

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO ÍON BOROIDRETO COMO AGENTE PROTETOR DE FIBRAS DE
SISAL NO TRATAMENTO EM MEIO ALCALINO**

ÁLVARO GUSTAVO DE OLIVEIRA MORAES

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos
Materiais

Porto Alegre

2010

ÁLVARO GUSTAVO DE OLIVEIRA MORAES

**ESTUDO DO ÍON BOROIDRETO COMO AGENTE PROTETOR DE FIBRAS DE
SISAL NO TRATAMENTO EM MEIO ALCALINO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Porto Alegre

2010

ÁLVARO GUSTAVO DE OLIVEIRA MORAES

**ESTUDO DO ÍON BOROIDRETO COMO AGENTE PROTETOR NO TRATAMENTO
ALCALINO DE FIBRAS DE SISAL**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pela banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a Maria Rita Sierakowski – UFPR

Prof. Dr. Marcus Seferin – PUCRS

Prof.^a Dr.^a Marly Antonia Maldaner Jacobi – UFRGS

Porto Alegre, 19 de maio de 2010

PEDIDO DE DEPÓSITO DE PATENTE E TRABALHOS PUBLICADOS

Foi solicitado o depósito de uma patente relacionada à parte deste trabalho, em dezembro de 2009, junto à Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico – SEDETEC da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Com os resultados parciais deste trabalho, foram publicados os seguintes trabalhos completos:

- “Análise de Weibull para o caráter protetor do íon boroidreto no tratamento alcalino superficial de fibras de sisal”. MORAES, A.G.O.; ABREU, T.M.; SILVA, H.S.P.; SIERAKOWSKI, M.-R.; AMICO, S.C.. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – 10º CBPol, 2009, Foz do Iguaçu/PR.
- “Estudo preliminar de agente de proteção no tratamento alcalino superficial de fibras vegetais para compósitos poliméricos”. MORAES, A.G.O.; JUNQUEIRA, D.; FRACASSI, F.T.; SILVA, H.S.P.; SIERAKOWSKI, M.-R.; AMICO, S.C.. 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – 18º CBECiMat, 2008, Porto de Galinhas/PE.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Sandro Amico pela orientação, onipresença, paciência e amizade antes, durante e após a realização deste trabalho.

À Prof.^a Maria Rita Sierakowski e à Prof.^a Ruth Santana pelos valiosos apontamentos que me proporcionaram sempre que necessitei.

À Prof.^a Marly Jacobi pela sua boa vontade em conceder a realização dos ensaios de tração e de adesão no IQ da UFRGS.

À Prof.^a Maria Madalena e ao Prof. Carlos Ferreira pelo conhecimento compartilhado no tempo em que estive na Análise Térmica.

Aos professores do PPGEM e do PPGQ por compartilharem seu conhecimento nas disciplinas.

Aos meus pais que sempre me apoiaram e incentivaram na continuação dos estudos.

Aos meus irmãos, cunhados e sobrinhos por entenderem as inúmeras desculpas que passei para não sair nos finais de semana.

Aos alunos de IC (Diocleciano Junqueira, Fabiano Fracassi e Tiago Abreu) por terem participado de forma relevante neste trabalho.

Ao pessoal das salinhas do Lapol (Ale, Alex, Bianca, Carol, Chitão, Clarissa, Cláudia, Cristie, Cris, Dinha, Eli, Ernani, Fábio, Flávia, Fran, Gustavo, Heitor, Humberto, Jaguari, Jorge, Jose, Jubis, Laís, Marcele, Marta, Neiva, Pedro, Peixe, Sandro, Thiaguinho, Tiago Schmidt e Vicente) pelo companheirismo, amizade e momentos de descontração.

À Micheli do FTIR por sempre ser tão atenciosa e prestativa, bem como à Carolina, à Laíse, ao Matheus e ao Ricardo da Análise Térmica.

Ao pessoal do Instituto de Química da UFRGS (Adriana Nicolini, Gisele, Izabel de Alencar, Marina, Patrícia e Renan Demori) por estarem sempre dispostos a me auxiliarem no bom tempo que passei lá.

A todos que, de alguma forma, auxiliaram na realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

RESUMO

As fibras vegetais utilizadas em compósitos de matriz polimérica podem ser tratadas superficialmente para melhorar sua adesão com a matriz. O tratamento químico com hidróxido de sódio (NaOH) é muito utilizado, porém agride a estrutura das fibras, causando diminuição na sua resistência. Este estudo está relacionado à investigação da utilização inovadora de íons hidreto (H^-) em meio alcalino como agente protetor de fibras vegetais, neste caso a fibra de sisal, contra agressões químicas e promovendo sua utilização em compósitos poliméricos. Fibras de sisal foram modificadas pela imersão em solução aquosa de NaOH (2, 5 e 10%, m/v), com ou sem a adição de boroidreto de sódio ($NaBH_4$) (1%, m/v), em diferentes tempos e temperaturas de tratamento. As fibras foram neutralizadas, lavadas e secas a $105^\circ C$ por 1 h e ensaiadas em tração e testes de *pull-out* em matriz de poliéster insaturado. A presença do $NaBH_4$ foi eficiente em minimizar a degradação da fibra de sisal em meio alcalino, conforme observado por microscopia eletrônica de varredura e pelos resultados de resistência à tração, além de promover a adesão à matriz poliéster.

Palavras-chave: Fibras vegetais; Tratamento alcalino superficial; Degradação de polissacarídeos; Agente protetor; Íons hidreto.

ABSTRACT

The vegetable fibers used for polymer matrix composites commonly undergo surface treatment to improve their adhesion with the matrix. The chemical treatment with sodium hydroxide (NaOH) is widely used, but it may damage the fiber structure, consequently reducing its strength. This study focuses on the innovative investigation of hydride ions (H^-) as a protective agent for vegetable fibers, in this case sisal, under alkaline conditions, inhibiting chemical damage and promoting their use in polymer composites. Sisal fibers were modified by immersion in a NaOH aqueous solution (2, 5 and 10% wt/vol) with, in some of them, the addition of sodium borohydride ($NaBH_4$) (1% wt/vol), using different treatment conditions (time and temperature). The fibers were neutralized, washed and dried at 105°C for 1 h and analyzed via tensile tests and pull-out evaluations in an unsaturated polyester matrix. The $NaBH_4$ proved effective in minimizing sisal degradation under alkaline conditions, according to scanning electron microscopy and tensile strength results, and also promoted adhesion to the polyester matrix.

Keywords: Vegetable fibers; Alkaline surface treatment; Polysaccharides degradation; Protective agent; Hydride ions.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo geral.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 Fibras vegetais.....	19
3.2 Efeito do tratamento superficial nas fibras vegetais.....	23
3.2.1 O tratamento alcalino.....	25
3.3 A fibra de sisal.....	28
3.3.1 Efeito do tratamento alcalino nas características das fibras de sisal.....	28
3.4 Degradação e proteção de polissacarídeos em meio alcalino.....	30
3.4.1 Mecanismo de degradação da celulose.....	30
3.4.2 O íon boroidreto como agente protetor.....	32
3.5 Avaliação da molhabilidade e da adesão na interface fibra/matriz....	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 Materiais.....	36
4.2 Métodos.....	36
4.2.1 Tratamento das fibras.....	36
4.2.2 Caracterização das fibras.....	38

4.2.2.1	Análise de Weibull.....	40
4.2.2.2	Ensaio de <i>pull-out</i>	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	Aspecto morfológico.....	45
5.2	Propriedades físicas.....	47
5.3	Diâmetro.....	49
5.4	Propriedades térmicas.....	55
5.5	Composição química.....	60
5.6	Propriedades em tração.....	61
5.7	Adesão na interface sisal/poliéster.....	71
5.8	Cálculo do comprimento crítico.....	73
6	CONCLUSÕES.....	75
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
8	REFERÊNCIAS.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação das estruturas químicas da celulose, de unidades monossacarídicas de hemicelulose (ex. xilose e manose) e da lignina (segmento de cadeia).....	19
Figura 2 – Estrutura da fibra vegetal.....	20
Figura 3 – Classificação de fibras vegetais de acordo com a parte da planta de onde são extraídas.....	21
Figura 4 – Micrografias de MEV de fibras de sisal <i>in natura</i> (a) e tratada com NaOH 5% por 5 h a 80°C e, em seguida, com CH ₃ COOH glacial por 1 h a 26°C (b).....	24
Figura 5 – Micrografias de MEV de fibras de sisal <i>in natura</i> (a), e tratadas por 1 h com N-isopropilacrilamida 1% (b), N-isopropilacrilamida 2% (c) e N-isopropilacrilamida 3% (d). Aumento de 248x.....	25
Figura 6 – Micrografias de MEV de fibras de sisal <i>in natura</i> (a) e tratada primeiramente com NaOH 5% por 5 h a 80°C (b).....	26
Figura 7 – Índice de cristalinidade das fibras de bambu em função da concentração de NaOH (20 min, 20°C) (a), do tempo de tratamento (20°C) (b) e da temperatura de tratamento (20 min) (c).....	27
Figura 8 – Secção longitudinal (a) e transversal (b) de monofilamento de sisal <i>in natura</i>	29
Figura 9 – Secção longitudinal (a) e transversal (b) de monofilamento de sisal tratado com NaOH 0,24%.....	29
Figura 10 – Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) da fibra de sisal com respeito ao diâmetro equivalente.....	30
Figura 11 – Esquema simplificado para os processos envolvidos na degradação alcalina de celulose. Os comprimentos de cadeia não são representados em escala e não indicam mudanças no comprimento da cadeia devido à progressão das reações. Símbolos: unidades monoméricas de glucose (●); grupos redutores terminais (○, grupo funcional aldeído); grupos finais de terminação química (□, ácido metasacarínico); grupos terminais ativados (◇, grupo funcional enolato). As reações referidas são as transformações de Lobry de Bruin–Alberda van Ekenstein (LdB–AvE) e uma β-eliminação (beta-EI).....	31
Figura 12 – Uma gota líquida de resina epóxi depositada em uma fibra de sisal <i>in natura</i> (a) e tratada com NaOH 5% (b).....	33
Figura 13 – Ensaio de <i>pull-out</i>	34
Figura 14 – Resistência interfacial como uma função do tratamento na fibra: tratada com NaOH 5% m/v (a) e acetilada com CH ₃ COOH glacial (b).....	35

Figura 15 – Rotas de tratamento das fibras.....	37
Figura 16 – Garras para filmes utilizadas nos ensaios de tração das fibras.....	39
Figura 17 – Probabilidade de Weibull (a) e plotagem de probabilidade de Weibull (b) dos valores de resistência à tração para 37 fibras de sisal <i>in natura</i>	41
Figura 18 – Molde utilizado na preparação dos espécimes para os testes de <i>pull-out</i>	43
Figura 19 – Arranjo experimental utilizado nos testes de <i>pull-out</i> dos espécimes fibra/poliéster. No detalhe, o corpo de prova utilizado.....	43
Figura 20 – Micrografias de MEV de fibra <i>in natura</i> (a), H ₂ O_t60 (b), OH2_t60 (c), e OH2_BH_t60 (d). Aumento e traço de 400× e 50 µm, respectivamente.....	45
Figura 21 – Micrografias de MEV de fibra OH5_t60 (a), OH5_BH_t60 (b), OH5_t60_T40 (c), OH5_BH_t60_T40 (d), OH10_t60 (e), e OH10_BH_t60 (f). Aumento e traço de 400× e 50 µm, respectivamente.....	46
Figura 22 – Micrografia de MEV de uma fibra <i>in natura</i> obtida da secção transversal. Aumento e traço de 500× e 50 µm, respectivamente.....	50
Figura 23 – Micrografias ópticas obtidas da superfície de fratura para uma fibra <i>in natura</i> ensaiada em tração. Aumento de 200×.....	50
Figura 24 – Valores de diâmetro equivalente medidos por microscopia óptica em função dos valores medidos por micrômetro para 37 fibras <i>in natura</i>	51
Figura 25 – Histograma (a) e plotagem de probabilidade de Weibull (b) dos valores de diâmetro equivalente para 37 fibras <i>in natura</i>	55
Figura 26 – Curvas termogravimétricas das fibras em função do tempo.....	56
Figura 27 – DTG das fibras em função do tempo.....	57
Figura 28 – Curvas termogravimétricas das fibras em função da concentração de NaOH...58	
Figura 29 – DTG das fibras em função da concentração de NaOH.....	59
Figura 30 – Espectros de FTIR das fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.....	60
Figura 31 – Curva típica de tensão de tração <i>versus</i> deformação específica, indicando a ordenada onde ocorreu a ruptura, para a fibra <i>in natura</i>	61
Figura 32 – Histograma (a) e plotagem de probabilidade de Weibull (b) dos valores de resistência à tração para 37 fibras <i>in natura</i>	64
Figura 33 – Resistência à tração média das fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.....	66
Figura 34 – Histograma (a) e plotagem de probabilidade de Weibull (b) dos valores de módulo de elasticidade para 37 fibras <i>in natura</i>	67
Figura 35 – Variação das propriedades em tração com o diâmetro (a) e (b) e do módulo de elasticidade com a resistência à tração (c) da fibra <i>in natura</i>	70

- Figura 36** – Duas curvas típicas de tensão interfacial *versus* deslocamento em teste de *pull-out*, indicando onde ocorreu a tensão máxima para a fibra *in natura*.....72
- Figura 37** – Resistência interfacial do par fibra/poliéster avaliada em testes de *pull-out*.....72
- Figura 38** – Média do comprimento crítico calculado para os pares fibra de sisal/poliéster..74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de fibras vegetais (% em massa).....	22
Tabela 2 – Propriedades de fibras vegetais em comparação a uma sintética.....	22
Tabela 3 – Efeito do tratamento nas propriedades em tração da fibra de sisal.....	24
Tabela 4 – Ângulo de contato estimado entre resina epóxi e monofilamento de fibra de sisal.....	33
Tabela 5 – Adesão por <i>pull-out</i> de fibras de sisal com poliéster.....	34
Tabela 6 – Nomenclatura usada para identificar os tratamentos aplicados nas fibras de sisal.....	37
Tabela 7 – Densidade aparente das fibras em função do tempo.....	47
Tabela 8 – Densidade aparente das fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.....	48
Tabela 9 – Teor de umidade das fibras em função do tempo.....	48
Tabela 10 – Teor de umidade das fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.....	49
Tabela 11 – Comparação do diâmetro equivalente da fibra <i>in natura</i> , obtido com microscópio óptico e com micrômetro, e os parâmetros das respectivas distribuições normal e de Weibull.....	51
Tabela 12 – Comparação da resistência à tração da fibra <i>in natura</i> , calculada por microscopia óptica e por micrômetro (os parâmetros das distribuições normal e de Weibull são mostrados).....	52
Tabela 13 – Valores críticos obtidos e do coeficiente de determinação (plotagem de probabilidade de Weibull) para o diâmetro equivalente das fibras.....	52
Tabela 14 – Valores do diâmetro equivalente médio e do parâmetro T_{50} obtidos para as fibras em função do tempo.....	53
Tabela 15 – Valores do diâmetro equivalente médio e do parâmetro T_{50} obtidos para as fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.....	54
Tabela 16 – Perda de massa (%) das fibras em função do tempo.....	56
Tabela 17 – Temperatura do DTG (°C) das fibras em função do tempo.....	57
Tabela 18 – Perda de massa (%) das fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.....	58
Tabela 19 – Temperatura do DTG (°C) das fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.....	59
Tabela 20 – Valores críticos obtidos para as propriedades em tração das fibras.....	62

Tabela 21 – Valores do coeficiente de determinação obtidos pela plotagem de probabilidade de Weibull para as propriedades em tração das fibras.....	63
Tabela 22 – Valores de resistência à tração média e dos parâmetros de Weibull para as fibras em função do tempo.....	65
Tabela 23 – Valores de resistência à tração média e dos parâmetros de Weibull para as fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.....	65
Tabela 24 – Comparação entre tratamentos químicos, para resistência à tração média, com respeito à fibra <i>in natura</i>	66
Tabela 25 – Valores de módulo de elasticidade médio e dos parâmetros de Weibull para as fibras em função do tempo.....	68
Tabela 26 – Valores de módulo de elasticidade médio e dos parâmetros de Weibull para as fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.....	69
Tabela 27 – Valores de deformação na ruptura média e dos parâmetros de Weibull para as fibras em função do tempo.....	69
Tabela 28 – Valores de deformação na ruptura média e dos parâmetros de Weibull para as fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.....	71
Tabela 29 – Resistência interfacial do par fibra/poliéster avaliada em testes de <i>pull-out</i>	73
Tabela 30 – Média dos valores de comprimento crítico calculados pela equação de Kelly e Tyson para os pares fibra/poliéster.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS, FÓRMULAS QUÍMICAS E SÍMBOLOS

BET – Braunauer, Emmet e Teller

BH_4^- – Íon boroidreto

C – Teor de umidade

C=O – Grupo carbonila

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$ – D-anidroglicose

CGI – Cromatografia gasosa inversa

CH_3COOH – Ácido acético

CO_2 – Dióxido de carbono

COCH_3 – Grupo acetila

DTG – Pico de degradação máximo

E – Módulo de elasticidade

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GP – Grau de polimerização

H^- – Íon hidreto

HAc – Solução aquosa de ácido acético

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

KBr – Brometo de potássio

l_c – Comprimento crítico

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia óptica

n – Tamanho da amostra

N_2 – Nitrogênio

NaBH_4 – Boroidreto de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

OH ou O–H – Grupo hidroxila

P.A. – Para análise

PMEK – Peróxido de etilmetilcetona

R^2 – Coeficiente de determinação

rpm – Rotações por minuto

tex – unidade têxtil para densidade linear (ex. fios e fibras) equivalente a g/km

TGA – Análise termogravimétrica

Símbolos Gregos

ε – Deformação específica

ε^* – Deformação na ruptura

σ – Tensão

σ^* – Resistência à tração

τ – Tensão interfacial

τ_c – Resistência interfacial

ϕ_{eq} – Diâmetro equivalente

ρ – Densidade aparente

θ° – Ângulo de contato

1 INTRODUÇÃO

Matérias-primas diversas de origem vegetal [1] vêm sendo incorporadas em componentes, sem função estrutural, do interior ou do acabamento de automóveis (ex. tetos, feltros acústicos, porta-pacotes, isoladores frontais, caixas de rodas, laterais de portas, estofamentos e isoladores de capô) [2-3] como alternativa às fibras sintéticas. Nos últimos anos, a busca pela mitigação e apreensão das emissões de dióxido de carbono (CO₂) e outros fatores ambientais revigoraram o interesse pelas fibras naturais de origem vegetal. No caso de reforço em polímeros, o uso de fibras vegetais representa uma alternativa para a substituição parcial [4] ou total [5-7] dos compósitos reforçados por fibra de vidro. De fato, diversos setores começaram a utilizar compósitos reforçados com fibras vegetais como, por exemplo, a indústria automotiva [8], que já utiliza em diversos componentes internos, e mesmo externos, de alguns veículos.

Os benefícios desta substituição são principalmente ambientais e econômicos, pois estas fibras são recicláveis, reutilizáveis, biodegradáveis e de baixo custo, além de serem mais leves que as fibras de vidro [9] (o que resulta em boas propriedades mecânicas específicas e redução no consumo de combustível em veículos). Também, essas fibras podem ser obtidas utilizando-se 80% menos energia [10], são muito eficientes na absorção de som, não estilhaçam em caso de acidentes e apresentam boas propriedades mecânicas pontuais, como alta resistência ao impacto [11], à flexão e à deformação na compressão [12].

Como os reforços fibrosos de origem vegetal não conseguem formar ligações químicas diretas com uma resina polimérica hidrofóbica quando empregadas em materiais compósitos [13-16], algum tratamento superficial é geralmente utilizado para que se obtenha uma maior adesão na interface [17]. Os tratamentos podem adicionar grupamentos químicos específicos, remover cadeias de material fracamente ligado e/ou grupos de baixa massa molecular, normalmente resultando no aumento da rugosidade superficial com consequente aumento da área superficial ativa [18]. Vários trabalhos científicos relatam o efeito de diferentes tratamentos superficiais nas fibras vegetais, em diferentes tempos, temperaturas e concentrações do agente de tratamento. Embora estes tratamentos aumentem a

adesão, podem ser caros, inviabilizando o seu uso, e podem também prejudicar as propriedades mecânicas intrínsecas da fibra.

O tratamento alcalino, normalmente realizado em solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) [13-16, 19], é um dos métodos químicos mais usados para as diversas fibras vegetais. A principal modificação causada por esse tratamento é relacionada ao rompimento da ligação de hidrogênio no grupo hidroxila (OH) presente na estrutura da fibra, promovendo a ionização do grupo OH a alcóxido [20], aumentando assim a rugosidade superficial. O tratamento remove certa quantidade de lignina, cera e óleos que recobrem a superfície externa da parede celular da fibra, além de despolimerizar a celulose. Embora esse tratamento aumente a adesão com uma matriz polimérica, ele notadamente diminui a resistência mecânica da fibra se for muito severo [14-16, 19, 21], com um impacto negativo na resistência do compósito fabricado com estas fibras.

O mecanismo de degradação [22-25] e de proteção de polissacarídeos diversos (ex. celulose [22, 24-25] e xiloglucana [23]) em meio aquoso alcalino vem sendo pesquisado com utilização de agentes de proteção contendo íons boroidreto (BH_4^-) [23]. Compostos químicos contendo íons hidreto (H^-), por exemplo o boroidreto de sódio (NaBH_4), utilizados durante o tratamento químico em meio aquoso alcalino podem atuar como agente redutor no grupo terminal redutor (aldeído) presente no C-1 livre da cadeia de polissacarídeos (constituídos por unidades monoméricas, os monossacarídeos, 3-O- e/ou 4-O-substituídas). Na celulose, esses constituintes proporcionam estabilidade estrutural para as fibras e são severamente degradados nessas condições de pH pela diminuição significativa do grau de polimerização (GP). A hipótese que esta dissertação investiga é se o uso de um agente redutor poderia minimizar a degradação de unidades monossacarídicas terminais durante o tratamento químico de fibras vegetais, especificamente, as fibras de sisal.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficácia do uso de boroidreto de sódio como agente protetor de fibras de sisal no tratamento químico com hidróxido de sódio em meio aquoso.

2.2 Objetivos específicos

- (a) Determinar as condições ótimas de tratamento químico alcalino (tempo, temperatura, e concentração de hidróxido de sódio e do boroidreto de sódio) das fibras de sisal;
- (b) Caracterizar as fibras de sisal (pela morfologia e composição química, por testes físicos, e por ensaios térmicos e mecânicos);
- (c) Aplicar métodos estatísticos (distribuição normal e de Weibull) aos resultados das propriedades em tração das fibras; e
- (d) Avaliar a adesão entre as fibras de sisal tratadas, com e sem boroidreto de sódio, e uma resina poliéster.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fibras vegetais

As fibras naturais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas ocas de celulose unidas por uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose [26] (Figura 1), frequentemente com razão de aspecto maior que 1000.

