria a alteração observada na linha de base.

FIGURA 20 – FTIR DE FIBRAS TRATADAS COM NaOH E COMPARADAS COM FIBRAS NÃO TRATADAS



Os espectros de FTIR das fibras tratadas com N-Isopropilacrilamida (Figura 21) e Metacrilamida (Figura 22) não foram sensíveis para a identificação de bandas características de amida, como por exemplo as bandas compreendidas em 800 cm^{-1} e 666 cm^{-1} aonde situa-se a deformação angular simétrica do grupamento NH , que deveria ser vista uma variação com o tratamento químico, mas isto não foi possível.

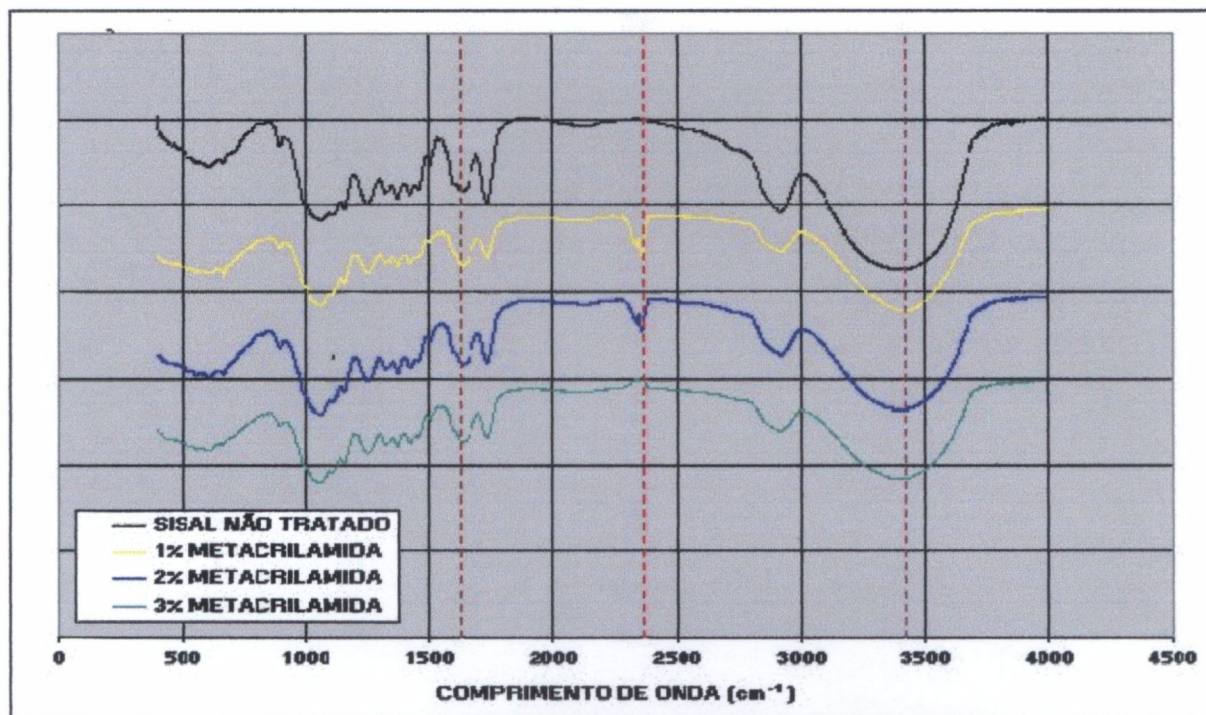
FIGURA 21 - FTIR DE FIBRAS TRATADAS COM N-ISOPROPILACRILAMIDA E COMPARADAS COM FIBRAS NÃO TRATADAS



Na região de deformação angular de NH_2 ou NH entre as bandas de 1650 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} e nas bandas de 3350 cm^{-1} que corresponde na deformação axial de N-H , alguma alteração deveria ser observada no espectro de FTIR das fibras tratadas com Metacrilamida e N-Isopropilacrilamida, quando comparadas com o espectro de fibras não tratadas, mas isso não foi confirmado. Pode-se notar nos espectros dos tratamentos com NaOH , Metacrilamida e N-isopropilacrilamida entre as regiões de 2350 a 2400 cm^{-1} a presença de CO_2 .

Testes de nitrogênio orgânico puderam confirmar a inclusão de compostos nitrogenados em fibras tratadas com N-Isopropilacrilamida e Metacrilamida.

FIGURA 22 - FTIR DE FIBRAS TRATADAS COM METACRILAMIDA E COMPARADAS COM FIBRAS NÃO TRATADAS



5.6 CRISTALINIDADE DAS FIBRAS

O grau de cristalinidade das fibras de sisal foi determinado por difratometria de raios-X, conforme descrito em Materiais e Métodos. Os valores calculados de cristalinidade (Cr%), determinados de acordo com o método empírico de SEGAL et al. (1959), encontram-se listados na tabela 7, enquanto que os difratogramas encontram-se nas figuras 23, 24 e 25.

TABELA 7 - PORCENTAGEM DE CRISTALINIDADE DAS FIBRAS DE SISAL

TRATAMENTOS	(Cr %)
Não tratada	72,20
2% NaOH	76,22
10% NaOH	76,51
1%N-Isopropilacrilamida	75,59
2%N-Isopropilacrilamida	77,16
3%N-Isopropilacrilamida	77,86
1%Metacrilamida	77,03
2%Metacrilamida	77,03
3% Metacrilamida	77,01

A partir dos valores de cristalinidade (Cr %) Da tabela 7, foi possível observar que houve uma tendência de aumento gradual na cristalinidade das fibras com os tratamentos químicos.

A cristalinidade inicialmente observada correspondeu a 72,20%, sendo correspondente a fibras sem tratamentos e os primeiros estágios de tratamentos causaram alterações significativas no parâmetro estrutural, que permaneceram na faixa de 77%.

Segundo DANIEL (1985) a celulose nativa tem uma estrutura rígida, enquanto que o resto dos componentes são materiais amorfos acessíveis às moléculas de água.

Estudos da celulose nativa indicam que a celulose I é irreversivelmente convertida para celulose do tipo II, quando fibras vegetais são tratadas em soluções aquosas de NaOH (processo de merceirização) (METSHITSUKA e IDONAI, 1996; ARTHUR, 1985).

Com relação aos espectros de Raios-X das fibras tratadas ou não, não é possível identificar a reflexão de celulose I e celulose II isoladamente, pois estão sobrepostas, mas segundo FENGEL (1989), relatou que ocorre a mudança do retículo cristalino da celulose I para a celulose II, quando se efetua o tratamento alcalino destas fibras vegetais.

FIGURA 23 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE FIBRAS TRATADAS COM NaOH E COMPARADOS COM FIBRAS SEM TRATAMENTO

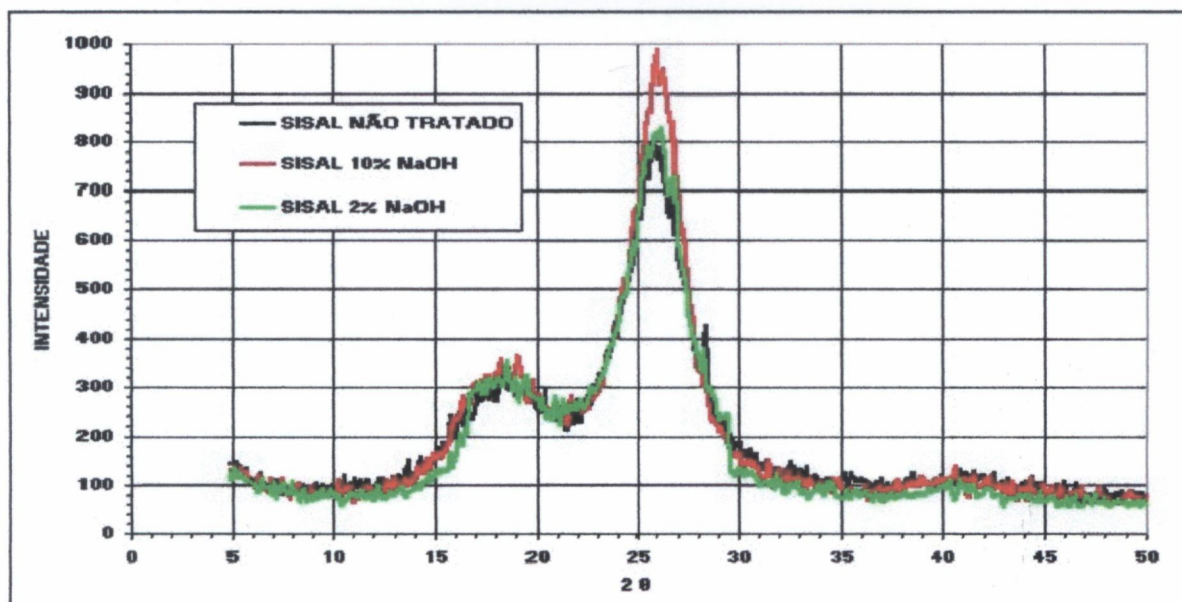


FIGURA 24 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE FIBRAS TRATADAS COM N-ISOPROPILACRILAMIDA E COMPARADOS COM FIBRAS SEM TRATAMENTO

