

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**DESEMPENHO E DURABILIDADE DE FIBRAS VEGETAIS  
MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE E SUBMETIDAS A  
MEIOS ÁCIDO E ALCALINO**

Fernanda Fernandes de Melo Lopes

Campina Grande  
Dezembro - 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

Fernanda Fernandes de Melo Lopes

**DESEMPENHO E DURABILIDADE DE FIBRAS VEGETAIS  
MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE E SUBMETIDAS A  
MEIOS ÁCIDO E ALCALINO**

Tese apresentada como parte das  
atividades obrigatórias para obtenção do  
Título de Doutora em Engenharia de  
Processos

*Orientadores*

*Prof. Dr. José Wallace Barbosa do Nascimento*

*Prof. Dr. Gilmar Trindade Araújo*

Campina Grande

Dezembro - 2009

## DEDICATÓRIA

*Este trabalho é inteiramente dedicado  
a minha mãe **Vanda Fernandes**.*

*“O brilho que vêem em mim é apenas  
o reflexo da luz intensa que irradia  
de você”*

## AGRADECIMENTOS

Quero lembrar sorrindo das pequenas conquistas de cada dia, das frustrações momentâneas, e principalmente, da satisfação do dever cumprido...

E finalmente poder agradecer...

...por acreditarem na capacidade das pessoas e em idéias inovadoras aos professores Gilmar Trindade de Araújo e José Wallace Barbosa do Nascimento.

...pelo carinho e companheirismo ao meu esposo José Neto e as minhas amigas Mírian Almeida e Valneide Rodrigues.

...pela vontade de aprender e dedicação em ajudar aos colegas de laboratório Robelsa, Tatiana, Sayonara, Simone, Cibelle, Júlio, Cláudio e Everson.

...pelo incentivo na busca de novas possibilidades a professora Marluce Azevedo e ao professor Antônio Leal.

...pela colaboração indispensável a José Adelino, produtor de fibras vegetais, a BAHACARBON Agro Industrial Ltda, ao CNPA/EMBRAPA, ao SEBRAE, a CAPES e ao professor João Baptista de Melo (UAEM/UFCG).

## RESUMO

LOPES, F. F. de M. **Desempenho e durabilidade de fibras vegetais modificadas superficialmente e submetidas a meios ácido e alcalino.** 161p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

O emprego de fibras vegetais na confecção de compósitos tem grande viabilidade no que diz respeito ao uso de materiais oriundos de fontes renováveis, a biodegradabilidade e aos benefícios socioeconômicos gerados na produção de matéria-prima vegetal. As fibras vegetais são altamente higroscópicas e esta característica se apresenta como um dos principais problemas na produção de compósitos induzindo a variações dimensionais sob a influência da umidade, deposição dos produtos da matriz em seus poros e a degradação. Visando encontrar alternativas para minimizar os problemas gerados nos compósitos cimentícios com relação às fibras vegetais, objetivou-se neste trabalho a aplicação dos tratamentos de acetilação e impregnação com o licor pirolenhoso, no intuito de reduzir a absorção d'água, evitando conseqüentemente a sua variação dimensional e melhorando a sua compatibilização com a matriz. Os tratamentos de acetilação e impregnação foram aplicados às fibras de sisal, caroá e curauá em diferentes níveis, e a sua eficiência determinada considerando-se a redução da hidrofiliçidade, a manutenção do desempenho mecânico das fibras, e as modificações na composição química, avaliadas através de ensaios de determinação das propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas. As fibras vegetais apresentaram reduções na absorção de água de 37 a 47% nas acetiladas, e de 4 a 20% nas impregnadas. Os tratamentos promoveram decréscimos nas propriedades mecânicas das fibras de sisal e curauá, e aumento nos valores de resistência das fibras de caroá. Todos os níveis dos tratamentos de acetilação e impregnação apresentaram interferências na composição química dos tipos de fibras vegetais estudados. Quanto à durabilidade, a redução na capacidade mecânica das fibras foi relacionada principalmente às degradações ocorridas durante o tratamento. As fibras acetiladas apresentaram maior sensibilidade ao meio alcalino e nas impregnadas ao meio ácido.

**Palavras-chave:** fibras vegetais, tratamento de fibras, hidrofiliçidade, resistência mecânica

## ABSTRACT

LOPES, F. F. de M. **Performance and durability of plant fibers modified surface and submitted to acid and alkaline solution.** 161p. Thesis (Doctoral). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

The use of plant fibers in composites has many viability about the use of materials from renewable sources, biodegradability and the socioeconomic advantages in the raw material vegetable production. The plant fibers are highly hygroscopic and this is a main problem in the composites production, inducing to proportion changes under the moisture influence, deposition of the matrix products and degradation. In order to find alternatives to minimize the problems in cement composites in relation to vegetable fibers, the aim of this research the application the acetylation and pyroligneous liquor impregnation treatments in order to reduce water absorption, avoiding any variation dimensional and improving its compatibility with the matrix. The acetylation and impregnation treatments were applied to the “sisal”, “caroá” and “curauá” fibers at different levels, and its efficiency was determined by reduction of hydrophilicity, maintaining the mechanical performance, and changes in chemical composition, evaluated by physical, chemical, mechanical and thermal properties. The plant fibers showed reductions in water absorption of 37% to 47% in the acetylated, and 4% to 20% in impregnated. The treatments decreased the mechanical properties of “sisal” and “curauá” fiber, and increase in strength values in “caroá” fiber. The acetylation and impregnation treatments showed interference in the chemical composition of plants fibers. For durability, the reduction in the mechanical properties was mainly related to degradation occurred during treatment. The acetylated fibers showed higher sensibility in alkaline and impregnated in acid solution.

**Key words:** plant fibers, treatment of fibers, hydrophilicity, mechanical resistance

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 <i>Uso de fibras vegetais para produção de compósitos</i>	1
1.2 <i>Objetivos</i>	4
1.2.1 Geral	4
1.2.2 Específicos	4
2. FIBRAS VEGETAIS: CARACTERÍSTICAS E POTENCIALIDADES	5
2.1 <i>Introdução</i>	5
2.2 <i>Estrutura e composição das fibras vegetais</i>	5
2.2.1 Estrutura da parede celular	5
2.2.2 Componentes macromoleculares	7
2.3 <i>Propriedades físicas e mecânicas das fibras vegetais</i>	11
2.4 <i>Compósitos reforçados com fibras vegetais</i>	12
2.5 <i>Durabilidade das fibras vegetais empregadas como reforço</i>	13
2.6 <i>Tratamentos das fibras vegetais objetivando o aumento da adesão fibra/matriz e redução da absorção d'água</i>	16
2.6.1 Acetilação	18
2.6.2 Impregnação com produtos destilados da carbonatação da madeira	20
3. MÉTODOS ADOTADOS NOS ENSAIOS	22
3.1 <i>Introdução</i>	22
3.2 <i>Métodos de ensaio das fibras</i>	22
3.2.1 Absorção d'água por imersão	22
3.2.2 Tração direta	23
3.2.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	24
3.2.4 Análises térmicas (TGA, DTG e DTA)	25
3.2.5 Análise morfológica (MEV)	25
3.2.6 Difractometria de raios-X (DRX)	26
3.2.7 Durabilidade em meios ácido e alcalino	26

4. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL VEGETAL	27
4.1 <i>Introdução</i>	27
4.2 <i>Fundamentação</i>	27
4.2.1 Fibras de sisal	27
4.2.2 Fibras de caroá	28
4.2.3 Fibras de curauá	29
4.3 <i>Material e Métodos</i>	31
4.3.1 Composição química	31
4.3.2 Diâmetro médio das fibras	34
4.4 <i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	34
4.4.1. Composição química	34
4.4.2 Diâmetro médio	35
4.4.3 Absorção de água	36
4.4.4 Propriedades mecânicas	36
4.4.5 Espectroscopia de infravermelho	37
4.4.6 Análises térmicas	39
4.4.7 Análise morfológica	41
4.4.8 Difratomia de raios-X	42
5. ACETILAÇÃO DAS FIBRAS VEGETAIS	45
5.1 <i>Introdução</i>	45
5.2 <i>Fundamentação</i>	45
5.3 <i>Material e Métodos</i>	46
5.3.1 Tratamento das fibras	46
5.3.1.1 Pré-tratamento	46
5.3.1.2 Acetilação	47
5.4 <i>Resultados e Discussão</i>	47
5.4.1 Fibras de sisal	47
5.4.1.1 Absorção de água	47
5.4.1.2 Propriedades mecânicas	49
5.4.1.3 Espectroscopia de infravermelho	50
5.4.1.4 Análises térmicas	52
5.4.1.5 Análise morfológica	54



5.4.1.6 Difractometria de raios-X	56
5.4.2 Fibras de caroá	57
5.4.2.1 Absorção de água	57
5.4.2.2 Propriedades mecânicas	57
5.4.2.3 Espectroscopia de infravermelho	58
5.4.2.4 Análises térmicas	60
5.4.2.5 Análise morfológica	62
5.4.2.6 Difractometria de raios-X	62
5.4.3 Fibras de curauá	65
5.4.3.1 Absorção de água	65
5.4.3.2 Propriedades mecânicas	66
5.4.3.3 Espectroscopia de infravermelho	67
5.4.3.4 Análises térmicas	69
5.4.3.5 Análise morfológica	71
5.4.3.6 Difractometria de raios-X	71
5.5 <i>Considerações sobre o efeito do tratamento de acetilação nas fibras vegetais estudadas</i>	74
5.5.1 Absorção de água	74
5.5.2 Propriedades mecânicas	74
5.5.3 Espectroscopia de infravermelho	75
5.5.4 Análises térmicas	76
5.5.5 Análise morfológica	77
5.5.6 Difractometria de raios-X	78
6. IMPREGNAÇÃO DAS FIBRAS VEGETAIS	79
6.1 <i>Introdução</i>	79
6.2 <i>Fundamentação</i>	79
6.3 <i>Material e Métodos</i>	80
6.3.1 Tratamento das fibras	80
6.3.1.1 Pré-tratamento:	80
6.3.1.2 Impregnação com o licor pirolenhoso destilado:	82
6.4 <i>Resultados e Discussão</i>	83
6.4.1 Fibras de sisal	83

6.4.1.1	Absorção de água	83
6.4.1.2	Propriedades mecânicas	84
6.4.1.3	Espectroscopia de infravermelho	85
6.4.1.4	Análises térmicas	87
6.4.1.5	Análise morfológica	90
6.4.1.6	Difratometria de raios-X	90
6.4.2	Fibras de caroá	93
6.4.2.1	Absorção de água	93
6.4.2.2	Propriedades mecânicas	93
6.4.2.3	Espectroscopia de infravermelho	94
6.4.2.4	Análises térmicas	96
6.4.2.5	Análise morfológica	97
6.4.2.6	Difratometria de raios-X	100
6.4.3	Fibras de curauá	101
6.4.3.1	Absorção de água	101
6.4.3.2	Propriedades mecânicas	102
6.4.3.3	Espectroscopia de infravermelho	103
6.4.3.4	Análises térmicas	104
6.4.3.5	Análise morfológica	107
6.4.3.6	Difratometria de raios-X	107
6.5	<i>Considerações sobre o efeito do tratamento de impregnação com o licor pirolenhoso destilado nas fibras vegetais estudadas</i>	110
6.5.1	Absorção de água	110
6.5.2	Propriedades mecânicas	110
6.5.3	Espectroscopia de infravermelho	111
6.5.4	Análises térmicas	112
6.5.5	Análise morfológica	113
6.5.6	Difratometria de raios-X	114
7.	<b>RESISTÊNCIA DAS FIBRAS VEGETAIS TRATADAS E NÃO TRATADAS A AÇÃO DO MEIO</b>	116
7.1	<i>Introdução</i>	116
7.2	<i>Fundamentação</i>	116

<i>7.3 Material e Métodos</i>	117
7.3.1 Fibras vegetais	117
7.3.2 Preparação dos meios	117
7.3.3 Variação de massa	118
<i>7.4 Resultados e Discussão</i>	119
7.4.1 Variação de massa	119
7.4.2 Resistência mecânica	124
<i>7.5 Considerações sobre os efeitos dos tratamentos de acetilação e impregnação sobre a durabilidade das fibras vegetais estudadas</i>	129
7.5.1 Variação de massa	129
7.5.2 Resistência mecânica	129
8. CONCLUSÕES	131
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	135
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136
APÊNDICE	143

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química de algumas fibras vegetais com potencial para confecção de compósitos de matriz cimentícia.	10
Tabela 2. Função e estado polimérico dos principais componentes das fibras vegetais.	10
Tabela 3. Propriedades físico-mecânicas de algumas fibras vegetais utilizadas como reforço em compósitos.	11
Tabela 4. Composição química das fibras de sisal, caroá e curauá.	35
Tabela 5. Diâmetros das fibras de sisal, caroá e curauá.	36
Tabela 6. Absorção de água das fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas.	36
Tabela 7. Propriedades mecânicas das fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas.	37
Tabela 8. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de sisal, caroá e curauá não tratadas.	41
Tabela 9. Absorção de água das fibras de sisal não tratadas e acetiladas em diferentes tempos e temperaturas de reação.	48
Tabela 10. Propriedades mecânicas das fibras de sisal não tratadas e acetiladas.	49
Tabela 11. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de sisal não tratadas e acetiladas.	54
Tabela 12. Absorção de água das fibras de caroá não tratadas e acetiladas em diferentes tempos e temperaturas de reação.	57
Tabela 13. Propriedades mecânicas das fibras de caroá não tratadas e acetiladas.	58
Tabela 14. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de caroá não tratadas e acetiladas.	62
Tabela 15. Absorção de água das fibras de curauá não tratadas e acetiladas em diferentes tempos e temperaturas de reação.	65
Tabela 16. Propriedades mecânicas das fibras de curauá não tratadas e acetiladas.	66
Tabela 17. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de curauá não tratadas e acetiladas.	71
Tabela 18. Absorção de água das fibras de sisal não tratadas e impregnadas em diferentes níveis.	84

Tabela 19. Propriedades mecânicas das fibras de sisal não tratadas e impregnadas.	85
Tabela 20. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de sisal não tratadas e impregnadas.	89
Tabela 21. Absorção de água das fibras de caroá não tratadas e impregnadas em diferentes níveis.	93
Tabela 22. Propriedades mecânicas das fibras de caroá não tratadas e impregnadas.	94
Tabela 23. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de caroá não tratadas e impregnadas.	97
Tabela 24. Absorção de água das fibras de curauá não tratadas e impregnadas em diferentes níveis.	101
Tabela 25. Propriedades mecânicas das fibras de curauá não tratadas e impregnadas.	102
Tabela 26. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de curauá não tratadas e impregnadas.	105
Tabela 27. Variação de massa das fibras vegetais após hidrólise a 120°C e impregnação a vácuo.	119
Tabela 28. Perda de massa das fibras de sisal não tratadas, acetiladas e impregnadas submetidas à durabilidade em soluções ácidas e alcalinas.	121
Tabela 29. Perda de massa das fibras de caroá não tratadas, acetiladas e impregnadas submetidas à durabilidade em soluções ácidas e alcalinas.	122
Tabela 30. Perda de massa das fibras de curauá não tratadas, acetiladas e impregnadas submetidas à durabilidade em soluções ácidas e alcalinas.	123
Tabela 31. Propriedades mecânicas das fibras de sisal não tratadas, acetiladas e impregnadas submetidas à durabilidade em soluções ácida e alcalina.	124
Tabela 32. Propriedades mecânicas das fibras de caroá não tratadas, acetiladas e impregnadas submetidas à durabilidade em soluções ácida e alcalina.	126
Tabela 33. Propriedades mecânicas das fibras de curauá não tratadas, acetiladas e impregnadas submetidas à durabilidade em soluções ácida e alcalina.	128
Tabela 34. Resumo das análises de variância dos dados de absorção de água das fibras vegetais em função do nível de acetilação para cada tempo de ensaio.	144
Tabela 35. Resumo das análises de variância dos dados de absorção de água das fibras vegetais em função do nível de impregnação para cada tempo de ensaio.	144

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da parede celular das lignocelulósicas.	6
Figura 2. Estrutura da celulose a partir de unidades de celobiose.	7
Figura 3. Modelo estrutural da lignina de folhosas proposto por Nimz.	9
Figura 4. Compostos formadores da molécula de lignina.	10
Figura 5. Esquema estrutural da celulose parcialmente acetilada.	19
Figura 6. Fluxograma do fracionamento do Licor Pirolenhoso obtido pela condensação dos vapores condensáveis da carbonização da madeira.	21
Figura 7. Máquina de ensaios mecânicos universais executando o ensaio de tração direta em fibra vegetal.	23
Figura 8. Fibra sendo tracionada no momento do ensaio e esquema do corpo-de-prova montado para tração direta.	24
Figura 9. Fibras de sisal beneficiadas	28
Figura 10. Fibras de caroá pré-beneficiadas por desfibramento mecânico.	29
Figura 11. Fibras de curauá beneficiadas.	30
Figura 12. Espectroscopia de infravermelho das fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas.	38
Figura 13. Curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas.	40
Figura 14. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas.	42
Figura 15. Difratoogramas de raios-X das fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas.	43
Figura 16. Espectroscopia de infravermelho das fibras de sisal não tratadas (N/T) e modificadas superficialmente por acetilação a 100°C por 1h (A1); a 100°C por 3h (A2); a 120°C por 1h (A3); e a 120°C por 3h (A4).	51
Figura 17. Sobreposição das curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de sisal não tratadas (N/T) e acetiladas a 10°C (A1) e a 120°C (A3), por 1h.	53
Figura 18. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal não tratadas (N/T) e acetiladas a 100°C (A1) e 120°C (A3), por 1 h.	55

Figura 19. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de sisal não tratadas (N/T) e acetiladas a 120°C, por 1h (A).	56
Figura 20. Espectroscopia de infravermelho das fibras de caroá não tratadas (N/T) e modificadas superficialmente por acetilação a 100°C por 1h (A1); a 100°C por 3h (A2); a 120°C por 1h (A3); e a 120°C por 3h (A4).	59
Figura 21. Sobreposição das curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de caroá: não tratadas (N/T) e acetiladas a 100°C (A1) e a 120°C (A3), por 1h.	61
Figura 22. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de caroá não tratadas (N/T) e acetiladas a 100°C (A1) e 120°C (A3), por 1 h.	63
Figura 23. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de caroá não tratadas (N/T) e acetiladas a 120°C, por 1h (A).	64
Figura 24. Espectroscopia de infravermelho das fibras de curauá não tratadas (N/T) e modificadas superficialmente por acetilação a 100°C por 1h (A1); a 100°C por 3h (A2); a 120°C por 1h (A3); e a 120°C por 3h (A4).	68
Figura 25. Sobreposição das curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de caroá: não tratadas (N/T) e acetiladas a 100°C (A1) e a 120°C (A3), por 1h.	70
Figura 26. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de curauá não tratadas (N/T) e acetiladas a 100°C (A1) e 120°C (A3), por 1 h.	72
Figura 27. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de curauá não tratadas (N/T) e acetiladas a 120°C, por 1h (A).	73
Figura 28. Sobreposição dos espectros de infravermelho das fibras de sisal, caroá e curauá acetiladas a 120°C, por 1h.	75
Figura 29. Sobreposição das curvas de TGA e DTA das fibras de sisal, caroá e curauá acetiladas a 120°C, por 1h.	76
Figura 30. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal, caroá e curauá acetiladas a 120°C por 1 h.	77
Figura 31. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de sisal, caroá e curauá acetiladas a 120°C, por 1h.	78
Figura 32. Sistema de hidrólise das fibras vegetais.	81
Figura 33. Sistema de destilação do licor pirolenhoso.	82
Figura 34. Sistema de impregnação das fibras. a) sob vácuo; b) liberação do licor pirolenhoso.	83