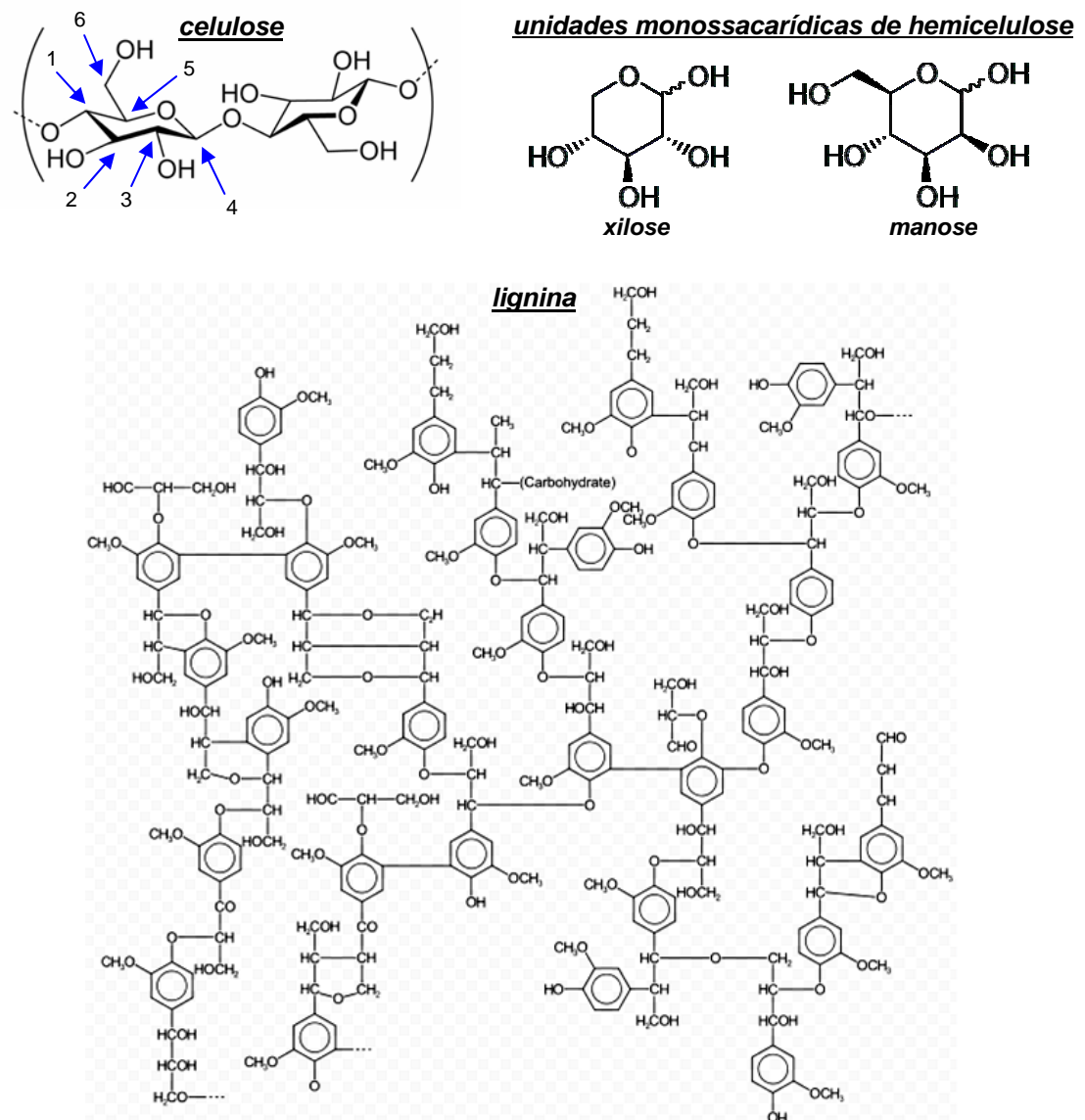


Figura 1 – Representação das estruturas químicas da celulose, de unidades monossacarídicas de hemicelulose (ex. xilose e manose) e da lignina (segmento de cadeia) (adaptada de [27]).

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose (α -celulose), hemicelulose, lignina, pectinas e ceras. A celulose é um polímero natural constituído por unidades repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$) unidas nas posições C_1 e C_4 por ligações β -1,4-glicosídicas. Cada unidade repetitiva contém três grupos hidroxila (OH), e o grau de polimerização (GP) da celulose é de cerca de 10.000 [26]. O termo hemicelulose se refere aos polissacarídeos de massas moleculares relativamente baixas, os quais estão intimamente associados à celulose nos tecidos das plantas. Já a lignina é uma macromolécula de estrutura complexa constituída de um polímero formado por ligações cruzadas [28].

A parede celular de uma fibra (Figura 2) não é uma membrana homogênea. Cada fibra tem uma complexa estrutura em camadas composta por uma fina parede primária, que é a primeira camada depositada durante o crescimento de células, circunvizinhando a parede secundária. Essa parede é composta de três camadas e a camada de espessura média determina as propriedades mecânicas da fibra, e é constituída por uma série de microfibrilas em arranjo celular helicoidal formada por longas cadeias de moléculas de celulose. O ângulo entre o eixo da fibra e as microfibrilas é chamado de ângulo microfibrilar, que varia de uma fibra para outra. As microfibrilas têm normalmente um diâmetro de cerca de 10-30 nm e são compostas de 30-100 moléculas de celulose em conformação de cadeia estendida, fornecendo resistência mecânica à fibra.

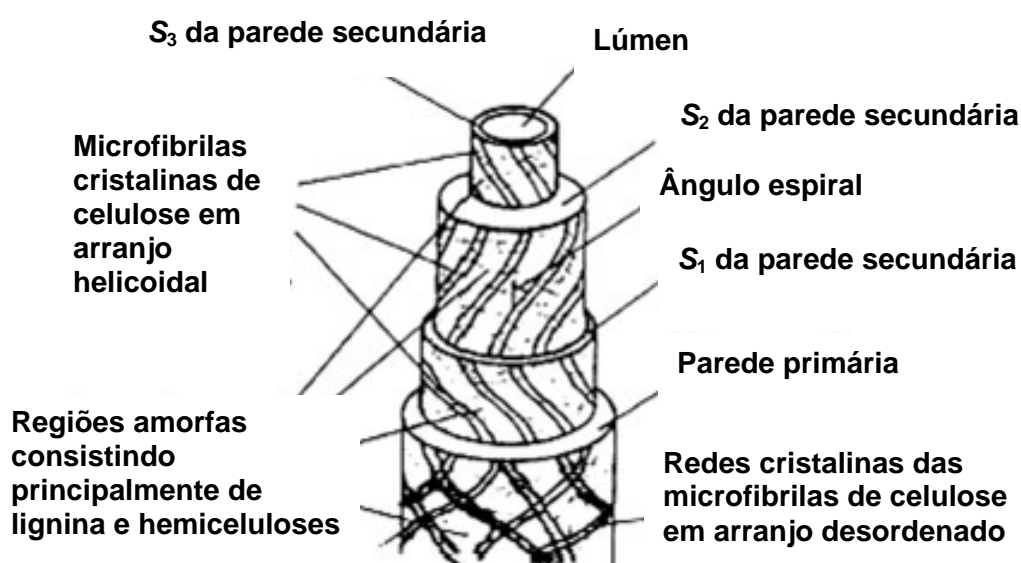


Figura 2 – Estrutura da fibra vegetal (adaptada de [26]).

A fase amorfa da matriz em uma parede celular é muito complexa e é composta por hemicelulose, lignina e, em alguns casos, pectina. As moléculas de hemicelulose são unidas por ligações de hidrogênio à celulose e atuam como matriz de cimentação entre as microfibrilas de celulose, formando a rede celulose/hemicelulose, que é entendida como o principal componente celular estrutural da fibra. A rede de lignina hidrofóbica influencia as propriedades de rede, pois atua como um agente de acoplamento e aumenta a rigidez do compósito celulose/hemicelulose [26].

As fibras vegetais podem ser classificadas utilizando a parte da planta de onde são extraídas, como mostra a Figura 3.

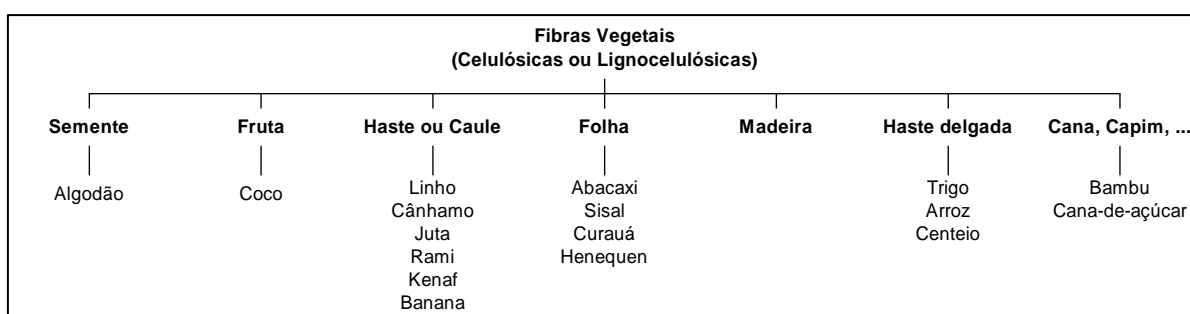


Figura 3 – Classificação de fibras vegetais de acordo com a parte da planta de onde são extraídas [26, 29].

Fibras naturais de origem vegetal, também denominadas celulósicas ou lignocelulósicas, tais como as de coco, sisal, juta, cânhamo e curauá, vêm ganhando importância como reforço de matrizes poliméricas em materiais compósitos [30-31]. Essas fibras constituem uma matéria-prima abundante e barata. Em alguns casos, como por exemplo, as fibras extraídas do caule da bananeira [32] ou da casca do coco [33] são obtidas a partir de um resíduo agrícola, sendo seu custo bastante reduzido.

As propriedades em geral, incluindo a resistência mecânica, de fibras lignocelulósicas é determinada, principalmente, pela sua composição (ex. teores de celulose, hemicelulose, lignina e pectina na fibra). A composição química de algumas fibras vegetais é apresentada na Tabela 1. Pode ser observado que a composição química das fibras de sisal (*Agave sisalana*) e curauá (*Ananas erectifolius*) são semelhantes em comparação à fibra de coco (*Cocos nucifera*).

Tabela 1 – Composição química de fibras vegetais (% em massa) (adaptada de [34]).

	Curauá	Sisal	Juta	Coco
Celulose	70,7-73,6	67-78	61-71,5	36-43
Hemicelulose	9,9	10-14,2	13,6-20,4	0,15-0,25
Lignina	7,5-11,1	8-11	12-15	41-45
Pectina	-	10	0,2	3-4
Hidrossolúveis	-	16,2	1,1	-
Ceras	-	2	0,5	-
Ângulo espiral (°)	-	20	8,0	41-45
Umidade	7,9	11,0	12,6	-

Nos últimos anos, a busca pela mitigação e apreensão das emissões de dióxido de carbono (CO₂) e outras considerações ambientais revigoraram o interesse pelas fibras naturais de origem vegetal. No caso de reforço em polímeros, o uso de fibras vegetais representa uma alternativa para a substituição parcial [4] ou total [5-7] dos compósitos reforçados por fibra de vidro. De fato, diversos setores começaram a utilizar compósitos reforçados com fibras vegetais como, por exemplo, a indústria automotiva [8], que já utiliza em diversos componentes internos, e mesmo externos, de alguns veículos. Na Tabela 2 são apresentadas algumas propriedades físicas e mecânicas das fibras vegetais mais comuns, em comparação com as propriedades da fibra de vidro.

Tabela 2 – Propriedades de fibras vegetais em comparação a uma sintética [26, 29, 34-38].

Fibra	Propriedades				Propriedades específicas	
	ϕ_{eq} (μm)	ρ (g/cm^3)	σ^* (MPa)	E (GPa)	σ^*/ρ ($\text{MPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$)	E/ρ ($\text{GPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$)
Coco	100-450	1,15-1,52	131-175	4-13	86-152	2,6-11,3
Juta	200	1,3-1,45	393-773	26,5	271-594	18,2-20,3
Sisal	50-300	1,26-1,5	511-635	9,4-22	340-503	6,2-17,4
Hemp	22-25	1,48	690	70	466	47,2
Curauá	60-100	1,4	859-1404	20-36	613-1002	14,2-25,7
Vidro-E	8-14	2,5	1800-3000	72-83	720-1200	28,8-33,2

Obs.: ϕ_{eq} = diâmetro equivalente; ρ = densidade aparente; σ^* = resistência à tração; E = módulo de elasticidade.

No entanto, problemas de adesão fibra/matriz, de absorção de água e também propriedades mecânicas limitadas, vêm dificultando sua utilização em determinados ambientes e situações de carregamento que exijam um melhor desempenho mecânico.

As fibras vegetais, em geral, apresentam estabilidade térmica limitada, são suscetíveis ao ataque microbiológico e, já que o teor de celulose, hemicelulose e lignina é bastante variável mesmo em um único lote, podem apresentar uma grande variabilidade de propriedades. A parte da planta na qual a fibra é extraída também influencia nas propriedades físicas e químicas [11]. Até mesmo o tipo de extração (mecânica ou química) acarreta em alterações nas características das fibras. A combinação desses fatores é responsável por uma das mais citadas limitações dessas fibras, a heterogeneidade de propriedades.

3.2 Efeito do tratamento superficial nas fibras vegetais

Problemas de adesão fibra/matriz [15], significativa absorção de água, elevado teor de umidade [13] e propriedades térmicas e mecânicas limitadas vêm dificultando a utilização de fibras vegetais em determinados ambientes e situações de carregamento que exijam um melhor desempenho. Devido a sua estrutura aberta conter muitos grupos OH e acetila (COCH_3), a hemicelulose é higroscópica e parcialmente solúvel em água. Ligninas são estruturas amorfas altamente complexas, principalmente aromáticas constituídas por unidades de polímeros de fenilpropano, e possuem a menor absorção de água dentre os componentes da fibra vegetal [20].

Como os reforços fibrosos de origem vegetal não conseguem formar ligações químicas diretas com uma resina polimérica quando utilizadas em materiais compósitos [13-16], algum tratamento superficial é geralmente utilizado para que se obtenha uma maior adesão na interface [17].

Muitos trabalhos científicos relatam o efeito de diversos tratamentos superficiais em fibras vegetais, em diferentes condições de tempo, temperatura e concentração do agente de tratamento, entre eles, tratamentos físicos [39] (ex. corona e plasma) e tratamentos químicos com hidróxido de sódio (NaOH) [40],

agentes de acoplamento silânicos [41], acetilação [26], benzoilação, acrilação, permanganato, peróxido e isocianato [20], metacrilamida N-substituída [42], N-isopropilacrilamida [16], cianoetilação [43], metacrilato de metila [44], entre outros [20], como mostra a Tabela 3. Embora estes tratamentos aumentem a adesão, podem ser caros, inviabilizando o seu uso, e podem também prejudicar as propriedades mecânicas das fibras.

Tabela 3 – Efeito do tratamento nas propriedades em tração da fibra de sisal (adaptada de [37]).

Tratamento	σ^* (gf/tex)	E ($\times 10^3$ gf/tex)	ε^* (%)
<i>In natura</i>	30,7	1,18	2,5
Benzol/álcool	38,8	0,99	3,7
Ácido acético + álcali	9,3	0,39	2,6
Álcali	31,7	0,53	7,5
Acetilação	33,2	0,35	8,3
Térmico	42,0	1,22	3,5
Álcali-térmico	27,6	0,70	4,7
Térmico-álcali	25,7	0,71	4,4

Obs.: tex = unidade de densidade linear, equivalente à massa em gramas de 1000 metros de fibra, fios ou outros produtos têxteis (ASTM D123-07).

As alterações na morfologia das fibras vegetais tratadas são acompanhadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme as Figuras 4 e 5.

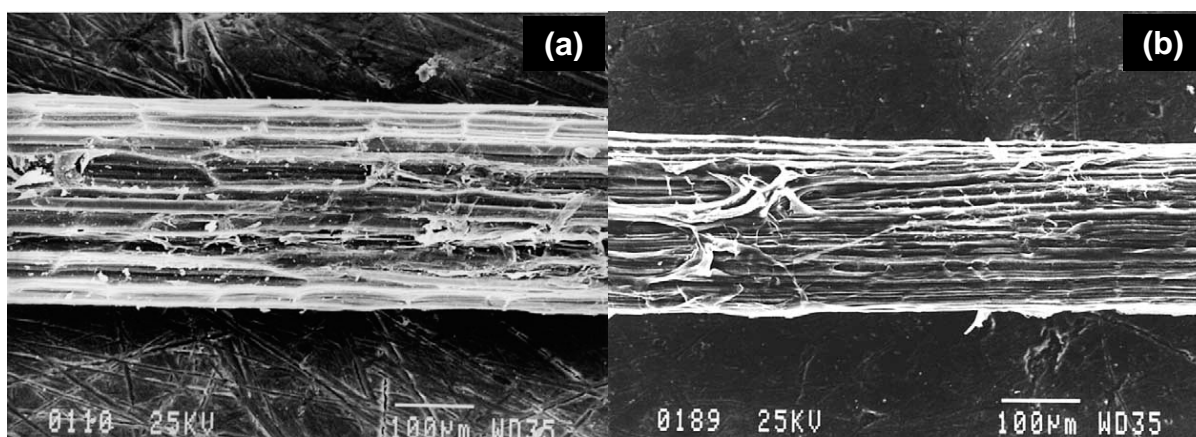


Figura 4 – Micrografias de MEV de fibras de sisal *in natura* (a) e tratada com NaOH 5% por 5 h a 80°C e, em seguida, com CH₃COOH glacial por 1 h a 26°C (b) [45].

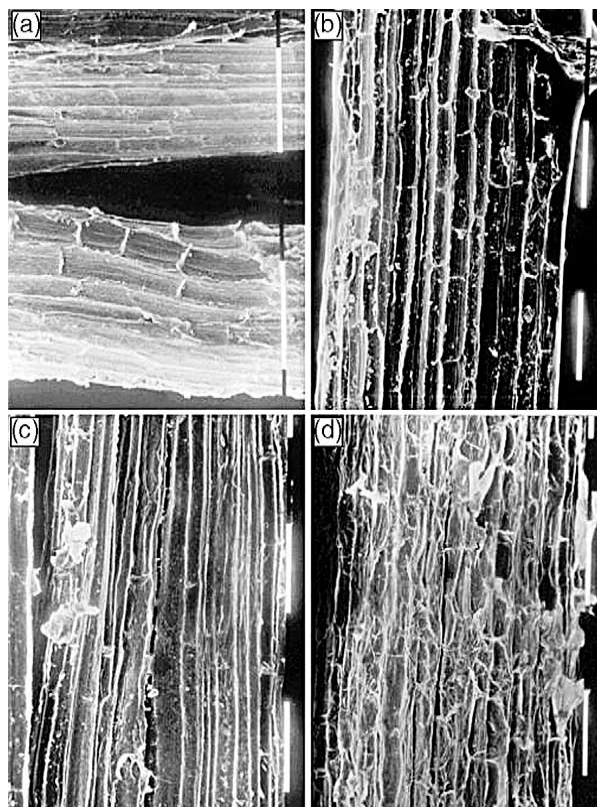


Figura 5 – Micrografias de MEV de fibras de sisal *in natura* (a), e tratadas por 1 h com N-isopropilacrilamida 1% (b), N-isopropilacrilamida 2% (c) e N-isopropilacrilamida 3% (d).

Aumento de 248× [16].

Em suma, os tratamentos podem adicionar grupamentos químicos específicos, remover cadeias de material fracamente ligado e/ou grupos de baixa massa molecular, resultando no aumento da rugosidade superficial e conseqüente aumento da área superficial ativa [18]. Também é frequentemente relatada uma diminuição da absorção de água pela fibra após o tratamento [13].

3.2.1 O tratamento alcalino

O tratamento alcalino, normalmente realizado em solução aquosa de NaOH [13-16, 19], é um dos métodos químicos mais usados para as diversas fibras vegetais. A importante modificação ocasionada por esse tratamento é o rompimento da ligação de hidrogênio no grupo OH presente na estrutura da fibra, aumentando assim a rugosidade superficial (Equação 1).



Esse tratamento remove certa quantidade de lignina, cera e óleos que recobrem a superfície externa da parede celular da fibra, além de despolimerizar a celulose. A adição de solução aquosa de NaOH na fibra promove a ionização do grupo OH a alcóxido [20]. Embora esse tratamento aumente a adesão com uma matriz polimérica, ele notadamente diminui a resistência mecânica da fibra se for muito severo [14-16, 19, 21], conseqüentemente, prejudicando a resistência do compósito fabricado com estas fibras.

A Figura 6 apresenta as micrografias de MEV para as fibras de sisal *in natura* e tratada com NaOH a 80°C. Pode ser observada na Figura 6(a) a presença de impurezas na superfície da fibra e as células parenquimáticas características da folha na qual a fibra esteve incorporada. A Figura 6(b) mostra que, após o tratamento alcalino, as impurezas e as camadas da cutícula de cera na superfície da fibra são removidas. As células do parênquima são também parcialmente removidas e as fibrilas começam a separar umas das outras devido à ação da solução alcalina que extrai o componente de cimentação, principalmente lignina [45].

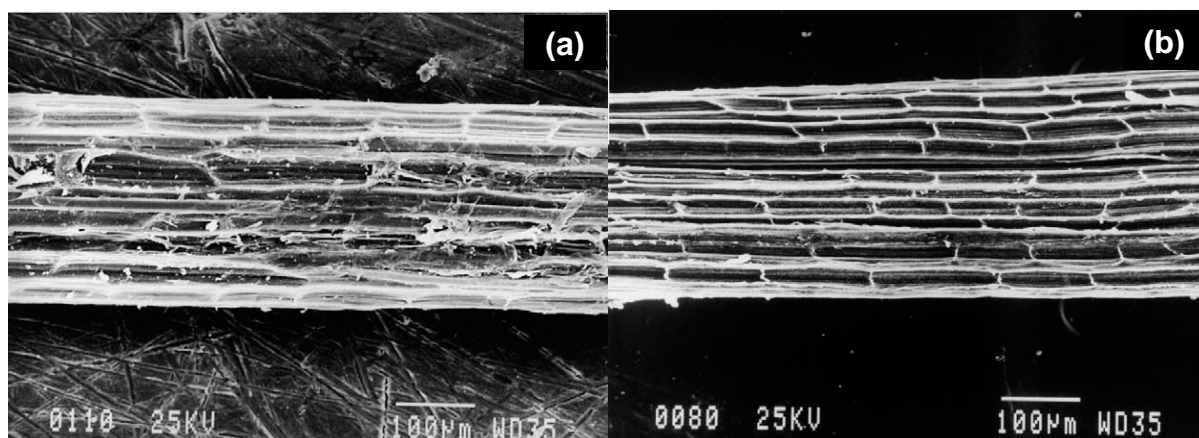


Figura 6 – Micrografias de MEV de fibras de sisal *in natura* (a) e tratada primeiramente com NaOH 5% por 5 h a 80°C (b) [45].

A Figura 7 mostra o efeito das condições do tratamento químico no índice de cristalinidade das fibras de bambu. Na Figura 7(a), a concentração de NaOH abaixo de 8% resulta em um leve aumento do índice de cristalinidade. A maior eficiência de transição polimórfica da celulose é obtida na concentração de NaOH igual a 16%.

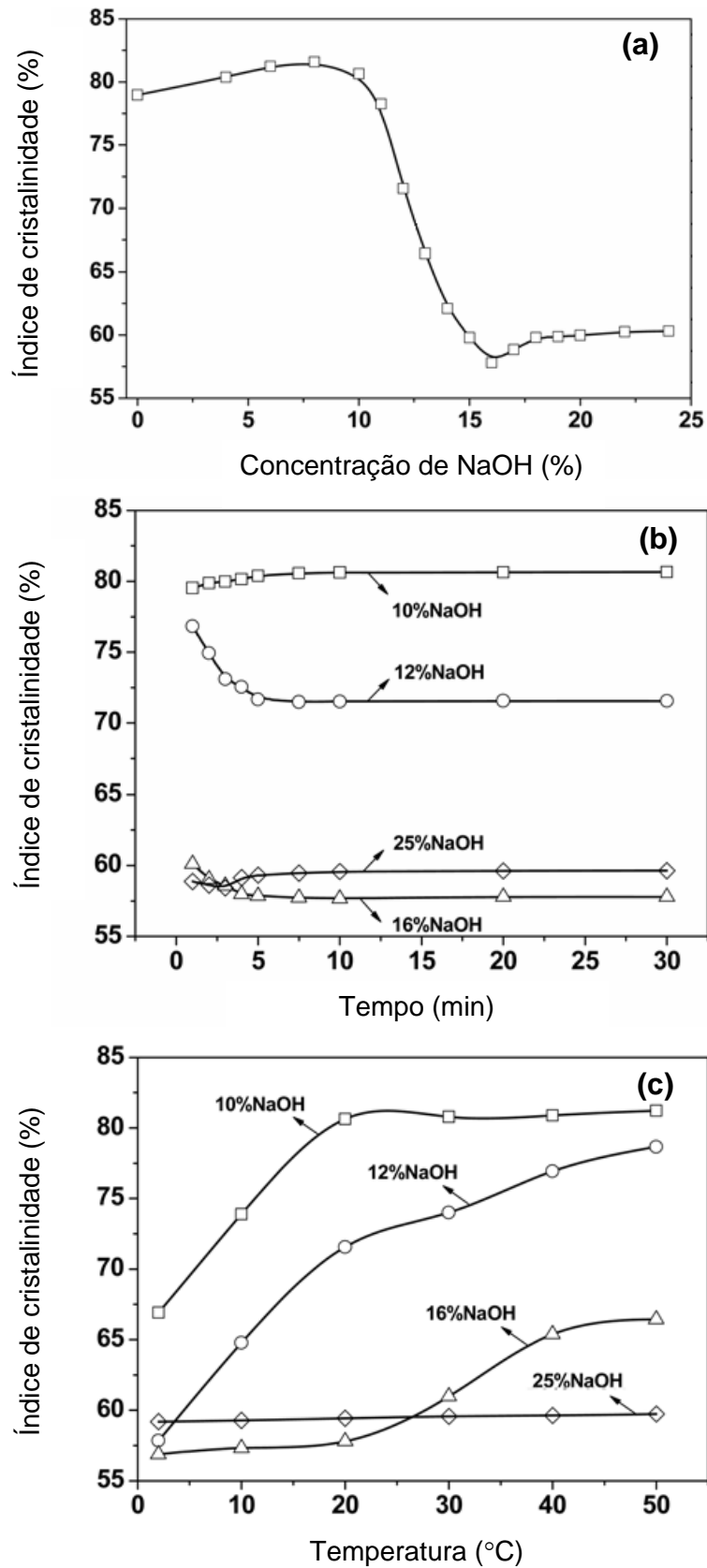


Figura 7 – Índice de cristalinidade das fibras de bambu em função da concentração de NaOH (20 min, 20°C) (a), do tempo de tratamento (20°C) (b) e da temperatura de tratamento (20 min) (c) (adaptada de [46]).