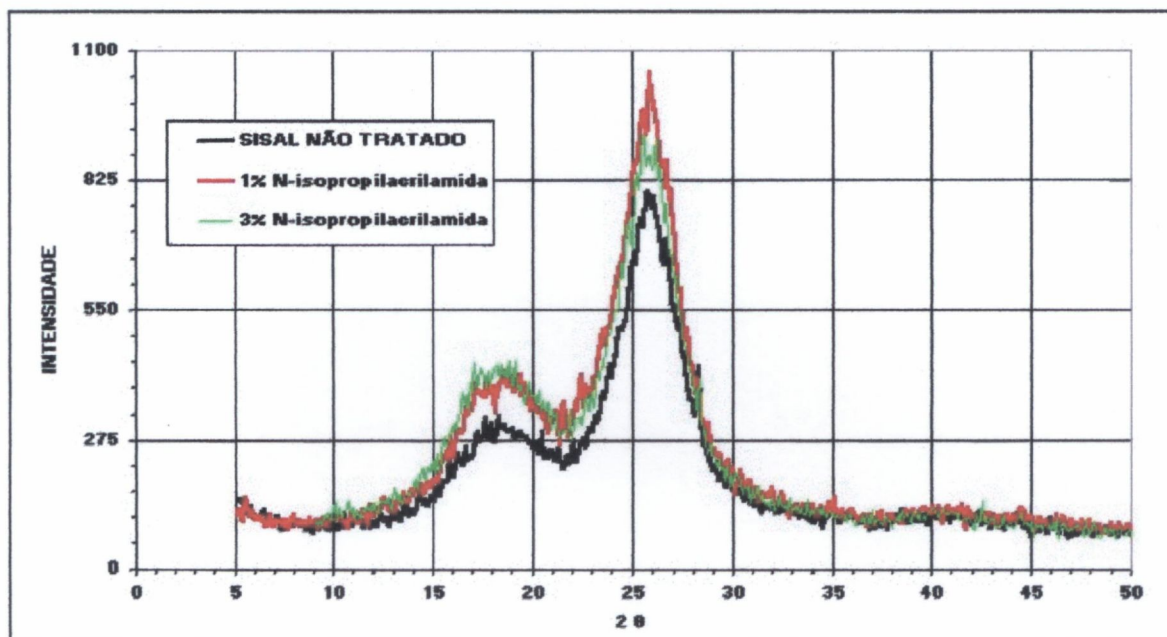
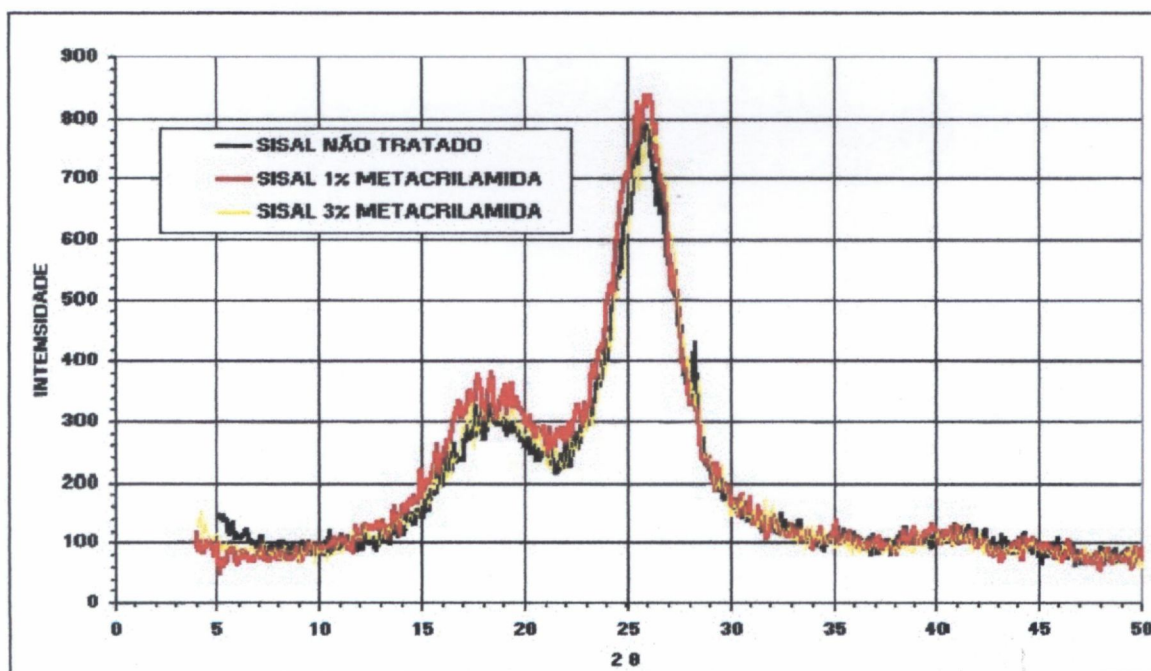


FIGURA 25 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE FIBRAS TRATADAS COM METACRILAMIDA E COMPARADOS COM FIBRAS SEM TRATAMENTO



SYDENSTRIKER, MOCHNACZ e AMICO (2003) reportaram que fibras de sisal tratadas com NaOH a 2% durante 60 minutos de tratamento à temperatura ambiente, também ocasionou variações no índice de cristalinidade destas fibras, tendo este parâmetro aumentado com relação às fibras não tratadas.

Sobre as pequenas variações nos índices de cristalinidade encontradas é possível uma explicação para o fato, pois materiais lignocelulósicos com teores altos de lignina exibem comportamentos diferentes. (MARCOVICH, REBOREDO e ARANGUREN, 2001). VERNA (1998) trabalhou com fibras de côco e linho e observou um aumento na cristalinidade dessas fibras concluindo que foi devido a remoção de materiais cimentantes, o qual leva um melhor empacotamento das cadeias de celulose.

No aumento da cristalinidade das fibras de sisal com o tratamento químico, pode ter ocorrido uma contribuição cristalina em função da remoção de parte do componente amorfo, seja celulose, hemicelulose ou complexos lignina-carboidrato.

As reflexões características no perfil de difração da celulose são apresentadas no nível de difração 101, 101', 002 e 040, correspondendo a 2θ (Bragg angle). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado desordenado ou amorfo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor.

As regiões de menor grau de organização são conhecidas sob os nomes de microcristalitos, cristalitos ou micelas (SEGAL et al., 1959).

Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração e à solvatação. A resistência à tração na região cristalina é quinze vezes superior ao valor apresentado na região amorfa, onde a fibra tem sua maior flexibilidade. A fibra de celulose consiste de uma mistura de moléculas de celulose de tamanho diferente (FOREMAN e JAKES, 1993).

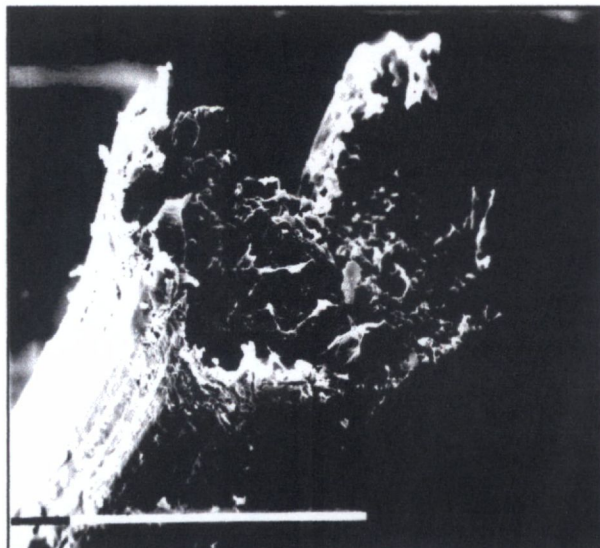
5.7 MORFOLOGIA DO SISAL

Alterações na morfologia do sisal tratado e de compósitos elaborados a partir destas fibras foram acompanhadas através de micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

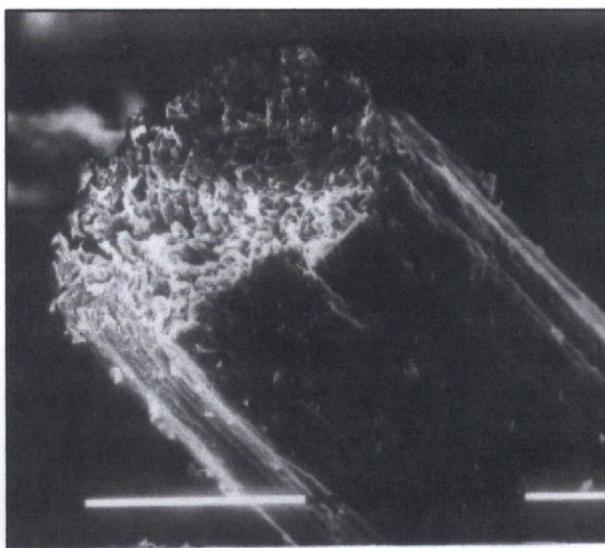
5.7.1 Microscopias das Fibras de Sisal

A figura 26 mostra o aspecto de uma fibra de sisal fraturada durante um ensaio de tração.

FIGURA 26 - FIBRA DE SISAL



NOTA: [a] superfície de fratura com aumento de 573 vezes, traço = 1 mm.



[b] superfície de fratura com aumento de 580 vezes, traço = 1 mm.

Ao serem tracionadas, as fibras rompem em um plano transversal devido a sua microestrutura helicoidal oca, que é responsável por um mecanismo de falha diferenciado de outras fibras vegetais, sendo que os compósitos reforçados por sisal apresentam trabalho de fratura similar ao do compósitos de polietileno de altíssimo peso molecular reforçado por fibras de vidro (KOZLOWSKI; MIELENIK, 2000).

5.7.2 Microscopias de Fibras Tratadas Comparadas Com Fibras Não Tratadas

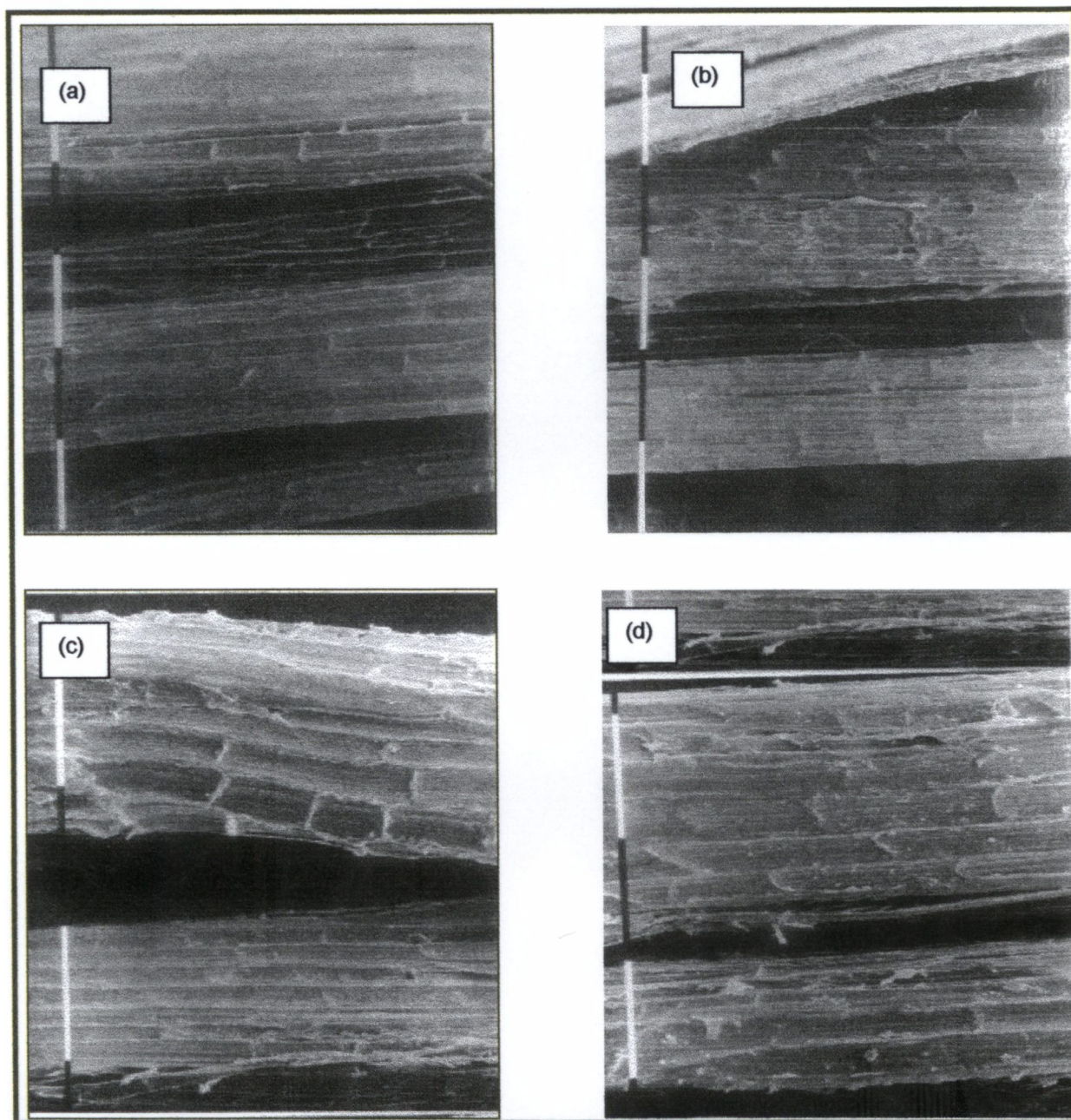
O objetivo principal de tratar as fibras de sisal com NaOH, é a modificação da superfície das fibras por ativação através deste agente alcalino, onde se buscou um aumento nas propriedades mecânicas, conforme citam vários autores em seus trabalhos (ROUT et al., 2001; CHAND e ROHATGI, 1987; GASSAN e BLEDZKI, 1999).