- Figura 35. Espectroscopia de infravermelho das fibras de sisal não tratadas e modificadas superficialmente por impregnação, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 80°C (I1), 100°C (I2), 120°C (I3) e 140°C(I4). 86
- Figura 36. Sobreposição das curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de sisal não tratadas (N/T) e impregnadas, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 100°C (I2) e a 120°C (I3). 88
- Figura 37. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal não tratadas (A e B) e impregnadas previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 100°C (C e D) e a 120°C (E e F). 91
- Figura 38. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de sisal não tratadas (N/T) e impregnadas previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 120°C (I3). 92
- Figura 39. Espectroscopia de infravermelho das fibras de caroá não tratadas e modificadas superficialmente por impregnação, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 80°C (I1), 100°C (I2), 120°C (I3) e 140°C(I4). 95
- Figura 40. Sobreposição das curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de caroá não tratadas (N/T) e impregnadas, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 100°C (I2) e a 120°C (I3). 98
- Figura 41. Micrografias das fibras de caroá não tratadas (A e B) e impregnadas previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 100°C (C e D) e a 120°C (E e F). 99
- Figura 42. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de caroá não tratadas (N/T) e impregnadas previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 120°C (I3). 100
- Figura 43. Espectroscopia de infravermelho das fibras de curauá não tratadas e modificadas superficialmente por impregnação, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 80°C (I1), 100°C (I2), 120°C (I3) e 140°C(I4). 103
- Figura 44. Sobreposição das curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de curauá não tratadas (N/T) e impregnadas, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 100°C (I2) e a 120°C (I3). 106
- Figura 45. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de curauá não tratadas (A e B) e impregnadas previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 100°C (C e D) e a 120°C (E e F). 108



- Figura 46. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de curauá não tratadas (N/T) e impregnadas previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 120°C (I3). 109
- Figura 47. Sobreposição dos espectros de infravermelho das fibras de sisal, caroá e curauá hidrolisadas a 120°C e impregnadas. 112
- Figura 48. Sobreposição das curvas de TGA e DTA das fibras de sisal, caroá e curauá hidrolisadas a 120°C e impregnadas. 113
- Figura 49. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal, caroá e curauá hidrolisadas a 120°C e impregnadas. 114
- Figura 50. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de sisal, caroá e curauá hidrolisadas a 120°C e impregnadas. 115
- Figura 51. Aspecto das fibras de caroá não tratadas após 14 dias em solução de NaOH a 0,1meq.L<sup>-1</sup>. 127
- Figura 52. Aspecto das fibras de curauá após 14 dias em solução de NaOH a 0,1meq.L<sup>-1</sup>  
a) não tratadas e b) acetiladas. 128

# 1. INTRODUÇÃO

## *1.1 Uso de fibras vegetais para produção de compósitos*

O uso de fibras vegetais na produção de compósitos tem-se destacado no que se refere a materiais alternativos aplicados para construção de pequenas estruturas. As vantagens nesta utilização não se limitam ao setor econômico, mas abrangem também outras vertentes importantes, como a aplicação de materiais ecologicamente seguros e que possam trazer benefícios sociais. Em países como o Brasil, o emprego na indústria de fibras de culturas como sisal, cana-de-açúcar, juta, caroá e curauá, pode levar a melhoria de vida das comunidades produtoras que têm, em sua maioria, nessas culturas uma forma de sobrevivência.

Nos últimos anos as pesquisas sobre a empregabilidade de fibras vegetais em compósitos têm se intensificado e diversas fontes de matérias primas estão sendo exploradas. O uso das fibras vegetais não se restringe apenas as fibras longas e beneficiadas. Rejeitos de beneficiamento como a bucha de sisal e o bagaço de cana-de-açúcar também apresentam vantagens quando adicionadas em matrizes cimentíceas (SAVASTANO JR. e PIMENTEL, 2000).

As fibras vegetais devem ser aproveitadas conforme sua abundância nos diversos países e regiões. O aproveitamento das fibras de resíduos agrícolas é um atrativo tanto do ponto de vista econômico como do ambiental. As fibras vegetais utilizadas como reforço em matrizes cimentíceas podem ser obtidas do caule, da folha e do fruto das plantas (MOTTA, 2005). De acordo com D'Almeida et al. (2005) além do fato das fibras vegetais serem biodegradáveis, renováveis e de mais baixo custo, elas ainda produzem menor desgaste nos equipamentos de fabricação quando comparadas às fibras sintéticas.

No Brasil existem diversas culturas com potencial de produção de fibras e resíduos agrícolas aplicáveis na confecção de compósitos cimentíceos. Em levantamento realizado, Savastano Jr. & Pimentel (2000), constataram que, pela disponibilidade e dispersão geográfica, os resíduos agrícolas com maior potencial de aproveitamento na construção civil, com preços inferiores a outras fibras substitutas são sisal, coco, eucalipto, banana e malva.

As fibras celulósicas possuem muitas características que tornam seu uso vantajoso como: baixo custo, baixa densidade, resistência específica e módulo elevados, não são abrasivas e,

portanto, não desgastam os equipamentos de processo, não são tóxicas, podem ser facilmente modificadas por agentes químicos, são abundantes e provêm de fontes renováveis. Suas propriedades mecânicas são comparáveis a de outros reforços comumente empregados. As fibras vegetais são bem mais baratas do que as fibras sintéticas e podem substituí-las em muitas aplicações onde o custo é fator mais importante do que a resistência (KURUVILLA et al., 1999).

Os primeiros estudos realizados sobre a aplicação de fibras naturais no concreto foram desenvolvidos no Centro Nacional de Pesquisas e Desenvolvimento da Bahia (CEPED) na década de 80, utilizando fibras de coco, sisal, bambu, piaçava e bagaço de cana-de-açúcar e que a partir deste foram produzidas vigas e placas de fibrocimento (LEAL, 2004; MELO FILHO, 2005). Alguns anos depois, num estudo desenvolvido por Tolêdo Filho et al. (1999), concluíram que compósitos cimentícios reforçados com fibras de sisal poderiam ser utilizados com segurança na produção de elementos estruturais nas construções civis e rurais.

Apesar dos benefícios conferidos às propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras, estes apresentam problemas de durabilidade, basicamente relacionados às fibras. Estudos realizados por diversos pesquisadores (TOLÊDO FILHO et al., 2000; JUÁREZ et al., 2005), demonstraram que as principais deficiências dos compósitos de matriz cimentícia são relacionadas à degradação das fibras pela ação do ambiente alcalino da pasta de cimento, aumento dimensional relacionado às variações de umidade e mineralização pela deposição dos produtos da pasta de cimento em seu interior.

Por serem materiais biológicos as fibras vegetais são higroscópicas, e esta característica se apresenta como um dos principais problemas da produção de compósitos. Savastano Jr. (1992), observou que além do ataque alcalino existe também a incompatibilidade física, representada pelas variações dimensionais das fibras vegetais sob a influência da umidade, e que ao longo do envelhecimento um compósito cimentício pode apresentar problemas de degradação das fibras e da ligação fibra-matriz.

Algumas alternativas para contornar estes problemas gerados nas matrizes cimentícias vem sendo estudados. Quanto à pasta de cimento, o emprego de materiais pozolânicos tem-se demonstrado como um tratamento efetivo na redução da degradação das fibras pela carbonatação da matriz, consumo do hidróxido de cálcio e redução da alcalinidade (LIMA, 2004). E com relação às fibras as expectativas de melhorias são ainda maiores devido a gama de tratamentos que podem ser realizados com o intuito de reduzir a absorção de água das fibras, evitando conseqüentemente a sua variação dimensional, e melhorar a sua compatibilização.

A acetilação é um tratamento que tem demonstrado bastante eficiência na modificação química das fibras com anidrido acético, através da substituição das hidroxilas, presentes nas paredes celulares das fibras vegetais, pelo grupo acetil, que apresenta caráter apolar proporcionando redução significativa da hidrofiliabilidade. Esse método tem grande difusão no tratamento das fibras de madeira, quanto às demais fibras vegetais ainda é incipiente. Além deste, existem diversos outros métodos de comprovada eficiência que podem ser utilizados com os mesmos propósitos nas fibras lignocelulósicas.

Outra proposta de tratamento das fibras lignocelulósicas partiu também dos tratamentos realizados em madeira, baseado no uso de produtos obtidos da condensação da fumaça gerada na produção de carvão. Um dos derivados da carbonatação da madeira é o licor pirolenhoso; rico em óleos e alcatrão, do qual o creosoto aplicado na impermeabilização e desinfestação da madeira é subproduto. Pelo fracionamento do licor pirolenhoso é possível obter óleos leves e pesados e piche. A partir daí, associada a idéia dos métodos de impregnação com silanos, foi proposto a impermeabilização das fibras pelo uso dos produtos obtidos do fracionamento do licor pirolenhoso.

A utilização dos derivados da carbonatação da madeira apresenta inúmeras vantagens para o tratamento das fibras lignocelulósicas, como a pequena agressividade do produto quando comparado a outros reagentes utilizados, a utilização de um produto de fácil obtenção e baixo custo, e ainda, a redução da ação poluidora destes compostos.

## *1.2 Objetivos*

### **1.2.1 Geral:**

Promover modificações superficiais na estrutura lignocelulósica das fibras vegetais por meio de tratamentos químico e de impregnação, visando melhorias na durabilidade das fibras aplicadas como reforço em compósitos de matriz cimentícia.

### **1.2.2 Específicos:**

- Caracterizar as fibras de sisal, caroá e curauá quanto as suas propriedades físicas, químicas e mecânicas;
- Determinar a influência do tratamento químico de acetilação em diferentes níveis, na hidrofiliabilidade, na composição química e no desempenho mecânico das fibras de sisal, caroá e curauá;
- Determinar a influência do tratamento de impregnação, com o licor pirolenhoso, na capacidade de redução da hidrofiliabilidade, na modificação da estrutura química e na resistência mecânica das fibras de sisal, caroá e curauá;
- Determinar dentre os tratamentos e os tipos de fibras lignocelulósicas estudados aquele, em que foi promovida a maior eficiência na redução na absorção de água, sem que houvesse perdas significativas no seu desempenho mecânico;
- Avaliar a durabilidade das fibras de sisal, caroá e curauá tratadas, através de sua resistência, quando submetidas a meios ácidos e alcalinos agressivos.

## 2. FIBRAS VEGETAIS: CARACTERÍSTICAS E POTENCIALIDADES

### *2.1 Introdução*

Este capítulo tem como foco central uma revisão bibliográfica sobre as fibras vegetais com potencialidade de aplicação em compósitos de matriz cimentícia. Inicialmente, busca-se um melhor entendimento das características destes materiais, como estrutura e composição, visando entender as influências e modificações dos tratamentos aplicados nestas fibras. Ainda neste capítulo são referenciadas as principais propriedades mecânicas das fibras vegetais que as tornam tão atraentes industrialmente. Aborda-se também os principais problemas relacionados à durabilidade das fibras vegetais na matriz cimentícia e os principais tratamentos químicos e físicos aplicados às fibras vegetais, visando à modificação superficial da estrutura celular, promovendo melhorias em suas propriedades físicas, de forma que resistam ao ataque de compostos agressivos aos seus componentes químicos.

### *2.2 Estrutura e composição das fibras vegetais*

#### **2.2.1 Estrutura da Parede Celular**

A organização das camadas da parede celular das lignocelulósicas (Figura 1) tem ligação direta com as diferenças na composição química e na orientação dos elementos estruturais: celulose, polioses e lignina.

A lamela média é uma fina camada, a qual se une as células entre si formando o tecido, e é supostamente livre de celulose e altamente lignificada, apresentando substâncias pécicas principalmente no estágio inicial de formação; com espessura de 0,2 a 1,0  $\mu\text{m}$ . As paredes primárias (P) são compostas por fibrilas de celulose arranjadas em delgadas camadas que se cruzam formando um aspecto de redes. A quantidade de celulose presente na parede primária é muito limitada, contendo também polioses, pectina e proteínas imersas numa matriz de lignina, sua espessura varia de 0,1 a 0,2  $\mu\text{m}$ . A parede secundária é a camada espessante da célula, depositada sobre a parede primária após seu crescimento superficial ter-se completado,

consistindo de três camadas: externa (S1), média (S2) e interna (S3). O espessamento da parede secundária pode variar entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ . A porcentagem de celulose pode chegar a mais de 90%, resultando num arranjo denso e paralelo dependendo das fibrilas. Na camada S1, com espessura variando de 0,2 a 0,3  $\mu\text{m}$ , as fibrilas de celulose se apresentam com orientação helicoidal suave e mais lignificadas, assemelhando-se à parede primária, sendo também mais resistente ao ataque de fungos. A camada S2 é a mais espessa e forma a porção principal da célula, com espessamento variando de 1 a 9  $\mu\text{m}$ . Na camada S3, as fibrilas de celulose são arranjadas numa inclinação suave, porém não numa forma estritamente paralela. Possui concentração maior de substâncias não estruturais, o que confere a superfície do lúmen uma aparência mais ou menos lisa. O lúmen apresenta quase sempre uma camada ou zona verrugosa (denominada warts), que é uma membrana delgada e amorfa, localizada na superfície interna da camada S3, ou parede terciária. É constituída de material semelhante à lignina, em conjunto com pequenas quantidades de açúcares e substâncias pécnicas. Em conjunto, o sistema de arranjo e disposição das fibrilas de celulose, em combinação com as substâncias solidificantes não estruturais confere às células uma sólida, mas não inflexível constituição, a qual resiste a uma grande gama de forças que nela atuam (KLOCK et al., 2005).

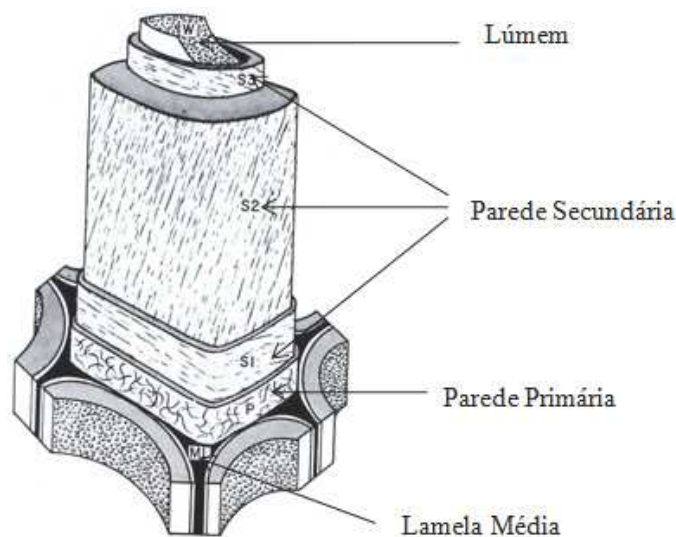


Figura 1. Estrutura da parede celular das lignocelulósicas. Fonte: Klock et al. (2005).

## 2.2.2 Componentes Macromoleculares

As fibras naturais podem ser consideradas como polímeros naturais compostos principalmente por celulose, polioses e lignina, além de açúcares livres, proteínas, extrativos e produtos inorgânicos em menores quantidades. Os componentes químicos são distribuídos entre as paredes primária, secundária e terciária das paredes celulares (CARVALHO, 2005). Essas substâncias são cadeias que vão, desde longas, como a celulose, até menores, como a lignina.

Em estudo realizado Lima (2004) afirmou que para entender a forma como as fibras vegetais reagem ao ataque de agentes químicos é importante entender sua composição química e sua morfologia. Quimicamente as fibras de sisal são compostas de celulose (70%), polioses (12%), lignina (10%) e uma pequena quantidade de pectina, graxas e gordura (2%).

A celulose, que é a principal fração das fibras, é um polissacarídeo semicristalino composto por ligações D- glicosídicas. Uma grande quantidade de grupos hidroxila em celulose (três em cada unidade de repetição) apresenta propriedades hidrofílicas nas fibras naturais. As polioses estão fortemente ligadas às fibrilas de celulose, presumivelmente por ligações de hidrogênio. As polioses são polímeros ramificados, totalmente amorfos e tem uma massa molar significativamente menor do que a da celulose. Devido à sua estrutura aberta contendo muitos grupos hidroxila, as polioses são parcialmente solúveis em água e higroscópicas. As ligninas são macromoléculas amorfas, altamente complexas, formadas principalmente de anéis aromáticos com unidades fenilpropano, porém, apresentam a menor absorção de água entre os componentes das fibras naturais (SPINACÉ et al., 2009).

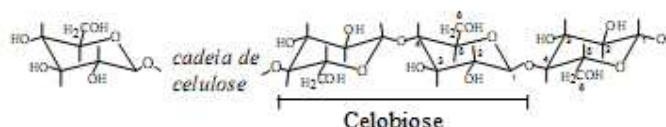


Figura 2. Estrutura da celulose a partir de unidades de celobiose. Fonte: Araújo (2000).

Segundo Araújo (2000), a celulose é um homopolissacarídeo, que pode ser descrito como um polímero linear formado por unidades de celobiose (Figura 2). Suas cadeias se juntam na constituição da estrutura vegetal formando regiões cristalinas, devido à formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (gerando rigidez e arranjo tridimensional organizando as cadeias), que são intercaladas por regiões amorfas. O alinhamento das moléculas leva à



formação das micelas, que se unem para formar as microfibrilas. As microfibrilas se unem formando as macrofibrilas que juntas com as polioses e a lignina formam a parede celular.

Uma sucinta caracterização sobre os compostos químicos presentes nas fibras vegetais também foi descrita por Gram, citado por Lima (2004), ao estudar a durabilidade de fibras de sisal em concreto, onde descreve que a celulose  $(C_6H_{10}O_5)_n$  é um polímero derivado da glicose pertencente a uma família de monossacarídeos que tem a mesma composição química  $C_6H_{12}O_6$ , seu grau de polimerização é da ordem de 25000; a poliose é um polissacarídeo amorfo, similar ao açúcar, e raramente se encontra na forma cristalina que está quimicamente ligada ou parcialmente misturada as moléculas de celulose, apresentam baixo grau de polimerização, entre 50 e 200, e solubilidade em álcalis; a lignina é uma macromolécula fenólica totalmente amorfa, que pode ser removido em ambiente alcalino. Silva (2002) declarou que substâncias com menor grau de polimerização (GP) tendem a ser mais solúveis e por isso, como no caso da lignina, podem provocar perda de resistência mecânica por decomposição quando as fibras são empregadas como reforço.