Na Figura 7(b), para a concentração de NaOH igual a 10%, nenhum efeito do tempo de tratamento é observado. No entanto, para as concentrações de NaOH iguais a 12 e 16%, os efeitos esperados são notados nos 5 min iniciais. A maior eficiência na conversão do látice de cristal é alcançada durante os primeiros 10 min, não sendo observado efeito mais acentuado com o aumento do tempo de tratamento. Enquanto o tratamento com solução de NaOH 25% provoca o efeito inverso após 3 min.

Na Figura 7(c), o efeito da temperatura de tratamento igualmente depende da concentração de NaOH. O índice de cristalinidade aumenta com o aumento da temperatura de tratamento, exceto para a concentração de NaOH de 25% [46].

3.3 A fibra de sisal

O Brasil é o maior produtor mundial de sisal [29], seguido por Quênia e Tanzânia, e segundo os dados do IBGE (2009), apresenta uma produção anual de 245.389 t, sendo a Bahia (95%) e a Paraíba (4%) os maiores Estados produtores. Rio Grande do Norte, Ceará e Pernambuco somam 1% da produção anual. As fibras de sisal são extraídas das folhas das plantas de sisal, que são principalmente exploradas na região Nordeste do Brasil, onde apresentam importância para a economia local. O sisal é atualmente uma das mais importantes fibras vegetais e tem o potencial de substituir parcialmente fibras sintéticas [4]. Outras vantagens do sisal incluem a facilidade de modificação superficial [47], sua abundância no Brasil, facilidade de cultivo e seu baixo custo. Comparado à fibra de vidro, o sisal não apresenta problemas relacionados à sua disposição final e toxicidade, além de não causar danos por abrasão aos equipamentos utilizados no processamento [48].

3.3.1 Efeito do tratamento alcalino nas características das fibras de sisal

As fibras de sisal possuem impurezas superficiais, tais como cera e óleos naturais e, por vezes, os óleos usados na extração dessas fibras podem também

serem depositados na sua superfície [47]. Na Figura 8(a) pode ser observada a trama de impurezas fracamente ligadas e que circundam a fibra *in natura*, e na Figura 8(b) vazios no centro das células em forma hexagonal. Na Figura 9(a) pode-se observar que a trama de impurezas é reduzida de tamanho, sendo o material (parede celular primária) dissolvido pela solução de NaOH 0,24% e, na Figura 9(b), o estreitamento ou fechamento das crateras, devido ao empacotamento de material mais denso (cristalino) no nível S_2 , em comparação com a Figura 8.

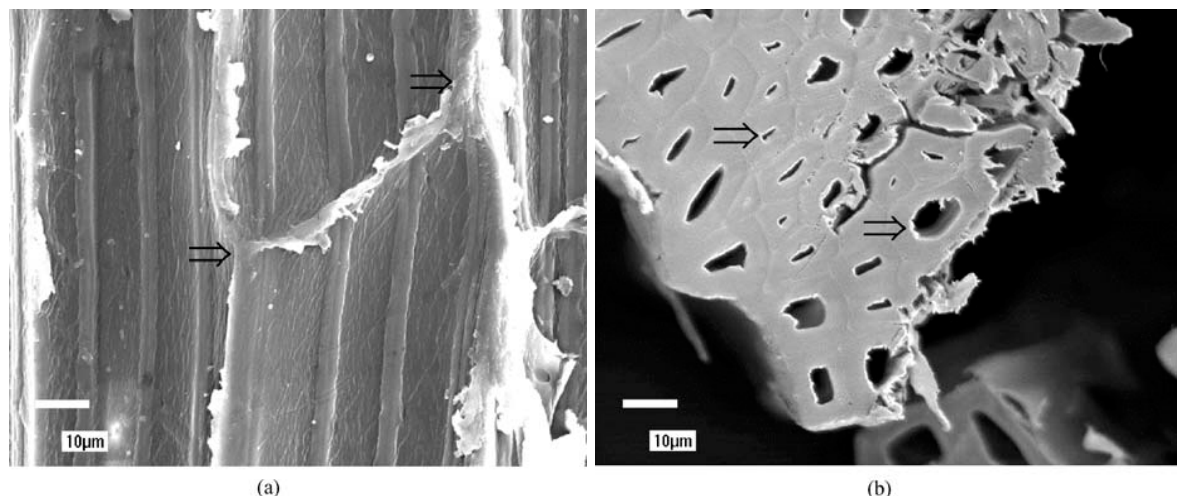


Figura 8 – Secção longitudinal (a) e transversal (b) de monofilamento de sisal *in natura* [47].

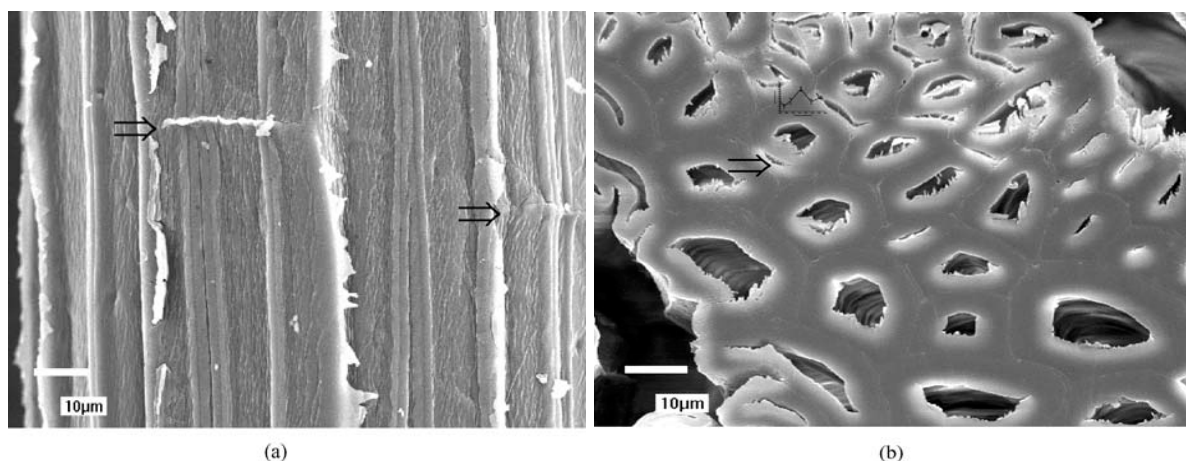


Figura 9 – Secção longitudinal (a) e transversal (b) de monofilamento de sisal tratado com NaOH 0,24% [47].

O tratamento também influencia o diâmetro equivalente (ϕ_{eq}) e as propriedades mecânicas da fibra. O aumento do ϕ_{eq} com a diminuição da resistência à tração (σ^*) e diminuição do módulo de elasticidade (E) (de 0 a 0,03% NaOH) se

deve a degradação da parede celular primária (Figura 10). Em concentrações maiores, a pectina é degradada e removida juntamente com a parede celular, causando diminuição no ϕ_{eq} e aumentando a σ^* e o E.

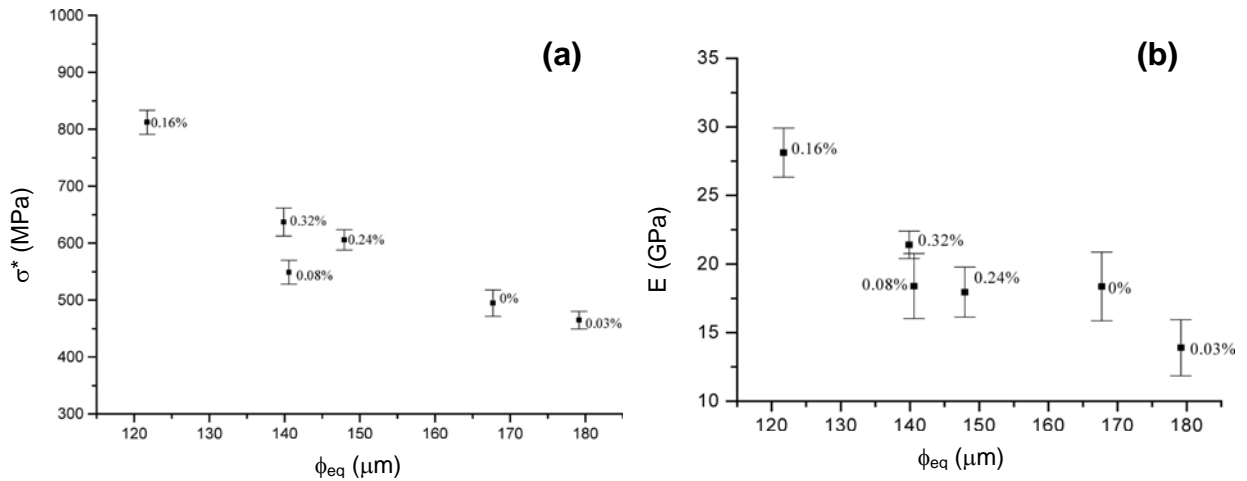


Figura 10 – Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) da fibra de sisal com respeito ao diâmetro equivalente (adaptada de [47]).

3.4 Degradação e proteção de polissacarídeos em meio alcalino

A abordagem do mecanismo de degradação e de proteção de polissacarídeos (ex. celulose [22, 24-25] e xiloglucana [23]) em meio alcalino e aquoso, vem sendo aplicada com a utilização de agentes de proteção contendo íons boroidreto (BH_4^-) [23], pois tais íons se mostraram eficazes em minimizar a degradação de polissacarídeos [25].

3.4.1 Mecanismo de degradação da celulose

Postula-se previamente que um mecanismo desconhecido pelo qual o cristalino ou a inacessível redução dos grupos terminais da cadeia de polissacarídeo, que ficariam temporariamente susceptíveis ao ataque alcalino, é responsável pela baixa taxa de degradação da celulose. A degradação de material

celulósico em um ambiente alcalino resulta na formação de compostos de baixa massa molecular solúveis em água. Os produtos de degradação em meio alcalino mais importantes são o ácido 3-deoxi-2-C-hidroximetil-D-*eritro*-pentanóico (conhecido como ácido α -isosacarínico e abreviado para α -ISA) e o ácido 3-deoxi-2-C-hidroximetil-D-*treo*-pentanóico (conhecido como ácido β -isosacarínico e abreviado para β -ISA). O α -ISA pode ser formado seguindo basicamente dois diferentes mecanismos de reação, como mostra a Figura 11 [22] e se detalha a seguir.

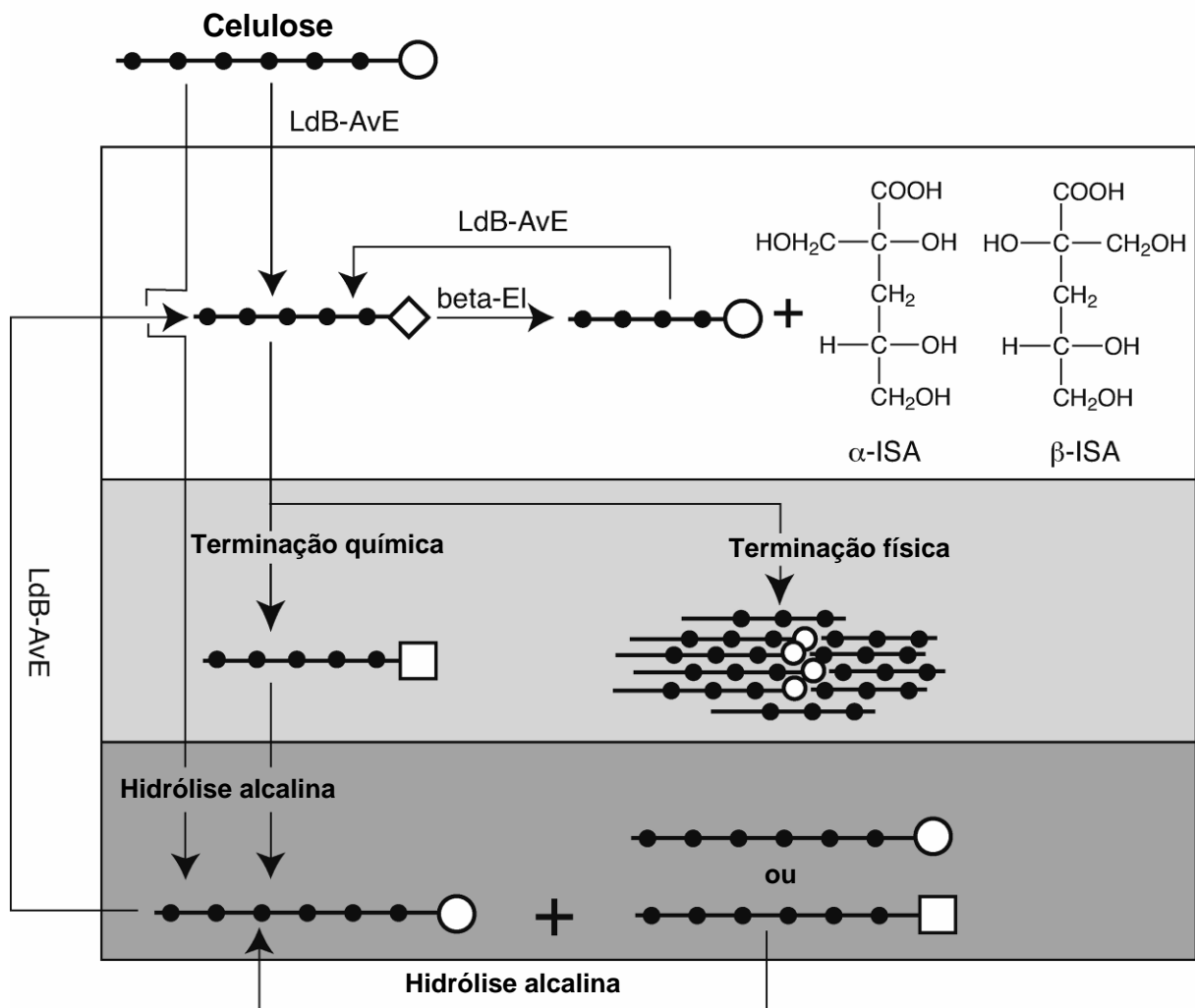


Figura 11 – Esquema simplificado para os processos envolvidos na degradação alcalina de celulose. Os comprimentos de cadeia não são representados em escala e não indicam mudanças no comprimento da cadeia devido à progressão das reações. Símbolos: unidades monoméricas de glucose (●); grupos redutores terminais (○, grupo funcional aldeído); grupos finais de terminação química (□, ácido metasacarínico); grupos terminais ativados (◇, grupo funcional enolato). As reações referidas são as transformações de Lobry de Bruin–Alberda van Ekenstein (LdB–AvE) e uma β -eliminação (beta-EI) (adaptada de [22]).

O primeiro tipo é uma conversão do grupo redutor terminal da cadeia de polissacarídeo em um produto reativo intermediário (enol), que será hidrogenado (aldeído) para ser fragmentado (a reação de propagação é mostrada no bloco superior da Figura 11) para formar tanto α -ISA ou β -ISA. A celulose é degradada apenas em parte por este tipo de reação porque o produto reativo intermediário é convertido a um grupo terminal metasacarínico não reativo (terminação química) ou porque a degradação atinge regiões cristalinas da cadeia de polissacarídeo, onde a reação de *peeling-off* não pode prosseguir por impedimento estéreo (terminação física), conforme o bloco intermediário na Figura 11. As reações de propagação e terminação em conjunto são chamadas na literatura de reação de *peeling-off*.

O segundo tipo de reação, a cisão *midchain* ou hidrólise alcalina, é uma clivagem aleatória de ligações glicosídicas dentro da cadeia de polissacarídeo. Um grupo redutor terminal é recriado em um dos dois fragmentos de cadeia, após a reação de *peeling-off* ser reiniciada, conforme a caixa cinza-escuro da Figura 11. A celulose pode assim ser completamente degradada a produtos monoméricos através da ação conjunta das reações de *peeling-off* e de cisão *midchain*. Como informação adicional, devido à baixíssima taxa de cisão *midchain*, os dados cinéticos confiáveis foram apenas obtidos em um intervalo de alta temperatura entre 140 e 180°C [22].

3.4.2 O íon boroidreto como agente protetor

Compostos químicos contendo íons hidreto (H^-), como por exemplo o boroidreto de sódio ($NaBH_4$), utilizados durante o tratamento químico em meio aquoso e alcalino, podem atuar como agente redutor no grupo terminal redutor (aldeído) presente no C-1 livre da cadeia de polissacarídeos (constituídos por unidades monoméricas, os monossacarídeos, 3-O- e/ou 4-O-substituídas). Para a celulose, esses constituintes proporcionam estabilidade estrutural às fibras e são severamente degradados nessas condições de pH pela diminuição drástica do GP. A utilização de um agente redutor adequado poderia evitar a degradação de unidades monossacarídicas terminais que ocorre por mecanismo denominado de *end-wise degradation* ou β -eliminação (*peeling* ou *unzipping*) [25].

3.5 Avaliação da molhabilidade e da adesão na interface fibra/matriz

O comportamento mecânico e a durabilidade de materiais compósitos não dependem apenas das propriedades de cada componente (matriz e fibra), mas também das propriedades da interface [49]. A Figura 12 mostra o comportamento de uma gota líquida de resina epóxi formada em um monofilamento de sisal. Os parâmetros h_1 e L podem ser facilmente medidos, e são usados para avaliar o ângulo de contato (θ°), conforme a Tabela 4. Quanto menor for o ângulo de contato, maior será a molhabilidade [50].

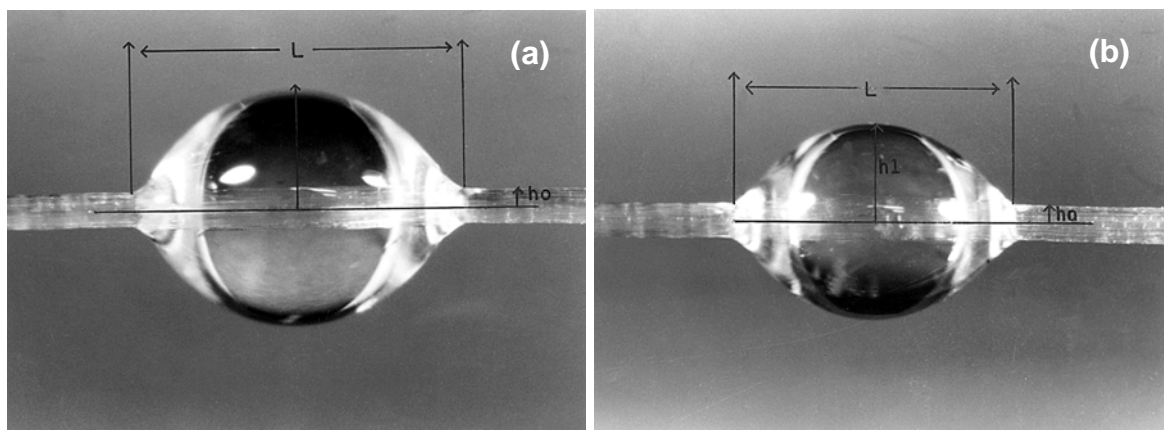


Figura 12 – Uma gota líquida de resina epóxi depositada em uma fibra de sisal *in natura* (a) e tratada com NaOH 5% (b) [15].

O aumento no grau de molhabilidade serve como um indicativo para uma boa adesão, já que a adesão depende do grau de molhabilidade [51].

Tabela 4 – Ângulo de contato estimado entre resina epóxi e monofilamento de fibra de sisal (adaptada de [15]).

NaOH (%)	L (10^{-6} m)	h_1 (10^{-6} m)	θ°
0	1830	690	47
5	1920	606	34

A eficiência de um determinado tratamento superficial, que é realizado em uma etapa adicional e anterior à fabricação do compósito, pode ser quantificada através de métodos diversos. O *pull-out* [52-53] é o teste mais direto, e envolve o

arrancamento/destacamento de uma fibra única parcialmente embebida em um bloco de polímero, conforme ilustra a Figura 13. Este teste é muito útil para a avaliação prévia do comportamento mecânico de compósitos, pois quantifica o potencial de reforço das fibras sem ser afetado por problemas advindos do processo de fabricação, ou seja, dispersão das fibras na matriz, eventual ocorrência de reações de degradação devido ao aquecimento, etc.

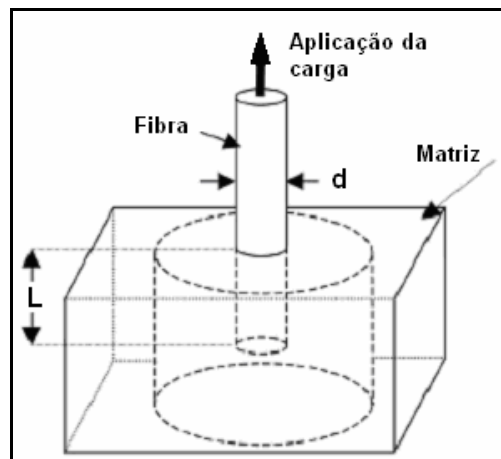


Figura 13 – Ensaio de *pull-out* (adaptada de [53]).

A Tabela 5 apresenta resultados de *pull-out* do sisal tratado de formas distintas. Pode ser verificado que todos os tratamentos resultaram em uma maior resistência interfacial (τ_c) do sisal à resina poliéster, em relação à fibra *in natura*.

Tabela 5 – Adesão por *pull-out* de fibras de sisal com poliéster (adaptada de [16]).

Tratamento	Resistência interfacial – τ_c (MPa)
<i>In natura</i>	2,6 (\pm 0,6)
NaOH 0,25%	4,5 (\pm 1,3)
NaOH 0,5%	5,2 (\pm 1,3)
NaOH 1%	5,9 (\pm 1,0)
NaOH 2%	6,9 (\pm 1,1)
NaOH 5%	6,7 (\pm 1,6)
NaOH 10%	6,3 (\pm 1,4)
N-isopropilacrilamida 1%	5,9 (\pm 1,7)
N-isopropilacrilamida 2%	6,8 (\pm 1,5)
N-isopropilacrilamida 3%	5,8 (\pm 1,9)

A Figura 14 mostra a resistência interfacial (quantificada por testes de *pull-out*) de fibras de sisal com diferentes condições de tratamento em matriz polimérica baseada em amido. Na Figura 14(a), os valores mostram que a τ_c não aumenta com o tratamento alcalino a 25°C. É evidente a partir desta figura que a dispersão dos resultados é bastante elevada. No caso das fibras acetiladas, na Figura 14(b), a τ_c diminui com o tratamento, mostrando a baixa adesão entre as fibras e a matriz [49].