Através das microscopias, pode-se notar que com o aumento das concentrações dos tratamentos químicos, as fibras se tornam mais frágeis e menos resistentes. Na figura 27, mostra as micrografias das fibras de sisal tratadas com NaOH. Com o aumento das concentrações esses tratamentos afetaram severamente a superfície das mesmas.

Segundo GUPTA (1998), o tratamento com metacrilamida promove interação química do nitrogênio com os grupos superficiais das fibras, podendo levar à maior compatibilização com a matriz polimérica, vistos que os grupamentos vinil ($C=C$) da metacrilamida possuem afinidade para reagir com o estireno presente na resina de poliéster e forma uma Metacrilamida grafitizada com o estireno.

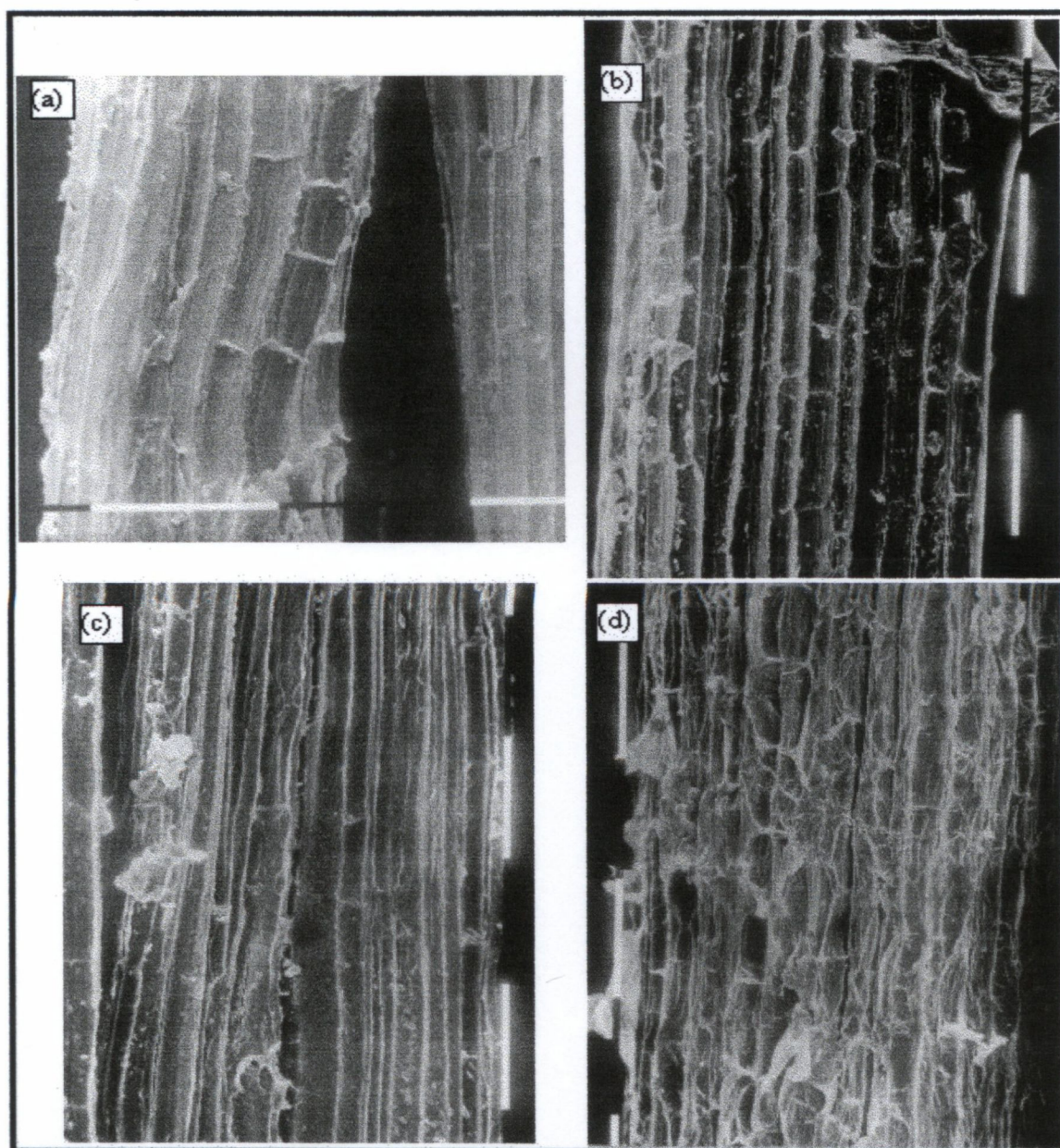
Conforme foram sendo aumentadas as concentrações dos tratamentos com Metacrilamida (figura 28), mais drásticos se tornavam para as fibras, reduzindo, assim, a sua resistência mecânica ao serem tracionadas.

FIGURA 27 – MICROGRAFIAS DE MEV (a) SISAL NÃO TRATADO, (b) SISAL TRATADO COM 0,25% NaOH, (c) SISAL TRATADO COM 2% NaOH (d), SISAL TRATADO COM 10% NaOH



NOTA: AUMENTO DE 248 VEZES, TRAÇO = 1 mm

FIGURA 28 - MICROGRAFIAS DE MEV DE (a) SISAL NÃO TRATADO, (b) 1% METACRILAMIDA, (c) 2% METACRILAMIDA E (d) 3% METACRILAMIDA

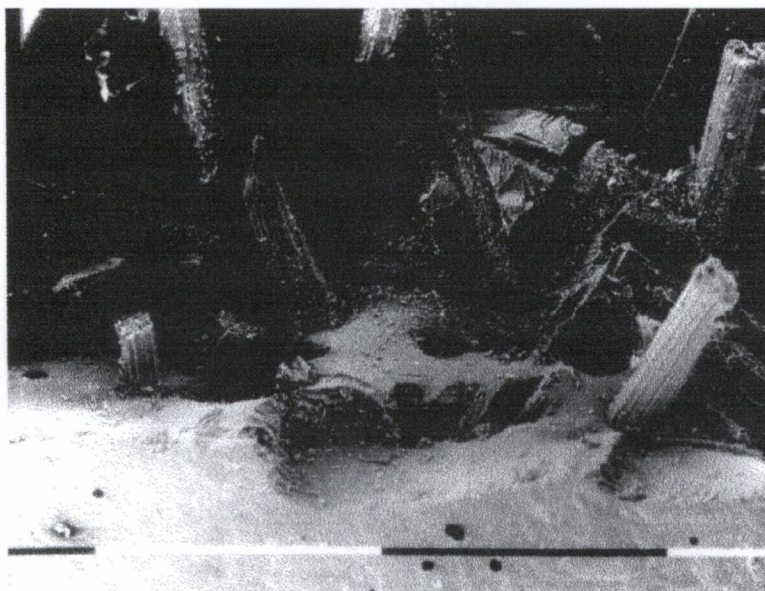


NOTA: AUMENTO DE 248 VEZES, TRAÇO = 1mm

5.7.3 Microscopias de Fibras Dispostas na Matriz Polimérica

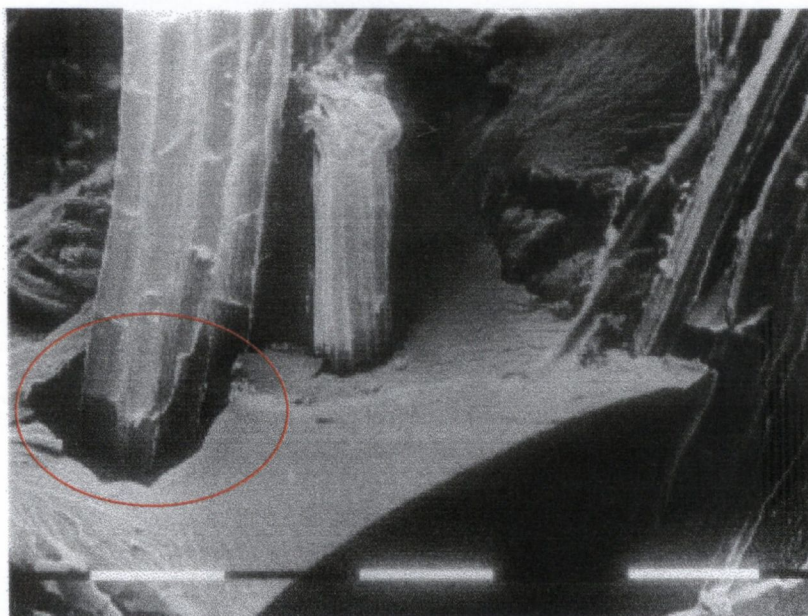
As figuras 29 e 30 mostram a superfície de fratura de compósitos tracionados.

FIGURA 29 - DISPOSIÇÃO DAS FIBRAS DE SISAL NA MATRIZ POLIMÉRICA



NOTA: COM AUMENTO DE 40 VEZES, TRAÇO = 1 mm.

FIGURA 30 – DISPOSIÇÃO DAS FIBRAS TRATADAS COM 3% METACRILAMIDA NA MATRIZ POLIMÉRICA



NOTA: COM AUMENTO DE 100 VEZES, TRAÇO = 1MM

Na figura 29 podem ser observados espaços vazios entre as fibras e a matriz polimérica, decorrentes de bolhas de ar que surgiram ao ser misturados catalisador e resina.