A celulose cristalina (formada pelas microfibrilas), principal componentes das fibras vegetais e considerada como reforço, é enrolada helicoidalmente em uma matriz amorfa conhecida como lignina. A quantidade de celulose e lignina e o ângulo helicoidal de diversas fibras dependem do local de origem, maturidade e espécies, como mencionado por Tomczak et al. (2007a).

As polioses são estruturas formadas por unidades de pentoses (pentosanas) e hexoses (hexosanas). As xilanas são as polioses típicas das folhosas, que apesar de apresentarem estruturas semelhantes a da celulose, apresentam diferenças importantes de reatividade provocadas, basicamente, pela constituição amorfa das polioses, enquanto que a celulose apresenta regiões cristalinas (ARAÚJO, 2000).

De acordo com Curvelo, citado por Araújo (2000), as ligninas (Figura 3), são macromoléculas com estruturas muito complexas, multifuncionais, ricas em estruturas aromáticas, amorfa e muito ramificadas. Basicamente são três os precursores primários para a biossíntese das ligninas cujas nomenclaturas estão associadas, percentualmente, aos substituintes em unidades de fenilpropano (consideradas unidades básicas da macromolécula): p-hidroxifenila, guaiacila e siringila (Figura 4). A diferença básica entre a lignina presente nas folhosas e a nas coníferas reside no fato das ligninas das coníferas serem constituídas, principalmente, por unidades de guaiacila, enquanto que a das folhosas por unidades de guaiacila e siringila.

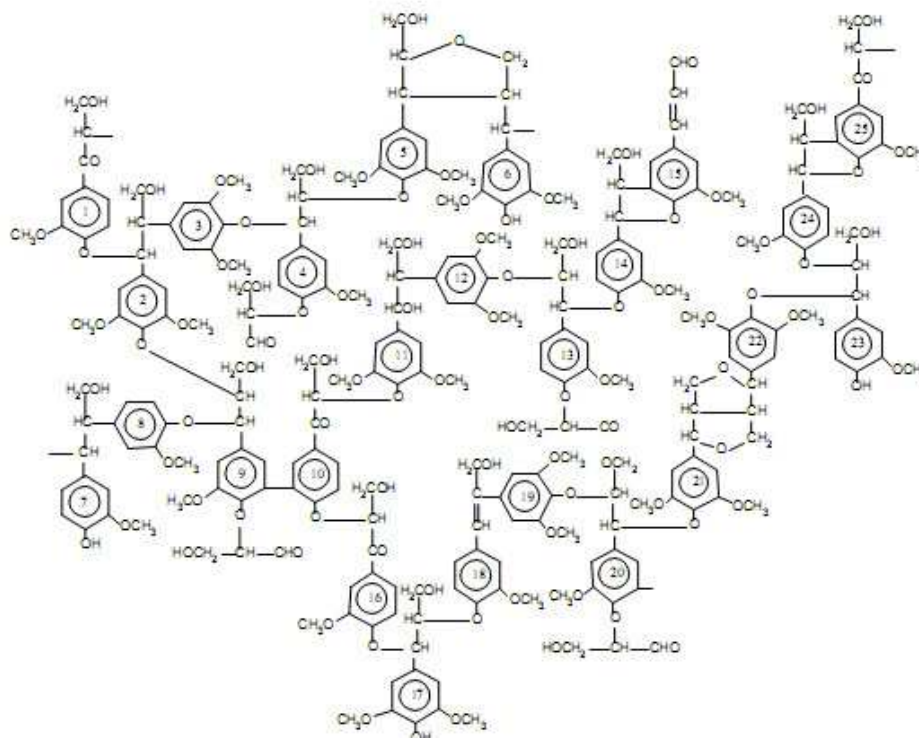


Figura 3. Modelo estrutural da lignina de folhosas proposto por Nimz. Fonte: Fengel e Wegener (1984).

A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras (SILVA et al., 2009).

A estrutura interna e as características (composição química e propriedades mecânicas) das fibras de lignocelulósicas dependem de fatores como o lugar de origem, a maturidade da planta, a espécie e dos métodos de extração (TOMCZAK et al. 2007a).

Segundo Motta (2005), as fibras vegetais utilizadas como reforços em matrizes cimentícias podem ser de diferentes partes das plantas como caule, folha e fruto. Para exemplificar estes diferentes tipos cita-se as fibras de juta e linho, com fibras extraídas do caule; fibras de sisal e curauá obtidas das folhas e fibras de coco oriundas das cascas dos frutos.

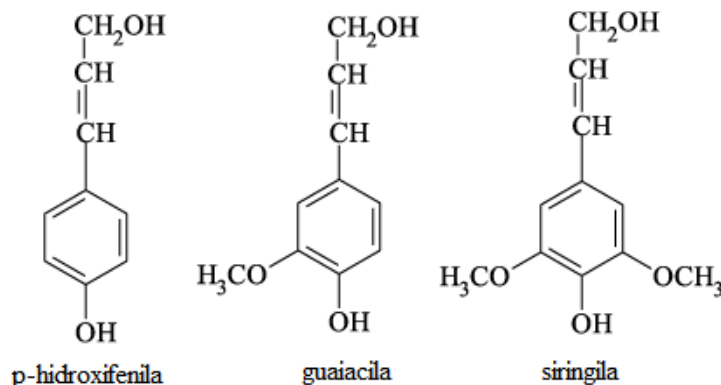


Figura 4. Compostos formadores da molécula de lignina. Fonte: Budziak et al. (2004).

As fibras de sisal e curauá apresentam um elevado teor de celulose (Tabela 1), de acordo com Carvalho (2005), esta característica está diretamente relacionada ao elevado desempenho mecânico dessas fibras naturais.

Tabela 1. Composição química de algumas fibras vegetais com potencial para confecção de compósitos de matriz cimentícia.

Fibra	Composição química (%)		
	Celulose	Polioses	Lignina
Bagaço de cana-de-açúcar***	55,2	16,8	25,3
Coco**	46	21	31
Curauá***	73,6	9,9	7,5
Juta*	64,4	12,0	11,8
Sisal*	65,8	12,0	9,9

Fonte: \*Bledzki e Gassan (1999); \*\*Khalil et al. (2001); \*\*\*Hoareau et al. (2004).

A relação entre os principais constituintes das fibras vegetais, sua função e o estado polimérico encontram-se dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Função e estado polimérico dos principais componentes das fibras vegetais.

Estrutura	Função	Estado polimérico
Celulose	Fibra - Forças de tensão	Cristalino
Poliose	Matriz - União (acoplamento)	Semicristalino
Lignina	Matriz - Forças de compressão	Amorfo

Fontes: Silva (2002); Homan & Jorissen (2004).

### 2.3 Propriedades físicas e mecânicas das fibras vegetais

As fibras vegetais apresentam baixo módulo de elasticidade e elevada resistência à tração (Tabela 3), com relação às fibras minerais; quando empregadas em matrizes cimentícias como reforço propiciam maior resistência ao impacto, conseqüência da maior absorção de energia, com possibilidade de manter trabalho, mesmo após o estado pós-fissurado, e promovem ainda isolamento termo-acústico (AGOPYAN e SAVASTANO JR. citados por SILVA, 2002).

Mackenzie citado por Silva (2002), observou que as dimensões das células das fibras vegetais podem influenciar nas suas características. Fibras em que a relação de aspecto (comprimento/espessura) é alta tendem a apresentar resistência à tração mais elevadas, contribuindo com a resistência à flexão do compósito, devido à melhor ancoragem da matriz. Por outro lado, também podem conduzir a reduções nos valores de absorção de energia do compósito, pela ruptura das fibras, em conseqüência do seu arrancamento da matriz.

Mudanças ambientais como aumento da umidade, variações de pH e temperatura exercem grande influência nas propriedades mecânicas das fibras vegetais. O excesso de umidade diminui a resistência e o módulo de elasticidade; enquanto a elevação da temperatura aumenta a plasticidade da lignina (COUTTS, 2005; WINANDY e ROWELL,1984). Além disso, as propriedades de resistência das fibras também dependerão das condições de ensaio.

Tabela 3. Propriedades físico-mecânicas de algumas fibras vegetais utilizadas como reforço em compósitos.

Fibra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Absorção máxima (%)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
Banana*	1,03	407	2,7	384	20-51
Coco*	1,20	94	15,0-30,0	175-220	4-6
Curauá**	1,35	450	-	437-643	-
Juta***	1,38	214	1,7	393-800	10-30
Malva*	1,37	182	5,2	160	17
Sisal*	1,42	110	2,0-14,0	400-700	9-38

Fontes: \*Savastano Jr e Pimentel (2000); \*\*Picanço e Ghavami citados por Motta (2005); \*\*\*Li et al. (2007).

Tomczak et al (2007a), observaram que o efeito da velocidade de deformação (5, 10, 20 e 50mm.min<sup>-1</sup>) nas fibras de coco, com comprimento de 20mm e diâmetro de 0,225mm, influenciou na resistência à tração das fibras com aumento de 128,7MPa para 155,4MPa, enquanto que nenhuma mudança significativa na tensão de ruptura e no módulo de Young foram observadas.

## *2.4 Compósitos reforçados com fibras vegetais*

De acordo com Fagury (2005), os materiais compósitos são formados pela combinação de dois ou mais materiais com características diferentes, que tem como objetivo formar um produto final com propriedades superiores às que os componentes individuais poderiam alcançar. Essas propriedades são influenciadas pelas características e quantidade de cada um dos componentes adicionados ao compósito; a exemplo disto tem-se os reforços que promovem melhorias nas propriedades mecânicas das matrizes; sendo as fibras, nestes casos, os reforços mais eficientes. As fibras têm como função principal suportar as cargas transmitidas pela matriz, enquanto a matriz empenha-se em unir e orientar, transmitir e distribuir os esforços para as fibras além de protegê-las contra danos como abrasão mecânica e degradação ambiental.

Quanto a sua composição as fibras podem ser classificadas como orgânicas ou inorgânicas. De acordo com Silva (2002), as fibras orgânicas dividem-se em naturais, não processadas industrialmente, e artificiais. Outra divisão está relacionada à elasticidade que as fibras apresentam, subdividindo-as em fibras de alto e baixo módulo, diferenciando assim a sua aplicabilidade. O conhecimento da estrutura interna das fibras lignocelulósicas, da sua composição química e da superfície de adesão que as une é importante para compreensão de sua influência nas características do compósito, e também na escolha dos tratamentos químicos e físicos das mesmas (SILVA, 2002; LI et al., 2007).

A utilização de fibras naturais ou artificiais, como reforço de pastas, argamassas e concretos, têm se revelado de grande importância, pois permite a obtenção de produtos compósitos que, além de apresentarem menor massa específica aparente e maior porosidade, apresentam, também, valores satisfatórios de resistência à tração e ao impacto, maior controle de fissuração, além de comportamento dúctil na ruptura (GATTO et al., 2003). Segundo Satyanarayana et al. (2007), o fato é que as tendências apontam para a utilização dessas fibras vegetais tanto a curto prazo, na síntese e caracterização de compósitos que utilizem fibras como reforço, como a longo prazo, como alternativas em substituição as fibras sintéticas e da madeira.

As matrizes à base de cimento são frágeis e quebradiças, sob a ação de pequenos esforços de tração ou deformações por alongamento tendem a formação de fissuras. Neste momento, as fibras são solicitadas mantendo estáveis as fissuras, sem que haja abertura das mesmas, e aumentando a ductilidade do concreto. A adição de fibras às matrizes cimentícias causam

mudanças consideráveis nas suas propriedades e estas dependem do tipo, da fração volumétrica, da resistência, do módulo de elasticidade, da relação de aspecto, das características de superfície e da orientação das fibras (MELO FILHO, 2005).

Com a adição de fibras, a fissuração da matriz frágil é reduzida, uma vez que as fissuras são interligadas pelas fibras, e como resultado há um aumento na tenacidade e na resistência à tração e ao impacto. A forma como essas propriedades vão ser modificadas vai depender do tipo de matriz, das propriedades físicas e geométricas das fibras e da interação entre fibra e a matriz (LIMA, 2004). O autor destaca ainda que nos materiais compósitos, as tensões solicitantes são resistidas por uma ação composta, onde parte da força é resistida pela matriz e parte é resistida pelas fibras. A transmissão de forças entre fibra e matriz é obtida por aderência que é definida como uma tensão cisalhante na interface entre fibra e a matriz que a envolve.

A utilização de fibras como reforço depende basicamente das propriedades da matriz e nas matrizes frágeis a sua maior contribuição acontece após a fissuração, quando elas formam verdadeiras pontes de ligação entre as regiões fissuradas da matriz. Neste ponto, a carga é transferida para as fibras, que passam a gerenciar o comportamento do compósito em função de suas características, como módulo de elasticidade, comprimento, orientação, volume, etc. Além disso, O compósito, ao invés de romper-se subitamente após o início da fissuração da matriz, apresenta uma deformação plástica considerável que o torna um material adequado para construção. Para que isso ocorra, as fibras devem ser adicionadas em volume, comprimento e formato adequados, fatores esses, objetos de diversos modelos teóricos (LEAL, 2004; SARMIENTO e FREIRE, 1997).

## *2.5 Durabilidade das fibras vegetais empregadas como reforço*

Para Wang et al. (2006), a absorção de água nos compósitos reforçados com fibras vegetais apresenta alguns efeitos adversos nas suas propriedades, afetando a longo prazo o seu desempenho. O aumento da umidade reduz a capacidade mecânica, gera mudanças nas dimensões e ainda contribui para a biodegradação das fibras.

As principais desvantagens associadas ao uso de fibras naturais segundo Hill et al. (1998), advém da natureza hidrófila dos polímeros das paredes das células, devido à funcionalidade do grupo hidroxila; conduzindo à mudanças indesejáveis nas propriedades

mecânicas e dimensionais em função da umidade relativa e degradação através de organismos.

Nos compósitos cimentícios as fibras vegetais podem sofrer vários graus de degradação quando expostas a um ambiente alcalino e a intensidade deste, determinada pela mudança das características da fibra, e dependente do tipo de fibra e da solução alcalina (LEAL, 2004). Para Silva (2002), a incompatibilidade entre fibra e matriz pode ser classificada de duas formas: a incompatibilidade química que pode enfraquecer ou petrificar a fibra e a incompatibilidade física, que pode causar perda de aderência. Outro mecanismo de degradação é a petrificação da fibra causada pelo acúmulo total ou parcial dos elementos químicos provenientes dos produtos hidratados do cimento, nas lacunas presentes nas fibras.

O ataque alcalino em matrizes cimentícias acontece pela quebra da cadeia polimérica de celulose pela ação de álcalis concentrados, formando celulose sódica. As reações entre os álcalis e a celulose vão depender da concentração, temperatura e do tipo de base (NaOH, KOH,  $\text{Ca(OH)}_2$ , etc) e do grau de polimerização da celulose. Apesar da exposição ao meio alcalino constituir-se em um tratamento superficial das fibras bastante conhecido, por melhorar a aderência fibra-matriz, em concentrações elevadas pode vir a remover lignina e polioses afetando de forma negativa as características de tração das fibras (LIMA, 2004).

As fibras vegetais têm grande capacidade de absorção de água, o que faz com que esta seja drenada para dentro das fibras. Com a absorção, as fibras se expandem e durante a cura tendem a perder água para a matriz, retraindo-se e provocando, assim, um aumento da relação água/cimento na região interfacial entre a fibra e a matriz (ANJOS et al., 2003). Além dos problemas de instabilidade dimensional, a concentração de água presente nas fibras vegetais pode agir segundo Silva (2002), como lixiviante dos produtos gerados a partir da carbonatação, gerando aumento na porosidade do material.

Segundo Lima (2004), os problemas de durabilidade nos compósitos estão associados à deterioração e o enfraquecimento das fibras causados pela combinação de diversos fenômenos, como ataque alcalino, mineralização devido a migração de produtos de hidratação do cimento para seu interior e variação volumétrica devido a alta absorção de água. Algumas alternativas para aumentar a durabilidade dos compósitos de matriz cimentícia são propostas pelo autor, como a impermeabilização da matriz, a proteção superficial da fibra ou a redução da alcalinidade e do teor de cálcio livre da matriz.

Gram citado por Lima (2004), relatou que quando acondicionadas em soluções contendo íons de cálcio as fibras de sisal se decompõem mais que aquelas acondicionadas em soluções contendo íons de sódio ou potássio, mesmo em misturas com pH maior. Tal comportamento

sugere que outro mecanismo, além do ataque alcalino, esteja agindo para a deterioração das fibras.

Silva (2002), destaca que na verdade a degradação da fibra ocorre quando seus constituintes, principalmente a lignina e as poliozes presentes na lamela intercelular, são decompostos pela ação do elevado pH da água do poro da pasta de cimento; e que esta decomposição reduz a capacidade de reforço da fibra, reduzindo sua aderência com a matriz e tornando-a inerte no compósito. Um outro mecanismo de degradação é a petrificação, causada pelo preenchimento das lacunas presentes nas fibras, parcial ou totalmente, pelos elementos químicos encontrados nos produtos de hidratação do cimento; esse acúmulo provoca um enrijecimento da estrutura da fibra, impedindo sua deformação, impossibilitando a absorção de energia, e tornando seu comportamento frágil.

O meio alcalino degrada principalmente a lignina presente nas fibras vegetais, tornando-a solúvel, ocasionando a separação das fibrilas de celulose (desfibrilamento), que até então estavam unidas pela lignina. A separação dos filamentos também pode estar associada a outros processos de degradação como a mineralização, que pode estar associado à perda da tenacidade de compósito a longo prazo, e a degradação severa devido a contínuas mudanças de volume das fibras vegetais dentro da matriz de cimento (AGOPYAN et al., 2005).

Ao estudar tratamentos de fibras vegetais para utilização em matrizes cimentícias, Motta (2005), relatou que a taxa de degradação da celulose, principal componente constituinte das fibras de sisal e curauá, é dependente de fatores como a cristalinidade, pois a celulose amorfa reage mais rapidamente que a cristalina; a acessibilidade a grupos reativos, onde as regiões amorfas também são mais acessíveis que a cristalina; a natureza e concentração dos álcalis, em que maiores concentrações favorecem a estabilização e; a temperatura, pois a hidrólise é favorecida por temperaturas mais altas.

Com relação aos principais constituintes químicos, a degradação das fibras naturais em matrizes cimentícias acontece porque a água alcalina do poro dissolve a lignina e a polioze que existe entre as lamelas das fibras, debilitando a ligação entre as células das fibras individuais. Um mecanismo adicional é a hidrólise alcalina das moléculas de celulose que causa degradação das cadeias moleculares, conduzindo então para uma redução no grau de polimerização e a um baixo módulo elástico (TOLÊDO FILHO et al., 2000).