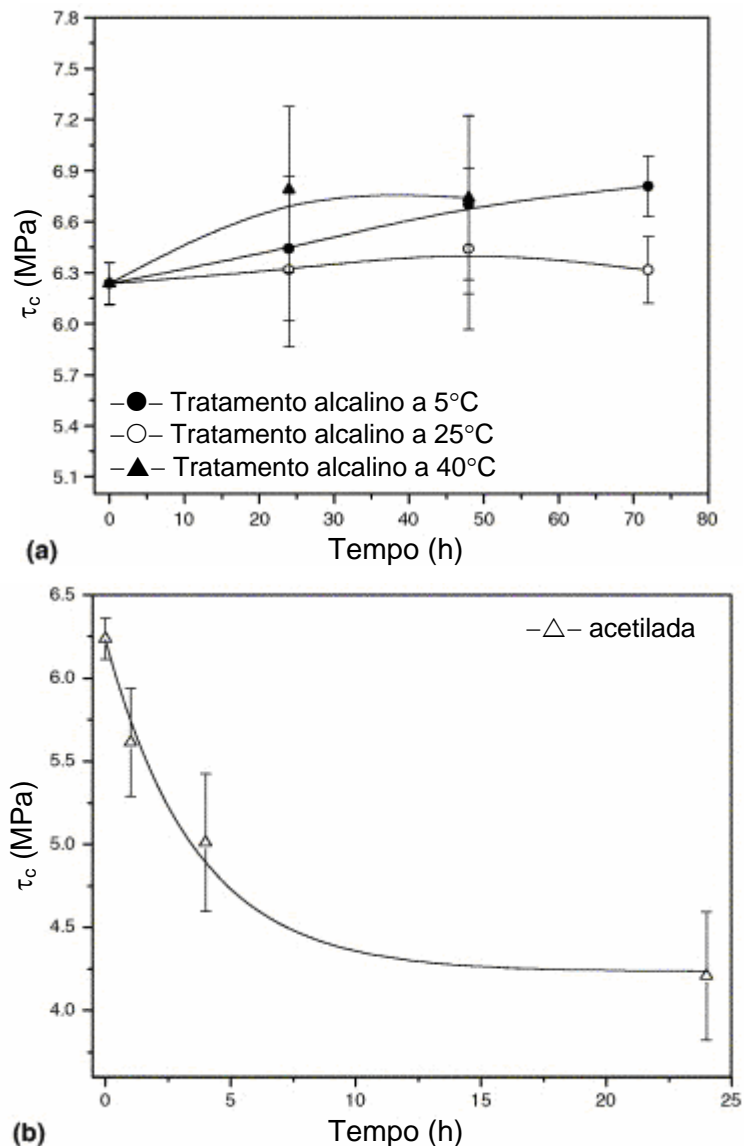


Figura 14 – Resistência interfacial como uma função do tratamento na fibra: tratada com NaOH 5% m/v (a) e acetilada com CH₃COOH glacial (b) (adaptada de [49]).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

As fibras de sisal foram adquiridas, na forma de corda, na Casa Gaúcha de Barbantes (Porto Alegre/RS), sendo as densidades lineares para o fio e para a fibra de 2588 e 31 tex (g/km), respectivamente. Ácido acético glacial P.A. 99,7% (Quimex), boroidreto de sódio P.A. 97% (Nuclear), hidróxido de sódio P.A. 98% (Vetec), resina poliéster insaturada ortoftálica e pré-acelerada – UCEFLEX UC 5518 (Elekeiroz) e iniciador peróxido de etilmetilcetona (PMEK) – Butanox[®] M-50 (Akzo Nobel) foram utilizados como recebidos.

4.2 Métodos

4.2.1 Tratamento das fibras

Os fios de sisal foram cortados em tamanhos de, aproximadamente, 40 cm e as suas fibras separadas e selecionadas manualmente. As fibras de sisal foram modificadas superficialmente pela imersão em solução aquosa de hidróxido de sódio – NaOH (0, 2, 5 ou 10%, m/v), com ou sem a adição de boroidreto de sódio – NaBH₄ (1%, m/v), em bateladas de 3,8 g de fibras para cada 500 mL de solução, por 15, 30 ou 60 min, a 20 ou 40°C, e sob agitação mecânica (70 rpm). Em seguida, foram neutralizadas com solução aquosa de ácido acético – HAc (0,2%, m/v), lavadas com água destilada, secas em estufa com circulação de ar a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ por 1 h e condicionadas. Esta sequência de etapas é mostrada no fluxograma da Figura 15.

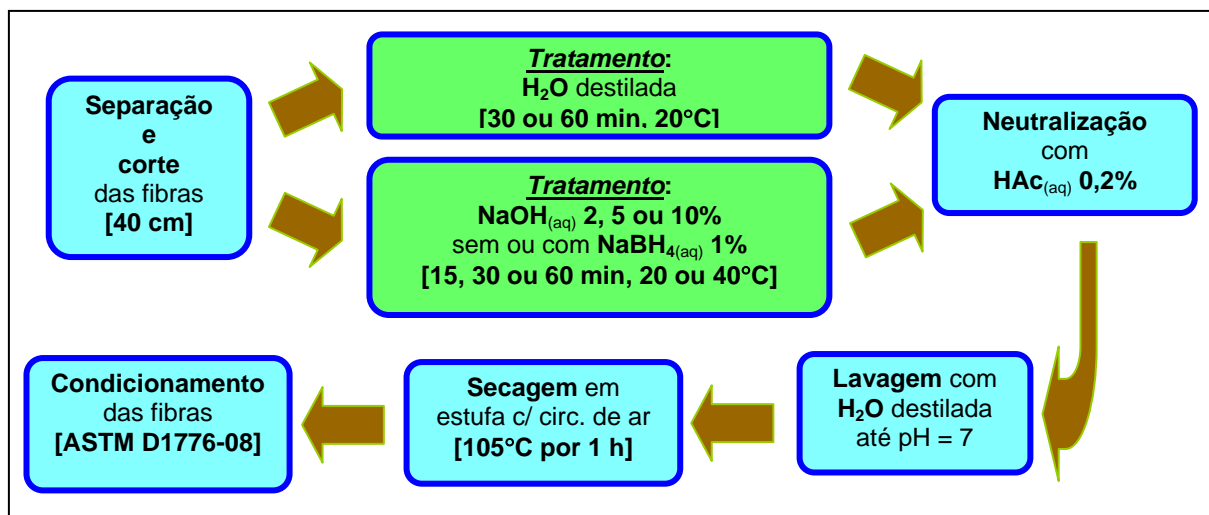


Figura 15 – Rotas de tratamento das fibras.

Devido a grande quantidade de fibras necessária para os testes de densidade aparente (ρ), utilizou-se fibras de, aproximadamente, 4 cm e tratadas em bateladas de 40 g de fibras para cada 1000 mL de solução (sem agitação mecânica).

Ao longo do trabalho, as fibras tratadas serão referidas pela nomenclatura apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Nomenclatura usada para identificar os tratamentos aplicados nas fibras de sisal.

H ₂ O_t30	Lavagem com água por 30 min
H ₂ O_t60	Lavagem com água por 60 min
OH2_t60	Tratamento com 2% (m/v) de NaOH por 60 min
OH2_BH_t60	Tratamento com 2% (m/v) de NaOH e 1% (m/v) de NaBH ₄ por 60 min
OH5_t15	Tratamento com 5% (m/v) de NaOH por 15 min
OH5_t30	Tratamento com 5% (m/v) de NaOH por 30 min
OH5_t60	Tratamento com 5% (m/v) de NaOH por 60 min
OH5_t60_T40	Tratamento com 5% (m/v) de NaOH por 60 min a 40°C
OH5_BH_t60_T40	Tratamento com 5% (m/v) de NaOH e 1% (m/v) de NaBH ₄ por 60 min a 40°C
OH5_BH_t15	Tratamento com 5% (m/v) de NaOH e 1% (m/v) de NaBH ₄ por 15 min
OH5_BH_t30	Tratamento com 5% (m/v) de NaOH e 1% (m/v) de NaBH ₄ por 30 min
OH5_BH_t60	Tratamento com 5% (m/v) de NaOH e 1% (m/v) de NaBH ₄ por 60 min
OH10_t60	Tratamento com 10% (m/v) de NaOH por 60 min
OH10_BH_t60	Tratamento com 10% (m/v) de NaOH e 1% (m/v) de NaBH ₄ por 60 min

4.2.2 Caracterização das fibras

As alterações na morfologia das fibras tratadas, e escolhidas aleatoriamente, foram acompanhadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio JEOL modelo JSM-6060. As amostras foram recobertas com ouro e se utilizou 10 kV.

A densidade aparente (ρ) das fibras foi determinada segundo a norma ISO 1183-1:04 com a utilização de um picnômetro, através da Equação (2). Usou-se água destilada como líquido de referência, e o teste foi conduzido à temperatura ambiente.

$$\rho = \frac{m_s \times \rho_{LL}}{m_1 - m_2} \quad (2)$$

onde: m_s é a massa aparente da amostra, m_1 é a massa aparente do volume de líquido necessário para preencher o picnômetro vazio, m_2 é a massa aparente do volume de líquido necessário para preencher o picnômetro contendo a amostra, ρ_{LL} é a densidade do líquido a 20°C.

O teor de umidade (C) das fibras foi determinado de acordo com a norma ASTM D2654-89 e estimado através da Equação (3). A balança e o termômetro utilizados permitiram uma exatidão de 0,0001 g e 1°C, respectivamente, e em cada teste foram utilizados 5 g de fibras cortadas em um comprimento de, aproximadamente, 15 mm. A amostra foi colocada em estufa com circulação de ar e temperatura estabilizada em $105 \pm 1^\circ\text{C}$ até que a diferença entre pesagens sucessivas, separadas por um intervalo de tempo de secagem de $2 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$, fosse de, no máximo, 0,01%.

$$C = \left(\frac{A - D}{A} \right) \times 100\% \quad (3)$$

onde: D e A são, respectivamente, as massas do material antes e após a secagem.

Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um aparelho TA Instruments modelo 2050, conduzidas em atmosfera de N_2 , com 5 mg de amostra e velocidade de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ desde a temperatura ambiente até próximo de 1000°C .

Espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum 1000, utilizando a técnica do disco de KBr contendo em torno de 6% (m/m) de amostra, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

Filamentos individuais das fibras foram escolhidos aleatoriamente a partir dos fios e ensaiados em tração. O condicionamento das amostras foi realizado de acordo com a norma ASTM D1776-08. Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D2256-02, em uma máquina universal de ensaios (EMIC DL 10.000) equipada com célula de carga de 50 N. A velocidade de ensaio e a distância entre garras foram mantidas constantes para todos os testes, sendo $5\text{ mm}/\text{min}$ e 100 mm , respectivamente. Uma pré-carga de aproximadamente $0,5\text{ N}$ foi aplicada antes do ensaio. Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente, geralmente 20°C . As garras utilizadas nos ensaios podem ser visualizadas na Figura 16.



Figura 16 – Garras para filmes utilizadas nos ensaios de tração das fibras.

Entre 18 e 50 fibras úteis foram ensaiadas em cada tratamento, excluindo-se aquelas que romperam na garra ou perto dela. Quando o teste era bem sucedido, ambas as extremidades de ruptura da fibra foram medidas com um micrômetro da Mitutoyo (modelo 2046F) com 0,01 mm de resolução para a avaliação do diâmetro. Também, a área da secção transversal da fibra rompida foi avaliada com o auxílio de um microscópio óptico Zeiss modelo Axio Scope.A1 com uma objetiva de 20×. A área foi calculada com auxílio do software AxioVision Release versão 4.7. A partir da área da secção transversal da superfície fraturada da fibra foi calculado um diâmetro equivalente médio (ϕ_{eq}) de ambas as extremidades rompidas. Os dados de diâmetro foram utilizados para estimar a resistência à tração (σ^*) e o módulo de elasticidade (E) da fibra, o qual foi obtido a 1,0% antes da deformação na ruptura (ε^*) da fibra.

4.2.2.1 Análise de Weibull

A distribuição de resistência de determinados materiais, particularmente a resistência à tração de fibras [14-15, 21, 47], pode ser considerada obedecer a uma distribuição de Weibull. As funções de densidade de probabilidade de Weibull e a distribuição cumulativa são dadas pelas Equações (4) e (5), respectivamente:

$$f(t) = \alpha\beta t^{\alpha-1} \exp(-\beta t^\alpha) \quad \text{onde, } t \geq 0, \alpha \geq 0, \beta \geq 0 \quad (4)$$

$$p = 1 - \exp(-\beta t^\alpha) \quad (5)$$

Os parâmetros α e β [54-55] determinam a forma e a escala da distribuição, respectivamente. O parâmetro β é chamado de “vida característica”, sendo a probabilidade de falha aproximadamente igual a 63,2%, e apresentando a mesma unidade de t . O parâmetro α é um número adimensional e, para valores na faixa de $3 \leq \alpha \leq 4$, a forma da distribuição é próxima à de uma distribuição normal. Esse parâmetro é o coeficiente angular da reta obtida pela linearização da Equação (5), sendo inversamente proporcional à dispersão dos valores da propriedade avaliada. Dois métodos são geralmente mencionados para estimar esses parâmetros: a

técnica de máxima probabilidade e a utilização da plotagem de probabilidade, adotada neste trabalho.

Um exemplo de utilização da distribuição de Weibull, para a σ^* neste trabalho está na Figura 17, de onde são obtidos os parâmetros T_{50} (mediana), β (T_{63}) e α .

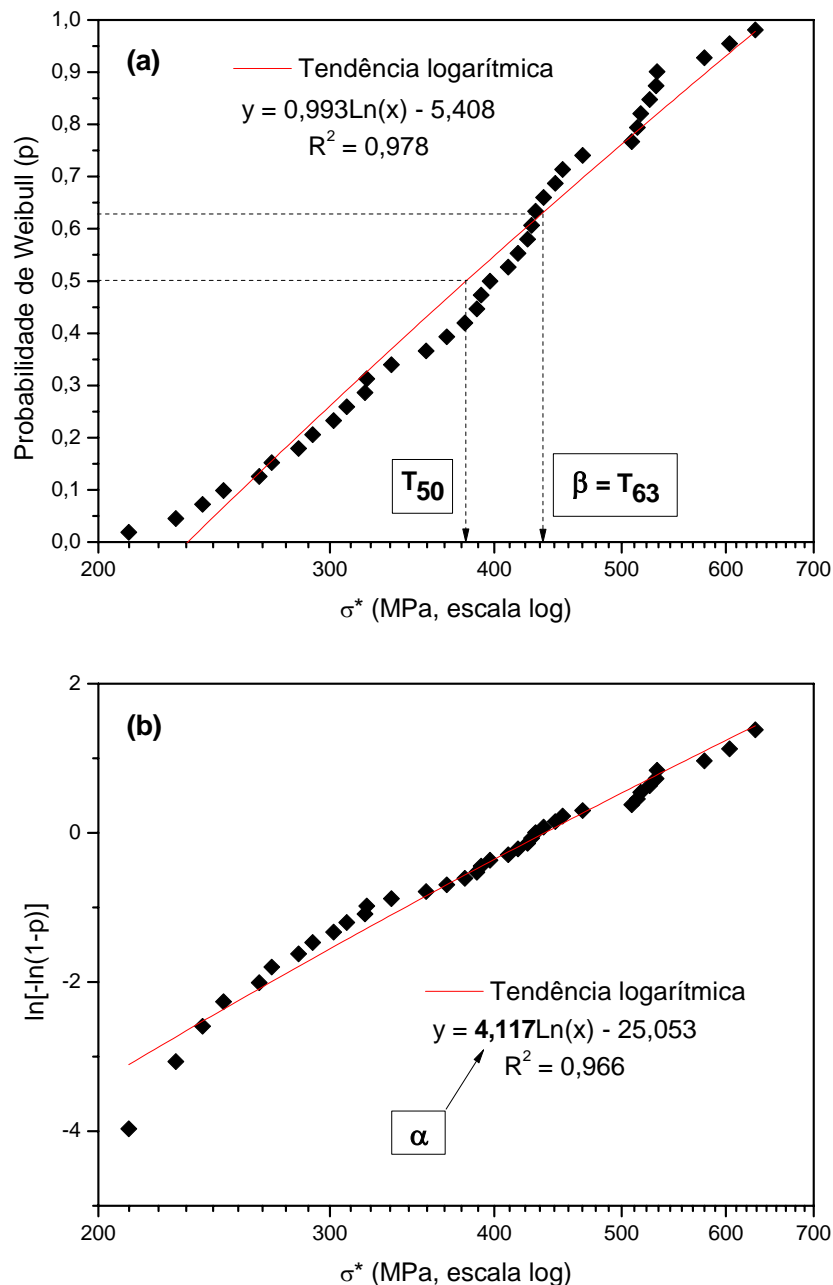


Figura 17 – Probabilidade de Weibull (a) e plotagem de probabilidade de Weibull (b) dos valores de resistência à tração para 37 fibras de sisal *in natura* [este trabalho].

Uma estimativa para o cálculo de p para cada ponto t foi realizada pelo *median rank* [56] conforme a Equação 6:

$$p \cong \frac{\text{Rank}(t) - 0,3}{n + 0,4} \quad (6)$$

onde: n é considerado o tamanho da amostra, $\text{Rank}(t)$ é o valor da medida correspondente à posição t quando os valores coletados das medidas forem disponibilizados em ordem crescente.

A fim de verificar a hipótese de que um determinado conjunto de dados segue uma distribuição de Weibull, Shapiro e Brain [57] formularam um ensaio analítico que tem formato semelhante aos testes W . Tal ensaio consiste em um procedimento bicaudal, em que os valores críticos superiores e inferiores, correspondentes a 1, 5 e 10% dos níveis de testes, são obtidos através da Equação (7):

$$W_p = \beta_0 + \beta_1 \ln(n) + \beta_2 (\ln n)^2 \quad (7)$$

onde: n é o tamanho da amostra, e β_0 , β_1 e β_2 são constantes apropriadas para o nível escolhido do teste.

Se $W_{0,05} \leq W_p \leq W_{0,95}$, o conjunto de dados segue uma distribuição de Weibull para 10% do nível de teste. Caso contrário, não se pode afirmar que tal conjunto de dados obedeça a uma distribuição de Weibull.

4.2.2.2 Ensaio de *pull-out*

Para avaliação da adesão na interface sisal/poliéster em teste de *pull-out*, uma fibra única (comprimento de 30 mm) foi parcialmente (aprox. 1,5 mm) incorporada a um bloco (1,2 × 1,2 cm) de poliéster e PMEK (1%, m/m), sendo esse curado e a fibra tracionada ao longo da sua orientação axial (longitudinal) até que houvesse o seu descolamento. A Figura 18 mostra o molde, em silicone, utilizado na preparação dos blocos de polímero contendo a fibra.

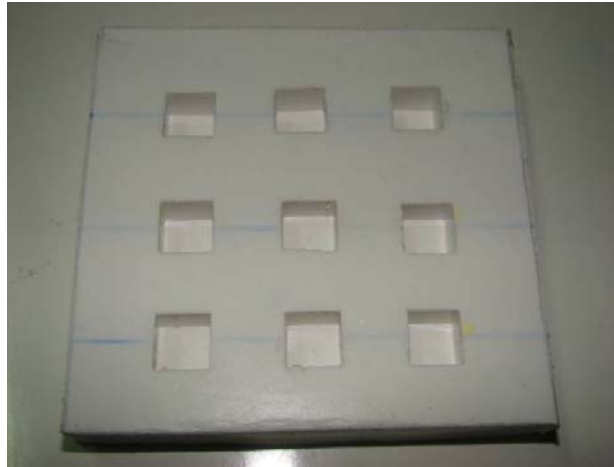


Figura 18 – Molde utilizado na preparação dos espécimes para os testes de *pull-out*.

Estes testes foram realizados em uma máquina universal de ensaios (EMIC DL 10.000) equipada com célula de carga de 50 N. Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente, geralmente 20°C, e com velocidade de ensaio constante (1 mm/min). O arranjo experimental utilizado pode ser visualizado na Figura 19.

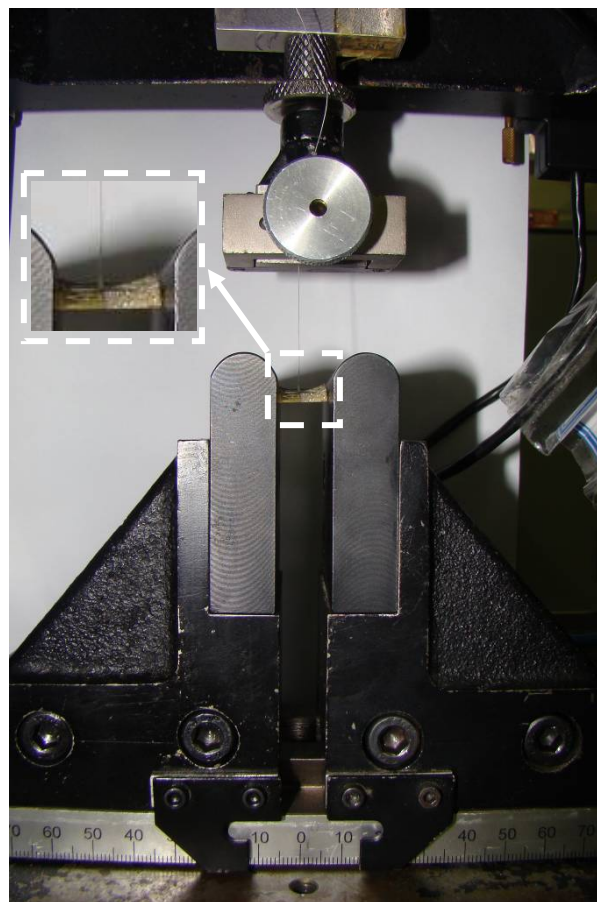


Figura 19 – Arranjo experimental utilizado nos testes de *pull-out* dos espécimes fibra/poliéster. No detalhe, o corpo de prova utilizado.

Entre 12 e 23 espécimes úteis foram ensaiados em cada tratamento, sendo a amostra descartada se a fibra rompia durante o ensaio. Quando o teste era bem sucedido, a altura embebida da fibra foi medida com um paquímetro digital da Mitutoyo (modelo 500-144B) e o ϕ_{eq} da fibra medido com um micrômetro da Mitutoyo (modelo 2046F), ambos com 0,01 mm de resolução. Quando bem sucedido, este teste gera uma curva de força de tração *versus* deslocamento, de onde a resistência interfacial (τ_c) pode ser obtida usando a Equação (8):

$$\tau_c \text{ (MPa)} = \frac{\text{Carga na falha}}{\text{Área interfacial}} = \frac{\text{Carga de } pull - out \text{ (N)}}{\pi \cdot \phi_{eq} \cdot L \text{ (mm}^2\text{)}} \quad (8)$$

onde: ϕ_{eq} é o diâmetro equivalente da fibra e L o seu comprimento de imersão.

A partir dos resultados de ϕ_{eq} , σ^* e τ_c com a matriz polimérica, pode-se calcular o comprimento crítico (l_c) das fibras pela equação de Kelly e Tyson [52] (Equação 9). Tal resultado simula uma condição real de transferência de tensões da matriz para a fibra em um compósito, a qual também leva em consideração a natureza do polímero utilizado. Em outras palavras, uma interface mais propícia à transferência de carga produz um menor valor do l_c da fibra [49].

$$l_c = \frac{\phi_{eq} \times \sigma^*}{2 \tau_c} \quad (9)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Aspecto morfológico

As micrografias de MEV indicam claramente que o tratamento alcalino afeta as fibras (Figuras 20 e 21). A fibra *in natura* (Figura 20a) é áspera ao toque e o tratamento torna as fibras mais macias ou claras (Figuras 20b-d e 21a-f). Impurezas de diversos tipos, comuns nos fios de sisal comercial, são facilmente removíveis por lavagem com água ou, com maior eficácia, com os tratamentos com NaOH, sem ou com NaBH₄. A lavagem com água removeu frações amorfas da superfície da fibra (parede celular primária) sem afetar sua integridade, e os tratamentos OH2_t60 e OH2_BH_t60 não foram capazes de remover completamente o nível S₁ da parede celular secundária.