Na figura 30 mostra no detalhe, uma fibra má aderida na matriz, devido à mesma ter sofrido um ataque severo pelo tratamento químico com metacrilamida, gerando uma fraca ancoragem, diminuindo assim a resistência mecânica dos compósitos confeccionados com estas fibras, a qual foi confirmada pelos ensaios de tração.

5.8 CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS

5.8.1 Teor de Umidade das Fibras e Absorção de Água pelos Compósitos

A figura 31 apresenta os valores de umidade das fibras de sisal, submetidas a diferentes tratamentos químicos e os resultados de absorção de água pelos compósitos.

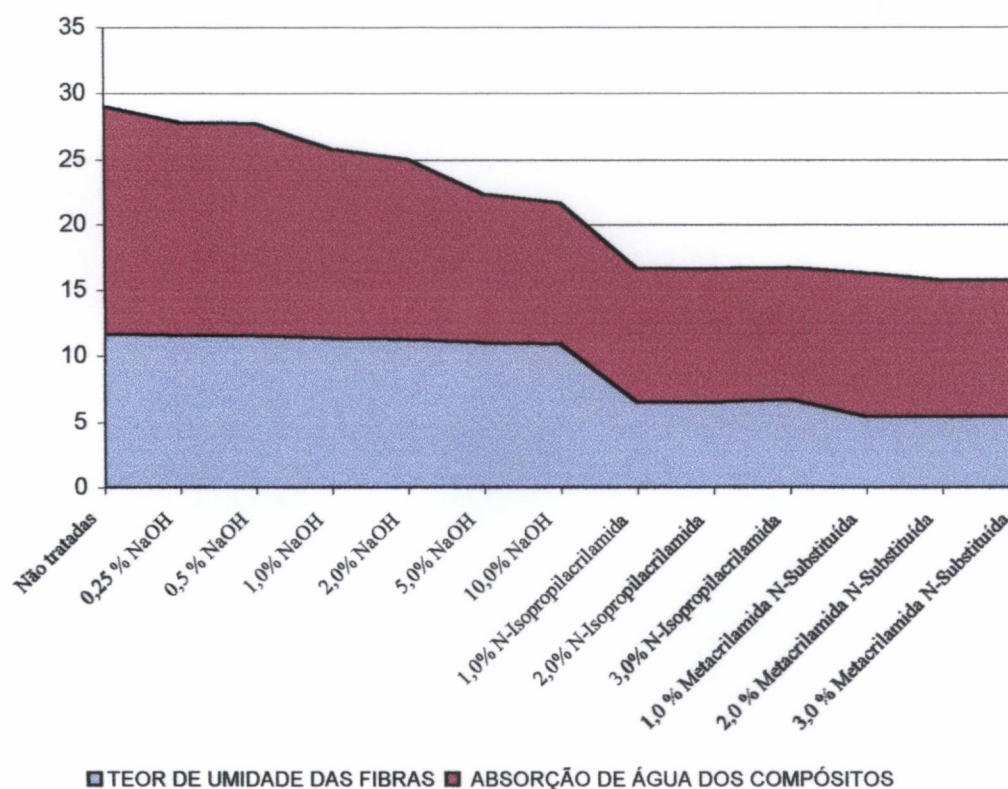
Uma das limitações das fibras vegetais para a produção de compósitos é a facilidade de absorção de água que contribui para a deterioração do material. O sisal não tratado ou modificado com NaOH apresentou um teor de umidade alto bem similar, enquanto que o tratamento com N-Isopropilacrilamida e Metacrilamida resultou em uma sensível redução na capacidade de absorção de água dos compósitos.

É importante avaliar em compósitos reforçados por fibras vegetais a absorção de água, pois poderá limitar o uso do material. Observou-se durante os ensaios que nas primeiras horas houve a liberação de estireno residual presente na resina, e que a água estava com um aspecto turvo, indicando perda de material solúvel.

A redução na hidrofiliabilidade das fibras pode indicar que os tratamentos com NaOH, N-Isopropilacrilamida e Metacrilamida, nas diferentes concentrações e tempos, foram eficazes neste aspecto. Em muitos trabalhos foi observada uma diminuição da absorção de água, utilizando fibras naturais como sisal, juta, rami,

coco etc (BISANDA, 1991; CHAND et al., 1987; JOSEPH et al., 2002; SYDENSTRICKER, MOCHNACZ e AMICO, 2002).

FIGURA 31 - TEOR DE UMIDADE DAS FIBRAS CONFORME NORMA ASTM D 2654 E ABSORÇÃO DE ÁGUA PELA NORMA ASTM D 570-95



O teor de umidade das fibras ficou na faixa de 11,0% tendo as fibras sofrido um tratamento alcalino com NaOH, e as fibras que foram tratadas com N-Isopropilacrilamida na faixa de 6,0% e Metacrilamida na faixa de 5,0%, valores estes similares aos que correspondem com valores de literatura (CHAND, 1986).

Para estes ensaios, dois períodos de 2 horas foram necessários para que se alcançasse um teor de umidade constante no intervalo proposto. Este resultado é interessante em termos de tempo de secagem mínimo necessário para a utilização do sisal na etapa de preparação do compósito.

5.8.2 Densidade

A tabela 8 mostra a densidade das fibras de sisal e dos compósitos. A determinação da densidade das fibras é importante para o cálculo da composição do compósito. O tratamento químico resulta na redução da densidade das fibras pela extração de produtos solúveis em NaOH, Metacrilamida e N-isopropilacrilamida.

Pode ser observado que os compósitos confeccionados com fibras tratadas com NaOH, N-isopropilacrilamida e Metacrilamida, apresentam menor densidade que os preparados com as fibras não tratadas. A menor densidade dos compósitos preparados com fibras tratadas quimicamente é devido às fibras estarem mais leves, já que sofreram extração de componentes solúveis aos tratamentos, bem como uma homogeneidade entre fibra/matriz.

TABELA 8 - DENSIDADE DAS FIBRAS DE SISAL E DO COMPÓSITO CONFORME NORMA NBR 11936

TRATAMENTO	DENSIDADE DAS FIBRAS (g/cm ³)	DENSIDADE DOS COMPÓSITOS (g/cm ³)
Não-tratada	1,26	1,19
2% NaOH	1,19	1,18
10% NaOH	1,16	1,10
1% N-isopropilacrilamida	1,18	1,11
2% N-isopropilacrilamida	1,18	1,11
3% N-isopropilacrilamida	1,18	1,11
1% Metacrilamida	1,18	1,11
2% Metacrilamida	1,13	1,08
3% Metacrilamida	1,11	1,07

5.9 ENSAIOS MECÂNICOS

A tabela 9 apresenta valores dos ensaios mecânicos feitos em fios de sisal não tratados e tratados, tração de compósitos, ensaios de impacto de compósitos e ensaios de pull out de fibras, sendo esses valores referentes a médias obtidas durante os ensaios.

TABELA 9 – RESULTADOS DE ENSAIOS MECÂNICOS

Tratamentos	Tração de fibras (MPa)	Tração de compósitos (MPa)	Impacto (J /m ²)	<i>Pull out</i> (MPa)
Não tratada	329,5	24,7	21,30	2,6
0,25% NaOH	321,5	28,0	24,10	4,5
2% NaOH	304,0	35,9	22,80	6,9
10% NaOH	242,0	33,5	17,02	6,3
1% N-Isopropilacrilamida *	340,2	21,2	14,39	5,9
2% N-Isopropilacrilamida *	335,7	20,9	15,90	6,8
3% N-Isopropilacrilamida *	262,0	20,7	13,97	5,8
1% Metacrilamida	334,6	20,0	14,42	5,9
2% Metacrilamida	314,2	20,9	13,46	4,6
3% Metacrilamida	307,0	21,8	12,10	4,2

* amostra insuficiente para ensaios mecânicos

Nos ensaios de tração de fibras pode-se notar que, com o aumento das concentrações dos tratamentos químicos com NaOH, Metacrilamida (figura 32) e N-isopropilacrilamida, houve uma redução na resistência mecânica das fibras. Esse resultado é evidenciado pelos resultados de MEV que mostram que à medida que o rigor do tratamento químico aumenta, as fibras são mais atacadas e sulcos maiores podem ser observados nas micrografias (figuras 27 e 28).

Os tratamentos químicos a baixa concentração foram escolhidos pois esses tratamentos são comuns em fibras vegetais (CHAND, et al., 1987). Os ensaios de tração de fibras comparados aos resultados de *pull out* das fibras tratadas com N- isopropilacrilamida pressupõem que os compósitos preparados com essas fibras apresentariam bons resultados em termos de resistência mecânica.

Após os ataques químicos, as alterações observadas nas fibras evidenciaram que elas ficaram mais ásperas, mais claras, menos macias, e difíceis de serem distribuídas no molde para confecção de compósitos.

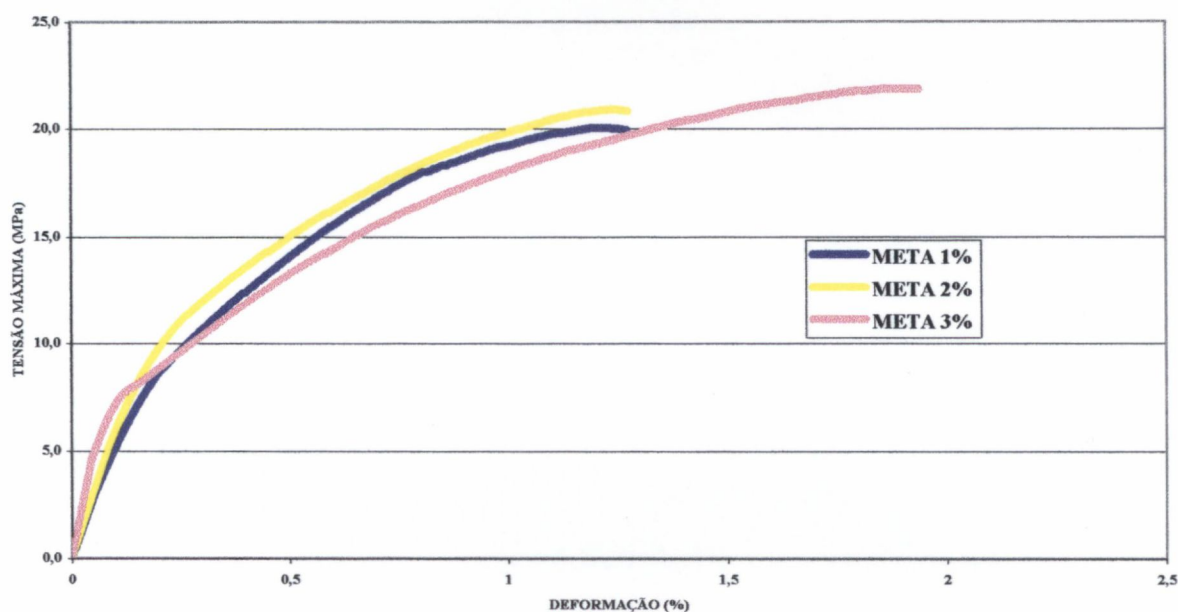
Pode ser observado na tabela 9 que dentre os tratamentos químicos o melhor foi com NaOH, ao se compararem os resultados de tração de compósitos, impacto e *pull out*.