As fibras naturais apresentam uma propriedade indesejável, a higroscopicidade, que gera grande absorção de umidade nos compósitos causando vários efeitos adversos nas suas propriedades e afetando seu desempenho a longo prazo (WANG et al., 2006).



A incompatibilidade química conduz a uma fraca adesão e redução na habilidade da matriz em transferir tensão às fibras. A adesão pode ser melhorada pela adição de agentes de acoplamento que são substâncias químicas que contêm grupos polares e apolares em sua estrutura e formam uma ponte entre fibras e matriz. As fibras naturais hidrófilas também apresentam instabilidade dimensional, que interfere no compósito, causada pela captação indesejável de umidade (FACCA et al., 2005).

A durabilidade dos compósitos com fibras vegetais pode ser analisada por meio de ensaios que levem em consideração o envelhecimento natural ou acelerado do material, e que dependendo das condições adotadas podem apresentar resultados bastante diversos. Com relação ao ensaio de envelhecimento acelerado, sabe-se que a alternância entre molhagem e secagem deste tipo de ensaio é favorável à degradação e posterior lixiviação da lignina, presente na estrutura das fibras vegetais, o que pode reduzir ainda mais a atuação dessas fibras como reforço no interior da matriz (SAVASTANO Jr., 1992).

## *2.6 Tratamentos das fibras vegetais objetivando o aumento da adesão fibra/matriz e redução da absorção de água*

Os principais métodos propostos para aumentar a vida útil das fibras e melhorar a interface de adesão em compósitos são: a modificação química das lignoceluloses, com o uso de anidrido e epóxi; impregnação de polímeros artificiais sobre a matriz lignocelulósica; e o uso de agentes acoplantes, como os silanos. O tratamento das fibras com estes métodos disponíveis aumenta a compatibilidade entre a fibra e a matriz. Estes tratamentos promovem modificações que permitem menores variações físicas e biológicas das fibras (KHALIL et al., 2001).

Vários métodos para modificação da superfície de fibras naturais como: copolimerização de monômeros sobre a superfície da fibra, o uso de copolímeros anidrido maleico e ácido esteárico tem sido propostos. Também sabe-se que o uso de agentes acoplantes como silanos, titanatos, zirconatos e compostos de triazina melhoram a adesão fibra-matriz (FRANCO e GONZÁLEZ, 2005).

As modificações químicas aperfeiçoam a interface fibra/matriz. Porém, o desenvolvimento de uma teoria definitiva para o mecanismo de acoplamento através de substâncias químicas em compósitos é um problema complexo. Geralmente, os agentes

químicos de acoplamento são moléculas que possuem duas funções. A primeira função é reagir com grupos de hidroxila da celulose e o segundo é reagir com grupos funcionais da matriz (LI et al., 2007).

Ao estudar diferentes métodos de modificação superficial das fibras de sisal Rong et al., (2001), concluíram que as fibras podem ser modificadas efetivamente por substância química e tratamentos físicos. Métodos químicos normalmente provocam uma superfície ativa introduzindo algum grupo reativo, e proporciona às fibras extensibilidade mais alta pela remoção parcial da lignina e polioses. Em contraste, o tratamento térmico pode resultar em maior dureza da fibra devido ao aumento da cristalinidade da celulose.

O tratamento das fibras é conduzido para melhorar as condições de adesão entre as fibras e a matriz ou ainda para alterar as características das fibras. Como resultado destes processos tem se obtido um aumento da rugosidade e da superfície exposta das fibras, remoção da lignina externa das fibras, ou o aumento da cristalinidade dos polímeros naturais das fibras (CARVALHO, 2005).

No intuito de otimizar a interface do compósito, as propriedades das fibras podem ser melhoradas através de tratamentos superficiais e seus componentes constituintes modificados. De acordo com estudo realizado por Motta (2005), as modificações das superfícies alteram propriedades como aderência e absorção de umidade e, modificações dos constituintes alteram propriedades de equilíbrio, tais como instabilidade dimensional com a variação de umidade.

Para desenvolver compósitos que apresentem boas propriedades físico-mecânicas é necessário melhorar a interface entre a matriz e o material lignocelulósico. Existem vários métodos que podem promover melhor adesão interfacial como a esterificação, tratamento com agentes de acoplamento (silanos), copolimerização, uso de compatibilizadores e tratamento com outras substâncias químicas. Estes métodos normalmente são baseados no uso de reagentes que contenham grupos funcionais capazes de reagir e formarem ligações químicas com os grupos hidroxila do material lignocelulósico, enquanto mantém uma boa compatibilidade com a matriz. A compatibilização interfacial melhora a transferência de tensão entre os dois componentes e desta forma, também melhoram as propriedades mecânicas e físicas das combinações produzidas (TSERKI et al., 2005).

Outra observação importante diz respeito a influência das propriedades do compósito em decorrência da sua interface fibra/matriz. As propriedades mecânicas de um compósito fibra/matriz não dependem somente das propriedades de seus componentes, mas também das propriedades da região ao redor da fibra conhecida como interface. A interface é a região de

transferência de tensão da matriz para a fibra e a caracterização das suas propriedades permite um maior entendimento do desempenho desta combinação (FRANCO e GONZÁLEZ, 2005).

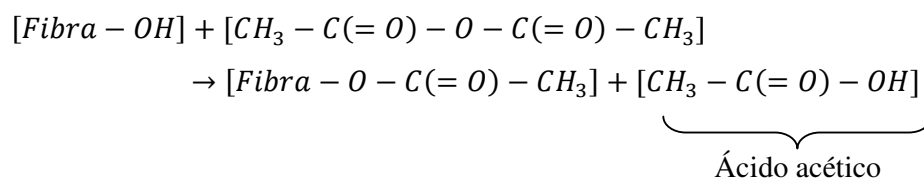
A efetividade de um tratamento à repelência de água pode ser definida como a habilidade de um tratamento para prevenir ou controlar a taxa de captação de água líquida (ROWELL e BANKS, 1985).

### 2.6.1 Acetilação

Ao estudar os efeitos da acetilação sobre a interface fibra-matriz Khalil et al. (2001), constatou em várias matrizes que a modificação da superfície pelo tratamento melhorou a compatibilidade fibra-matriz e une as suas características criando superfícies de energia compatíveis e formando ligações químicas, físicas e mecânicas. Ainda observou que a acetilação modificou a morfologia da superfície das fibras.

A reação de acetilação envolve a geração de ácido acético como um subproduto que deve ser removido da matriz lignocelulósica antes da fibra ser usada. A modificação química com anidrido acético,  $(\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-C(=O)-CH}_3)$ , substitui os polímeros do grupo hidroxila nas paredes das células pelo grupo acetil (Figura 5), modificando as propriedades destes polímeros de forma que eles se tornem hidrofóbicos. Além disso, tal modificação causa o aumento da parede das células proporcionalmente à extensão da substituição, ou ganho percentual de peso, e torna o material menos suscetível a decadência biológica. Esta reação introduz um grupo funcional acetil ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) em uma combinação orgânica e que se processa por esterificação que causa plastilização da celulose das fibras (HILL et al., 1998).

A Equação abaixo representa a reação do anidrido acético com a fibra vegetal.



Como o anidrido acético não é um bom agente de inchamento da celulose, a fim de acelerar a reação, os materiais celulósicos são primeiro embebidos em ácido acético e subsequentemente tratados com anidrido acético em altas temperaturas por períodos entre 1 e 3 h. A taxa de reação é muito mais rápida com fibras que não foram mercerizadas do que com fibras celulósicas mercerizadas. Embora o tratamento de acetilação tenha sido muito utilizado em produtos têxteis, só recentemente é que o trabalho de investigação está sendo realizado

para avaliar a sua utilidade em fibras naturais para aplicações em compósitos (MWAIKAMBO e ANSELL, 1999).

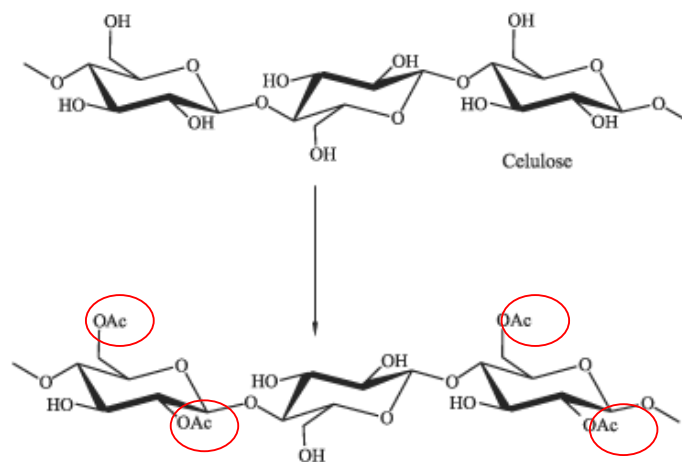


Figura 5. Esquema estrutural da celulose parcialmente acetilada.  
Fonte: D'Almeida et al., 2005.

Segundo Tserki et al. (2005), o tipo de material lignocelulósico usado como substrato na reação de esterificação é de grande importância, devido a seus três componentes principais, lignina, poliose e celulose, que exibem reatividade diferente na presença de anidridos. Segundo a literatura a reatividade do anidrido acético diminui da seguinte forma para os componentes principais dos materiais lignocelulósicos: lignina, poliose e celulose; e ainda que a modificação química com anidrido acético e anidrido propiônico, substitui as hidroxilas das paredes das células por grupos acetila e propionila, fazendo com que a superfície se torne mais hidrofóbica, e assim, mais compatível à matriz.

A utilização do tratamento de acetilação para madeira é bastante difundido, porém, seu emprego em fibras vegetais ainda é incipiente. Hill et al. (1998), publicaram um estudo onde acetilação era aplicada na melhoria das propriedades das fibras vegetais longas e obteve resultados como melhorias de propriedades mecânicas, e em particular, na resistência a degradação microbiana. Também relatou que a proteção biológica advém da combinação da redução do conteúdo de umidade de equilíbrio do material, e da modificação química dos polímeros da parede das células, de forma que eles não são mais reconhecidos pelas enzimas associadas aos organismos de degradação.

Ao avaliar os efeitos da acetilação sobre as propriedades mecânicas, hidrofobicidade e estabilidade dimensional em *Pinus sylvestris*, Ramsden et al. (1997), concluíram que o tratamento promoveu uma melhoria nas propriedades de repelência a água; também sugeriu

que o processo de acetilação produz um módulo elástico mais alto, que esta mudança é irreversível, e que a acetilação que usa anidrido acético em xileno apresenta ótimas condições de reação.

Ao estudar o efeito dos tratamentos de mercerização alcalina e acetilação em fibras de sisal para aplicação em compósitos de borracha de pneu triturado, Martins (2001), concluiu que com a mercerização as fibras apresentaram maior área efetiva de contato, melhorando a adesão física entre as fibras e a matriz, enquanto que o tratamento de mercerização com posterior acetilação promoveu um aspecto plastificado nas fibras devido à deposição do poliacetato em sua superfície e ainda, formou uma junta adesiva mais forte e as fibras mais hidrofóbicas (20% menos absorção de água). Além disto, todos os tratamentos aumentaram a estabilidade térmica e mudaram o processo de decomposição das fibras.

### **2.6.2 Impregnação com Produtos Destilados da Carbonatação da Madeira**

A literatura não apresenta referências de impregnação de fibras com produtos obtidos da destilação do licor pirolenhoso; apenas a sua utilização como preservante em madeiras, por isto, este estudo é inovador e traz consigo inúmeros questionamentos.

De acordo com Araújo (2000), para cada tonelada de carvão produzida são gerados, aproximadamente, 600 Kg de compostos químicos diversos que podem ser aproveitados em diversas aplicações industriais. A recuperação destes compostos eliminaria a carga poluente emanada da fumaça, e a aplicabilidade destes co-produtos poderiam variar desde obtenção de combustíveis líquidos, até a obtenção de insumos químicos presentes no licor pirolenhoso resultante da condensação dos vapores da carbonização da madeira. A queima da madeira rende aproximadamente 33% em carvão, 44% em licor pirolenhoso e 23% de gases não condensáveis.

O alcatrão de madeira é o mais antigo dos produtos preservadores conhecidos na história do homem, e é obtido como um subproduto da destilação da madeira. A decomposição térmica da madeira inicia-se em temperaturas ligeiramente acima de 100°C. Até 150-170°C, tem-se a eliminação da água presente na madeira; a liberação de gases (CO e CO<sub>2</sub>) é o início da destilação de ácido acético, metanol e alcatrão que ocorre entre 170 e 270°C. Entre 270 e 280°C ocorrem reações exotérmicas cuja energia liberada corresponde de 5,7 a 7,0% do calor de combustão da madeira. Acima dessa temperatura, o processo de carbonização evolui sem a necessidade do fornecimento de calor, com a liberação de gases e de vapores condensáveis. Parte dos vapores liberados durante a carbonização da madeira podem ser condensados dando

origem ao licor pirolenhoso bruto, que é composto basicamente de água, ácido acético e alcatrão dissolvido e em suspensão. Por decantação separa-se o alcatrão insolúvel com um rendimento de 4 a 20% em relação ao peso inicial da madeira seca. O alcatrão pode ser dividido em três frações: "óleos leves", "óleos pesados" e piche. A fração de "óleos pesados", com ponto de ebulição acima de 220°C (ARAÚJO, 2000), é utilizada para a obtenção do creosoto (JANKOWSKY, 1986).

A separação do licor pirolenhoso em ácido pirolenhoso e alcatrão, e as etapas de obtenção dos co-produtos da madeira a partir do alcatrão podem ser melhor entendidas pela análise da Figura 6.

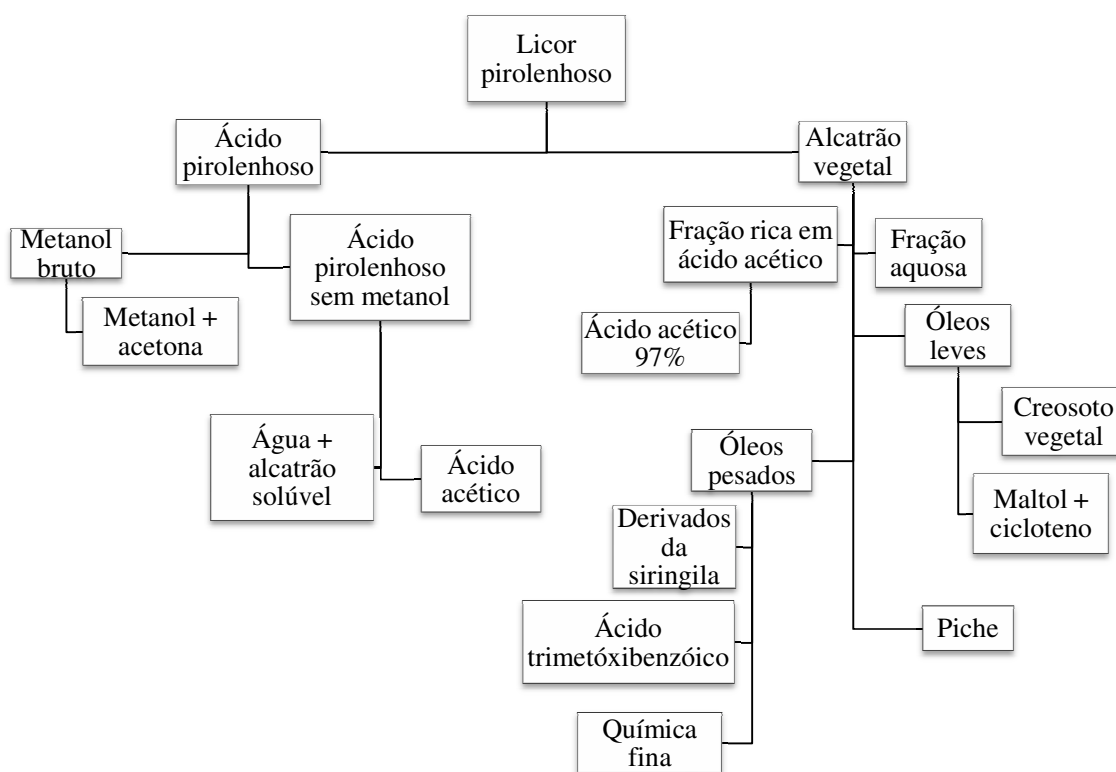


Figura 6. Fluxograma do fracionamento do Licor Pirolenhoso obtido pela condensação dos vapores condensáveis da carbonização da madeira. Fonte: Carazza citado por Araújo (2000).

Baseado nos resultados de um teste de campo com vigas e tábuas, Lillja citado por Jankowsky e Lepage (1986), afirmaram que podem ser obtidos bons resultados, quanto a deterioração, impregnando-se a madeira com creosoto, alcatrão de madeira, óleo de alcatrão de madeira e um preparado a base desse alcatrão.

## 3. MÉTODOS ADOTADOS NOS ENSAIOS

### 3.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os métodos gerais de ensaios para caracterização das fibras vegetais com e sem os tratamentos de modificação superficial. Os métodos de ensaios utilizados objetivaram a obtenção de resultados que pudessem caracterizar as propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas das fibras de sisal, caroá e curauá avaliadas neste estudo, bem como, a influência dos tratamentos aplicados no intuito de reduzir a hidrofobicidade sem afetar de forma drástica as propriedades mecânicas.

### 3.2 Métodos de ensaio das fibras

#### 3.2.1 Absorção de água por imersão

Para determinação da absorção de água em fibras de sisal, caroá e curauá, com e sem tratamentos, as amostras foram previamente secas em estufa a 60°C por 24h, resfriadas em dessecador, pesadas e submersas em recipientes com água destilada. A verificação da capacidade de absorção foi realizada após 1/2, 2 e 24h do início do teste, nestes momentos as fibras foram retiradas de água, secas superficialmente com papel absorvente e em seguida pesadas. Os resultados foram determinados de acordo com a equação:

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{P_1 - P_0}{P_0} \times 100$$

Onde  $P_0$  é o peso seco inicial e  $P_1$  é o peso após o período de imersão em água.

A absorção de água pelas fibras tratadas foi utilizada como parâmetro de seleção para identificação dos tratamentos mais eficientes, portanto, foi aplicada em todas as condições das fibras analisadas.

Para avaliar a capacidade dos tratamentos estudados na redução da absorção de água foi adotado o delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. As médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

### 3.2.2 Tração direta

Visa à determinação do comportamento mecânico pela resistência à tração das fibras vegetais. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG, Campina Grande, PB, em uma máquina de ensaios mecânicos universal, marca LLOYD e modelo LR10K, acoplada a uma célula de carga de 10kN, com velocidade de deslocamento no ensaio de  $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , conduzido até a ruptura das fibras, com resolução mínima da célula de carga de  $0,0001\text{N}$  (Figura 7).



Figura 7. Máquina de ensaios mecânicos universais executando o ensaio de tração direta em fibra vegetal.