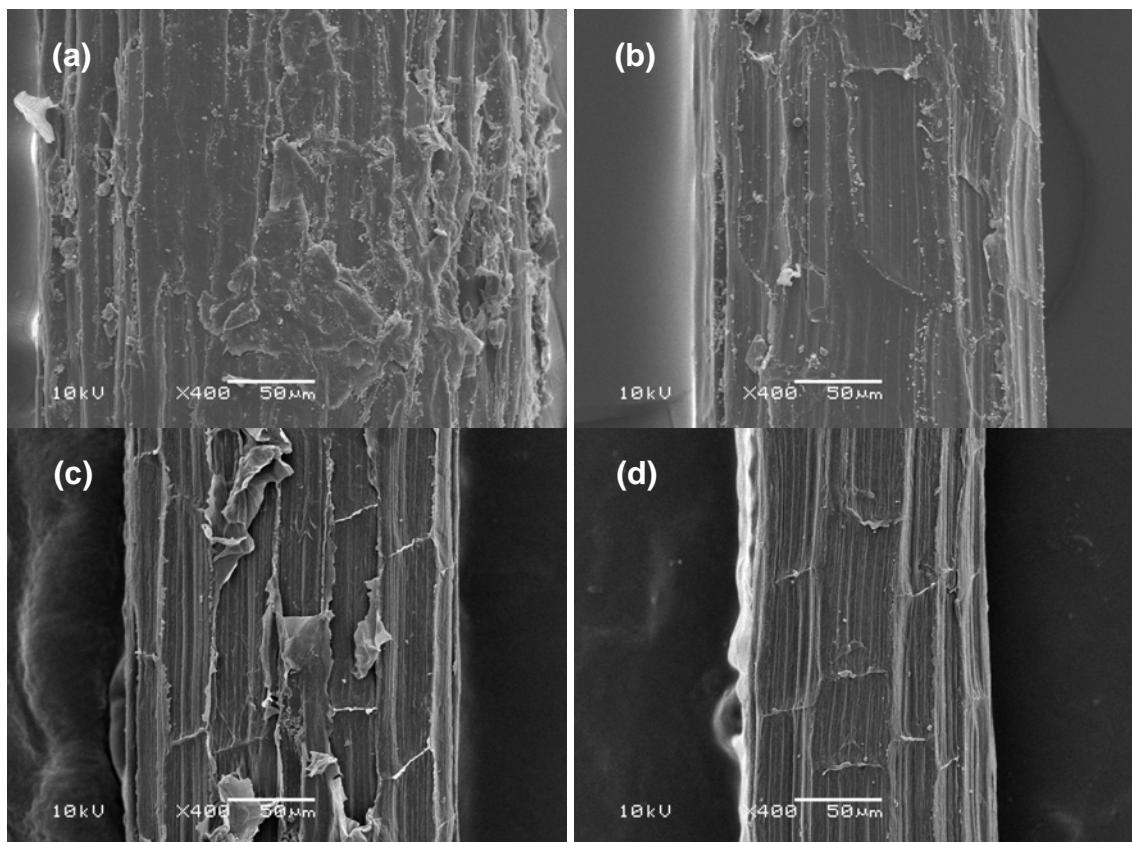


Figura 20 – Micrografias de MEV de fibra *in natura* (a), H₂O_t60 (b), OH2_t60 (c), e OH2_BH_t60 (d). Aumento e traço de 400× e 50 μm, respectivamente.

Com relação ao tratamento OH5_t60, foi verificado o início do processo de desfibrilação, que afeta a integridade da fibra por atingir o nível S₂. Entretanto, o aspecto da fibra OH5_BH_t60 foi similar ao da fibra H₂O_t60, embora o uso de apenas água não tenha sido capaz de remover impurezas e promover a rugosidade necessária para aumentar a interação fibra/matriz.

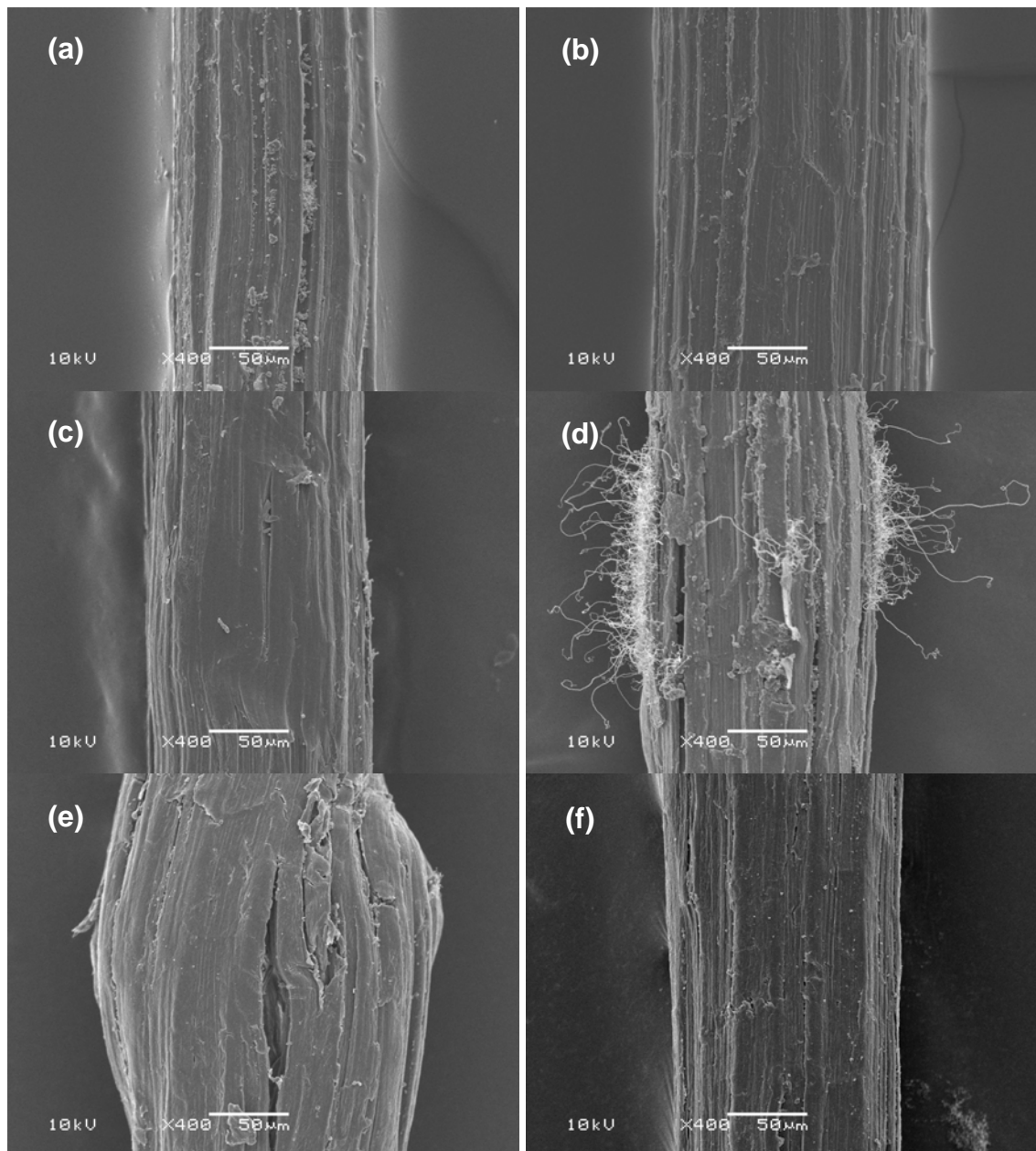


Figura 21 – Micrografias de MEV de fibra OH5_t60 (a), OH5_BH_t60 (b), OH5_t60_T40 (c), OH5_BH_t60_T40 (d), OH10_t60 (e), e OH10_BH_t60 (f). Aumento e traço de 400× e 50 μm, respectivamente.

O tratamento com OH10_t60 revelou ser bem drástico, causando a desagregação e o inchamento da fibra (pela possível ação no nível S_3), passando a ocorrer com menor intensidade na fibra OH10_BH_t60, quando se usou o NaBH_4 . O tratamento OH5_BH_t60_T40 revelou ser eficaz em promover a exposição das fibrilas (sugere-se que a maior parte delas se encontra no nível S_2 , o qual é responsável pelas propriedades mecânicas da fibra [47]), em relação aos demais tratamentos, o que pode indicar uma melhor interação fibra/matriz por interdifusão. Além disso, seu aspecto é similar ao da fibra OH5_t60. Assim, sugere-se que os tratamentos OH5_t60_T40 e OH5_BH_t60_T40 atuem no nível S_3 .

5.2 Propriedades físicas

Com relação à densidade, a Tabela 7 mostra uma tendência de aumento com o tempo de tratamento para as fibras tratadas apenas com NaOH 5% (podendo ser melhor elucidado quando o tempo passa de 15 para 30 min). Entretanto, quando é adicionado o NaBH_4 , pode-se observar o comportamento oposto.

Tabela 7 – Densidade aparente das fibras em função do tempo.

Tratamento	ρ (g/cm ³)
<i>In natura</i>	1,28 (\pm 0,02)
H ₂ O_t30	1,13 (\pm 0,02)
H ₂ O_t60	1,13 (\pm 0,01)
OH5_t15	1,41 (\pm 0,01)
OH5_t30	1,44 (\pm 0,01)
OH5_t60	1,46 (\pm 0,01)
OH5_BH_t15	1,47 (\pm 0,01)
OH5_BH_t30	1,45 (\pm 0,01)
OH5_BH_t60	1,44 (\pm 0,01)

Diferentes condições de tratamento resultam em diferentes valores de ρ , conforme apresentado na Tabela 8. Em comparação com o tratamento H₂O_t60, além de atuar na parede celular primária, o tratamento alcalino pode agir nos níveis

S_1 , S_2 e S_3 da parede celular secundária presente na fibra, conforme reportado no trabalho de Mwaikambo e Ansell [47]. Quando há interação da solução de NaOH no nível S_3 , ocorre uma densificação no nível S_2 , aumentando a ρ da fibra (conforme ocorreu na fibra OH10_t60). É notável a tendência de aumento com o acréscimo na concentração de NaOH. O efeito da temperatura sobre a ρ se mostrou pouco claro, já que foi considerada uma variável a mais nas condições de tratamento.

Tabela 8 – Densidade aparente das fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.

Tratamento	ρ (g/cm ³)
<i>In natura</i>	1,28 (\pm 0,02)
H ₂ O_t60	1,13 (\pm 0,01)
OH2_t60	1,45 (\pm 0,01)
OH2_BH_t60	1,40 (\pm 0,01)
OH5_t60	1,46 (\pm 0,01)
OH5_BH_t60	1,44 (\pm 0,01)
OH5_t60_T40	1,43 (\pm 0,01)
OH5_BH_t60_T40	1,43 (\pm 0,03)
OH10_t60	1,47 (\pm 0,02)
OH10_BH_t60	1,46 (\pm 0,01)

Tabela 9 – Teor de umidade das fibras em função do tempo.

Tratamento	C (%)	Coefficiente de variação (%)
<i>In natura</i>	9,1 (\pm 0,8)	8,9
H ₂ O_t30	7,8 (\pm 0,3)	3,5
H ₂ O_t60	7,7 (\pm 0,2)	3,1
OH5_t15	7,9 (\pm 0,2)	3,0
OH5_t30	7,7 (\pm 0,2)	2,2
OH5_t60	7,8 (\pm 0,2)	2,5
OH5_BH_t15	6,9 (\pm 0,4)	6,0
OH5_BH_t30	6,0 (\pm 0,2)	2,8
OH5_BH_t60	6,5 (\pm 0,1)	1,5

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 e a diminuição no seu desempenho mecânico, de acordo com Sydenstricker et al. [16]. Os valores de *C*, para os tratamentos com H₂O e NaOH 5% sem e com NaBH₄ em função do tempo, não demonstraram uma tendência clara de mudança (Tabela 9). Porém, com a adição do NaBH₄ é notável a diminuição de seu valor. Mesmo assim, vê-se que todos resultaram em um menor *C* em relação à fibra *in natura*.

A Tabela 10 apresenta os valores de *C* das fibras submetidas a diferentes condições de tratamento. Vê-se claramente que a fibra *in natura* apresentou um *C* elevado, em relação às fibras tratadas. Além disso, o tratamento OH5_BH_t60 resultou em uma relevante redução do *C* em relação ao tratamento OH5_t60, o que representa mais uma característica positiva deste tratamento. A adição de NaBH₄ não resultou na diminuição de *C* apenas para o tratamento a 40°C.

Tabela 10 – Teor de umidade das fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.

Tratamento	<i>C</i> (%)	Coefficiente de variação (%)
<i>In natura</i>	9,1 (± 0,8)	8,9
H ₂ O_t60	7,7 (± 0,2)	3,1
OH2_t60	6,1 (± 0,1)	1,7
OH2_BH_t60	6,0 (± 0,4)	6,8
OH5_t60	7,8 (± 0,2)	2,5
OH5_BH_t60	6,5 (± 0,1)	1,5
OH5_t60_T40	5,7 (± 0,1)	1,8
OH5_BH_t60_T40	6,0 (± 0,4)	6,7
OH10_t60	6,1 (± 0,4)	6,3
OH10_BH_t60	5,9 (± 0,4)	6,3

5.3 Diâmetro

A Figura 22 mostra uma micrografia de MEV, da secção transversal, para a fibra *in natura*. É possível constatar que a medida de sua área não é tão simples

como, por exemplo, a de uma fibra de vidro que apresenta a área perfeitamente circular.

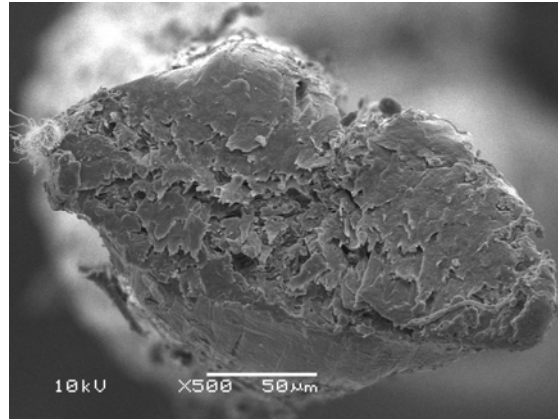


Figura 22 – Micrografia de MEV de uma fibra *in natura* obtida da secção transversal. Aumento e traço de 500× e 50 µm, respectivamente.

A Figura 23 apresenta duas micrografias ópticas referente às secções transversais das extremidades de uma fibra *in natura* ensaiada em tração e cujos valores médios das áreas (20380 e $21061 \mu\text{m}^2$) e dos ϕ_{eq} calculados (161 e $163 \mu\text{m}$) foram de $20720 \mu\text{m}^2$ e $162 \mu\text{m}$, respectivamente. A limitação de profundidade de foco que a microscopia óptica (MO) apresenta é evidente nesta figura, e impede a obtenção de imagens com melhor qualidade, dificultando as medidas de área.

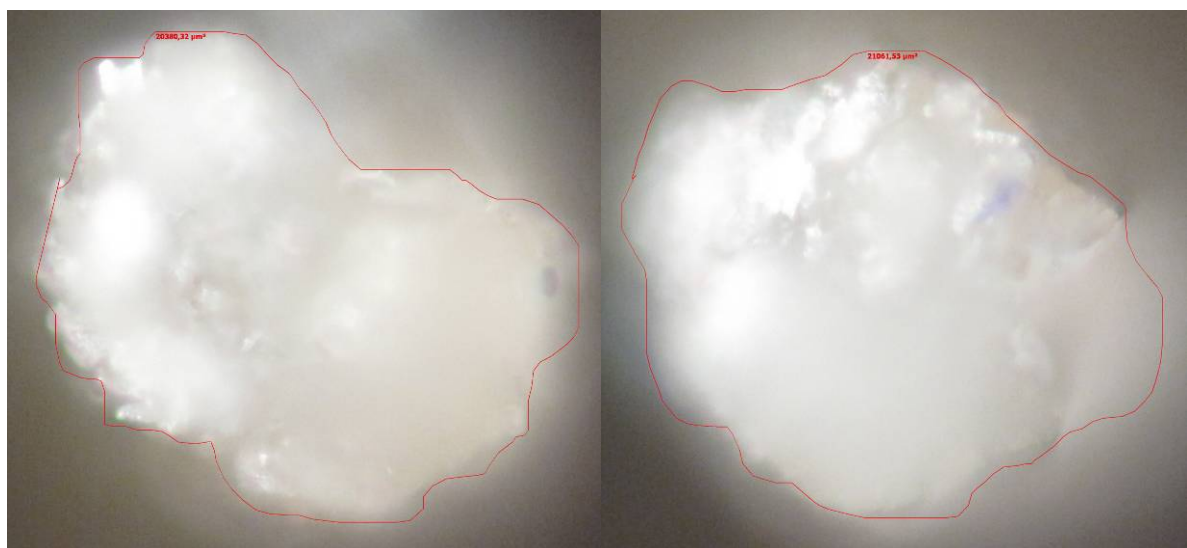


Figura 23 – Micrografias ópticas obtidas da superfície de fratura para uma fibra *in natura* ensaiada em tração. Aumento de 200×.

A Tabela 11 apresenta os resultados de ϕ_{eq} para a fibra *in natura* medidos por MO e por micrômetro, e os resultados avaliados pelas distribuições normal e de Weibull. Nota-se que os valores mínimos, máximos e médios, bem como os parâmetros da distribuição de Weibull foram próximos pelos dois métodos.

Tabela 11 – Comparação do diâmetro equivalente da fibra *in natura*, obtido com microscópio óptico e com micrômetro, e os parâmetros das respectivas distribuições normal e de Weibull.

ϕ_{eq}	Valor mínimo (μm)	Valor máximo (μm)	Valor médio (μm)	T_{50} (μm)	β (μm)	α	R^2
MO (área transversal)	72	237	152 (± 43)	146	167	4,031	0,970
Micrômetro	85	252	169 (± 39)	164	184	4,924	0,972

A Figura 24 mostra a plotagem dos valores de ϕ_{eq} medidos por MO e pelo micrômetro.

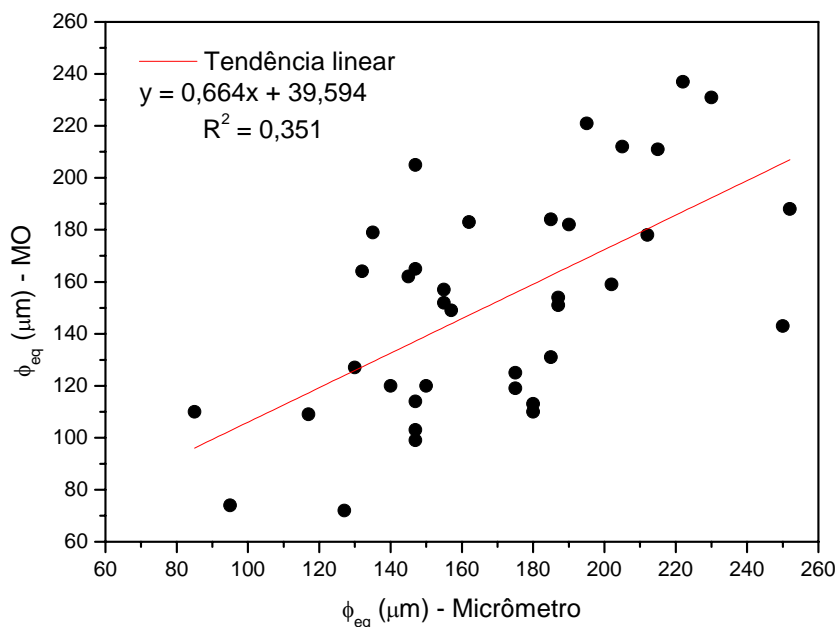


Figura 24 – Valores de diâmetro equivalente medidos por microscopia óptica em função dos valores medidos por micrômetro para 37 fibras *in natura*.

Quando os valores de ϕ_{eq} dos diferentes métodos são utilizados para o cálculo da σ^* da fibra *in natura*, diferentes valores dos parâmetros obtidos pelas

distribuições normal e de Weibull são encontrados (Tabela 12). Pelo método da MO, que também é menos prático, os valores ficaram mais dispersos. Então, foi escolhido o método do micrômetro para as medidas de ϕ_{eq} ao longo de todo o trabalho.

Tabela 12 – Comparação da resistência à tração da fibra *in natura*, calculada por microscopia óptica e por micrômetro (os parâmetros das distribuições normal e de Weibull são mostrados).

σ^*	Valor mínimo (MPa)	Valor máximo (MPa)	Valor médio (MPa)	T_{50} (MPa)	β (MPa)	α	R^2
MO (área transversal)	161	1668	552 (\pm 307)	485	614	2,278	0,904
Micrômetro	211	632	399 (\pm 111)	383	437	4,117	0,966

Tabela 13 – Valores críticos obtidos e do coeficiente de determinação (plotagem de probabilidade de Weibull) para o diâmetro equivalente das fibras.

Tratamento	n	Valores críticos de		ϕ_{eq}	
		10% do nível de teste		W	R^2
		$W_{0,05}$	$W_{0,95}$		
<i>In natura</i>	37	0,437	0,868	0,781	0,972
H ₂ O_t60	50	0,455	0,834	0,991 ^(a)	0,940 ^(a)
OH2_t60	27	0,417	0,907	0,792	0,976
OH2_BH_t60	27	0,417	0,907	0,993 ^(a)	0,925 ^(a)
OH5_t15	30	0,424	0,894	0,525	0,972
OH5_t30	26	0,415	0,911	0,704	0,947
OH5_t60	40	0,442	0,859	0,975 ^(a)	0,943 ^(a)
OH5_t60_T40	21	0,400	0,939	0,520	0,968
OH5_BH_t60_T40	23	0,407	0,927	0,747	0,980
OH5_BH_t15	19	0,394	0,953	0,958 ^(a)	0,946 ^(a)
OH5_BH_t30	32	0,428	0,886	0,889 ^(a)	0,947 ^(a)
OH5_BH_t60	33	0,430	0,882	0,605	0,947
OH10_t60	18	0,390	0,960	0,942	0,953
OH10_BH_t60	19	0,394	0,953	0,996 ^(a)	0,933 ^(a)

Obs.: n = tamanho da amostra; ϕ_{eq} = diâmetro equivalente; ^(a) Quando ϕ_{eq} não seguiu uma distribuição de Weibull.

Para checar a hipótese de uma distribuição de Weibull para os valores de ϕ_{eq} , estes dados foram submetidos à análise por Teste W (Tabela 13). Uma vez que o valor de W não reside entre $W_{0,05}$ e $W_{0,95}$, a hipótese de que o ϕ_{eq} segue a uma distribuição de Weibull para os dados obtidos deve ser rejeitada. É interessante observar que quando os valores de ϕ_{eq} não seguem uma distribuição de Weibull, o coeficiente de determinação (R^2) na curva da probabilidade de Weibull apresenta valores mais baixos.

A influência do tratamento químico sobre o ϕ_{eq} das fibras também foi avaliada. A Tabela 14 apresenta os resultados para o tratamento com NaOH 5% sem e com NaBH₄ em diferentes tempos. É possível verificar a tendência de diminuição no valor do ϕ_{eq} com o aumento do tempo de tratamento. Já com a adição do NaBH₄, não foi observada nenhuma tendência clara.

Tabela 14 – Valores do diâmetro equivalente médio e do parâmetro T_{50} obtidos para as fibras em função do tempo.

Tratamento	ϕ_{eq} médio (μm)	T_{50} (μm)
<i>In natura</i>	169 (\pm 39)	164
OH5_t15	169 (\pm 31)	165
OH5_t30	153 (\pm 32)	149
OH5_t60	143 (\pm 31)	140
OH5_BH_t15	156 (\pm 18)	155
OH5_BH_t30	168 (\pm 28)	165
OH5_BH_t60	149 (\pm 21)	147

A Tabela 15 apresenta os resultados de ϕ_{eq} em diferentes condições de tratamento. Com relação ao tratamento OH10_BH_t60 verificou-se que o valor do ϕ_{eq} foi menor em comparação com o tratamento OH10_t60. Tal comportamento sugere que no primeiro caso ocorreu maior agregação das fibrilas durante o tratamento químico, com menor interação com a água e menor inchamento da fibra devido ao comprometimento na ação do íon H⁻ [23]. Levando em consideração que cada fio de sisal tinha, em média, 84 filamentos e menos da metade destes foi medida para cada tratamento, torna-se difícil concluir que o tratamento químico modifique o ϕ_{eq} das fibras uma vez que a amostragem pode não ser representativa.

Tabela 15 – Valores do diâmetro equivalente médio e do parâmetro T_{50} obtidos para as fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.