Ao aliar as propriedades da matriz com a fibra tratada quimicamente obtém-se uma melhora significativa nas propriedades mecânicas de materiais compósitos

se comparar com compósitos obtidos de fibras sem tratamento. Isto confirma que os tratamentos químicos com NaOH tornam-se aliados para a melhoria da adesão na interface fibra / matriz e indicam assim que as fibras podem sofrer modificações superficiais.

Resultados indicaram que as fibras foram adequadas para o reforço da matriz, nas condições empregadas neste estudo, pois ensaios mecânicos executados somente em corpos de prova confeccionados de resina poliéster apresentaram valores médios de 19,4 MPa, e a maioria dos compósitos apresentaram valores superiores a este.

FIGURA 32 – FIBRAS TRATADAS COM METACRILAMIDA



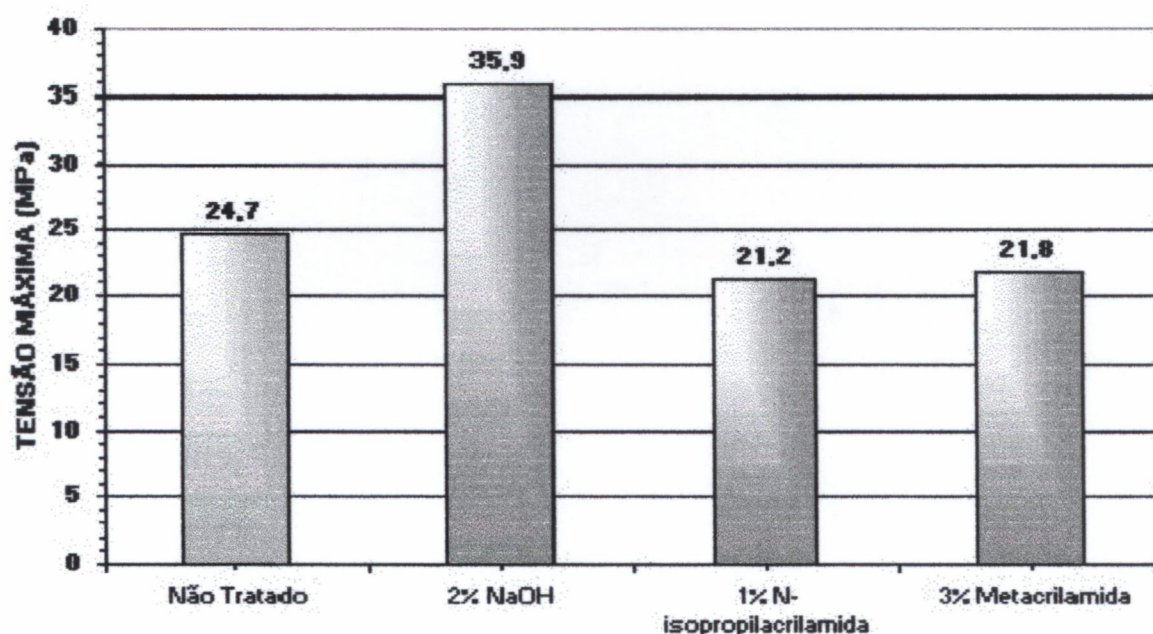
5.9.1 Tração

A figura 33 facilita a visualização dos resultados da tabela 07, e apresenta resultados de ensaios de tração de compósitos preparados de fibras não tratadas, e compósitos preparados com fibras tratadas.

Já as fibras tratadas com Metacrilamida e N-isopropilacrilamida forneceram resultados de tração abaixo dos compósitos confeccionados por fibras não tratadas,

pois estes tratamentos são drásticos e afetam a integridade física da fibra. Com o aumento das concentrações dos tratamentos químicos aplicados nas fibras, ficou evidenciada uma diminuição na resistência mecânica.

FIGURA 33 – RESULTADOS DE ENSAIOS DE TRAÇÃO



Pode ser observado que compósitos preparados com fibras tratadas com NaOH 2% durante 60 minutos são mais resistentes que os preparados com fibras não tratadas ou tratadas com N-Isopropilacrilamida ou Metacrilamida. Esses resultados estão de acordo com os discutidos em literatura (BLEDZKI e GASSAN, 1999; AMICO, COSTA e MOCHNACZ, 2001; MOCHNACZ, SYDENSTRICKER e AMICO, 2002).

Provavelmente, como a composição da fibra é alterada com os tratamentos (extração de porção amorfa das fibras e formação de celulose cristalina) as fibras se tornam mais resistentes.

5.9.2 Impacto

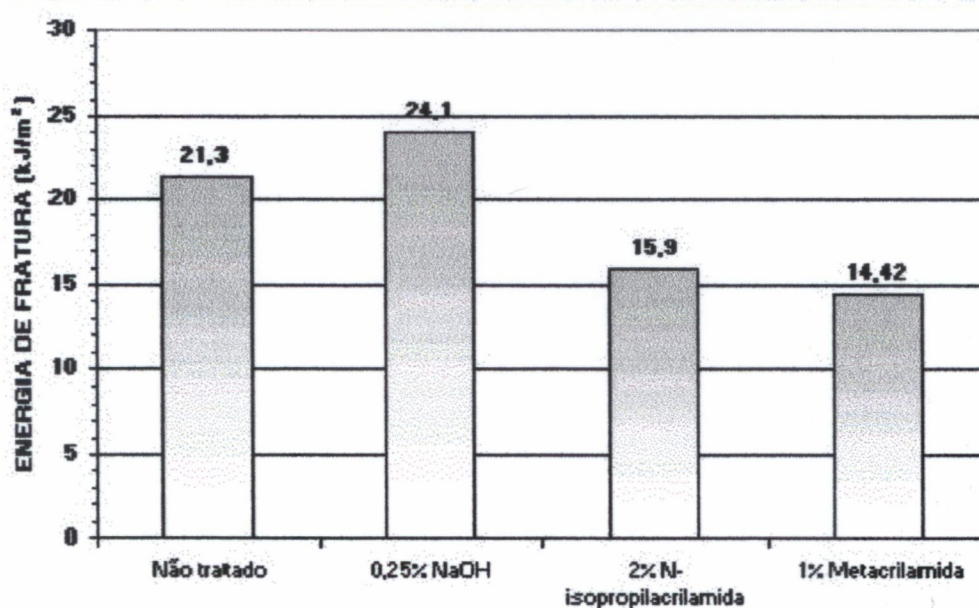
A figura 34 facilita a compreensão da tabela 9, que compara os resultados de impacto dos corpos de prova feitos de fibra não tratada, com os 03 tratamentos químicos aplicados nas fibras, mostrando que o melhor tratamento foi com 0,25% de NaOH.

Quanto aos resultados de ensaios de impacto Charpy de amostras de compósitos de poliéster com sisal, é possível verificar que os compósitos tratados com NaOH apresentam resistência ao impacto ligeiramente maior que os compósitos confeccionados de fibras não tratadas.

Já os compósitos tratados com N-Isopropilacrilamida e Metacrilamida apresentam valores inferiores aos de compósitos não tratados porque degradam severamente a superfície das fibras comprovados por MEV.

A distribuição uniforme de fibras na matriz (que reduz a interação fibra-fibra) é fundamental para a obtenção de alta resistência ao impacto (RAJ e KOKTA, 1992).

FIGURA 34 - RESULTADOS DE ENSAIOS DE IMPACTO

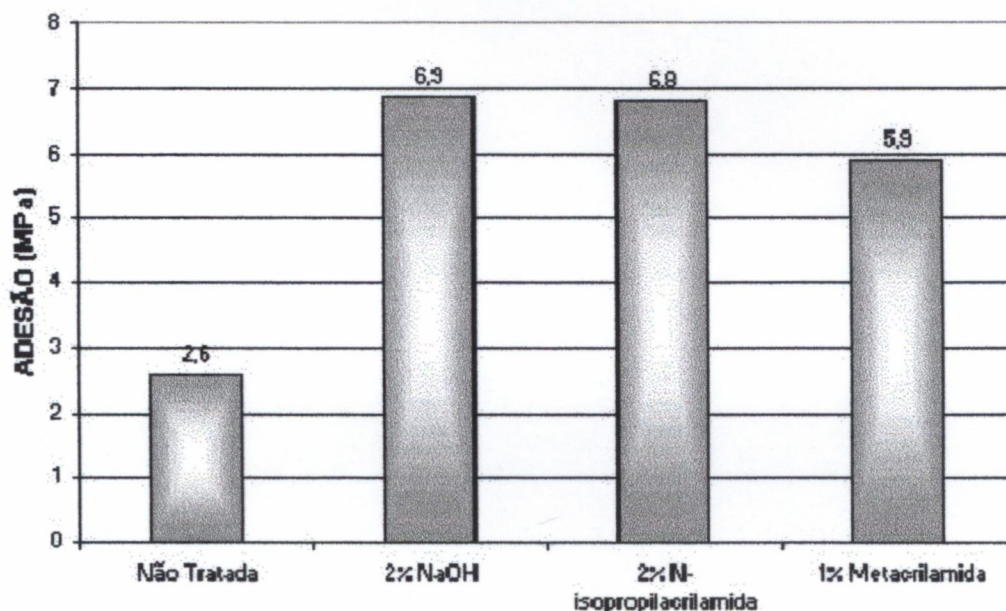


5.9.3 Pull Out

Apesar do desenvolvimento de adesão na interface fibra/matriz mostrado pelo teste de *pull-out* para os tratamentos com Metacrilamida e N-isopropilacrilamida, o compósito mais promissor foi o que aliou boas propriedades da fibra, como a facilidade de dispersão das fibras na resina de poliéster e um bom desenvolvimento de adesão na interface sisal/poliéster, ou seja, o compósito confeccionado com fibras tratadas a 2% NaOH.

A figura 35 facilita a compreensão da tabela 9, e mostra resultados de *pull out*,

FIGURA 35 – PULL OUT



Este ensaio mediu a energia necessária para deslocar a fibra, removendo-a da matriz (KIM, LU e MAI, 1994). Resultados de *pull out*, mostraram que os tratamentos químicos empregados nas fibras de sisal modificaram a suas superfícies, se comparadas com fibras que não foram tratadas, e que ocorreu uma melhora na ancoragem das fibras na matriz de poliéster.

6 CONCLUSÕES

Fibras de sisal podem sofrer alterações morfológicas, de composição, cristalinidade e resistência térmica e mecânica através de tratamentos químicos a temperatura ambiente com NaOH, com N-Isopropilacrilamida ou Metacrilamida.