Para que as garras da máquina pudessem segurar as fibras, sem que escorregassem, foram montados corpos-de-prova com o auxílio de papel tipo cartolina nas dimensões de 15cm (comprimento) x 2,5cm (largura), para o engate nas garras (Figura 8). As fibras com comprimento de aproximadamente 20cm foram coladas a estes suportes de papel deixando um comprimento útil de ensaio de 10cm. No momento do ensaio o papel foi cortado.

Foram utilizados 12 corpos-de-prova para cada tratamento de fibra, contendo uma única



fibra em cada corpo a ser ensaiado, tomando-se o cuidado de não utilizar fibras que estivessem aparentemente unidas à outra. Para obtenção dos resultados foram contabilizados apenas os 8 (oito) melhores ensaios. A seleção foi feita com base na linearidade dos dados experimentais aos calculados por regressão, levando-se em consideração seus respectivos coeficientes de determinação. As equações de regressão foram aplicadas na determinação do módulo de elasticidade das fibras.

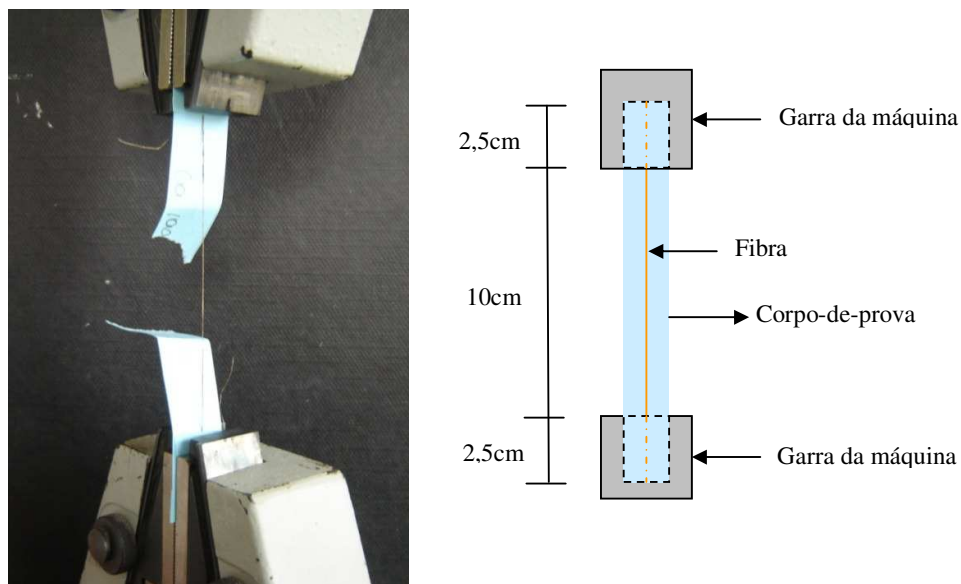


Figura 8. Fibra sendo tracionada no momento do ensaio e esquema do corpo-de-prova montado para tração direta.

Os ensaios de tração direta foram aplicados para todas as fibras e em todos os tratamentos estudados. A caracterização mecânica também foi utilizada como parâmetro de escolha entre os tratamentos com maior eficiência, pois, a resposta obtida deu inferências a respeito da degradação ocorrida nas fibras pela perda da resistência mecânica.

### 3.2.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho mostra a influência dos tratamentos sobre a composição química das fibras. Neste caso, a análise da fibra não tratada serve de parâmetro para a determinação destas mudanças. As alterações observadas na intensidade dos picos característicos permitem a determinação da eficiência dos tratamentos.

Os espectros na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro marca NICOLET, modelo Avatar ESP 360 FT-IR, em comprimentos de

onda entre  $500$  e  $4000\text{cm}^{-1}$ , pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG, Campina Grande, PB.

Na confecção das amostras as fibras foram secas em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  por 24h, maceradas juntamente com cloreto de sódio (NaCl) P.A., com auxílio de almofariz e pistilo e prensadas em pastilhador de aço inox, formando uma pequena pastilha translúcida. Em seguida foram colocadas em um suporte de alumínio e inseridas no equipamento. As leituras foram realizadas utilizando o software OMNIC 5.1.

Todas as espécies de fibras vegetais estudadas e seus tratamentos foram analisados segundo a espectroscopia de infravermelho.

### **3.2.4 Análises térmicas (TGA, DTG e DTA)**

As curvas termogravimétricas (TGA), foram obtidas em uma termobalança, marca TA Instruments, modelo SDT 2960, pertencente ao Laboratório de Engenharia Química da UFPB, João Pessoa, PB. As amostras foram degradadas com uma razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , entre as temperaturas ambiente e até  $500^{\circ}\text{C}$ . Foi utilizada atmosfera dinâmica de oxigênio, com vazão de  $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e as amostras acondicionadas em suportes de alumina em quantidades próximas a  $5 \pm 0,5\text{mg}$ . As análises térmicas diferenciais (DTA) e as derivadas das termogravimétricas (DTG) foram obtidas simultaneamente as TGA's.

As análises térmicas também foram realizadas nas fibras não tratadas e para os tratamentos mais eficientes quanto aos objetivos do trabalho.

### **3.2.5 Análise morfológica (MEV)**

Objetivou o exame visual do efeito dos tratamentos na superfície das fibras. As microscopias foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550. As amostras foram seccionadas para que coubessem no porta-amostra e aderidas com auxílio de fita de carbono. Em seguida foram metalizadas com ouro sob corrente de  $6\text{mA}$ , por 3 minutos e vácuo de aproximadamente  $20\text{Pa}$ . Após o recobrimento, as amostra foram colocadas na câmara do MEV e as imagens registradas. As micrografias eletrônicas de varredura foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro de Tecnologia do Gás (CTGás), Natal, RN.

As micrografias foram realizadas nas fibras não tratadas e nos níveis dos tratamentos onde se obteve os resultados mais satisfatórios quanto aos objetivos do trabalho.

### 3.2.6 Difractometria de raios-X (DRX)

Permitiu a determinação da influência dos tratamentos na cristalinidade das fibras, pela análise da celulose cristalina, principal componente macromolecular das fibras vegetais. As difratometrias de raios-X foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais do Centro de Tecnologia do Gás (CTGás), Natal, RN, utilizando-se um equipamento Shimadzu modelo DRX 6000 e radiação Cu, entre ângulos de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , voltagem de 40kv e corrente de 30mA.

A cristalinidade da celulose foi calculada de acordo com o método empírico de Segal descrito por Subramanian et al. (2005):

$$\text{Cristalinidade}(\%) = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100$$

Onde  $I_{002}$  é a intensidade máxima difratada pelo plano 002 da forma cristalográfica da celulose em  $2\theta \sim 22$ , e  $I_{am}$  é a intensidade da difração do material amorfo a  $\theta = 18^\circ$ .

### 3.2.7 Durabilidade em meios ácido e alcalino

As fibras foram submersas em soluções aquosas de HCl (pH < 1) e NaOH (pH >12), em concentrações de 0,01 e 0,1meq.L<sup>-1</sup>, por 7 e 14 dias; quando foram retiradas, seca em estufa a 60°C por 24h, resfriada e armazenadas em dessecador. A durabilidade das fibras foi determinada pela sua resistência físico-mecânica, obtida pela análise visual e de tração direta. Fibras sem tratamento foram utilizadas como parâmetro de avaliação do comportamento das fibras tratadas selecionadas segundo a caracterização de sua eficiência pelos ensaios descritos anteriormente.

## 4. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL VEGETAL

### 4.1 Introdução

Neste capítulo foi realizada uma sucinta descrição sobre as características das fibras vegetais de sisal, caroá e curauá. A procedência e o beneficiamento também foram referenciados. Quanto à caracterização, foram abordadas as metodologias para obtenção da composição química e diâmetro das fibras. Os resultados obtidos serviram de base para a diferenciação entre os materiais lignocelulósicos estudados, e na determinação da interferência dos tratamentos superficiais na estrutura química e nas suas características físicas, no caso das respostas obtidas pela análise da composição; e na sua capacidade mecânica que também está relacionada à composição, mas, depende de seu diâmetro.

### 4.2 Fundamentação

#### 4.2.1 Fibras de Sisal

As fibras de sisal (*Agave sisalana*) foram fornecidas pela Embrapa Algodão, Campina Grande, PB. As folhas foram colhidas e beneficiadas no município de Pocinhos, Paraíba, no ano de 2006. O beneficiamento das folhas de sisal é feito de acordo com as seguintes etapas: o desfibramento que consiste na eliminação da polpa das fibras mediante a raspagem mecânica das folhas; a lavagem em tanques com água onde permanecem imersas de 8 a 12h, promovendo o desprendimento dos resíduos da mucilagem péctica e da seiva clorofílica; a secagem ao sol por um período de 8 a 10h, em estaleiros de arames; e por fim a limpeza, que consta do batimento ou penteamento das fibras em bateadeira própria, para remoção do tecido parenquimatoso aderido aos feixes fibrosos, também chamado de pó (SILVA et al., 2006). As fibras beneficiadas apresentam-se com superfície lisa e sedosa, e coloração amarelada e clara (Figura 9).

Segundo Melo Filho (2005), a exploração do sisal no Brasil concentra-se no Nordeste, geralmente em áreas de pequenos produtores, cujas condições de clima e solo são pouco favoráveis com escassa ou nenhuma alternativa para a exploração de outras culturas que

ofereçam resultados econômicos satisfatórios. A Bahia e a Paraíba são os principais produtores de sisal. Apesar da importância, a cultura do sisal é explorada com baixo índice de modernização e capitalização. O Brasil exporta cerca de 62% da produção de sisal, em forma de fibras e manufaturados. O sisal é uma espécie vegetal de fácil cultivo e de curto tempo de renovação, produzindo, em média, 200 folhas por planta. Cada folha produz uma média de 1000 fibras, o que corresponde a apenas 4% do volume da folha.



Figura 9. Fibras de sisal beneficiadas.

#### 4.2.2 Fibras de Caroá

As fibras de caroá (*Neoglaziovia variegata*) foram fornecidas pelo Sr. José Adelino, proprietário de uma beneficiadora de fibras vegetais no município de Olivedos, PB, produzidas no ano de 2008. As fibras coletadas foram aquelas pré-beneficiadas, submetidas apenas ao processo de desfibramento mecânico por meio de dois rotores raspadores, que de forma automática extraem as fibras das folhas do caroá (Figura 10).

O beneficiamento das fibras de caroá também apresenta etapas similares aquelas realizadas para as fibras sisal, porém, pelo que pôde ser observado, o produto final se constitui apenas de fibras consideradas curtas.

A *Neoglaziovia variegata*, conhecida vulgarmente como caroá, é uma bromeliácea endêmica da Caatinga, distribuída por todo o Semiárido do Nordeste brasileiro que segundo Ribeiro citado por Silveira et al. (2009), já teve papel importante na economia nordestina na primeira metade do século passado pela produção de fibra por indústrias têxteis, porém, sua exploração foi abandonada com o surgimento das fibras sintéticas. Atualmente, as fibras do caroá voltaram a ser uma das principais fontes de emprego e renda para diversas famílias nordestinas, com a fabricação artesanal de chapéus, bolsas, entre outros produtos.



Figura 10. Fibras de caroá pré-beneficiadas por desfibramento mecânico.

A fibra mais característica da área da caatinga é o caroá, produzido principalmente no Ceará. Sua produção já foi maior, mas foi sendo substituída, primeiro, pelo agave e depois pelas fibras sintéticas. Desde a década de 1980 a produção está estabilizada no patamar atual (SAMPAIO et al., 2003).

Em geral, referências a respeito da cultura do caroá são escassas, principalmente quando se aborda temas mais atuais, portanto, a revisão a cerca desta cultura foi baseada em outras lignocelulósicas que apresentam características que julgam-se semelhantes.

#### **4.2.3 Fibras de Curauá**

As fibras de curauá (*Ananás erectipholius*) foram fornecidas pelo Agrônomo Cristóvan Sena, sendo produzidas e beneficiadas no município de Santarém, Pará, no ano de 2005. Para o beneficiamento são adotadas técnicas bem parecidas com aquelas vistas para o sisal, como: lavagem, batimento (com uma vara), imersão em água durante 36 horas, lavagem e secagem ao sol.

Ao final do processo de beneficiamento as fibras de curauá apresentam-se superficialmente limpas, porém ainda um pouco aderidas umas as outras pela presença de pequenas concentrações de mucilagem e ceras, e com coloração amarelada clara (Figura 11).



Figura 11. Fibras de curauá beneficiadas.

Uma sucinta descrição sobre a origem e a produção do Curauá foi feita por Toro citado por Leão et al. (1998). O Curauá é uma espécie hidrófila da região amazônica. Suas folhas são duras e têm superfícies planas, apresentam aproximadamente um metro de comprimento e 4cm de largura. A planta requer 2.000mm ou mais de precipitação anual. É geralmente usada pelos índios como a planta favorita para obtenção de fibras, utilizadas na confecção de redes e linhas de pesca. Cada hectare plantado de curauá gera cerca de 10.000 plantas e cada planta produz cerca de 50-60 folhas por ano. Cada folha tem entre 1 e 1,5m de comprimento e de 4 a 5cm de largura, com cerca de 5 mm de espessura, sendo em torno de 8% o rendimento de fibras em relação ao peso seco total (SATYANARAYANA et al., 2007).

Segundo Mothé (2004), dentre as fibras naturais com potencial de aplicação, destaca-se o curauá, cultivado às margens dos rios da Amazônia, que produz uma fibra de alta resistência, que quando misturada a polímeros, pode dar origem a produtos com menor densidade, podendo apresentar grandes aplicações. O curauá é uma espécie pertencente à família das bromélias e tem atraído muita atenção desde seu reconhecimento comercial através das indústrias automotivas brasileira. A fibra extraída desta planta é utilizada na confecção de almofadas para assentos e painéis para automóveis em geral (TOMCZAK et al., 2007b).

### 4.3 Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de Química de Biomassa e Recuperação de Resíduos Sólidos da UFCG, Campina Grande, PB. Um pequeno lote de cada tipo de fibra analisada foi previamente separado para realização da caracterização e dos tratamentos propostos. Antes da realização dos tratamentos as fibras foram lavadas em água a temperatura ambiente, posteriormente em água morna ( $\pm 50^{\circ}\text{C}$ ), e secadas em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  por 24h, para retirada de qualquer material residual do beneficiamento presente em sua superfície.

#### 4.3.1 Composição química

As composições químicas das fibras de sisal, caroá e curauá foram determinadas apenas para as fibras sem tratamento.

##### a) Remoção de extrativos:

Para a remoção dos extrativos as amostras de fibras (secas e moídas) foram acondicionadas em cartucho de papel filtro. O cartucho de fibras e papel filtro foi submetido à lavagem em um extrator Soxlet, utilizando como solução de extração uma mistura de ciclohexano/etanol, na proporção 1:1, em banho termostático por 48 horas, para remoção dos extrativos solúveis em solventes orgânicos. Após as 48 horas de extração substituiu-se a mistura de solventes por água destilada e manteve-se a extração em banho termostático por mais 6 horas, para remoção dos extrativos solúveis em água.

##### b) Determinação do teor de lignina:

###### ✓ Determinação da lignina Klason insolúvel (TAPPI, 1969)

Das fibras secas e sem extrativos pesou-se 1,0g em um erlenmeyer com tampa, adicionou-se 15mL de solução de ácido sulfúrico a 72% e manteve-se sob agitação a temperatura ambiente por 2 horas. Decorrido o tempo foi adicionado 560mL de água destilada, transferindo o produto obtido para um balão de 1000 mL. O produto foi mantido sob refluxo por 4 horas. Após o refluxo o produto foi filtrado á vácuo em um funil de vidro sinterizado M, previamente seco e pesado. Após a filtragem o funil foi lavado junto ao



material residual (lignina KLASON) com água destilada até pH 7,0 e levado a estufa a 105°C ±5°C por 3 horas, resfriado em dessecador por 15 min e novamente pesado. A percentagem de lignina insolúvel na amostra foi determinada pela expressão:

$$Lignina_{insolúvel}(\%) = \frac{M_{lignina}}{M_{fibra}} \times 100$$

Onde  $M_{lignina}$  é a massa de lignina (g) e  $M_{fibra}$  é a massa inicial da amostra de fibras secas (g).

✓ Determinação da lignina solúvel:

A quantidade de lignina solúvel foi determinada pela medida de absorvância a 215 e 280nm, em um espectrofotômetro, da solução residual da análise de lignina insolúvel diluída em 1000mL. O cálculo da lignina solúvel foi determinado utilizando-se a equação:

$$Lignina_{solúvel}(\%) = \frac{4,53(Abs_{215} - Abs_{280})}{300 \times M_{fibra}} \times 100$$

Sendo  $Abs_{215}$  e  $Abs_{280}$  os valores da absorvância em 215 e 280nm.

c) Determinação do teor de holocelulose (celulose + polioses):

Em um erlenmeyer de 250 mL adicionou-se cerca de 3,0g ± 0,1mg de amostra moída e seca em estufa, 120mL de água destilada, 1mL de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio. O erlenmeyer foi então tampado com outro erlenmeyer de 25 mL invertido e o conjunto colocado em um banho termostático a 70°C ± 2°C. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante. Após 60 e 120 min a adição de mais 1,0mL de ácido acético e 2,5g de clorito de sódio foi realizada. Ao fim desta etapa, a amostra resfriada em um banho de água gelada (abaixo de 10°C) foi filtrada em funil de vidro sinterizado previamente tarado. O resíduo sólido (holocelulose) foi lavado com água destilada até o filtrado sair incolor, e em seguida novamente lavada por três vezes com metanol. O resíduo após ser seco em estufa a 105°C ± 5°C e resfriado em dessecador foi utilizado na determinação do teor da holocelulose, segundo a expressão:

$$Holocelulose(\%) = \frac{M_{holocelulose}}{M_{fibra}} \times 100$$

Onde  $M_{holocelulose}$  é a massa de holocelulose seca obtida (g).

## d) Determinação do teor de celulose:

Pesou-se  $1,0\text{g} \pm 0,1\text{mg}$  de holocelulose em um béquer e acrescentou-se 15mL de solução de hidróxido de potássio a 24%. A mistura foi agitada por 15 horas e em seguida filtrada em funil de vidro sinterizado n° 1, previamente tarado, lavando-se o precipitado com água destilada até a neutralidade. Depois, lavou-se com ácido acético a 1,0% e, por último, com etanol comercial. A celulose obtida foi seca em estufa a  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 30 min, resfriando posteriormente em dessecador. O percentual de celulose obtida foi determinado pela equação:

$$Celulose(\%) = \frac{M_{celulose}}{M_{fibra}} \times 100$$

Onde  $M_{celulose}$  é a massa de celulose seca (g).