Tratamento	ϕ_{eq} médio (μm)	T_{50} (μm)
<i>In natura</i>	169 (\pm 39)	164
H ₂ O_t60	174 (\pm 31)	170
OH2_t60	154 (\pm 28)	151
OH2_BH_t60	172 (\pm 29)	170
OH5_t60	143 (\pm 31)	140
OH5_BH_t60	149 (\pm 21)	147
OH5_t60_T40	174 (\pm 23)	172
OH5_BH_t60_T40	181 (\pm 32)	178
OH10_t60	174 (\pm 27)	171
OH10_BH_t60	163 (\pm 42)	158

O histograma do ϕ_{eq} de 37 fibras *in natura* é mostrado na Figura 25(a) juntamente com os parâmetros da distribuição de Weibull, que estima T_{50} como 164 μm . A Figura 25(b) mostra a análise de Weibull dos dados de ϕ_{eq} e nota-se um alto coeficiente de determinação ($R^2 = 0,972$) que indica uma boa concordância com a distribuição de Weibull (conforme verificado por Teste W).

Todavia, a distribuição de Weibull pode não ser necessária para a análise dos valores de ϕ_{eq} [19], devido à concordância entre T_{50} (164 μm) e a média (169 μm), o que pode indicar o uso da média pela distribuição normal quando reportado o ϕ_{eq} (Tabelas 14 e 15).

Para uma correta estimativa dos valores de σ^* , é necessária a determinação do ϕ_{eq} da fibra que foi ensaiada, o que leva a medição de todas as fibras. É compreensível que os desvios padrões sejam sempre muito elevados, atingindo às vezes mais que 30% do valor médio [14, 19, 47, 58].

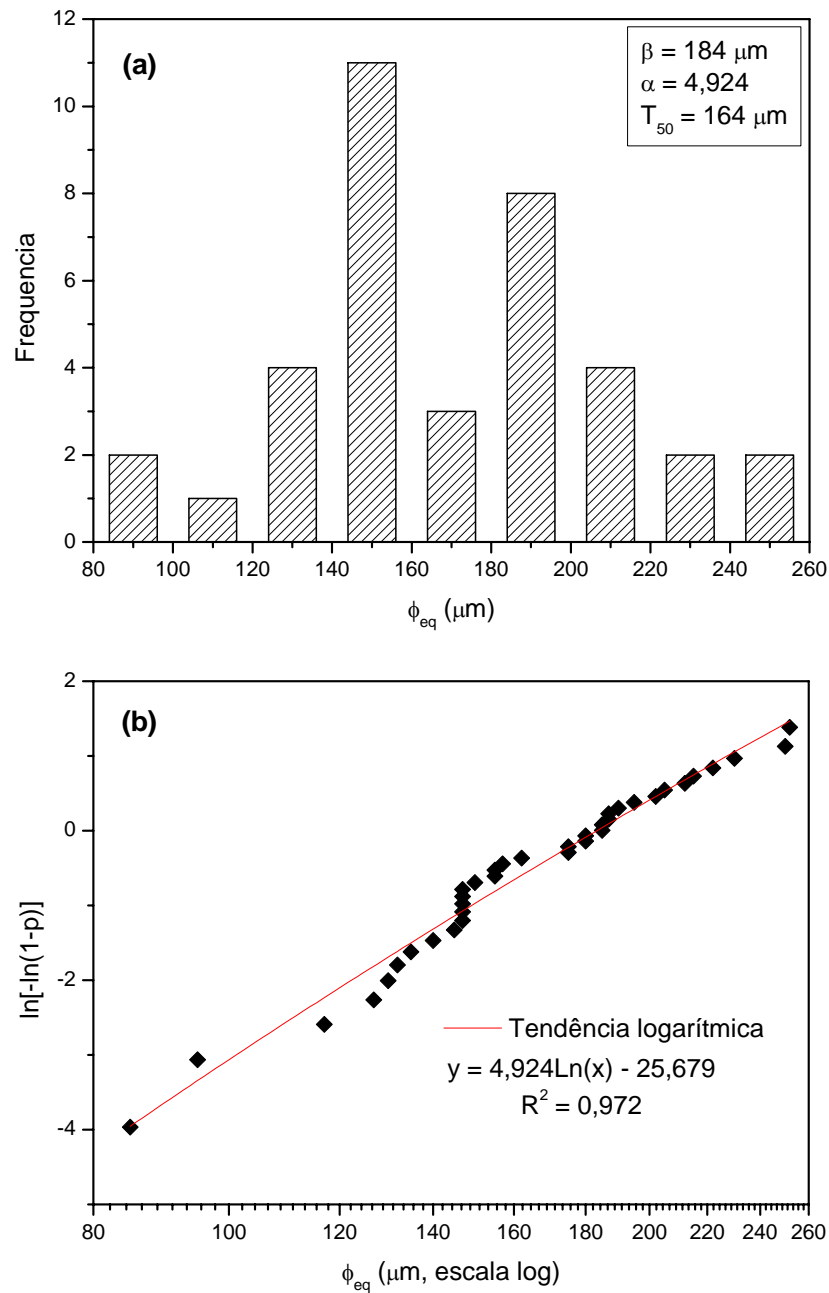


Figura 25 – Histograma (a) e plotagem de probabilidade de Weibull (b) dos valores de diâmetro equivalente para 37 fibras *in natura*.

5.4 Propriedades térmicas

A Tabela 16 apresenta os resultados de TGA para as fibras tratadas com H₂O e NaOH 5% sem e com NaBH₄ em função do tempo. Os tratamentos com H₂O foram

eficazes em remover a hemicelulose, porém a lignina só foi removida nos tratamentos com NaOH 5% sem e com NaBH₄. A adição do NaBH₄ mostrou-se eficaz em promover uma menor perda de massa atribuída à umidade, resultando em um acréscimo nos teores de celulose insolúvel em NaOH (α -celulose) na fibra e uma maior estabilidade térmica até 220°C. Algumas curvas de TGA, para essas fibras, são mostradas na Figura 26.

Tabela 16 – Perda de massa (%) das fibras em função do tempo.

Tratamento	Umidade	Hemicelulose	Lignina	Celulose	Massa remanescente a 220°C
<i>In natura</i>	5,3	3,5	15,6	63,3	92,3
H ₂ O_t30	4,8	-	17,5	70,2	94,8
H ₂ O_t60	5,4	-	18,4	69,3	94,2
OH5_t15	7,8	-	-	86,6	92,0
OH5_t30	7,9	-	-	77,3	92,1
OH5_t60	7,9	-	-	86,8	92,0
OH5_BH_t15	6,3	-	-	90,5	93,5
OH5_BH_t30	6,8	-	-	81,6	93,1
OH5_BH_t60	6,6	-	-	92,4	93,3

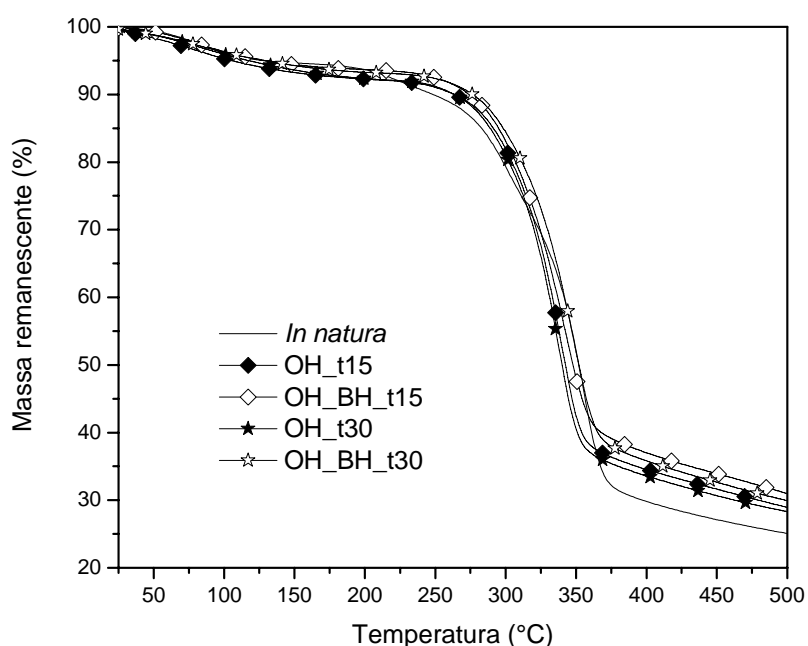


Figura 26 – Curvas termogravimétricas das fibras em função do tempo.

A Tabela 17 mostra as temperaturas do pico de degradação máxima (DTG) para as fibras da Tabela 16, e a Figura 27 apresenta os picos de DTG para algumas dessas fibras.

Tabela 17 – Temperatura do DTG (°C) das fibras em função do tempo.

Tratamento	Umidade	Hemicelulose	Lignina	Celulose
<i>In natura</i>	81,5	224,4	303,1	354,7
H ₂ O_t30	81,9	-	306,4	365,7
H ₂ O_t60	79,5	-	308,4	367,7
OH5_t15	79,1	-	-	340,1
OH5_t30	81,8	-	-	337,5
OH5_t60	87,3	-	-	343,1
OH5_BH_t15	80,2	-	-	341,4
OH5_BH_t30	82,9	-	-	348,1
OH5_BH_t60	88,3	-	-	345,5

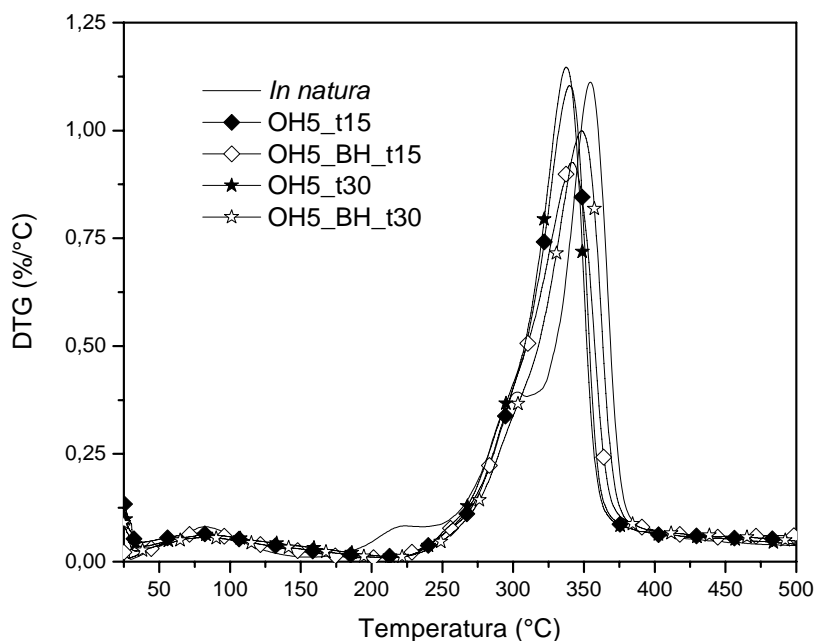


Figura 27 – DTG das fibras em função do tempo.

A Tabela 18 mostra que as fibras OH2_BH_t60, OH5_BH_t60 e OH10_BH_t60 foram ligeiramente mais resistentes termicamente em relação às fibras OH2_t60, OH5_t60 e OH10_t60, respectivamente, e conforme mostra a Figura 28.

Tabela 18 – Perda de massa (%) das fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.

Tratamento	Umidade	Hemicelulose	Lignina	Celulose	Massa remanescente a 220°C
<i>In natura</i>	5,3	3,5	15,6	63,3	92,3
H ₂ O_t60	5,4	-	18,4	69,3	94,2
OH2_t60	6,3	-	-	86,9	93,5
OH2_BH_t60	5,5	-	-	83,9	94,4
OH5_t60	7,9	-	-	86,8	92,0
OH5_BH_t60	6,6	-	-	92,4	93,3
OH5_t60_T40	4,7	-	-	79,6	95,2
OH5_BH_t60_T40	5,5	-	-	75,1	94,4
OH10_t60	5,3	-	-	76,8	94,7
OH10_BH_t60	5,1	-	-	78,1	94,8

Pode-se verificar que as fibras tratadas foram ligeiramente mais resistentes termicamente, especialmente em temperaturas até 220°C. Até 200°C as fibras podem ser consideradas como termicamente estáveis, com menores perdas de massa além do que é atribuída à umidade.

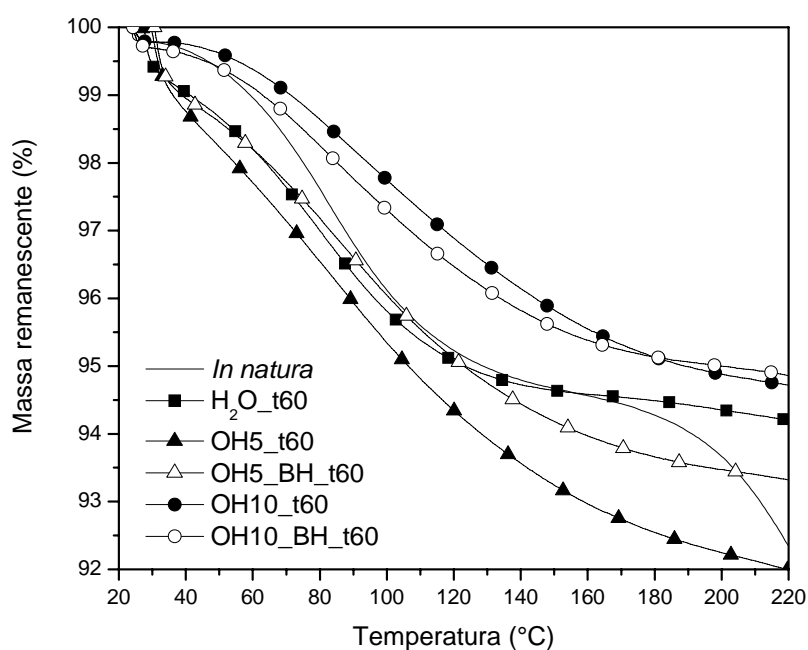


Figura 28 – Curvas termogravimétricas das fibras em função da concentração de NaOH.

A Tabela 19 apresenta as temperaturas do DTG e a Figura 29 os picos de DTG correspondentes às perdas de massa mostradas na Tabela 18.

Tabela 19 – Temperatura do DTG (°C) das fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.

Tratamento	Umidade	Hemicelulose	Lignina	Celulose
<i>In natura</i>	81,5	224,4	303,1	354,7
H ₂ O_t60	79,5	-	308,4	367,7
OH2_t60	83,7	-	-	384,1
OH2_BH_t60	88,6	-	-	387,7
OH5_t60	87,3	-	-	343,1
OH5_BH_t60	88,3	-	-	345,5
OH5_t60_T40	100,0	-	-	366,5
OH5_BH_t60_T40	84,7	-	-	346,2
OH10_t60	93,2	-	-	359,2
OH10_BH_t60	84,6	-	-	365,7

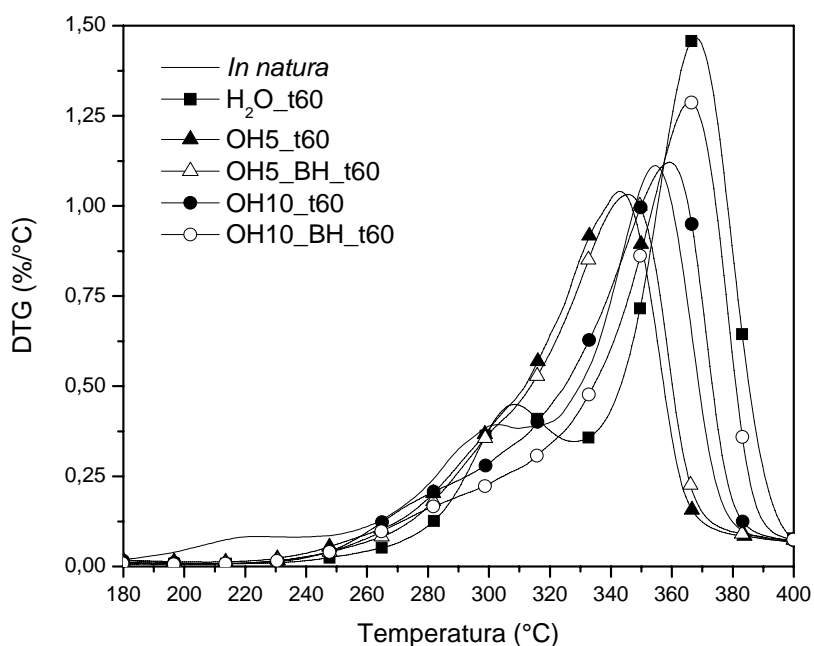


Figura 29 – DTG das fibras em função da concentração de NaOH.

Para a fibra *in natura*, a perda de massa observada entre 200°C e o correspondente pico de temperatura (Tabelas 17 e 19) pode ser atribuída à decomposição térmica da hemicelulose e à ruptura da ligação glicosídica da

molécula de celulose. A ruptura das ligações α - e β -aril-álquil-éter originadas das reações de degradação térmica da lignina também contribui para o comportamento da perda de massa dessas fibras. A perda de massa em temperaturas mais elevadas envolve a decomposição dos oligômeros da celulose envolvendo levoglucosanas e compostos voláteis de baixa massa molecular, como cetonas, aldeídos, furanos e piranos, conforme estudado por d'Almeida et al. [59]. As fibras tratadas com NaOH sem e com NaBH₄ mostraram um comportamento térmico mais homogêneo, exibindo um único pico, com temperaturas que podem ser associadas à decomposição térmica da α -celulose.

5.5 Composição química

A Figura 30 apresenta o espectro de FTIR de fibras *in natura*, lavadas com água e tratadas com NaOH 5%, sem e com a presença de NaBH₄, a 20 ou 40°C.

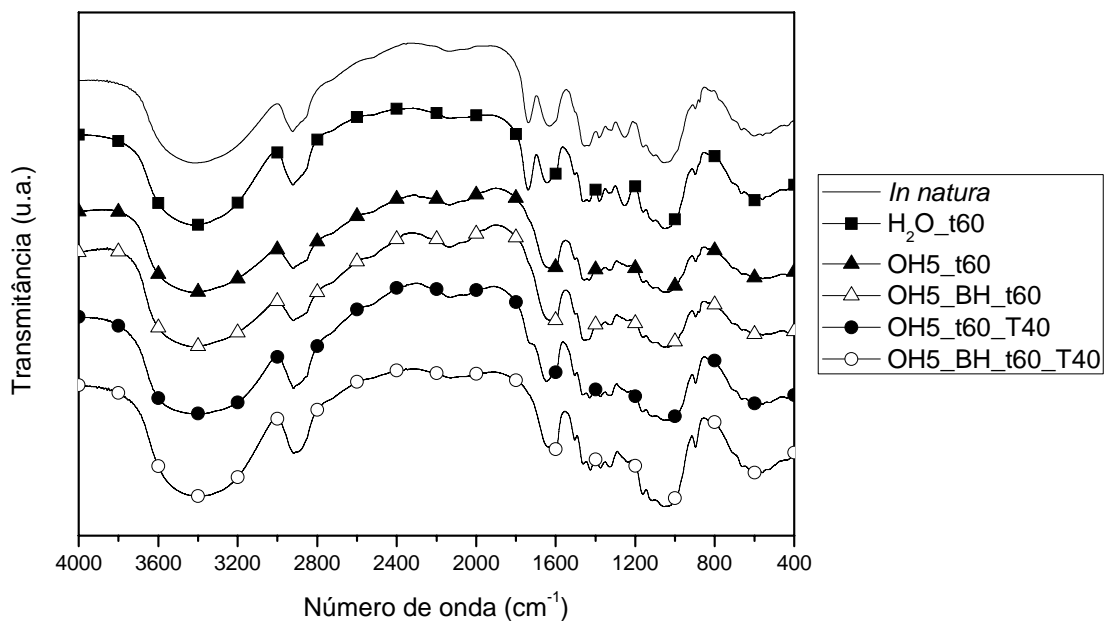


Figura 30 – Espectros de FTIR das fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.

Pode-se observar que a intensidade da banda a 1738 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da carbonila (C=O) em grupos carboxílicos que ocorrem principalmente nas hemiceluloses de cadeia ramificada, esterificada e em grupos carboxílicos na pectina na fibra *in natura* e H₂O_t60, é eliminada nos tratamentos independente da temperatura. O decréscimo de transmitância implica que a desesterificação da pectina está ocorrendo durante o tratamento alcalino, de acordo com Korte e Staiger [60]. Ou seja, os tratamentos com NaOH 5%, sem e com a presença de NaBH₄, a 20 ou 40°C não interferiram, em relação ao tratamento apenas com NaOH 5%, na remoção de compostos contendo o grupo C=O. Cabe ressaltar que houve severa degradação da fibra no tratamento OH5_t60_T40, verificada pela diminuição na intensidade da banda característica do grupo O–H, e o NaBH₄ evitou a degradação. Os espectros das fibras tratadas por 15 e 30 min apresentaram o mesmo perfil das correspondentes fibras tratadas por 60 min, por isso não foram mostrados.

5.6 Propriedades em tração

A Figura 31 mostra uma curva típica de tensão (σ) *versus* deformação específica (ε) para uma fibra *in natura* ensaiada em tração.

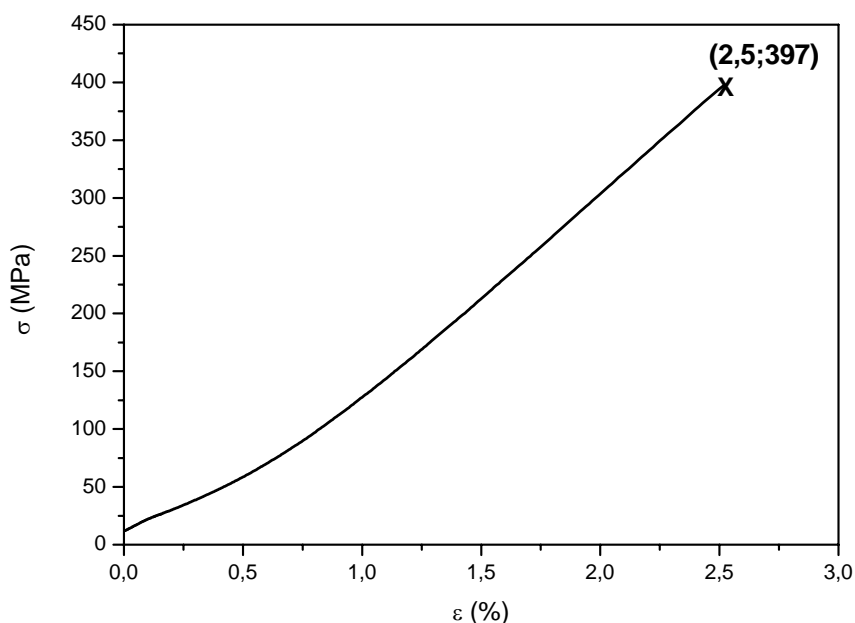


Figura 31 – Curva típica de tensão de tração *versus* deformação específica, indicando a ordenada onde ocorreu a ruptura, para a fibra *in natura*.

O módulo foi obtido a 1,0% antes da deformação máxima na fibra (onde ocorre o seu rompimento, ou seja, ε^*). Com o objetivo de minimizar a não-linearidade inicial na resposta tensão σ versus ε da fibra, uma pré-carga é comumente requerida ao ensaio.

Para checar a hipótese de uma distribuição de Weibull para os valores de σ^* , E e ε^* , estes dados foram submetidos à análise por Teste W (Tabela 20). Se o valor de W não reside entre $W_{0,05}$ e $W_{0,95}$, a hipótese de que a propriedade segue a uma distribuição de Weibull para os dados obtidos deve ser rejeitada.

Tabela 20 – Valores críticos obtidos para as propriedades em tração das fibras.

Tratamento	n	Valores críticos de 10%		W		
		do nível de teste		σ^*	E	ε^*
		$W_{0,05}$	$W_{0,95}$			
<i>In natura</i>	37	0,437	0,868	0,780	0,766	0,591
H ₂ O_t60	50	0,455	0,834	0,896 ^(a)	0,839 ^(a)	0,792
OH2_t60	27	0,417	0,907	0,860	0,836	0,832
OH2_BH_t60	27	0,417	0,907	0,898	0,908 ^(a)	0,757
OH5_t15	30	0,424	0,894	0,826	0,701	0,885
OH5_t30	26	0,415	0,911	0,824	0,737	0,667
OH5_t60	40	0,442	0,859	0,909 ^(a)	0,727	0,688
OH5_t60_T40	21	0,400	0,939	1,097 ^(a)	0,722	1,137 ^(a)
OH5_BH_t60_T40	23	0,407	0,927	0,785	0,545	0,995 ^(a)
OH5_BH_t15	19	0,394	0,953	0,731	0,649	0,521
OH5_BH_t30	32	0,428	0,886	0,687	0,744	0,762
OH5_BH_t60	33	0,430	0,882	1,058 ^(a)	0,669	0,732
OH10_t60	18	0,390	0,960	0,607	0,820	0,695
OH10_BH_t60	19	0,394	0,953	0,716	0,829	0,693

Obs.: n = tamanho da amostra; σ^* = resistência à tração; E = módulo de elasticidade; ε^* = deformação na ruptura; ^(a) Quando σ^* , E e ε^* não seguiram uma distribuição de Weibull.