As análises de FTIR não foram conclusivas em termos de indicar a presença de compostos nitrogenados nas fibras tratadas com Metacrilamida e N-Isopropilacrilamida.

Através da caracterização térmica do sisal pode-se notar que as fibras tratadas ficam mais resistentes térmicamente.

Houve uma contribuição no índice de cristalinidade das fibras devido a remoção de materiais cimentantes, ou seja compostos amorfos solúveis aos tratamentos aplicados nas fibras, o qual leva um melhor empacotamento das cadeias de celulose.

Os tratamentos químicos são eficazes na redução da absorção de água pelos compósitos.

Para a resina poliéster pode ser observado que acontece uma pós cura, tal fato pode ser explicado pela presença de ar ou mesmo água de condensação aprisionada durante as reações inibindo a cura total.

O tratamento conduzido em concentração a 2% p/p é promissor no tratamento superficial de sisal usado em reforço de compósitos de matriz de poliéster, pois testes de *pull-out* nessa matriz evidenciaram um aumento significativo na adesão na interface fibra/matriz.

O desempenho nos ensaios mecânicos de compósitos preparados com NaOH até 2% p/p foi superior aos preparados com fibras tratadas com N-Isopropilacrilamida, Metacrilamida ou por compósitos de fibras não tratadas.

O melhor tratamento foi o com NaOH a 2% p/p, pois além de compatibilizar o sisal com o poliéster e por ser um tratamento barato, tornou as fibras mais resistentes à tração.

7 SUGESTÕES

Os tratamentos químicos nas fibras utilizadas com reforços, poderão ser alvo de ajustes, para uma melhor otimização de processo, resultando assim em uma larga aplicabilidade como isolantes acústicos, térmicos, na indústria moveleira, na confecção de divisórias, materiais decorativos e materiais alternativos vindo a substituir o vidro e os metais.

Para os futuros trabalhos de confecção de compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais de sisal , deixo aqui minhas sugestões:

- 1) Avaliar o desempenho mecânico de compósitos tratados (2%NaOH) preparados com sisal de diferentes tamanhos de fibras.
- 2) Avaliar o desempenho mecânico de compósitos tratados (NaOH 2%) e prepará-los através de bobinamento de filamentos, compressão com vácuo prévio e pultrusão.
- 3) Avaliar o desempenho mecânico de compósitos preparados com sisal tratado (NaOH 2%) na forma de mantas.
- 4) Avaliar o potencial de compósitos tratados (NaOH 2%) como isolante térmico e acústico.

REFERÊNCIAS

- ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz** 2. ed., n. 4.12, 1976.
- ALBA QUÍMICA. **CRYSTICS – Tecnologia Em Resinas Poliéster**. São Paulo, 1988.
- ALLEN, S.M.; THOMAS, E.L. **The structure of materials**. John Wiley & Sons, 1999.
- AMICO, S.C.; COSTA, T.H.D., MOCHNACZ, S. Tensile Strength of Sisal Fibers II: Influence of Chemical Treatment from the Point of View of a Weibull Distribution. In: **INTERNATIONAL MACROMOLECULAR/SEXTO CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Anais...** Gramado-RS, p.1541-1544,2001.
- ARTHUR, J.C., **Cellulose, graft copolymers**. In: KROWSCHWITZ (Ed.), **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, Wiley, New York, 1985.
- ATALLA, R.; ANDERHART, D. L. Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline form. **Science**, v. 223, p. 283-285, 1984.
- ATSUSHI, K.; AZUMA, J. & KOSHIJIMA, T. **Lignin-carbohydrate complexes and phenolic acids in bagasse**. **Holzforschung**. v.38, p.141-149, 1984.
- AZUMA, J.; NOMURA, T. & KOSHIJIMA, T. Lignin-carbohydrate complexes containing phenolic acids isolated from the culm of baboo. **Agric. Biol. Chem.** v. 49, p. 2661-2669, 1985.
- BENEDICT, C. R.; KOHEL, R. J. & JVIDEN, G. M. Crystalline cellulose and cotton fiber strenght. **Crop Sci.** v. 34, p. 147-151, 1994.
- BERGER, L. L.; *et al.* Modifications of forages quality after harvest. In: FAHEY Jr., G.R. **Forage quality, evaluation, and utilization**. Madison, Wisconsin: ASA/CSSA/Cap.23, p. 922-966, 1994.
- BISANDA, E.T.N. e ANSELL, M.P. **Composites science technologies**. p.41, 165, 1991.
- BLEDZDKI, A. K. and GASSAN, J. **Composites reinforced with cellulose based fibres**.1999, p. 200-251.
- BROWNING, B.L. **The Chemistry of Wood**. New York, Interscience, 1963.
- BURKE, D.; KAUFMAN, P.; MCNEIL, M. & ALBERSHEIM, P. The struture of plant cell walls. IV. A survey of the walls of suspension-cultured monocots. **Plant Physiol.** v. 54, p. 109-115, 1974.

CALADO, V.; BARRETO, D.W. e D'ALMEIDA, J.R.M The Effect Of A Chemical Treatment On The Structure And Morphology Of Coirs Fibers. **Journal Of Materials Science Letters**, Kluwer Acad. Pub., v.19, p.2151-2153, 2000.

CALLISTER, W.D. **Materials science and engineering: An Introduction**, p1 - 400 1997.

CARRERA, L.C.M **Aspectos sobre as estabilidades fotooxidativas e hidrolítica das resinas de poliéster insaturada (PI), Visando suas futuras utilizações em coletores solares térmicos**. São Carlos, 1988, 267f, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos-SP.

CHAND, N. and ROHATGI, P. K. **Adhesion of sisal fibre polyester system**. **Polymer Communications**. . 27. p. 157-160,1986.

CHAND, N.; VERNA, S.; KHAZANCHI, A.C. SEM And Strength Characteristics Of Acetylates Sisal Fiber. **Journal Of Materials Science Letters**, Champman and Hall, v.8, p. 1307-1309, 1989.

CHESSON, A.; A. J. GORDON. **Substituent groups linked by alkali-labile bonds to arabinose and xilose residues of legume, grass, and cereal straw cell walls and their fate during digeston by rumen microorganisms**. v. 34, p. 1330-1340, 1983.

CHOCIAI, M. B. **Pré-tratamento fosfórico e fitobiomassa residual e bioconversão de pentoses**. Curitiba: UFPR, 1987. 234 f. Tese de doutorado.

CIOCCA, M.L.S. **Valor nutritivo da palha de trigo tratada com hidróxido de sódio e suplementada com farelo de soja tostado e não tostado**. Curitiba: UFPR, 1992. 117 f. Tese de doutorado.

CLEGG, D.W. and COLLYER, A.A. **Mechanical properties of reinforced thermoplastics**. p. 1, 29, 65, 83, 119, 1988.

COWLING, E. B. **Physical and chemical constraints in the hydrolysis of cellulose and lignocellulosic materials**, v. 5, p. 163-181, 1975.

DANIEL, J. R. **Cellulose, structure and properties**. In: KROWSCHWITZ (Ed.), **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, Wiley, New York, 1987.

DANIEL, J. R. **Cellulose, structure and properties**. in: J.I. KROWSCHWITZ (Ed.), **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, Wiley, New York, 1985.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W., **Pulping bleaching: Principles and Pratiçe**. Atlanta: Tappi, 1996.

- DEREK, H. **An introduction to composite materials. Cambridge solid state science series.** p. 2, 3, 10, 11, 37, 111, 143, 1988.
- DINSDALE, D.; MORRIS, E. J. & BACON, J. S. D. **Electron microscopy of the microbial population present and their modes of attack on various cellulosic substrates.** v. 36, p. 160-168, 1978.
- ESTUDO nacional de despesa familiar. Tabelas de composição de alimentos, Rio, 1981, Tabela 3.
- FELIX, M. e GATENHOLM, P. Formation of entanglements at brushlike interfaces in cellulose-polymer composites. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 50, p. 699, 1993.
- FENGEL, D. Characterization of cellulose by Deconvoluting the OH valency range FTIR Spectra. **Holzforschung**, v.46, n.4, p.283-288, 1992.
- FENGEL, D. Influence of water on the OH valency range in deconvoluted FTIR Spectra of cellulose. **Holzforschung**, v.47, n.2, p.103-108, 1993.
- FENGEL, D.; WEGENER, G., **Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions.** Walter de Gruyter, USA, p. 66-100, 1989.
- FOREMAN, D. W. & JAKES, K. A. X-Ray Diffractometric measurement of microcrystallite size, unit cell dimensions, and crystallinity: Application to cellulosic marine textiles. v. 63, p. 455-464, 1993.
- FOURCHE, G. An overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part1. Fundamentals polym. **Eng. And Sci.**, v. 35, n.12, p. 957, 1995.
- FRANZ, G. & BLASCHEK, W. Celulose. In: Dey, P.M. ed. **Methods in Plant Biochemistry**, Academic Press, v.2, p. 291-322, 1990.
- GASSAN, J. ; BLEDZKI, A. K. Treatment Of Jute Fibers: Relationship Between Structure And Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, John Wiley & Sons, v.71, p. 623-629, 1999.
- GOMIDE, J.L. e DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método do Klason modificado. O papel. v. 47, n. 8, p.36-38, 1986.
- GONZALES, A. V.; CERVANTES, J. M.; OLAYO, R. and FRANCO, P. J. H. Effect of fiber surface treatment on the fiber matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. **Composites Part B**, 1999, 30, p. 309-320.
- GORDON, A.J. A Comparision of some chemical and physical properties of alkali lignins. p. 1551-1559, 1975.

GUPTA, M. and VERMA, I. K. Effect of struture of epoxi network on interfacial shear strenght in glass epoxi composites II. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 68, p. 1767-1771, 1998.

GUPTA, M.; VERNNA, A. e SINGH, B. A note on the investigation of fibre-matriz adhesion in sisal fibre-polyester composites. **Cument Sci**. v. 74, n.6, p. 526-29, 1998.

HULL, D. **An Introduction to Composites Materials**. Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK, 1981.

HOLMER Jr, S. **Fibras vegetais para construção civil, fibra de coco**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1986, p. 124.

JOSEPH, K. et al. Plastic and composites process. **And Appl.**, v. 21, p. 237, 1994.

JUNG, H.G. Forages lignins and their effects on fiber digestibility. **Agron.J**. v. 81, p. 33-38, 1989.

KIM KYO J.; LU, S. and MAI, Y. Interfacial debonding and fibre pull out stresses. **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 554-561, 1994.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G M. **Química da madeira**. 2. ed. Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná. FUPEF. p.17, 22, 25, 39, 43.

KOLPAK, F. J. & BLACKWELL, J. Determination of structure of cellulose II. **Macromolecules**. v. 9, p. 273-278, 1976.