## e) Determinação do teor de polioses:

Foram determinadas pela diferença percentual de holocelulose em relação à celulose.

$$Polioses(\%) = Holocelulose(\%) - Celulose(\%)$$

## f) Determinação do teor de cinzas:

Em forno mufla os cadinhos de porcelana foram pré-aquecidos ainda vazios a temperatura de  $700^{\circ}\text{C}$ , por cerca de 30 min, aumentando-se a temperatura gradualmente. Após o resfriamento em dessecador os cadinhos foram pesados. Foi colocada no cadinho cerca de 1,0g de amostra de fibra seca, e previamente queimadas em bico de bunsen antes de serem levadas a mufla, onde permaneceram por 3h a  $300^{\circ}\text{C}$  e mais 3h a  $700^{\circ}\text{C}$ . Depois o material foi retirado e resfriado em dessecador. O teor de cinzas foi determinado pela diferença de massa com aproximação de 0,01%, de acordo com a expressão:

$$Cinzas(\%) = \frac{(M_{inicial} - M_{final})}{M_{fibra}} \times 100$$

Onde  $M_{inicial}$ ,  $M_{final}$  e  $M_{fibra}$  são as massas (cadinho + amostra) finais e iniciais, e a massa da amostra de fibra respectivamente, em gramas (g).

Todas as análises para determinação da composição química das fibras vegetais estudadas foram realizadas em triplicata e os valores finais determinados pela média destas repetições.

### **4.3.2 Diâmetro médio das fibras**

O diâmetro médio das fibras utilizado nos ensaios de tração foi determinado com base na leitura do diâmetro de 30 fibras de cada espécie, obtidos por projeção ampliada e com leitura direta em um Projetor de Perfil Vertical. A condição ambiente no momento dos ensaios foi de 20°C de temperatura e 50%  $\pm$  10% de umidade relativa do ar. O nível de confiança do equipamento é de 95%. Os diâmetros foram determinados apenas para as fibras sem tratamento.

## **4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As fibras vegetais sem tratamento foram caracterizadas segundo suas propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas. Os resultados obtidos permitiram avaliar as diferenças entre os materiais vegetais estudados e entender a influência dos tratamentos superficiais sobre seu comportamento. Foi possível também fazer uma discussão sobre as características desses materiais baseada nos resultados obtidos por outros autores, tanto para as fibras em estudo, quanto para outras lignocelulósicas.

### **4.4.1. Composição química**

De acordo com Rowell et al. (2000), a composição química de fibras lignocelulósicas apresenta relação direta com suas propriedades mecânicas e na estrutura física, e os componentes lignina e polioses tem influência sobre a resistência à tração destas fibras. Ao estudar as fibras de sisal observou que a maior parte (43 a 62%) da sua composição química é formada pela celulose.

Quando avaliaram a composição química das fibras de sisal em diferentes partes das folhas Martin et al. (2009), perceberam que as mesmas possuíam entre 77,3 e 84,4% de celulose, 6,9 e 10,3% de polioses, e de 7,4 a 11,4% de lignina. Tanobe et al. (2003), também analisaram a composição das fibras de sisal e encontraram concentrações de celulose (74%), polioses (10%) e lignina (7,6%), com valores bem próximos aqueles observados neste estudo (Tabela 4).

Os valores obtidos pela análise da composição química das fibras de caroá (Tabela 4)

também foram verificados em outras fibras vegetais utilizadas na confecção de fibrocimento, porém, neste caso não foi encontrada nenhuma referência da composição desta fibra. A discussão sobre a composição do caroá foi então baseada em outras espécies lignocelulósicas de características físicas e químicas similares.

Tabela 4. Composição química das fibras de sisal, caroá e curauá.

Fibra vegetal	Composição química (%)			
	Celulose média-s	Polioses média-s	Lignina média-s	Cinzas média-s
Sisal	74,0-2,5	13,5-2,7	9,6-1,1	2,0-0,2
Caroá	72,4-0,5	11,0-0,4	13,5-3,5	0,7-0,2
Curauá	74,0-0,4	16,4-0,6	4,9-0,6	0,7-0,1

s – desvio padrão da média.

As fibras de caroá apresentaram composição química bem característica das lignocelulósicas obtidas de folhas como o sisal. Ao estudar a composição química de fibras de vegetais Tanobe et al. (2003), encontraram maior teor de celulose nas fibras sisal (74%), indicando que esta fibra tem mais resistência que as de *Luffa cilíndrica* (62%), e que as diferenças também puderam ser observadas nos demais componentes como as polioses de 10 e 20%, e lignina de 7,6 e 11,2% em sisal e *Luffa* respectivamente.

Assim como observado para outras fibras lignocelulósicas obtidas de folhas, no curauá (Tabela 4) a celulose foi o composto mais abundante. Os valores relativos ao conteúdo de celulose presente nas fibras de curauá (70,7 e 73,6%) encontrados por Hoareau et al., (2004) e Satyanarayana et al. (2007), foram bem similares aqueles obtidos nesse estudo, diferente do ocorrido para os valores de polioses de 9,0 e 21,1%, e principalmente para lignina de 7,5 e 11,1%, bem superiores.

#### 4.4.2 Diâmetro médio

As fibras vegetais estudadas apresentaram diâmetros bem diferenciados entre si (Tabela 5). Os valores dos diâmetros das fibras decresceram do sisal para o caroá e posteriormente para o curauá. Os diâmetros médios das fibras de sisal foram superiores as de caroá em 26% e de curauá em 43%. As fibras de curauá apresentaram diâmetros médios cerca de 24% menores que aqueles observados para o caroá.

Tabela 5. Diâmetros das fibras de sisal, caroá e curauá.

Fibra vegetal	Diâmetro (mm)		
	Mínimo	Máximo	Médio
Sisal	0,12	0,37	0,23
Caroá	0,09	0,30	0,17
Curauá	0,05	0,27	0,13

#### 4.4.3 Absorção de água

As fibras apresentaram características diferenciadas quanto à capacidade de absorção até a saturação (Tabela 6). Quando se considera o comportamento dessas fibras quanto à hidrofiliidade observa-se que apresentaram comportamento similar, pois, todas absorveram em água valores acima de 70% de sua massa seca, o que pode levar a dobrar seu volume.

O ganho de massa das fibras de caroá foi superior as demais com absorções de até 114% de sua massa inicial, em 24h de imersão (Tabela 6). O período mais crítico na absorção para todas as fibras foi em até 1/2h, com ganho de 77, 82 e 93%, em sisal, curauá e caroá respectivamente. Entre 1/2 e 24h de ensaio as fibras apresentaram aumento de 5 a 14%, em massa de água.

Tabela 6. Absorção de água das fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas.

Fibra vegetal	Absorção de água (%)		
	Tempo de imersão (h)		
	1/2 média-s	2 média-s	24 média-s
Sisal	77-1,5	81-0,6	86-1,8
Caroá	93-3,7	100-3,0	114-2,2
Curauá	82-2,2	82-1,6	92-2,5

s – desvio padrão da média.

#### 4.4.4 Propriedades mecânicas

As fibras de sisal, de maneira geral, apresentam maior resistência mecânica que as fibras curauá e principalmente quanto as de caroá, que apresentaram valores bem inferiores (Tabela 7). Estas diferenças podem estar relacionadas à composição química de cada tipo de fibra; e nas de caroá à menor concentração de celulose, que confere rigidez às fibras.

Ao analisar o comportamento de fibras de sisal submetidas a ensaios de resistência a tração Carvalho (2005), observou que o comportamento variado dos parâmetros quantitativos e da forma com que as curvas de tensão x deformação se desenvolviam, foi gerado em

decorrência da heterogeneidade química e física das fibras, apresentando valores médios para deformação de 7%, resistência a tração de 218MPa e módulo de elasticidade de 10,7GPa.

Tabela 7. Propriedades mecânicas das fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas.

Fibra Vegetal	Força (N)		Alongamento (mm)		Tensão (Mpa)		Módulo de elasticidade (Gpa)	
	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s
Sisal	4,0-15,0	8,6-4,1	1,0-3,5	2,1-0,8	101,9-386,3	215,6-102,1	5,4-16,7	11,5-3,0
Caroá	1,6-4,0	2,5-0,7	1,2-2,7	1,8-0,6	71,3-182,2	113,4-32,9	3,5-7,4	5,7-1,3
Curauá	3,0-6,2	5,1-1,1	1,6-2,9	2,1-0,4	160,7-328,7	268,3-58,2	9,4-12,9	11,4-1,6

min-máx – valor experimental mínimo e máximo; s – desvio padrão da média.

Os valores das propriedades mecânicas deste estudo diferiram bastante daqueles observados em alguns trabalhos, principalmente quanto à resistência a tração. Estas diferenças podem ser explicadas pelo processo de preparo das fibras para os ensaios, onde as mesmas foram submetidas a lavagens para retirada de todo material residual visível. A resistência mecânica de fibras de sisal também foi determinada por Amico et al. (2001), onde registraram médias de 309MPa de tensão, 9,9N de força e 3,5% de deformação específica máximas, da análise de 30 fibras individuais submetidas apenas a lavagem em água a temperatura ambiente.

#### 4.4.5 Espectroscopia de infravermelho

A comparação com os espectros de infravermelho das fibras de sisal, curauá e caroá não tratadas mostrou que estas fibras se comportam de forma similar quanto à presença de compostos orgânicos em sua composição, como visto anteriormente pela análise da composição química (Figura 12).

A presença de grupos OH, referente às hidroxilas, foi semelhante em todas as fibras estudadas. Segundo Mwaikambo e Ansell (1999) a presença de picos em  $3440\text{cm}^{-1}$  em fibras sem tratamento, indica a presença de ligações de hidrogênio intermoleculares; que também foram observados em sisal, juta e cânhamo. Espectros de FTIR de fibras de curauá sem tratamento estudadas por Spinacé et al. (2009), mostraram bandas de absorção de grupos químicos característicos como: celulose, poliose e lignina. Esses componentes são provavelmente compostos de alcenos e grupos aromáticos, e de oxigênio proveniente de diferentes grupos funcionais como ésteres, cetonas e álcool; os espectros correspondentes a esses grupos foram observados para as fibras de sisal, caroá e curauá entre  $3400$  e  $3200\text{cm}^{-1}$ ,

em decorrência da vibração axial característica das hidroxilas (OH); entre  $1776$  e  $1715\text{cm}^{-1}$ , correspondente à vibração do grupo carbonila (C=O), que pode estar relacionada à oxidação natural das fibras, que ocorre primeiramente para a lignina, e a bandas dos estiramentos relativos à celulose próxima a  $1050\text{cm}^{-1}$  (C-OH). Ainda de acordo com os autores, banda em  $2950\text{cm}^{-1}$  é típica do estiramento C-H.

Ao estudar os grupos funcionais pela análise espectroscópica, visando a determinação da composição química das fibras de curauá Tomczak et al. (2007b), afirmaram que as principais bandas ocorridas são atribuídas ao estiramento O-H de celulose e água em  $3377\text{cm}^{-1}$ ; aos alongamentos dos acoplamentos C-H, simétricos e assimétricos, da cadeia alifática em  $2912\text{cm}^{-1}$ ; ao alongamento e vibração das ligações C=O dos ácidos em  $1733\text{cm}^{-1}$ ; ao alongamento e vibração das ligações C=O dos aldeídos em  $1644\text{cm}^{-1}$ ; a vibração dos acoplamentos C-H dos alifáticos em  $1430\text{cm}^{-1}$ ; e as vibrações nos estiramentos C-O-C dos éteres em  $1124\text{cm}^{-1}$ .

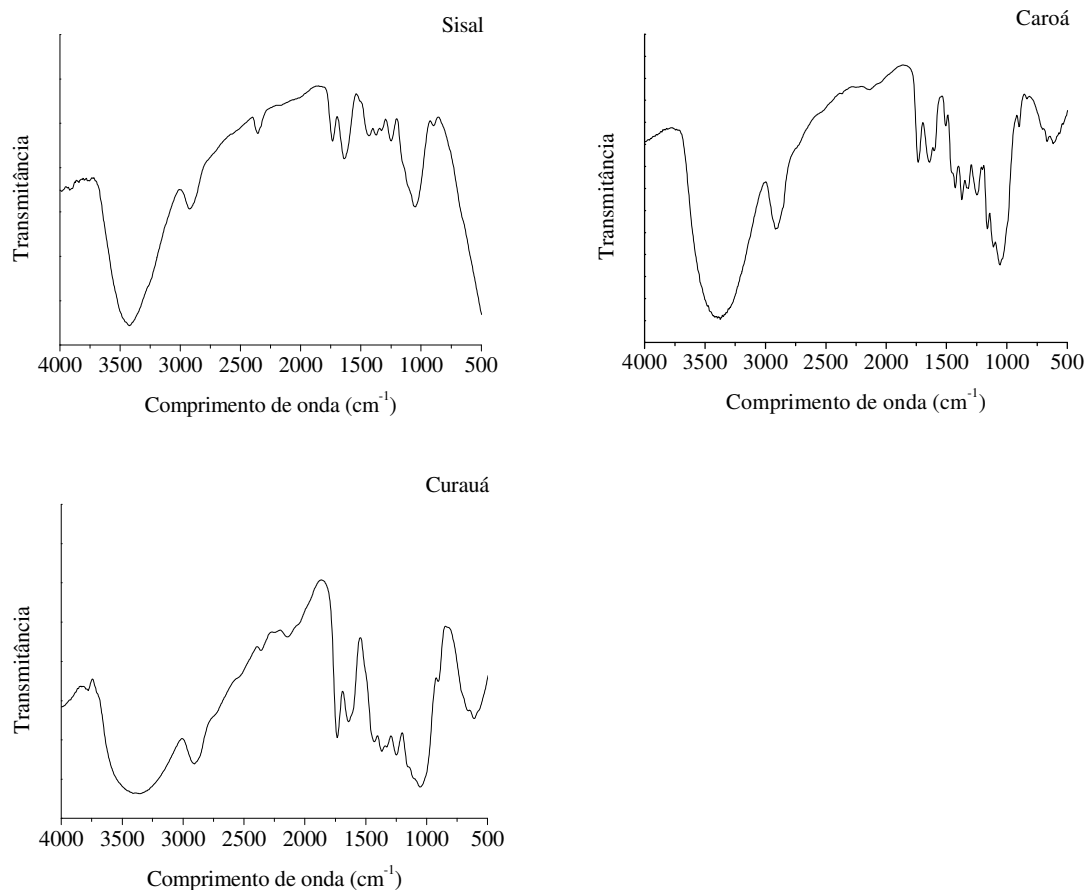


Figura 12. Espectroscopia de infravermelho das fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas.

#### 4.4.6 Análises térmicas

As fibras de sisal não tratadas (Figura 13) apresentaram etapas bem distintas na decomposição térmica, iniciando com a perda de massa, cerca de 7%, em função da remoção da água a temperaturas próximas de 88°C. Até 255°C as fibras mantiveram-se termicamente estáveis e com perdas de até 9,5%. Entre 257 e 307°C as fibras apresentaram perda de massa próxima aos 15%, o que segundo Martins (2001) está relacionado à decomposição das polioses e ligações nas cadeias de celulose.

Nas temperaturas entre 309 e 370°C a degradação do material dá-se de forma acelerada com perda de massa de 44%, associada à decomposição térmica da celulose, que também pode ser acompanhado pelo efeito exotérmico gerado na curva de DTA (Figura 13). A primeira perda de massa está relacionada a perda de água, ceras e componentes de baixa massa molar; entre 250 e 380°C ocorre a decomposição da celulose amorfa e depois a cristalina; acima dessa temperatura tem-se a degradação da lignina e finalmente cinzas e/ou compostos inorgânicos.

Nas fibras de caroá não tratadas foram observadas quatro etapas bem distintas na decomposição térmica (Figura 13), iniciando pela perda de massa de água presente na amostra, não superior a 5% do peso total. Entre 227 e 308°C foi registrada perda de massa de 18%, referentes à decomposição das polioses e polifenóis de cadeias curtas. A decomposição dos polissacarídeos formadores da celulose ocorre entre 310 e 360°C, com perda de massa de 47%, representando a etapa mais intensa na decomposição da amostra. E finalmente, entre 408 e 448°C ocorre a decomposição da lignina e dos resíduos provenientes da carbonização de outros compostos presentes na fibra, com perda de massa de 7,5%. Pela curva de DTA foi possível observar o efeito dos dois principais eventos de decomposição em dois picos exotérmicos, o primeiro a 341°C e o segundo a 440°C, demonstrando a liberação de energia dos principais compostos presentes nas fibras de caroá.

As fibras de curauá não tratadas também apresentaram quatro etapas bem distintas de degradação térmica (Figura 13). Na primeira entre 25 e 88°C as fibras perderam 6,5% de sua massa e que até 255°C a degradação da amostra manteve-se estável sem perdas significativas de massa. Numa segunda etapa entre 255 e 320°C uma perda de massa de 15,5% foi registrada. Em seguida caracterizada como uma terceira etapa uma perda de massa, a maior durante todo o processo, de 57% foi registrada entre 321 e 387°C. Após os 450°C processo de degradação tornou-se mais lento e registrou perda de cerca de 4,0% na massa da amostra.



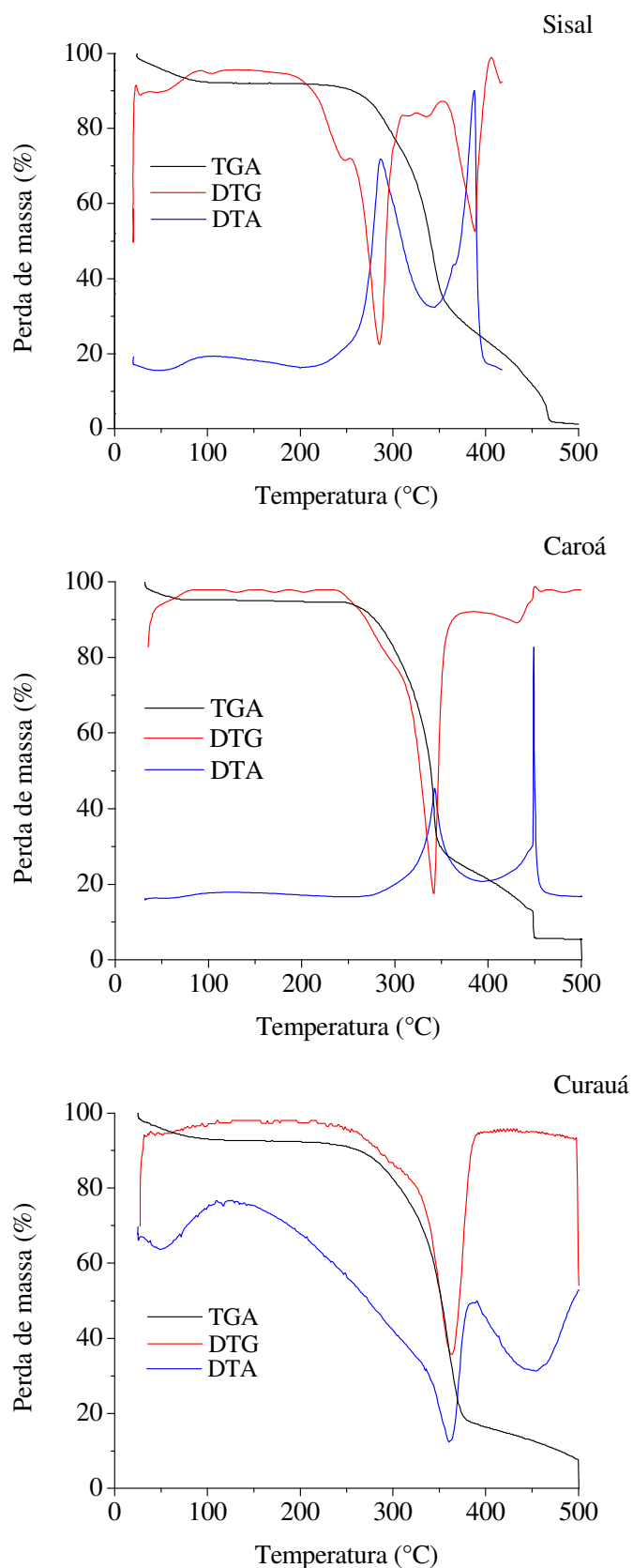


Figura 13. Curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas.