É interessante observar que quando os valores de σ^* seguem uma distribuição de Weibull (Tabela 20), o R^2 na curva da probabilidade de Weibull (Tabela 21) apresenta valores elevados (até 0,988), com exceção para as fibras OH2_t60, OH5_t15 e OH5_t30. Quando os valores de E seguem a uma distribuição de Weibull, o R^2 na curva da probabilidade de Weibull apresenta valores elevados

(até 0,974). E quando os valores de ε^* seguem uma distribuição de Weibull, o R^2 na curva da probabilidade de Weibull apresenta valores elevados (até 0,989).

Tabela 21 – Valores do coeficiente de determinação obtidos pela plotagem de probabilidade de Weibull para as propriedades em tração das fibras.

Tratamento	R^2		
	σ^*	E	ε^*
<i>In natura</i>	0,966	0,974	0,989
H ₂ O_t60	0,908 ^(a)	0,947 ^(a)	0,929
OH2_t60	0,914	0,954	0,968
OH2_BH_t60	0,960	0,925 ^(a)	0,958
OH5_t15	0,929	0,966	0,952
OH5_t30	0,908	0,969	0,973
OH5_t60	0,938 ^(a)	0,970	0,971
OH5_t60_T40	0,864 ^(a)	0,969	0,831 ^(a)
OH5_BH_t60_T40	0,988	0,974	0,888 ^(a)
OH5_BH_t15	0,985	0,972	0,960
OH5_BH_t30	0,953	0,964	0,924
OH5_BH_t60	0,862 ^(a)	0,969	0,963
OH10_t60	0,960	0,967	0,971
OH10_BH_t60	0,967	0,954	0,929

Obs.: σ^* = resistência à tração; E = módulo de elasticidade; ε^* = deformação na ruptura; ^(a) Quando σ^* , E e ε^* não seguiram uma distribuição de Weibull.

Um histograma da σ^* das fibras *in natura* é mostrado na Figura 32(a) juntamente com os parâmetros da distribuição de Weibull e a Figura 32(b) mostra a plotagem de probabilidade de Weibull para estes dados.

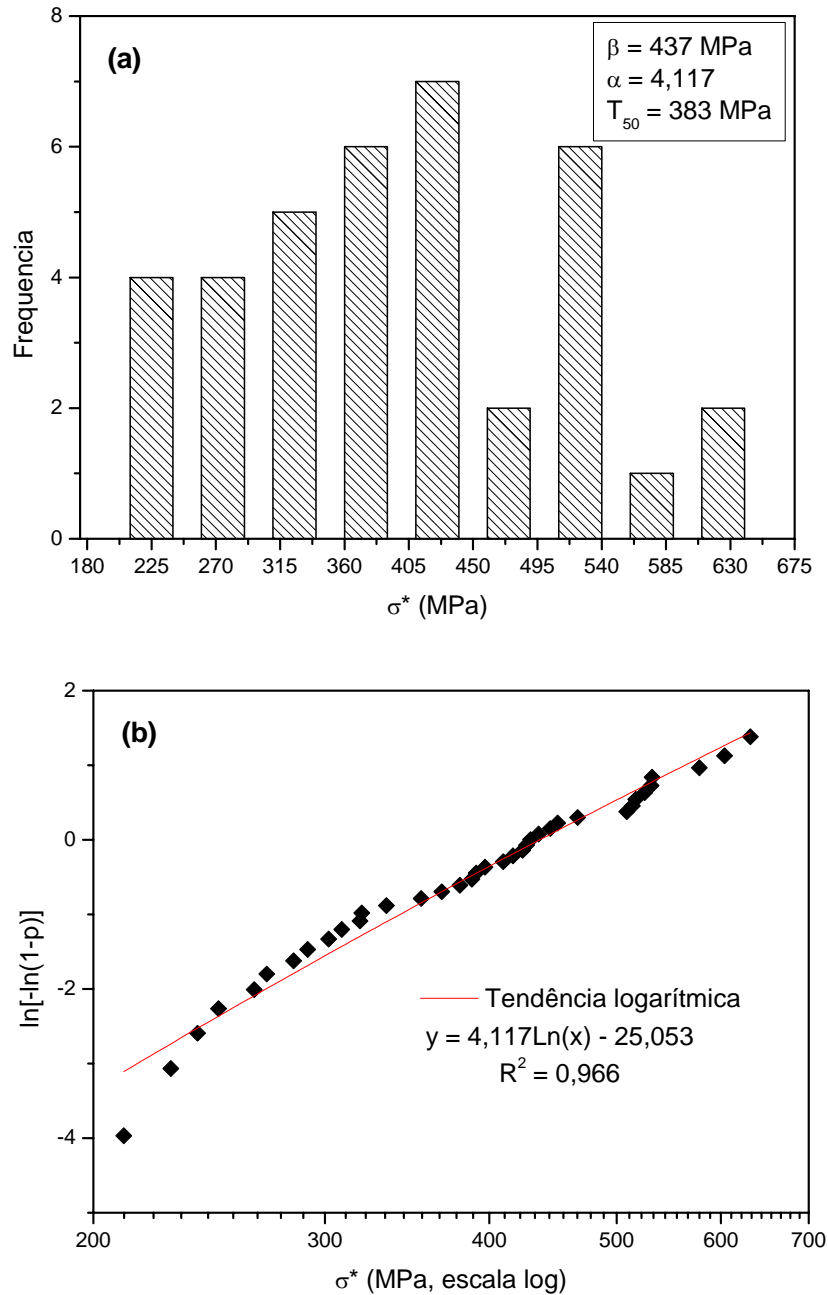


Figura 32 – Histograma (a) e plotagem de probabilidade de Weibull (b) dos valores de resistência à tração para 37 fibras *in natura*.

A Tabela 22 mostra os resultados de σ^* para o tratamento com NaOH 5% sem e com NaBH₄ em diferentes tempos. É possível observar a tendência de aumento da σ^* com o tempo de tratamento para as fibras tratadas apenas com NaOH. Na presença do NaBH₄, a σ^* das fibras não foi afetada pelo aumento do tempo, o que sugere que se pode usar de tempos mais curtos quando o NaBH₄ é empregado. O parâmetro T₅₀ é a mediana, e apresentou menores valores que a média.

Tabela 22 – Valores de resistência à tração média e dos parâmetros de Weibull para as fibras em função do tempo.

Tratamento	σ^* média (MPa)	T_{50} (MPa)	β (MPa)	α
<i>In natura</i>	399 (\pm 111)	383	437	4,117
OH5_t15	341 (\pm 87)	330	371	4,505
OH5_t30	343 (\pm 85)	332	373	4,540
OH5_t60	398 (\pm 63)	393	423	7,390
OH5_BH_t15	409 (\pm 87)	399	443	5,224
OH5_BH_t30	410 (\pm 85)	401	446	5,308
OH5_BH_t60	399 (\pm 71)	393	426	6,444

A distribuição de Weibull também foi aplicada às fibras em diferentes condições de tratamento e os resultados são apresentados na Tabela 23. As variações de β (T_{63}), T_{50} (mediana) e a média (Figura 33) mostram uma clara tendência de diminuição da σ^* com o aumento da concentração de NaOH ou quando é maior a temperatura no tratamento químico. Nesse aspecto, o NaBH_4 mostrou-se mais eficaz em evitar a degradação da fibra em alta temperatura que em alta concentração de NaOH.

Tabela 23 – Valores de resistência à tração média e dos parâmetros de Weibull para as fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.

Tratamento	σ^* média (MPa)	T_{50} (MPa)	β (MPa)	α
<i>In natura</i>	399 (\pm 111)	383	437	4,117
H ₂ O_t60	418 (\pm 94)	407	451	5,210
OH2_t60	382 (\pm 87)	372	413	4,983
OH2_BH_t60	396 (\pm 86)	386	428	5,329
OH5_t60	398 (\pm 63)	393	423	7,390
OH5_BH_t60	399 (\pm 71)	393	426	6,444
OH5_t60_T40	320 (\pm 54)	315	340	6,729
OH5_BH_t60_T40	392 (\pm 69)	386	420	6,410
OH10_t60	332 (\pm 79)	321	364	4,330
OH10_BH_t60	337 (\pm 83)	327	368	4,476

A σ^* estimada para a fibra *in natura* está de acordo com os resultados obtidos por Chawla et al. [58], que encontraram um valor de 400 ± 126 MPa (velocidade de ensaio e distância entre garras de 0,1 mm/min e 40 mm, respectivamente).

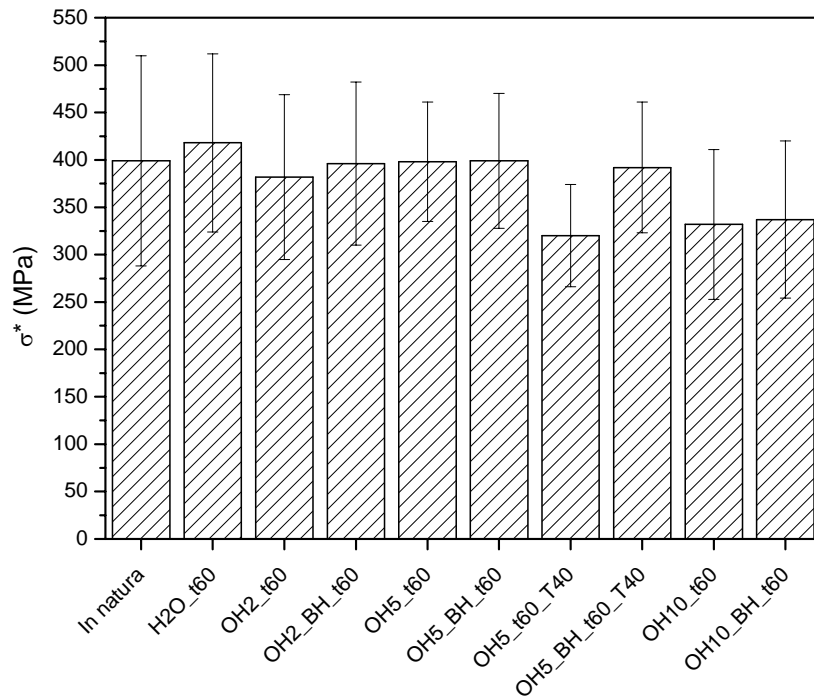


Figura 33 – Resistência à tração média das fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.

Devido ao elevado desvio padrão dos resultados (cerca de 25%), é necessário um outro teste estatístico para verificar se há uma diminuição significativa da σ^* com o tratamento químico (Tabela 24). Para determinar a confiança com que se pode inferir diferenças entre os valores médios da distribuição normal, um cálculo gráfico aproximado [55] foi realizado levando-se em consideração o tamanho da amostra (n) e a inclinação da distribuição de Weibull (α) (Tabela 23).

Tabela 24 – Comparação entre tratamentos químicos, para resistência à tração média, com respeito à fibra *in natura*.

Tratamentos	Razão dos valores médios	Intervalo de confiança
<i>In natura</i> / OH5_t60_T40	1,24	> 90%
<i>In natura</i> / OH10_t60	1,20	> 90%
<i>In natura</i> / OH10_BH_t60	1,18	89%

A partir desses resultados, pode-se afirmar com mais de 90% de confiança que o tratamento OH10_t60 diminui significativamente a σ^* da fibra *in natura*. Quando comparado ao tratamento OH10_BH_t60, essa confiança diminui pouco, para 89%. Ou seja, o uso de NaBH_4 não foi bem sucedido em proteger a fibra nesta elevada concentração de NaOH de acordo com esta análise.

Um histograma do módulo de 37 fibras *in natura* é mostrado na Figura 34(a) com os parâmetros da distribuição de Weibull e a Figura 34(b) mostra a plotagem de probabilidade de Weibull referente a esses dados para ilustrar o procedimento.

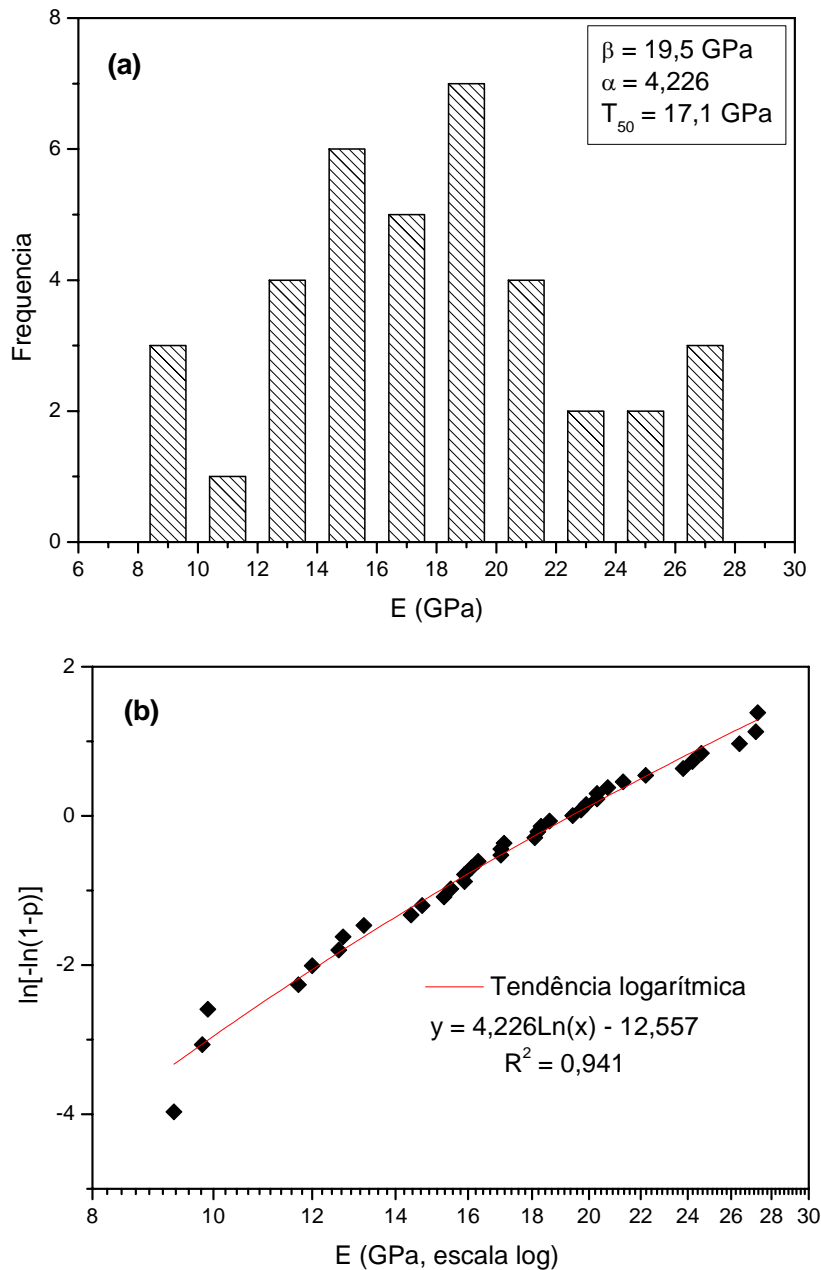


Figura 34 – Histograma (a) e plotagem de probabilidade de Weibull (b) dos valores de módulo de elasticidade para 37 fibras *in natura*.

A Tabela 25 apresenta os resultados de E para as fibras tratadas com NaOH 5%, sem e com NaBH₄, em diferentes tempos. É interessante observar que o E não aumenta com o tempo como a σ^* quando se utiliza apenas NaOH. Em relação à adição de NaBH₄, o módulo tende a se recuperar em tempos mais longos (60 min). Talvez qualquer tentativa de conclusão seja precipitada, visto os elevados desvios padrão obtidos.

Tabela 25 – Valores de módulo de elasticidade médio e dos parâmetros de Weibull para as fibras em função do tempo.

Tratamento	E médio (GPa)	T ₅₀ (GPa)	β (GPa)	α
<i>In natura</i>	17,8 (\pm 4,8)	17,1	19,5	4,226
OH5_t15	16,1 (\pm 4,1)	15,5	17,6	4,469
OH5_t30	16,3 (\pm 4,5)	15,6	17,9	4,001
OH5_t60	17,5 (\pm 3,6)	17,1	18,9	5,531
OH5_BH_t15	17,1 (\pm 3,7)	16,7	18,6	5,078
OH5_BH_t30	17,5 (\pm 3,0)	17,2	18,7	6,756
OH5_BH_t60	18,0 (\pm 3,5)	17,6	19,5	5,641

A Tabela 26 mostra os resultados de E para as fibras tratadas em diferentes condições. O E encontrado para a fibra *in natura* foi similar ao obtido por Chawla et al. [58], que encontraram um valor de $19,0 \pm 6,9$ GPa. O E tende a diminuir para as fibras OH5_t60_T40 e OH10_BH_t60 e nota-se uma recuperação do E quando se utiliza o NaBH₄ para o primeiro.

Com relação ao tratamento OH10_BH_t60 verificou-se que o valor do E foi menor em comparação com o tratamento OH10_t60. Tal comportamento sugere que no primeiro caso ocorreu maior agregação das fibrilas durante o tratamento químico, com menor interação com a água e comprometendo a ação do íon H⁻ [23]. A ação desse íon comprometeria mais o E da fibra, no caso do tratamento OH10_BH_t60, e não a σ^* desse, conforme observado.

A dependência das propriedades mecânicas (σ^* e E) com o ϕ_{eq} das fibras *in natura* é ilustrada na Figura 35(a e b), e a variação do E com a σ^* é ilustrada na Figura 35(c). Com a diminuição do ϕ_{eq} há uma leve tendência de aumento de σ^* e E. A dispersão dos pontos se deve à presença de defeitos (ex. poros) e à variação na estrutura das fibras.

Tabela 26 – Valores de módulo de elasticidade médio e dos parâmetros de Weibull para as fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.

Tratamento	E médio (GPa)	T ₅₀ (GPa)	β (GPa)	α
<i>In natura</i>	17,8 (± 4,8)	17,1	19,5	4,226
H ₂ O_t60	16,8 (± 5,0)	16,0	18,4	3,946
OH2_t60	18,6 (± 3,9)	18,1	19,9	5,545
OH2_BH_t60	18,8 (± 4,4)	18,3	20,3	4,909
OH5_t60	17,5 (± 3,6)	17,1	18,9	5,531
OH5_BH_t60	18,0 (± 3,5)	17,6	19,5	5,641
OH5_t60_T40	14,3 (± 2,9)	14,0	15,5	5,506
OH5_BH_t60_T40	17,2 (± 2,9)	16,8	18,4	6,259
OH10_t60	17,2 (± 3,6)	16,8	18,5	5,375
OH10_BH_t60	14,3 (± 3,6)	13,8	15,5	4,435

A Tabela 27 apresenta os resultados de ε^* para as fibras tratadas com NaOH 5%, sem e com NaBH₄, em diferentes tempos. Houve uma leve tendência de aumento da ε^* com o tempo, enquanto com o NaBH₄ foi observado o comportamento contrário.

Tabela 27 – Valores de deformação na ruptura média e dos parâmetros de Weibull para as fibras em função do tempo.

Tratamento	ε^* média (%)	T ₅₀ (%)	β (%)	α
<i>In natura</i>	2,3 (± 0,5)	2,2	2,5	4,910
OH5_t15	2,1 (± 0,3)	2,0	2,1	7,966
OH5_t30	2,2 (± 0,5)	2,1	2,3	5,098
OH5_t60	2,3 (± 0,5)	2,2	2,5	5,059
OH5_BH_t15	2,6 (± 0,5)	2,5	2,7	5,229
OH5_BH_t30	2,5 (± 0,4)	2,4	2,6	7,646
OH5_BH_t60	2,4 (± 0,4)	2,3	2,5	6,048

Obs.: Até a pré-carga (0,5 N), as fibras apresentaram uma ε média igual a 1,7 (± 0,5)%.

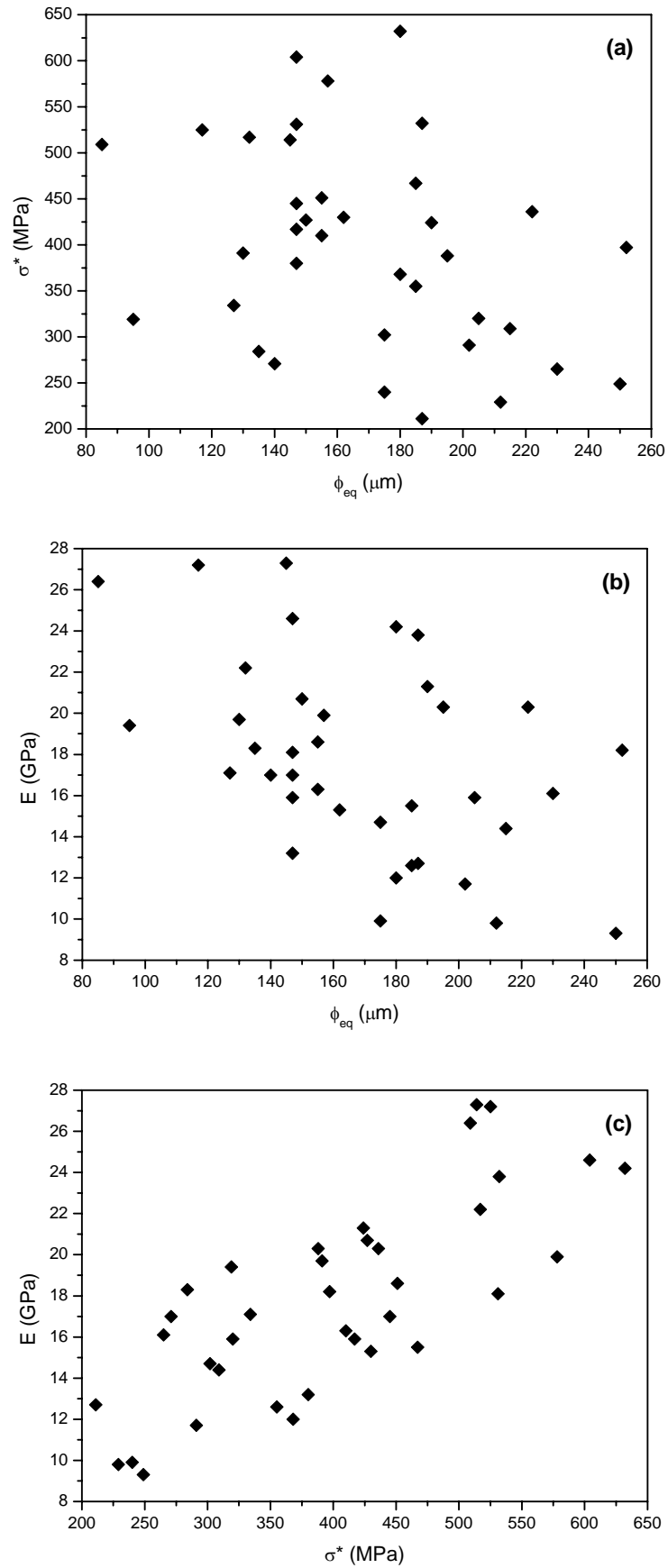


Figura 35 – Variação das propriedades em tração com o diâmetro (a) e (b) e do módulo de elasticidade com a resistência à tração (c) da fibra *in natura*.

A Tabela 28 mostra os resultados de ε^* para as fibras tratadas em diferentes condições. Ocorreu uma maior redução no valor de ε^* para a fibra OH10_t60, com relação à fibra *in natura* e o uso de NaBH₄ indicou uma recuperação desta propriedade. Apesar disso, é importante frisar que os desvios obtidos foram elevados, dificultando quaisquer conclusões sobre a variação de ε^* .