KOZLOWSKI, R and MIELENIK. **New trends in the utilization of by products of fibre crops residue in pulp and paper industry, building engineering, automotive industryband interior furnishing**. Proceedings from the Third International Symposium on Natural Polymers and Composites. São Paulo, 2000. p.504-510.

LEWIN, M.; GOLDENSTEIN, I. **Wood structure and composition**. International fiber science and technology series. USA: Marcel Dekker, v. 11, 1991.

LI, Y.; WING, MAI Y. and YE, L. **Sisal fibre and its composites**. A review of recent developments. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 2037-2055, 2000.

MANO, E.B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1991.

MARCOVICH N.E, REBOREDO M.M. and ARANGUREN M.I. Modified woodflour as thermoset fillers II. Thermal degradation of wood flours and composites. **Thermochimica Acta**, v. 372, p. 45-47, 2001.

MATTEWS, F.L and RAWLINGS, R.D. **Composite materials**. Engineering and Science. London: Chapman & Hall, 1996.

METSHITSUKA, G. And IDONAI, A. **Chemical structures of cellulose, hemicelluloses, and lignin**, in D.N.-S. Hon (Ed.), *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. New York: Marcel Dekker, 1996.

MISHRA, S; NAIK, J. B. and PATIL, Y. P. **The compatibilising effect of maleic anhydride on swelling and mechanical properties of plant fiber reinforced novolac composites**. *Composites Science and Technology*, 2000. 60. p. 1729-1735.

MOCHNACZ, S.; SYDENSTRICKER, T. H. D. and AMICO, S. C. **Caracterização e modificação superficial de fibras de sisal para a utilização em compósitos poliméricos**. CONGRESSO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS DO MERCOSUL, *Anais...* Sulmat, 2002, p. 182-190.

MORRISON, R. & BOYD, R. **Química Orgânica**. Fundação Kaloustre Gulbekian, 7º Ed., Lisboa, 1981.

NEWMAN, R. H. **Crystalline forms of cellulose in softwoods and hardwoods**. *J. Wood Chem. Technol*, v. 14, n.3, p.451-466, 1994.

NEWMAN, R. H. **Estimation of the relative proportions of cellulose I α e I β in wood by CNMR Spectroscopy**. *Holsforschung*, v. 53, p.335-340, 1999.

O. DWYER, M.H. **The hemicelluloses. PartIV: The hemicelluloses of beech wood**. *Biochem. J.* 20:656-664, 1926.

PAVITHRAN, C. *et al.* **J. Mater. Sci.**, 26,455, 1991.

PAVITHRAN, C; MUKHERJEE, P.S; BRAMAKUMAR, M. and DAMODARAN, A. D. **Impact properties of natural fibre composites**. *Journal of Materials Science Letters*, 1987, 6, p. 882-884.

POCHIRAJU, K. V.; TANDON, G. P. and PAGANO, N. J. **Analyses of single fiber pushout considering interfacial friction and adhesion**. *Journal of the mechanics and Physics of Solids*, p. 2307-2338, 2001.

POMERANZ and Meloan. **Food analysis: Theory and practice**. AVI, 1971, p. 634.

PRESTON, R. D. **Polysaccharide conformation and cell wall function**. *Annu. Rev. Plant Physiol.* 30:55-78, 1979.

PULS, J., **Substrate analysis of forest and agricultural wastes**. In: *Bioconversion of forest and agricultural plant residues*. SADDLER, J.N. London: C.A.B. International. p. 13-32, 1993.

RAJ, R.G. e KOKTA, B.V. **Mechanical properties of surface-modified cellulose fiber-thermoplastic composites.** *ACS Symp. SER* (Emerging Technol. Mater. Chem. Biomass), 476, 76, 1992.

RAMOS, L. P.; NAZHAD, M. M.; SADDLER, J. N. Effect of enzymatic hydrolysis on the morphology and fine structure of pretreated cellulosic residues. *Enzyme microb. Technol.*, v.15, p.821-831, 1993.

RAY, D; SARKAR, B. K.; RANA, A.K. and BOSE, N. R. The mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali treated jute fibres. *Composites Part A*, 2001, 32, p. 119-127.

RONG, J. M. Z.; ZHANG, M. Q. LIY, Y.; YANG, G. C. and ZENG, H. M. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 2001, 61, p. 1437-1447.

SANADI, A.R.; *et al.* Recycled newspaper fibres as reinforcing fillers in thermoplastics: Part I. Analysis of tensile and impact properties in polypropylene; *J. Reinforced Plastics and Composites*, 13,54, 1994.

SANCHEZ, E.M.S. **Resinas poliéster insaturado: Relação Estrutura e propriedades.** Influência da adição do copolímero poli (estireno-b-isopreno-b-estireno). Campinas, 1996. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas.

SARKANEN, K.V. & LUDWIG, C.H. **Lignins.** John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971. 919p.

SEGAL, L., CREELY, J. J., MARTIN, Jr., A. E., and CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Res. J.*, 27:30-41, 1959.

SELVENDRAN, R.R.; STEVENS, B.J.H. & ONEILL, M.A. **Developments in the isolation and analysis of cell walls from edible plants.** In: *Biochemistry of cell walls*. Cambridge, Cambridge University Press, 1985. p.39-78.

SINGH, B; VERMA, A and GUPTA, M. Studies on adsorptive interaction between natural fiber and coupling agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998. 70. p. 1847-1858.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry fundamentals and applications.** 1993. p. 204-222, 1993.

SUGIYAMA, J.; PERSSON, J.; CHANZY, H. Combined Infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses. *Macromolecules*, v.24, p. 2461-2466, 1991.

SYDENSTRIKER, T.H.D.; MOCHNACZ, S.; AMICO, S.C. Pull-out and the evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites. **Polymer Testing**. Elsevier, v.22,p.375-380,2003.

TERASHIMA, N.; FUKUSHIMA. **Comprehensive model of the lignified plant cell wall**. p. 248-270, 1993.

TIMELL, T.E. **Wood**: chemical composition, in: M.B. BEVER (Ed.), Encyclopedia of Materials Science and Engineering, v. 7, Oxford: Pergamon Press, 1986.

TIMMEL, T. E. **Wood hemicelluloses**: Part I Adv. Carbohydrate. Chem.19:247-302, 1964.

VOORN, B. V.; SMIT H. H. G.; SINKE, R. J. and KLERK, de B. Natural fibre reinforced sheet moulding compound. **Composites Part A**, 2001, 32, p. 1271-1279.

WHISTLER, R. L. & FEATHER, M. S. Hemicellulose extraction from annual plants with alkaline solutions. **Methods Carbohydrate Chem**. 5:144-145, 1965.

WILSON, J. R. **Organization of forage plants tissues**. Cap.1, p. 1-32 (1993).

ANEXO

Material Properties

Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites

Thais H. D. Sydenstricker *, Sandro Mochnaz, Sandro C. Amico

Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR, Caixa Postal 19011, Curitiba/PR 81531-990, Brazil

Received 1 July 2002; accepted 27 August 2002

Abstract

Although sisal fibers have been used by several authors, the Brazilian variety has not yet been thoroughly characterized. In this work the surface of sisal fibers was modified by treatment with NaOH or N-isopropyl-acrylamide solutions. Lignin content and density of fibers are reduced with the chemical treatment and the N-isopropyl-acrylamide treatment causes a significant reduction in moisture absorption. Tensile tests of NaOH (0.25, 0.5, 1, 2, 5, and 10% w/w) and N-isopropyl-acrylamide (1, 2, and 3% w/w) treated fibers were carried out and a reinforcement effect of the sisal treated with 2% solutions was observed. TGA measurements showed that with the NaOH treatment the fiber becomes more thermally resistant. SEM micrographs and crystallinity index of sisal indicated how different treatments alter the fiber surface. Pull-out tests in polyester resin were performed, evidencing that all treatments were effective in improving interfacial adhesion. The best results were obtained with the 2% N-isopropyl-acrylamide treatment. The main advantages of pull-out tests is that without considering composite processing variables, good performance sisal/polyester composites may be selected before their laborious and material-consuming preparation step.

© 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Biocomposites; Sisal; Characterization

1. Introduction

Composites were a need in the evolution of engineering materials because by a combination of materials it is possible to overcome, for instance, brittleness and poor processability of stiff and hard polymers. The simplest combination is of only two materials where one acts as the reinforcement and the other as the matrix. In principle, any isotropic material can be reinforced; the reinforcing material is usually stiffer, stronger or tougher than the matrix and there has to be a good adhesion between the components [1].

Natural vegetable fibers, characterized by a rapid renewability, are environmentally friendly materials at all stages of their life cycle; that is to say, during extrac-

tion, production, processing, and disposal. Composites containing vegetable fibers such as sisal present sound-proofing properties, the ability to absorb vibrations, and good impact properties due to their better elasticity, especially when modified with crushed fibers [2]. Sisal-reinforced polyester composites may be considered ecological materials because when burnt they produce less CO₂, CO, and toxic gases than their unreinforced counterpart; also, one has to consider the benefits of all oxygen emissions from the sisal plantation.

The application of vegetable fibers to biocomposites is, however, limited by poor resistance to high temperatures [3], weak bonding to synthetic polymers, and variability of fiber properties with plant age, part of the plant [4], extraction method, etc. For instance, for Li et al. [4] the cellulose and lignin contents of sisal varied from about 50 to 61% and 3 to 4%, respectively, depending on the plant age. Chemical treatments such as acetylation, mercerisation, and other superficial fiber modifications

* Corresponding author. Fax: +55-41-361-23129.

E-mail address: thuis@demec.ufpr.br (T.H.D. Sydenstricker).

TENSILE STRENGTH OF SISAL FIBRES II: INFLUENCE OF CHEMICAL TREATMENT FROM THE POINT OF VIEW OF A WEIBULL DISTRIBUTION



Sandro C. Amico^{1*}, Sandro Mochnaz¹ e Thais H. S. Costa¹

^{1*} Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR – amico@demec.ufpr.br, mochnaz@demec.ufpr.br and thais@demec.ufpr.br, Caixa Postal 19011, 81531-990, Curitiba/PR

Mercerisation is a common chemical treatment for sisal fibres since it can be used to increase their interfacial adhesion to various polymeric matrices, such as polyester and polypropylene. The influence of this treatment on fibre tensile strength from the point of view of a Weibull distribution is reported. Sisal tensile strength decreased with the increase of the severity of the chemical treatment (0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 and 10.0 % w/w NaOH aqueous solution). The values showed an initial decrease of tensile strength, a plateau in the range of 3 to 6 % and finally a steep decrease of tensile strength as the concentration was further increased. However only the 10 % treatment showed a statistically significant decrease of fibre tensile strength within a 90 % confidence level.