Pela tabela 8 pode-se observar as diferenças ocorridas na degradação térmica das fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas.

Tabela 8. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de sisal, caroá e curauá não tratadas.

Fibra vegetal	Etapa de degradação	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Sisal	1	24-107	7,8
	2	257-307	15
	3	309-370	44
	4	410-470	20
Caroá	1	30-80	5
	2	227-308	18
	3	310-360	47
	4	408-448	7,5
Curauá	1	25-110	7
	2	255-320	15,5
	3	321-387	57
	4	400-480	4

O processo de degradação apresentou máxima intensidade na perda de massa em 360°C. Comparando estes três componentes, acredita-se que provavelmente a lignina foi o mais difícil de se decompor, e que a sua decomposição tenha ocorrido lentamente, com uma taxa máxima em 439°C. Estes processos de degradação segundo Spinacé et al. (2009), estão relacionados a perdas de umidade, polioses, celulose e lignina, e que embora existam interações entre estas frações a sua identidade básica é mantida.

As análises térmicas em fibras de curauá realizadas por Spinacé et al. (2009), também mostraram que o primeiro processo de perda de massa ocorrido entre 236 e 297°C, com taxa de decomposição máxima em 268°C, foi atribuído à decomposição das polioses. O segundo processo ocorreu entre 298 a 366°C, com uma taxa de decomposição máxima em 335°C, atribuída à degradação da celulose.

#### 4.4.7 Análise morfológica

A análise morfológica da superfície das fibras (Figura 14), obtidas a partir das micrografias dá inferências a respeito da intensidade com que os tratamentos foram aplicados.

De forma geral, as fibras vegetais apresentaram superfície fibrilar bem definida e pequena concentração de resíduos do beneficiamento, com exceção das fibras de caroá que apresentaram superfície celular pouco nítida devido à presença abundante de resíduos que não

foram removidos pelo processo de beneficiamento utilizado, diferente daquele aplicados às fibras de sisal e curauá.

A dificuldade de remoção dos resíduos das fibras de caroá é gerada devido a pouca quantidade de água presente em suas folhas, apesar, do processo de beneficiamento ser similar ao do sisal.

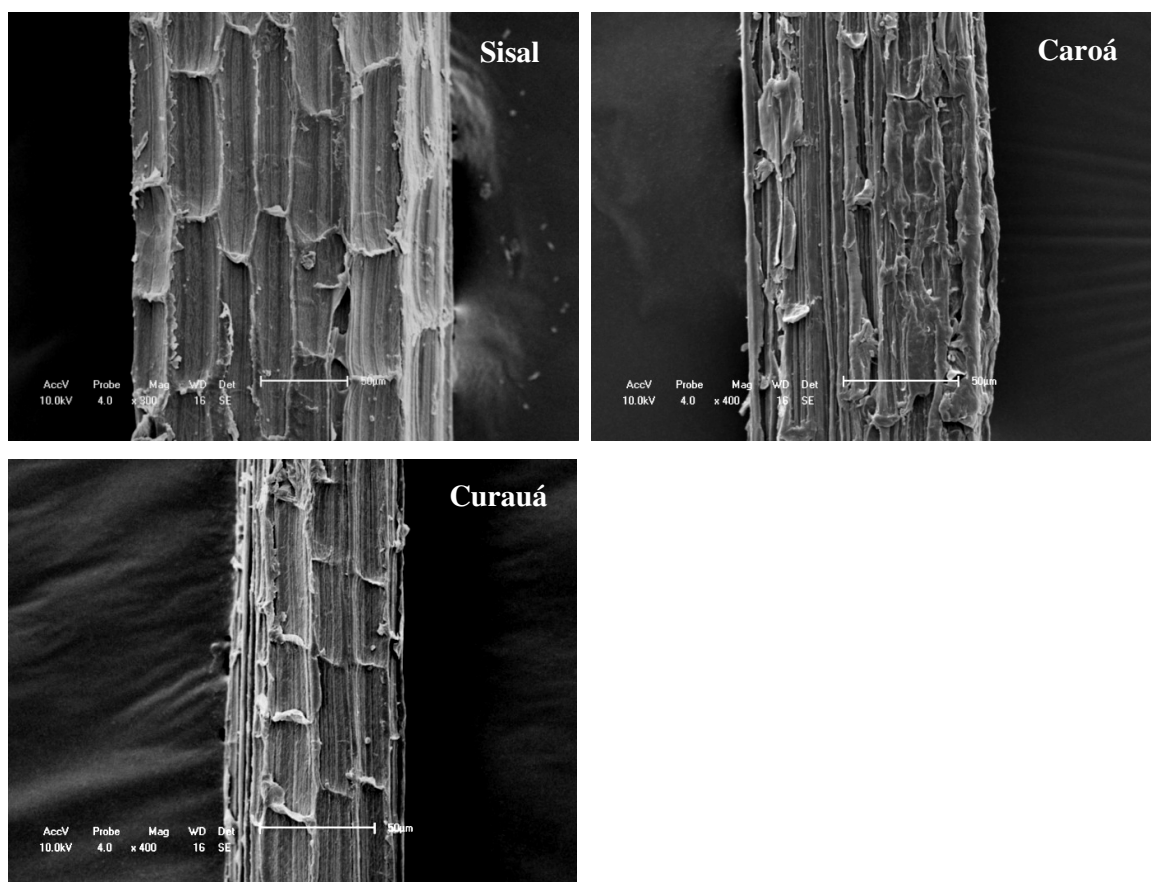


Figura 14. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas. Ampliações de 400X.

#### 4.4.8 Difractometria de Raios-X

As fibras lignocelulósicas provenientes de folhas, em geral, apresentam-se constituídas basicamente por celulose, e com as fibras utilizadas neste estudo os resultados não poderiam ser diferentes. A análise da composição química (item 4.4.1) revelou concentrações de celulose de 72 a 74% entre as fibras vegetais estudadas. Para saber como a celulose encontrava-se arranjada na estrutura celular de cada tipo de fibra vegetal foi necessária a realização dos difratogramas (Figura 15). Foram observados três picos em todas as amostras

próximos a  $16^\circ$ ,  $22^\circ$  e  $34^\circ$ , característicos do cristal polimórfico da celulose. Os picos a aproximadamente  $15^\circ$  e  $16^\circ$  correspondem aos planos cristalográficos  $110$  e  $\bar{1}\bar{1}0$ , e próximos a  $22^\circ$  e  $34^\circ$  correspondem aos planos  $002$  e  $023$  (ou  $004$ ) (SPINACÉ et al., 2009; TSERKI et al., 2005).

Através da análise das difrações em ângulos específicos como a  $18^\circ$ , atribuído a porção amorfa, e a  $22^\circ$  correspondente ao plano  $002$ , atribuídos a porção cristalina (SUBRAMANIAN et al., 2005), foi possível determinar o índice de cristalinidade das fibras vegetais estudadas.

As fibras de sisal apresentaram índice de cristalinidade de  $66,2\%$ , com intensidade máxima da celulose cristalina em  $22,2^\circ$ . Ao analisar as fibras de sisal por difratometria de raios-x, Rong et al. (2001) encontraram para fibras de sisal naturais valor de  $62,8\%$  no índice de cristalinidade, próximo aquele encontrado neste estudo.

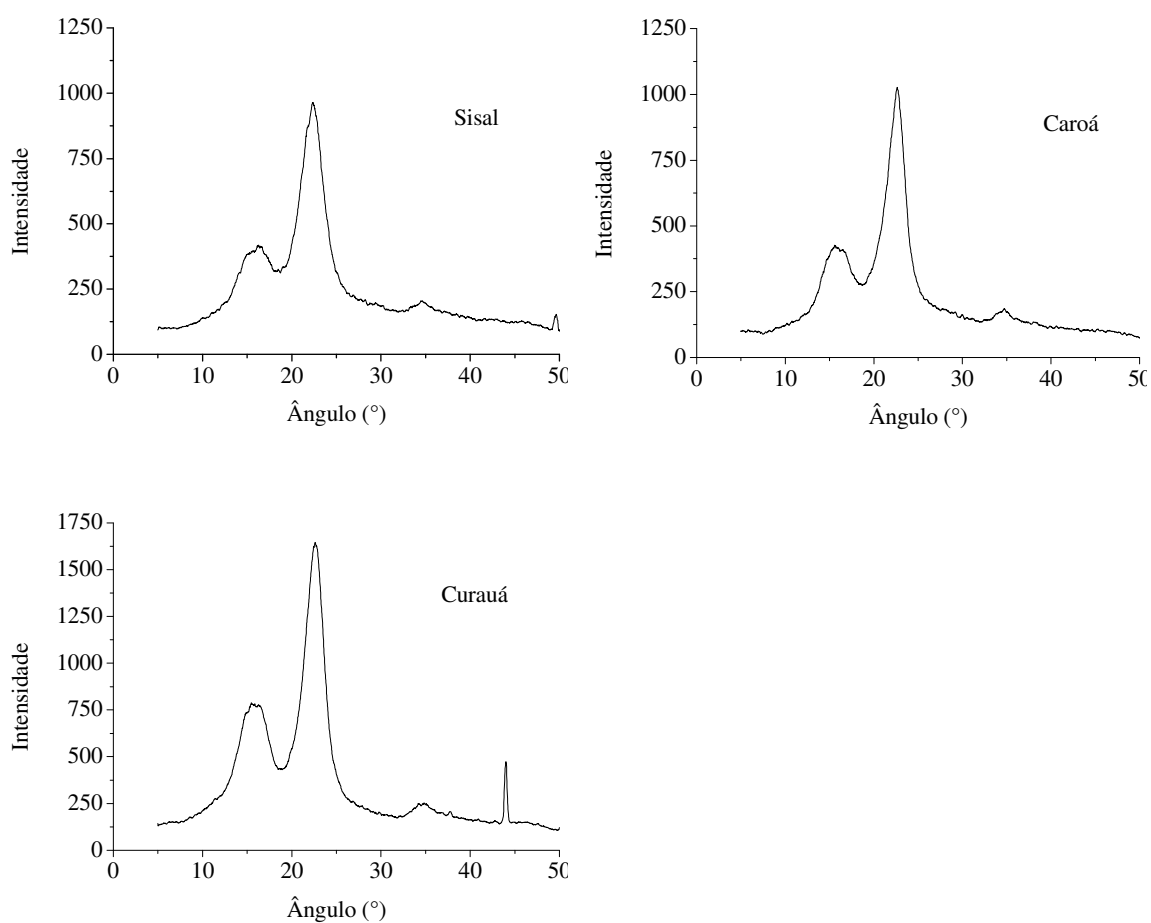


Figura 15. Difratoogramas de raios-X das fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas.

Para as fibras de caroá não tratadas o índice de cristalinidade foi de 75,2%, representando 9% de acréscimo quando comparadas às fibras de sisal. Este comportamento pôde ser observado pela intensidade dos picos próximos a 22°, referentes às vibrações na porção cristalina da celulose bem superiores nas fibras de caroá (22,64°). A cristalinidade das fibras de caroá não tratadas apresentaram índice bem próximo ao observado em fibras de cânhamo estudadas por Tserki et al. (2005).

O índice de cristalinidade das fibras de curauá não tratadas foi 8,3% superior ao da fibra de sisal e 1,3% inferior ao da fibra de caroá, com valor de 74,5%. Esse resultado demonstra que apesar das semelhanças na composição química das fibras, em particular na quantidade de celulose (acima dos 70%), a morfologia destes compostos influem sensivelmente no índice de cristalinidade, pela proporção entre porções cristalinas e amorfas. Segundo Spinacé et al. (2009), a presença de materiais amorfos como lignina e polioses também interferem no índice de cristalinidade. Ao estudar as características das fibras de curauá para reforço em compósitos Tomczak et al. (2007), encontraram índice de cristalinidade da fibra de 66,3%, bem inferior ao índice de 75,6% relatado por Giacomini et al. citado por Sayanarayana et al. (2007).

## 5. ACETILAÇÃO DAS FIBRAS VEGETAIS

### 5.1 Introdução

Neste capítulo foram discutidos os procedimentos experimentais adotados e a descrição dos métodos de ensaios utilizados no estudo da acetilação das fibras vegetais. Esses métodos objetivaram a avaliação de resultados que pudessem caracterizar a influência do tratamento nas fibras vegetais basicamente quanto às suas propriedades físicas e mecânicas, e às possíveis modificações químicas ocorridas.

### 5.2 Fundamentação

A acetilação é um método de esterificação conhecido que causa plastilização das fibras lignocelulósicas. A reação envolve a geração de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) como subproduto que deve ser removido do material lignocelulósico antes da fibra ser usada. A acetilação pode reduzir a natureza higroscópica das fibras naturais e aumentar a estabilidade dimensional de compósitos. Também promove melhor adesão da fibra-matriz. O procedimento incluiu inicialmente um tratamento alcalino, seguido pela acetilação (TSERKI et al., 2005).

O tratamento alcalino ou mercerização é um dos tratamentos químicos mais usados em fibras naturais aplicadas como reforço em termoplásticos e termofixos. Este tratamento remove certa quantidade de lignina, cera e óleos que recobrem a superfície externa da parede celular da fibra. A adição da solução aquosa de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) à fibra natural causa a ionização das hidroxilas presentes nas paredes celulares (LI et al., 2007).

Segundo Li et al. (2007), o tratamento alcalino apresenta dois efeitos na fibra: aumento da aspereza da superfície, o que resulta em uma melhor adesão mecânica; e um aumento da quantidade de celulose exposta na superfície da fibra, o que gera um aumento no número de possíveis locais de reação de acetilação.

Segundo Van de Weyenberg citado por Li et al. (2007), o tratamento alcalino aumentou em 30% as propriedades elásticas para compósitos de fibra de linho/epóxi. Também melhorou significativamente as propriedades mecânicas. Porém, com uma concentração de álcalis mais

alta, aconteceu uma deslignificação excessiva da fibra natural, resultando em seu enfraquecimento ou dano.

Uma inferência do grau de acetilação das fibras pode ser obtida nos testes de absorção de água por imersão ao se comparar o comportamento das fibras não tratadas e tratadas por acetilação. A análise das propriedades mecânicas pode contribuir para a detecção de possíveis degradações relacionadas aos tratamentos a que as mesmas são submetidas. A perda da capacidade mecânica gera a impossibilidade de utilização das fibras vegetais, como reforço na confecção de compósitos. As análises espectroscópicas e térmicas permitem determinar a influência da acetilação nas propriedades químicas das fibras, com a definição dos elementos químicos presentes antes e após os tratamentos e a estabilidade térmica dos mesmos. Na análise morfológica é possível detectar o efeito da acetilação na superfície de acoplamento das fibras nas matrizes, e ainda, obter parâmetros de degradação.

### *5.3 Material e Métodos*

#### **5.3.1 Tratamento das fibras**

##### 5.3.1.1 Pré-tratamento

A mercerização é um tratamento de fibras vegetais bastante difundido. O processo consiste na imersão das fibras lignocelulósicas em soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH), que podem apresentar diversas concentrações e tempos reacionais; visam extrair das mesmas resíduos presentes em sua superfície, o que favorece na redução da hidroflicidade e na adesão fibra/matriz. Neste estudo esse procedimento foi adotado como um pré-tratamento das fibras com o intuito de preparar a superfície para receber o tratamento de acetilação

As amostras de fibras foram imersas por 1h em solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), a 1%. Decorrido este período as fibras foram lavadas inicialmente em água corrente e posteriormente em água destilada até a remoção do produto (pH neutro). Em seguida as fibras foram levadas à estufa a 60°C por 24 h, para secagem, e resfriadas em dessecador, para posterior aplicação dos tratamentos de acetilação.

### 5.3.1.2 Acetilação

As amostras de fibras mercerizadas foram acondicionadas em um erlenmeyer, sob banho termostático com solução de anidrido acético e ácido acético, na proporção de 1,5:1,0 e como catalisador utilizou-se um ácido forte como ácido clorídrico, na proporção de aproximadamente 1mL/200mL. Os tempos de reação (contato entre fibras e solução) foram de 1 e 3h. As temperaturas de reação de 100 e 120°C  $\pm$  2°C. Decorrido o tempo de reação às amostras foram lavadas inicialmente em água corrente e posteriormente em água destilada para remoção do produto; para uma melhor avaliação o pH da água da última apresentou-se neutro. Em seguida as fibras foram levadas à estufa a 60°C, por 24h para secagem, resfriadas e armazenadas em dessecador até o momento dos ensaios.

## 5.4 Resultados e Discussão

### 5.4.1 Fibras de Sisal

#### 5.4.1.1 Absorção de água

A comparação dos resultados obtidos entre fibras acetiladas e não tratadas mostrou que os tratamentos de acetilação apresentaram eficiência na redução da hidrofiliabilidade para as fibras de sisal. Na Tabela 9 observa-se que as fibras não tratadas apresentaram um ganho de peso por absorção de água de até 86% em 24h de imersão, enquanto que as fibras acetiladas tiveram um ganho de 36 a 47% em 24h, representando reduções de 50 e 39% respectivamente na absorção quando comparadas com as fibras não tratadas. Este resultado também foi evidenciado pela análise de variância que apresentou diferença significativa entre as absorções das fibras acetiladas e não tratadas. Considerações importantes também podem ser feitas com relação ao aumento da temperatura de reação que, neste caso, apresentou diferença média significativa de aproximadamente 10% na absorção de água em até 24h, entre tratamentos com 1h de reação, apenas pelo aumento da temperatura em  $\pm$  20°C. Os tratamentos com 3h de reação mostraram comportamento similar, quanto à absorção de água, independente da temperatura utilizada. As fibras de sisal acetiladas a 100°C, por 1h, apresentaram maior capacidade de absorção que nos demais tratamentos; este comportamento



pode estar associado a uma reação de acetilação parcial, onde a ocorrência da plastilização obtida pela formação e deposição do acetato de celulose sobre a superfície da fibra foi insuficiente para causar um efeito impermeabilizante na presença de água. Os tratamentos a 120°C e/ou 3h de reação apresentaram absorções similares em todos os tempos analisados, evidenciadas pela análise de variância, cujos resultados demonstram que a variação desses critérios nem sempre garante eficiência nos tratamentos de acetilação das fibras podendo gerar degradações que impossibilitem a sua utilização.