Tabela 28 – Valores de deformação na ruptura média e dos parâmetros de Weibull para as fibras em função da concentração de NaOH e da temperatura.

Tratamento	ε^* média (%)	T ₅₀ (%)	β (%)	α
<i>In natura</i>	2,3 (\pm 0,5)	2,2	2,5	4,910
H ₂ O_t60	2,4 (\pm 0,5)	2,3	2,5	5,961
OH2_t60	2,0 (\pm 0,4)	2,0	2,2	5,675
OH2_BH_t60	2,1 (\pm 0,4)	2,0	2,2	5,854
OH5_t60	2,3 (\pm 0,5)	2,2	2,5	5,059
OH5_BH_t60	2,4 (\pm 0,4)	2,3	2,5	6,048
OH5_t60_T40	2,4 (\pm 0,3)	2,4	2,5	8,397
OH5_BH_t60_T40	2,5 (\pm 0,4)	2,4	2,6	7,816
OH10_t60	1,9 (\pm 0,5)	1,8	2,1	4,230
OH10_BH_t60	2,3 (\pm 0,4)	2,2	2,4	6,025

Obs.: Até a pré-carga (0,5 N), as fibras apresentaram uma ε média igual a 1,7 (\pm 0,5)%.

5.7 Adesão na interface sisal/poliéster

A Figura 36 mostra uma curva típica de tensão interfacial (τ) *versus* deslocamento para uma fibra *in natura* embutida em um bloco de poliéster.

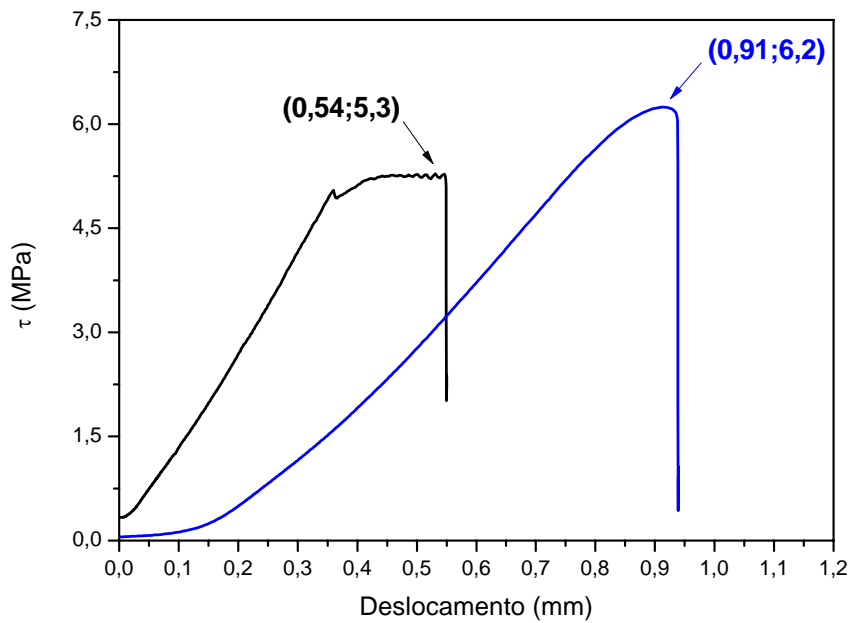


Figura 36 – Duas curvas típicas de tensão interfacial *versus* deslocamento em teste de *pull-out*, indicando onde ocorreu a tensão máxima para a fibra *in natura*.

Os testes de *pull-out* indicaram que as fibras *in natura*, H₂O_t60, OH10_t60, OH10_BH_t60 e OH5_t60_T40 apresentaram a adesão mais baixa com poliéster entre todas (Figura 37).

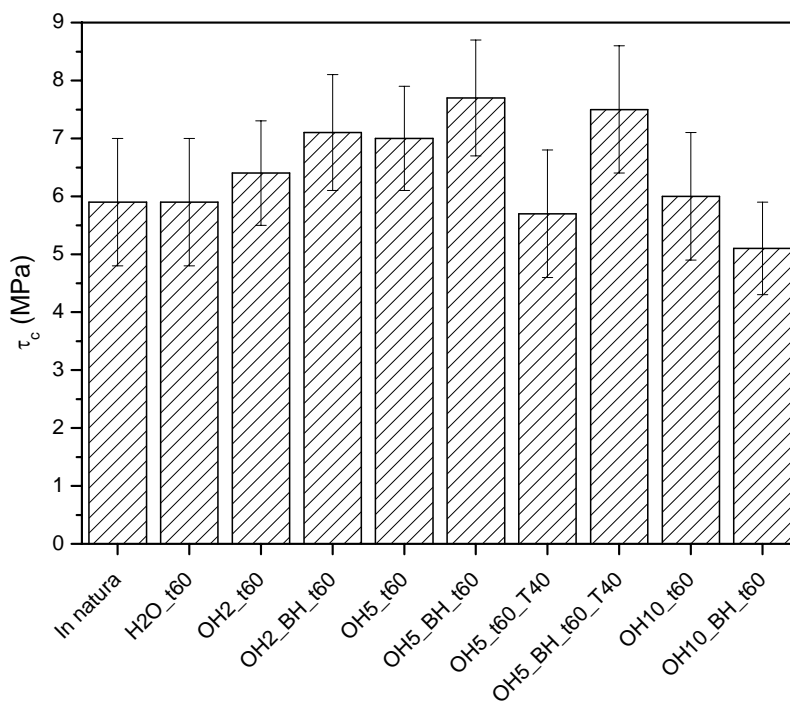


Figura 37 – Resistência interfacial do par fibra/poliéster avaliada em testes de *pull-out*.

Também se nota na Tabela 29 uma melhor adesão das fibras OH2_BH_t60, OH5_BH_t60 e OH5_BH_t60_T40 em relação às fibras OH2_t60, OH5_t60 e OH5_t60_T40, respectivamente, ou seja, o NaBH₄ também mostrou ser, em geral, capaz de promover a adesão da fibra caso seja utilizada em compósitos. A adesão da fibra OH10_BH_t60, com poliéster, foi menor que para a fibra OH10_t60. Tal comportamento sugere que no primeiro caso ocorreu maior agregação das fibrilas durante o tratamento químico, resultando em menor adesão ao poliéster e comprometendo a ação do íon H⁻ [23].

Tabela 29 – Resistência interfacial do par fibra/poliéster avaliada em testes de *pull-out*.

Tratamento	τ_c (MPa)	Coeficiente de variação (%)
<i>In natura</i>	5,9 (\pm 1,1)	18,7
H ₂ O_t60	5,9 (\pm 1,1)	18,3
OH2_t60	6,4 (\pm 0,9)	14,2
OH2_BH_t60	7,1 (\pm 1,0)	13,6
OH5_t60	7,0 (\pm 0,9)	13,2
OH5_BH_t60	7,7 (\pm 1,0)	12,8
OH5_t60_T40	5,7 (\pm 1,1)	19,0
OH5_BH_t60_T40	7,5 (\pm 1,1)	14,8
OH10_t60	6,0 (\pm 1,1)	17,5
OH10_BH_t60	5,1 (\pm 0,8)	14,7

5.8 Cálculo do comprimento crítico

Os cálculos de l_c (Tabela 30) indicaram que as fibras OH5_BH_t60 e OH5_t60 apresentaram os melhores resultados, pois seus valores foram menores em relação às demais fibras (Figura 38), principalmente pela contribuição de menores valores dos ϕ_{eq} obtidos para essas fibras. Tal resultado simula uma condição real de transferência de tensões da matriz para a fibra em um compósito, a qual também leva em consideração a natureza do polímero utilizado. Em outras palavras, uma interface mais propícia à transferência de carga produz um menor valor do l_c para fibras com diâmetro e resistência similares [49].

Tabela 30 – Média dos valores de comprimento crítico calculados pela equação de Kelly e Tyson [52] para os pares fibra/poliéster.

Tratamento	l_c (mm)
<i>In natura</i>	5,6 (\pm 0,5)
H ₂ O_t60	6,1 (\pm 0,2)
OH2_t60	4,5 (\pm 0,4)
OH2_BH_t60	4,7 (\pm 0,4)
OH5_t60	4,0 (\pm 0,1)
OH5_BH_t60	3,8 (\pm 0,2)
OH5_t60_T40	4,9 (\pm 0,1)
OH5_BH_t60_T40	4,7 (\pm 0,1)
OH10_t60	4,8 (\pm 0,3)
OH10_BH_t60	5,3 (\pm 0,5)

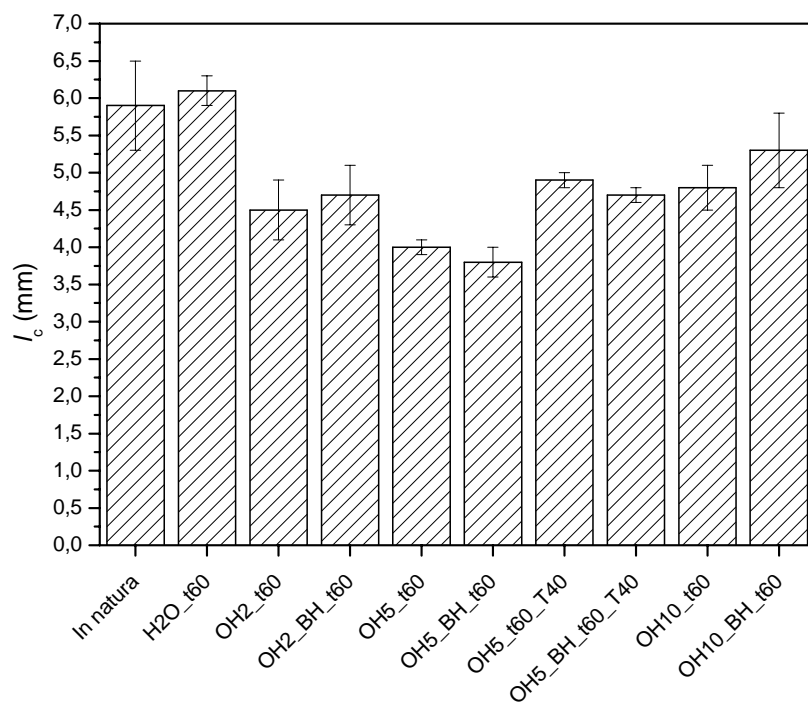


Figura 38 – Média do comprimento crítico calculado para os pares fibra de sisal/poliéster.

6 CONCLUSÕES

Fibras de sisal podem sofrer alterações morfológicas, de composição e de resistência à degradação térmica como resultado de lavagem/secagem e de tratamentos químicos com NaOH e NaOH combinado com NaBH₄, conforme verificado nas medidas de densidade e umidade, e análises por MEV, FTIR e TGA. O uso de solução aquosa de NaOH 10% à temperatura ambiente (aprox. 20°C) e de NaOH 5% a 40°C possibilitou a constatação mais evidente dos efeitos de degradação para as fibras de sisal nestas condições mais críticas. Os resultados apresentados indicam o uso do NaBH₄ como um agente protetor para fibras de sisal tratadas em soluções aquosas contendo NaOH tanto à temperatura ambiente quanto acima desta temperatura, com resultados promissores em termos de teor de umidade, aspecto morfológico e estabilidade térmica da fibra, não afetando, porém, o tratamento, como constatado por FTIR.

As medidas de diâmetro equivalente mostraram uma grande dispersão e, portanto, uma estimativa significativa de resistência à tração das fibras requer a determinação de diâmetros equivalentes individuais (medidos), ao invés do uso de uma média desses valores. As variações de β , da T_{50} e da média mostraram uma clara tendência de decréscimo da resistência à tração com o aumento da concentração de NaOH no tratamento químico, porém a adição do NaBH₄ nesse tratamento resultou em uma recuperação da resistência dessas fibras, sendo o seu efeito melhor elucidado no tratamento com NaOH 5% a 40°C.

O valor de módulo de elasticidade experimentou uma maior redução com os tratamentos em NaOH 5% (40°C) e em NaOH 10% contendo NaBH₄ e a deformação na ruptura experimentou uma maior redução com o tratamento em NaOH 10%. No geral, viu-se que o NaBH₄ mostrou-se eficaz em minimizar a degradação da fibra de sisal, validando o seu uso como agente protetor desta fibra durante o tratamento alcalino em solução aquosa.

Os resultados de avaliação da adesão mostraram que o íon hidreto também é capaz de promover a adesão da fibra de sisal com uma matriz poliéster no tratamento com NaOH 5% a 20 ou 40°C.

Os resultados combinados de diâmetro e tração da fibra, e adesão da fibra com uma matriz de poliéster insaturado levaram à determinação do comprimento crítico que revelou que as fibras tratadas com NaOH 5%, sem e com a presença de NaBH₄, apresentariam a melhor combinação dessas propriedades se estas fibras fossem utilizadas em um compósito constituído por fibras de sisal e matriz poliéster. Ou seja, o tratamento da fibra de sisal com os melhores indicadores em termos de estabilidade térmica, composição química, morfologia, densidade, teor de umidade, propriedades em tração e de adesão investigados é o tratamento com NaOH 5% contendo NaBH₄. As propriedades dessa fibra mostraram que é possível fabricar compósitos poliméricos que utilizem propriedades otimizadas da fibra de sisal como reforço.

É importante salientar que este é um estudo inédito, pois não há referências na literatura que tenham usado o NaBH₄ para proteção de fibras vegetais. De fato, em 2009 solicitou-se um pedido de depósito de patente demonstrando que o NaBH₄ foi eficiente em promover um melhor desempenho para as fibras de sisal tratadas em solução alcalina.

Por último, destaca-se que embora apenas a fibra de sisal tenha sido avaliada neste trabalho, acredita-se que resultados similares seriam obtidos para outras fibras vegetais, como juta e curauá.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência do tratamento sem NaOH e com NaOH 1% a 40°C, ambos com NaBH₄ 1%, por 1 ou 2 h nas propriedades em tração da fibra de sisal e adesão da fibra com matriz poliéster.
- Além das caracterizações adotadas neste trabalho, utilizar adicionalmente:
 - Análises de difração de raios X para determinar o índice de cristalinidade;
 - Medidas de área superficial específica (ex. método BET e CGI).
- Avaliar a adesão, das fibras de sisal *in natura* e tratadas, com matrizes termoplásticas como poliamidas e polipropileno.
- Realizar um estudo similar ao deste trabalho com outras fibras vegetais como, por exemplo, curauá, juta, bananeira ou coco.

8 REFERÊNCIAS

- [1] Pou J, Boutinguiza M, Quintero F, Lusquinos F, Soto R, Perez-Amor M. Comparative study of the cutting of car interior trim panels reinforced by natural fibers. *Journal of Laser Applications*. 2001;**13**(3):90-5.
- [2] Leao A, Sartor SM, Caraschi JC. Natural fibers based composites - Technical and social issues. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2006;**448**:161-77.
- [3] Magurno A. Vegetable fibres in automotive interior components. *Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1999;**272**:99-107.
- [4] Amico SC, Angrizani CC, Drummond ML. Influence of the stacking sequence on the mechanical properties of glass/sisal hybrid composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2010;**29**(2):179-89.
- [5] Reddy GV, Naidu SV, Rani TS. A study on hardness and flexural properties of kapok/sisal composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2009;**28**(16):2035-44.
- [6] Raghu K, Khanam PN, Naidu SV. Chemical resistance studies of silk/sisal fiber-reinforced unsaturated polyester-based hybrid composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2010;**29**(3):343-5.
- [7] Idicula M, Joseph K, Thomas S. Mechanical performance of short banana/sisal hybrid fiber reinforced polyester composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2010;**29**(1):12-29.
- [8] Zah R, Hischier R, Leao AL, Braun I. Curaua fibers in the automobile industry - a sustainability assessment. *Journal of Cleaner Production*. 2007;**15**(11-12):1032-40.
- [9] Rao KMM, Rao KM, Prasad AVR. Fabrication and testing of natural fibre composites: Vakka, sisal, bamboo and banana. *Materials & Design*. 2010;**31**(1):508-13.
- [10] Trindade WG, Hoareau W, Megiatto JD, Razera IAT, Castellan A, Frollini E. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: Properties of fibers and composites. *Biomacromolecules*. 2005;**6**(5):2485-96.
- [11] Martin AR, Martins MA, Mattoso LHC, Silva O. Chemical and structural characterization of sisal fibers from *Agave sisalana* variety. *Polímeros-Ciência e Tecnologia*. 2009;**19**(1):40-6.
- [12] Hanselka H. Fiber composites of raw renewable materials for the ecological lightweight design. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 1998;**29**(6):300-11.
- [13] Moraes AGO, Junqueira D, Fracassi FT, Silva HSP, Sierakowski M-R, Amico SC. Estudo preliminar de agente de proteção no tratamento alcalino superficial de fibras vegetais para compósitos poliméricos. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 18. B.R. 2008. p. 4730-40.
- [14] Towo AN, Ansell MP, Pastor ML, Packham DE. Weibull analysis of microbond shear strength at sisal fibre-polyester resin interfaces. *Composite Interfaces*. 2005;**12**(1-2):77-93.

- [15] Silva JLG, Al-Qureshi HA. Mechanics of wetting systems of natural fibres with polymeric resin. *Journal of Materials Processing Technology*. 1999;**93**:124-8.
- [16] Sydenstricker THD, Mochnaz S, Amico SC. Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites. *Polymer Testing*. 2003;**22**(4):375-80.
- [17] Sreekumar PA, Thomas SP, Saiter JM, Joseph K, Unnikrishnan G, Thomas S. Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*. 2009;**40**(11):1777-84.
- [18] Pukánszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *European Polymer Journal*. 2005;**41**(4):645-62.
- [19] Amico SC, Sydenstricker THD, Silva PSCP. Evaluation of the influence of chemical treatment on the tensile strength of sisal fibres by a Weibull distribution analysis. *Metals Materials and Processes*. 2005;**17**(3-4):233-42.
- [20] Li X, Tabil LG, Panigrahi S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Polymers and the Environment*. 2007;**15**(1):25-33.
- [21] Moraes AGO, Abreu TM, Silva HSP, Sierakowski M-R, Amico SC. Análise de Weibull para o caráter protetor do íon boroidreto no tratamento alcalino superficial de fibras de sisal. *Congresso Brasileiro de Polímeros, 10*. B.R. 2009. Cd-Rom.
- [22] Glaus MA, Van Loon LR. Degradation of cellulose under alkaline conditions: New insights from a 12 years degradation study. *Environmental Science & Technology*. 2008;**42**(8):2906-11.
- [23] Gouvêa MR, Ribeiro C, de Souza CF, Marvila-Oliveira I, Lucyszyn N, Sierakowski M-R. Rheological behavior of borate complex and polysaccharides. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*. 2009;**29**(2):607-12.
- [24] Sartori J, Potthast A, Ecker A, Sixta H, Rosenau T, Kosma P. Alkaline degradation kinetics and CE-separation of cello- and xylooligomers. Part I. *Carbohydrate Research*. 2003;**338**(11):1209-16.
- [25] Knill CJ, Kennedy JF. Degradation of cellulose under alkaline conditions. *Carbohydrate Polymers*. 2003;**51**(3):281-300.
- [26] John MJ, Anandjiwala RD. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*. 2008;**29**(2):187-207.
- [27] Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org>> [Acesso em 26/4/2010].
- [28] Moraes SAL, Nascimento EA, Melo DC. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Árvore*. 2005;**29**(3):461-70.
- [29] Satyanarayana KG, Guilmaraes JL, Wypych F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*. 2007;**38**(7):1694-709.
- [30] Aziz SH, Ansell MP. The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: Part 1 - polyester resin matrix. *Composites Science and Technology*. 2004;**64**(9):1219-30.

- [31] Mills RH, Gardner DJ, Wimmer R. Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface free energy and acid-base interactions of sheet molding compound - Part II 14 Ligno-cellulosic fiber types for possible composite reinforcement. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008;**110**(6):3880-8.
- [32] Pothan LA, Oommen Z, Thomas S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology*. 2003;**63**(2):283-93.
- [33] Calado V, Barreto DW, D'Almeida JRM. The effect of a chemical treatment on the structure and morphology of coir fibers. *Journal of Materials Science Letters*. 2000;**19**(23):2151-3.
- [34] Silva RV, Aquino EMF. Curaua fiber: A new alternative to polymeric composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2008;**27**(1):103-12.
- [35] Rao KMM, Rao KM. Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo. *Composite Structures*. 2007;**77**(3):288-95.
- [36] Beakou A, Ntenga R, Lepetit J, Ateba JA, Ayina LO. Physico-chemical and microstructural characterization of "Rhectophyllum camerunense" plant fiber. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*. 2008;**39**(1):67-74.
- [37] Li Y, Mai YW, Ye L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. *Composites Science and Technology*. 2000;**60**(11):2037-55.
- [38] Wang B, Sain M, Oksman K. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Applied Composite Materials*. 2007;**14**(2):89-103.
- [39] Baltazar-y-Jimenez A, Bistriz M, Schulz E, Bismarck A. Atmospheric air pressure plasma treatment of lignocellulosic fibres: Impact on mechanical properties and adhesion to cellulose acetate butyrate. *Composites Science and Technology*. 2008;**68**(1):215-27.
- [40] Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc JM, Olayo R, Herrera-Franco PJ. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Composites Part B-Engineering*. 1999;**30**(3):309-20.
- [41] Bisanda ETN, Ansell MP. The effect of silane treatment on the mechanical and physical-properties of sisal-epoxy composites. *Composites Science and Technology*. 1991;**41**(2):165-78.
- [42] Gupta M, Verma A, Singh B. A note on the investigation of fibre-matrix adhesion in sisal fibre-polyester composites. *Current Science*. 1998;**74**(6):526-9.
- [43] Kutsenko LI, Bochek AM, Vlasova EV, Lavrent'ev VK, Bychkova OI. Synthesis of cyanoethyl ethers of cellulose from flax fiber production waste. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009;**82**(1):107-11.
- [44] Chow CPL, Xing XS, Li RKY. Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*. 2007;**67**(2):306-13.
- [45] Martins MA, Forato LA, Mattoso LHC, Colnago LA. A solid state ¹³C high resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers. *Carbohydrate Polymers*. 2006;**64**(1):127-33.
- [46] Liu YP, Hu H. X-ray diffraction study of bamboo fibers treated with NaOH. *Fibers and Polymers*. 2008;**9**(6):735-9.

- [47] Mwaikambo LY, Ansell MP. Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials II. Sisal fibres. *Journal of Materials Science*. 2006;**41**(8):2497-508.
- [48] Spinacé MAS, Lambert CS, Feroselli KKG, De Paoli MA. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydrate Polymers*. 2009;**77**(1):47-53.
- [49] Alvarez VA, Vázquez A. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*. 2006;**37**(10):1672-80.
- [50] Stalder AF, Kulik G, Sage D, Barbieri L, Hoffmann P. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006;**286**(1-3):92-103.
- [51] Li M, Zhang ZG, Sun ZJ. Contact angle of epoxy resin measured by capillary impregnation and the Wilhelmy technique. *Polymers & Polymer Composites*. 2006;**14**(3):251-9.
- [52] Monteiro SN, Aquino R, Lopes FPD. Performance of curaua fibers in pullout tests. *Journal of Materials Science*. 2008;**43**(2):489-93.
- [53] Herrera-Franco PJ, Valadez-Gonzalez A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Composites Part B-Engineering*. 2005;**36**(8):597-608.
- [54] Shapiro SS. Weibull Distribution. In: Wadsworth HM, editor. *Handbook of Statistical Methods for Engineers and Scientists*. 2 ed. New York: McGraw-Hill; 1998. p. 6.13-6.18.
- [55] Nelson W. *Applied Life Data Analysis*. New York: John Wiley & Sons; 1982.
- [56] Weibull Plot. Disponível em:
<<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/weibplot.htm>> [Acesso em 29/4/2009].
- [57] Shapiro SS, Brain CW. W-test for the Weibull distribution. *Communications in Statistics-Simulation and Computation*. 1987;**16**(1):209-19.
- [58] Silva FD, Chawla N, de Toledo RD. Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers. *Composites Science and Technology*. 2008;**68**(15-16):3438-43.
- [59] d'Almeida A, Barreto DW, Calado V, d'Almeida JRM. Thermal analysis of less common lignocellulose fibers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008;**91**(2):405-8.
- [60] Korte S, Staiger MP. Effect of processing route on the composition and properties of hemp fibre. *Fibers and Polymers*. 2008;**9**(5):593-603.