Introduction

Sisal is one of the world's most important vegetable hard fibre because it has the potential to replace many synthetic fibres in various applications due to their high specific strength, modulus and toughness, low cost, low density and availability from renewable natural resources¹. In addition, compared to synthetic fibres, sisal does not show the problem of waste disposal and toxicity and may represent an economic interest for the agricultural sector due to its ease of cultivation². Compared to glass fibres, sisal cause no damage by abrasion to the processing machines and presents half the density of the inorganic fibre³.

Sisal is a biodegradable fibre composed of cellulose, hemicellulose, lignin and pectin. It is obtained from the leaves of *Agave Sisalana* and depending on the plant age, sisal fibres present different cellulose and lignin content^{4,5}. Although the tensile strength, modulus and toughness of sisal fibres increase with increase of plant age, it is common to extract sisal fibres from 5 year-old plants^{1,6,7} to minimise variation in the fibre properties.

Although in recent years natural fibre reinforced polymer composites have received wide importance due to their characteristics, sisal fibres are mainly used for the manufacture of ropes and decorative articles. In order to produce high performance natural fibre reinforced composites, good interfacial adhesion between fibre and matrix must be developed⁸. The interfacial bond between the matrix and the fibre determines the effectiveness of stress transfer from matrix to the fibre. Several treatments have been reported to improve the fibre-matrix interfacial bonding. For instance, acetylation of sisal is

known to modify the fibre moisture content⁹, acids aqueous solutions of HNO₃, H₂SO₄, HCl and CH₃COOH have a strong effect on fibre digestion¹⁰, alkali treatment also results in fibre dimensional changes¹¹⁻¹⁴, silane and N-substituted coupling agents may improve wettability and adhesion^{12,15,16} etc. Silane and alkali treatment are most effective in reducing moisture uptake of fibres in humid environments. The mercerisation treatment improves the fibre surface adhesive characteristics by removing natural and artificial impurities. Nevertheless, it can also damage the fibrils by removing the lignin and hemicellulose which bind the cells in the fibre¹¹.

It is the aim of this work to produce chemically modified sisal reinforced polyester or polypropylene matrix composites. The choice of surface treatment depends on its suitability for a particular resin. Because mercerisation may be an efficient fibre treatment for both polyester and polypropylene matrices, a first attempt was to investigate this treatment focusing on its influence on sisal tensile strength.

The Weibull distribution

The fibre tensile strength has been studied by a Weibull distribution. The Weibull probability density and cumulative distribution functions are given by:

$$f(t) = \alpha \beta t^{\alpha-1} \exp(-\beta t^\alpha)$$

$$F(t) = 1 - \exp(-\beta t^\alpha)$$

The parameters α and β , according to the nomenclature presented in the above equations¹⁷ determine the spread and the scaling of the distribution,

CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE SISAL PARA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Sandro Mochnacz ¹, Sandro C. Amico ², Thais H. D. Sydenstricker ³

¹ Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná (UFPR) Caixa Postal 19011, Curitiba/PR, Brasil, 81531-990. Fone (0XX41) 361-3231, Fax (0XX41) 361-3129

^{2,3} Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19011, Curitiba/PR, Brasil, 81531-990, Fone (0XX41) 361-3430, Fax (0XX41) 361-3129
sandromoc@ig.com.br, amico@demec.ufpr.br, thais@demec.ufpr.br

Resumo - Neste trabalho são apresentados resultados de caracterização química e física de fibras de sisal para utilização como reforço de compósitos de matriz poliéster. O sisal foi modificado superficialmente através de reação com soluções aquosas de NaOH a 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 e 10,0% p/p ou metacrilamida N-substituída a 1,0, 2,0 e 3,0% p/p. Houve um contínuo aumento no índice de cristalinidade das fibras tratadas com álcali enquanto a resistência térmica foi máxima para uma concentração de 2% p/p. A resistência à tração das fibras, no entanto, diminuiu continuamente com a severidade do tratamento. Foi também verificado que o tratamento com metacrilamida reduziu a capacidade de absorção de água do sisal e o índice de cristalinidade das fibras. A concentração de 2% p/p mostrou a maior resistência a tração entre todos os tratamentos. Ensaio de *pull-out* mostraram que ambos tratamentos foram eficientes para o desenvolvimento de adesão na interface fibra/matriz sendo o melhor resultado o obtido com o sisal tratado com metacrilamida N-substituída a 2% p/p.

Palavras-chave: Fibras de sisal, Tratamento químico, Propriedades mecânicas, Pull-out.

Abstract – In this work, chemical and physical characterization of sisal fibres used as reinforcement of polyester matrix composites was carried out. The fibres were surface modified through reaction in NaOH aqueous solution at 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 and 10,0% w/w or N-substituted methacrylamide at 1,0, 2,0 and 3,0% w/w. The crystallinity index increased with the alkaline treatment. The thermal resistance of NaOH treated fibres increased up to 2% w/w concentration and the fibre tensile strength showed a continuous decrease with the severity of the treatment. The methacrylamide treatment decreased the sisal water absorption capability and the crystallinity index while concentrations up to 2% w/w strengthened the fibres. Pull-out tests in polyester resin showed that both treatment were efficient in developing fibre/matrix interfacial adhesion and the best results were obtained with N-substituted methacrylamide at 2% w/w.

Key-words: Sisal fibres, Chemical treatment, Mechanical properties, Pull-out

INTRODUÇÃO

Biocompósitos de matriz poliéster reforçados por fibras vegetais têm sido tema de trabalhos e patentes recentes [1-7] devido às excelentes propriedades mecânicas desses materiais e às vantagens associadas à utilização de fibras vegetais. Compósitos híbridos ou não de sisal, juta, cânhamo, rami, palma, abacaxi, bagaço de cana, fibras de madeira, fibras de

FIBRAS DE SISAL MODIFICADAS PARA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Sandro C. Amico¹, Sandro Mochnac², Thais H. D. Sydenstricker¹

¹ Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19011, Curitiba/PR, Brasil, 81531-990, Fone (041) 361-3430, Fax (041) 361-3129

² Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná (UFPR)
amico@ufpr.br, sandromoc@ig.com.br e thais@demec.ufpr.br

Resumo - Neste trabalho são apresentados resultados de caracterização química e física de fibras de sisal para utilização como reforço de compósitos de matriz poliéster. O sisal foi modificado superficialmente através de reação com soluções aquosas de NaOH a 0,25, 0,5, 1, 2, 5 e 10% p/p, N-isopropilacrilamida a 1, 2 e 3% p/p ou metacrilamida a 1, 2 e 3% p/p. Os resultados encontrados a partir dos diversos procedimentos analíticos, como FT-IR, Raios-X e composição química são apresentados e discutidos. Os resultados de resistência à tração das fibras e suas características de adesão em matriz de poliéster são combinados para a identificação do tratamento de maior potencial para o uso destas fibras em compósitos poliméricos.

Palavras-chave: Fibras de sisal, Tratamento químico, Propriedades mecânicas, *Pull-out*

Abstract – In this work, chemical and physical characterization of sisal fibers used as reinforcement for polyester matrix composites was carried out. The fibers have undergone surface modification through reaction in NaOH aqueous solution at 0,25, 0,5, 1, 2, 5 and 10% w/w, N-isopropylacrylamide at 1, 2 and 3% w/w or methacrylamide at 1, 2 and 3% w/w. The results of various fiber analytic evaluations, such as FT-IR, X-ray and chemical composition, are presented and discussed. The results of fiber tensile strength and their adhesion to polyester matrix are combined in order to identify the fiber treatment with the greater potential to be used when incorporating sisal fibers into polymer composites.

Key words: Sisal fibers, Chemical treatment, Mechanical properties, *Pull-out*

INTRODUÇÃO

Biocompósitos de matriz poliéster reforçados por fibras vegetais têm sido tema de trabalhos e patentes recentes [1-7] devido às excelentes propriedades mecânicas desses materiais e às vantagens associadas à utilização de fibras vegetais. Compósitos híbridos ou não de sisal, juta, cânhamo, rami, palma, abacaxi, bagaço de cana, fibras de madeira, fibras de coco etc apresentam um bom balanço entre propriedades de tração e impacto em diversas resinas como poliéster, epoxídicas ou até mesmo fenólicas.

As fibras ligno-celulósicas que não são abrasivas como as fibras de vidro, podem ser processadas com menor desgaste de equipamentos e moldes, vêm de fonte renovável, têm baixo custo, são biodegradáveis e apresentam razoáveis propriedades mecânicas e para isolamento térmico e acústico.

A versatilidade das fibras de sisal que se adequam a diferentes processos de conformação de compósitos tais como enrolamento de filamentos, laminação, moldagem por transferência de resina, extrusão, injeção etc torna esse material estrategicamente importante no desenvolvimento de novos compósitos.

O sisal, que é uma fibra extraída da folha da planta, é uma fibra leve, atóxica, que apresenta alto módulo e resistência específica e custa aproximadamente dez vezes menos que a fibra de vidro. Entre outras vantagens do sisal podemos apontar a facilidade de modificação superficial, característica das fibras vegetais, sua abundância no Brasil e facilidade de cultivo. A micro-estrutura helicoidal oca do sisal é responsável por um mecanismo de falha diferenciado de outras fibras vegetais sendo que os compósitos reforçados por sisal

CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS POLIÉSTER/ LUFFA CILÍNDRICA OU SISAL

Valcineide Tanobe¹, Sandro Mochnacz², Irineu Mazzaro³, Thais Helena Demetrio Sydenstricker⁴ e Sandro Campos Amico⁵

RESUMO: Neste trabalho fibras esponjas de Luffa Cylíndrica e sisal (*Agave sisalana*), modificadas quimicamente ou não, foram caracterizadas quanto à composição química (teor de celulose, holocelulose, lignina e extrativos) em análises químicas e por espectrometria na região do infra-vermelho (IV), teor de umidade, morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), densidade aparente, estabilidade térmica por termogravimetria (TGA) e índice de cristalinidade por difratometria de Raios-X. Essas fibras in natura ou modificadas com NaOH ou 2-metil-propil-acrilamida foram testadas como reforço de poliéster em biocompósitos moldados por compressão e caracterizados em ensaios de tração e impacto. As superfícies de fratura desses materiais foram analisadas por MEV para análise do desenvolvimento de adesão na interface fibra/matriz. Resultados isolados em testes de *pull-out* de amostras sisal/poliéster avaliaram o potencial de reforço das fibras nos biocompósitos de matriz poliéster. Dentre os tratamentos químicos testados, a reação com NaOH apresentou os melhores resultados em termos de aumento da compatibilidade do elemento de reforço com a matriz.

Palavras-chaves: biocompósitos, Luffa-cilíndrica, sisal

¹ PIPE/UFPR - valtanobe@ig.com.br

² PGMEC/UFPR - sandromoc@ig.com.br

³ FÍSICA/UFPR - mazzaro@fisica.ufpr.br

⁴ DEMEC/UFPR - thais@demec.ufpr.br

⁵ DEMEC/UFPR - amico@ufpr.br