Tabela 9. Absorção de água das fibras de sisal não tratada e acetiladas em diferentes tempos e temperaturas de reação

Tratamento	Absorção de água (%)		
	Tempo de imersão (h)		
	1/2	2	24
N/T	77	81	86
A1	42a	44a	47a
A2	32b	34b	36b
A3	30b	34b	38b
A4	31b	33b	37b

Não tratada (N/T); acetiladas a 100°C por 1h (A1); a 100°C por 3h (A2); a 120°C por 1h (A3); e a 120°C por 3h (A4). Na coluna as médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade.

Ao comparar a absorção de água para fibras de coco e EFB (*Empty Fruit Bunch*) não tratadas e acetiladas em diferentes temperaturas, Hill et al. (1998), observaram que numa umidade relativa de equilíbrio de 65% a 25°C, a absorção para fibras não tratadas foi de 9,0 e 9,4%, e nas fibras acetiladas por 1h a 100°C de 6,6 e 7,0% e a 120°C de 6,2 a 6,5%; com reduções percentuais de aproximadamente 25% para as fibras de coco e 32% para as de EFB.

O estudo dos efeitos dos tratamentos de mercerização e acetilação em fibras de sisal para aplicação em compósitos de borracha realizados por Martins (2001), mostraram que as fibras sem tratamento e mercerizadas quando imersas em água sorvem cerca de 80% de sua massa inicial em 1 minuto, e que após 60 minutos este valor permaneceu constante. Para as fibras acetiladas a sorção não ultrapassou os 65% e os valores permaneceram constantes após 7 dias, demonstrando o caráter hidrofóbico e a estabilidade promovidos pela acetilação. Estas observações feitas pelo autor estão de acordo com aquelas obtidas neste trabalho, com diferença apenas na eficiência da acetilação que condicionou as fibras a sorções máximas de 47%, em massa, após 24 horas de imersão em água.

### 5.4.1.2 Propriedades mecânicas

A análise dos valores obtidos para as principais propriedades mecânicas das fibras de sisal (Tabela 10) revelou que tanto o tratamento quanto o grau de acetilação tiveram influência significativa na resistência mecânica. Dos níveis do tratamento estudado para as fibras de sisal, apenas a acetilação a 100°C, por 1h, apresentou resultados de resistência mecânica próximos daqueles observados nas fibras não tratadas, sem variações médias consideráveis das propriedades estudadas (Tabela 10). As fibras acetiladas a 120°C, por 1h, apresentaram perdas próximas a 30% em sua resistência mecânica, quando comparadas com as não tratadas e acetiladas a 100°C com mesmo tempo reacional, com exceção do alongamento que foi reduzido em cerca de 10%, somente com relação às fibras não tratadas. Independente da temperatura as fibras acetiladas por 3h apresentaram as maiores perdas na resistência mecânica, com reduções médias próximas a 50% nos valores de força e tensão, indicando severa degradação das fibras. Hill et al. (1998), observaram que a resistência a tração das fibras acetiladas a 100°C, obteve um aumento quando comparada com as fibras não tratadas e que, quando acetiladas a 120°C, houve redução e esta diminuição da resistência a tração pode estar relacionada à degradação das fibras nesta temperatura pela retirada, em meio ácido, de lignina de baixa massa molar, polioses e celulose amorfa. Também salientaram que o aumento da resistência a tração observada nas fibras modificadas a mais baixa temperatura está relacionada a uma redução no conteúdo de água de equilíbrio, como consequência do aumento da hidrofobicidade.

Tabela 10. Propriedades mecânicas das fibras de sisal não tratada e acetiladas

Tratamento	Força (N)		Alongamento (mm)		Tensão (Mpa)		Módulo de elasticidade (Gpa)	
	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s
N/T	4,0-15,0	8,6-4,1	1,0-3,5	2,1-0,8	101,9-386,3	215,6-102,1	5,4-16,7	11,5-3,0
A1	6,5-11,5	8,6-2,1	1,4-2,4	1,9-0,3	163,0-290,0	216,4-51,5	6,1-12,1	10,1-1,9
A2	2,7-8,0	4,7-2,1	1,1-2,3	1,5-0,47	68,0-203,0	118,1-52,1	4,7-7,8	6,7-1,0
A3	5,1-7,9	6,1-0,9	1,7-2,1	1,9-0,17	129,0-199,9	152,7-22,7	5,9-10,4	7,5-1,4
A4	1,79-7,8	4,2-1,9	1,2-2,1	1,4-0,57	45,1-196,3	106,5-48,1	3,9-14,8	7,7-3,3

min-máx – valor experimental mínimo e máximo; s – desvio padrão da média;

Não tratada (N/T); acetiladas a 100°C por 1h (A1); a 100°C por 3h (A2); a 120°C por 1h (A3); e a 120°C por 3h (A4).

Na aplicação do tratamento de esterificação em fibras de sisal com baixo grau de acetilação Rong et al. (2001), observaram que a resistência a tração e ao alongamento das fibras aumentaram consideravelmente com relação as fibras não tratadas e que o módulo de

elasticidade reduziu, evidenciando incremento na elasticidade das fibras. Os valores máximos de tensões registrados foram de 391MPa para fibras não tratadas e de 423MPa para fibras acetiladas. Os resultados obtidos neste estudo diferiram com relação aos encontrados por esses autores, possivelmente pelas diferenças nos procedimentos adotados na execução dos tratamentos e dos ensaios mecânicos.

#### 5.4.1.3 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho (FTIR) das fibras de sisal não tratadas e acetiladas são mostrados na Figura 16. Ao se observar o perfil do espectro de FTIR obtido para as fibras não-tratadas com relação aos demais tratamentos, comprova-se as modificações na composição das fibras. As fibras de sisal não tratadas apresentam alta intensidade de pico a  $3300-3500\text{cm}^{-1}$  em decorrência da vibração axial, característica das hidroxilas (O-H) neste comprimento de onda, e nas fibras acetiladas a presença desta banda também foi observada. A presença desses grupos após o tratamento de acetilação pode estar relacionada a uma reação incompleta e, apesar da esterificação desse grupo não ter sido total, é potencialmente interessante, pois reduz a higroscopicidade das fibras (D'ALMEIDA et al., 2005). Também de acordo com D'Almeida et al. (2005), as variações observadas nas bandas características de grupamento carbonilas, de  $1636-1750\text{cm}^{-1}$ , e de vibração axial das hidroxilas, de  $3300-3500\text{cm}^{-1}$ , permitem uma análise da eficiência do tratamento de acetilação. Ainda foi possível observar um incremento na banda em  $1750\text{cm}^{-1}$ , correspondente à vibração do grupo carbonila (C=O), gerados a partir da esterificação das hidroxilas presentes nas fibras (TSERKI et al., 2005). Ao estudarem a modificação química nas fibras de coco e sisal pela acetilação, Kapulskis et al. (2003), concluíram que o aumento dos grupos carbonílicos indica que a reação tenha de fato ocorrido e que a presença dessas bandas em fibras não tratadas se deve, possivelmente, a uma oxidação natural das mesmas.

Em  $1650\text{cm}^{-1}$  a intensidade do pico para a fibra acetilada diminuiu sensivelmente. O aparecimento ou modificação deste pico pode estar associado ao potencial de absorção de água pela celulose cristalina (TSERKI et al., 2005). O estiramento ocorrido nas fibras acetiladas a  $1380\text{cm}^{-1}$  tem correlação com as deformações angulares ocorridas nos acoplamentos C-H e, a  $1250\text{cm}^{-1}$  com os acoplamentos C-O. Ainda segundo Tserki et al. (2005), a reação de esterificação também é confirmada pelo aparecimento de pico a  $1162-1229\text{cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento C-O do grupo de ésteres carboxílicos.

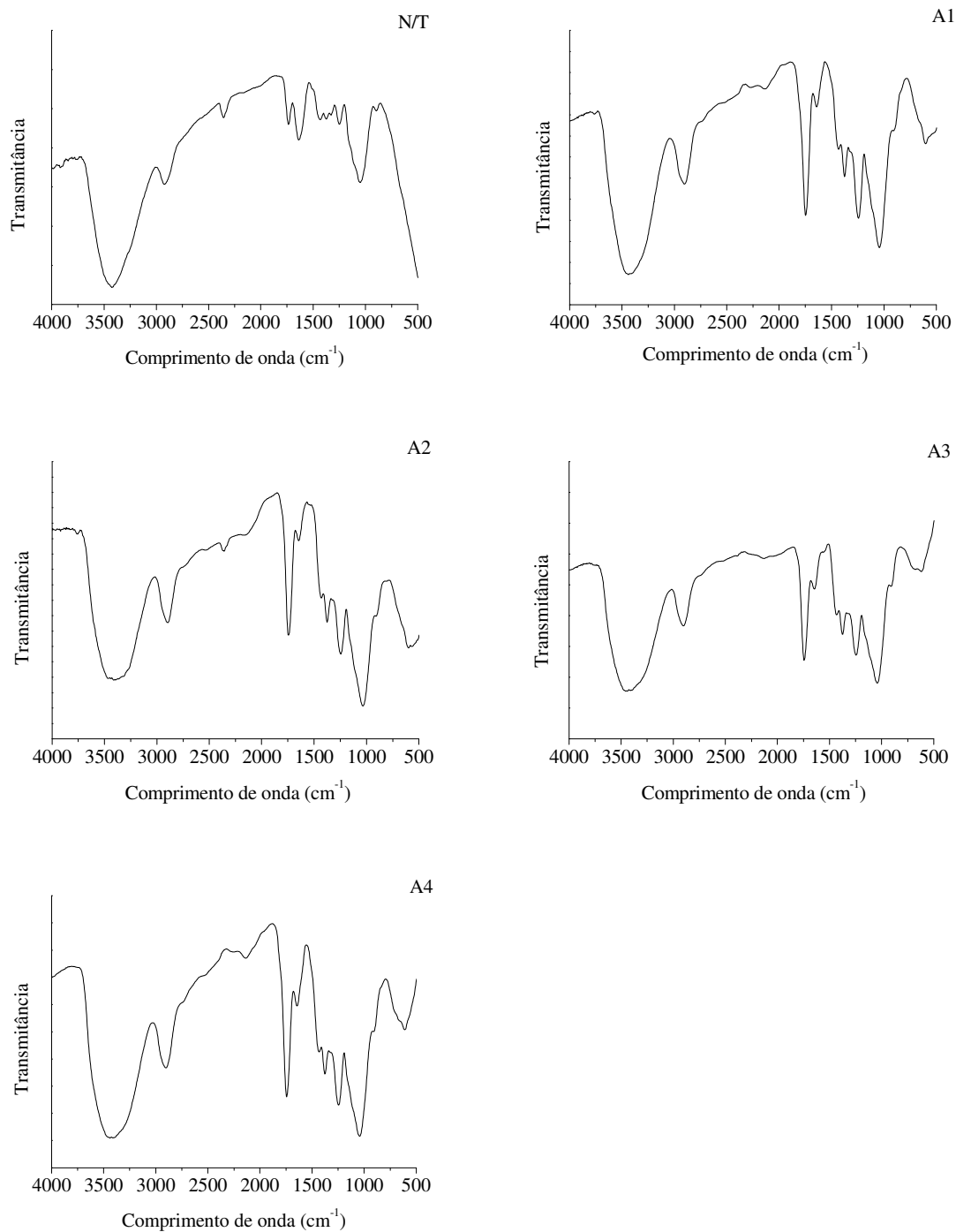


Figura 16. Espectroscopia de infravermelho das fibras de sisal não tratadas (N/T) e modificadas superficialmente por acetilação a 100°C por 1h (A1); a 100°C por 3h (A2); a 120°C por 1h (A3); e a 120°C por 3h (A4).

Para Martins (2001), as mudanças ocorridas nestes comprimentos de onda são atribuídas à remoção da lignina e polioses das fibras, e que a presença de bandas em 1240 e 1740cm<sup>-1</sup>,

após o tratamento de acetilação, evidenciam a presença de grupos acetil. Estas bandas podem ser observadas na Figura 16, em comprimentos de onda próximos a  $1250$  e  $1750\text{cm}^{-1}$  que, como visto por Martins (2001), apareceram em picos de grande intensidade em todos os níveis de acetilação estudados confirmando o acoplamento de grupos hidrofóbicos nas fibras.

As espectroscopias realizadas em fibras de sisal modificadas superficialmente por meio de tratamento alcalino e acetilação analisadas por Rong et al. (2001), revelaram que as bandas carbonílicas em  $1730\text{cm}^{-1}$  correspondentes as polioses vistas em fibras não tratadas, perdem intensidade de pico após o tratamento, demonstrando a degradação das polioses que representam um dos componentes mais hidrófilos das fibras vegetais.

Lu et al. (2003) observaram, estudando a utilização de fibras de sisal benziladas no reforço de matrizes para confecção de compósitos, que a redução na intensidade dos picos de C=O a  $1636$  e  $1250\text{cm}^{-1}$ , demonstra que a lignina e a poliose presentes na fibra natural são parcialmente removidas após o tratamento; isto pode ser uma evidência da efetividade e da eficiência dos tratamentos nas fibras. Outra observação pode ser feita a  $1037\text{cm}^{-1}$ , em que este comprimento de onda pode estar associado às deformações nos acoplamentos C-H e C-O.

Em estudo sobre os efeitos da acetilação em fibras de *Empty Fruit Bunch* (EFB) e coco, realizado por Khalil et al. (2001), constataram que as mudanças químicas mais significativas ocorridas nas fibras se deram com estiramento na região das carbonilas ( $1750\text{cm}^{-1}$ ) e nas ligações carbono-hidrogênio ( $1375\text{cm}^{-1}$ ) e ( $1238\text{cm}^{-1}$ ), aproximadamente, fato também observado em todas as condições de acetilação estudadas para fibras de sisal neste trabalho e, ainda, que estiramentos em comprimentos entre  $2900$ – $3000\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionados ao estiramento de ligações C-H nos anéis aromáticos.

#### 5.4.1.4 Análises térmicas

As curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de sisal não tratadas e acetiladas a  $100^\circ\text{C}$  e  $120^\circ\text{C}$ , por 1h, são mostradas na Figura 17. A perda de massa pela retirada do conteúdo de água presente nas amostras das fibras acetiladas representada pelas curvas nas Figuras A1 e A3 foi menos expressiva que a registrada nas fibras não tratadas, cerca de 6,5% até  $246^\circ\text{C}$ , nas acetiladas a  $100^\circ\text{C}$  (A1), e 2,5% até  $235^\circ\text{C}$ , a  $120^\circ\text{C}$  (A3). Entre  $236$  e  $371^\circ\text{C}$ , fibras acetiladas perderam de 70 a 74% de sua massa de forma contínua, diferente do ocorrido nas fibras não tratadas que apresentaram perda de massa gradativa, nesta faixa de temperatura, em decorrência da degradação de diferentes compostos presentes nas fibras.

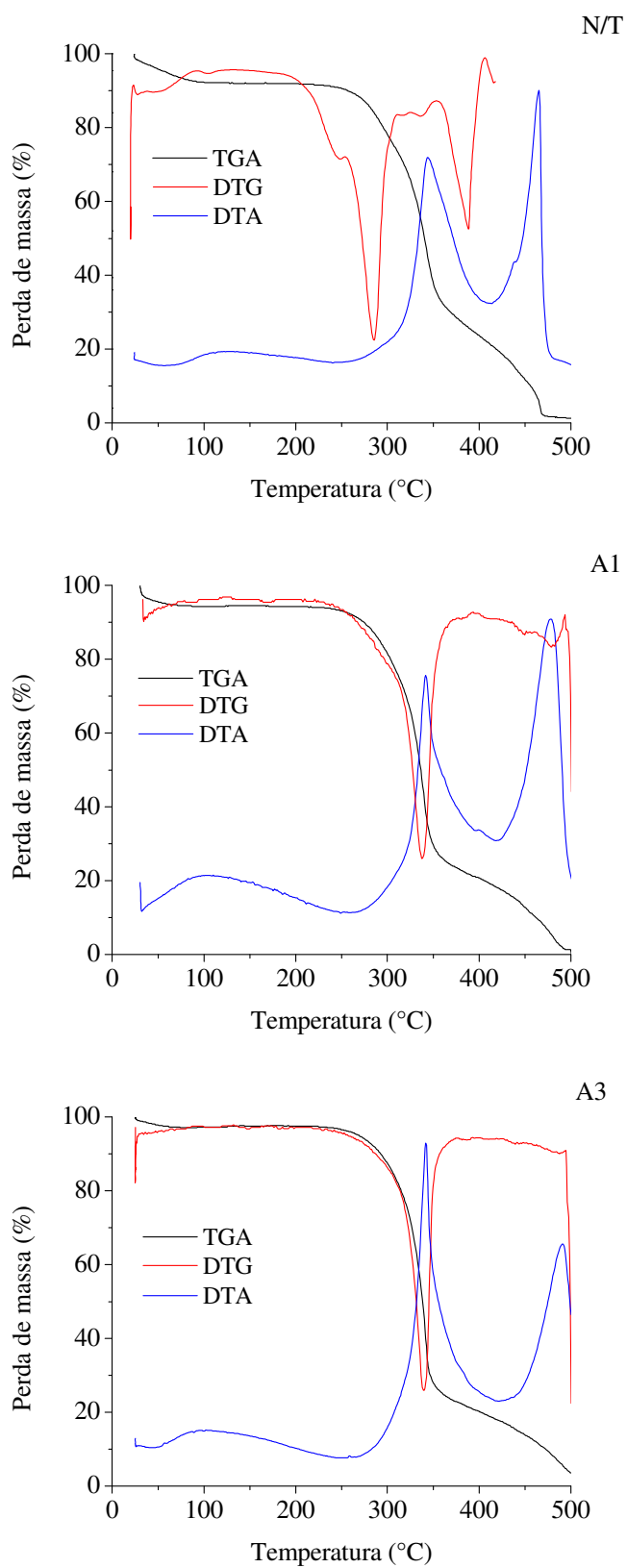


Figura 17. Sobreposição das curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de sisal não tratadas (N/T) e acetiladas a 100°C (A1) e a 120°C (A3), por 1h.

Também foram registradas perdas de massa possivelmente atribuídas à presença de resíduos entre 438 e 497°C, nas fibras acetiladas a 100°C, e entre 451 e 500°C, nas em 120°C. A perda de massa inicial pela remoção de água das fibras não tratadas foi maior que nas acetiladas, demonstrando a ação inibidora da acetilação sobre a água presente nas fibras.

Nas fibras acetiladas não foram detectadas degradações referentes à perda de massa inicial supostamente atribuída às polioses vista nas fibras não tratadas entre 257 e 307°C. Com a acetilação as fibras passaram a apresentar um único evento referente à degradação entre as temperaturas de 251 e 376°C, nas acetiladas a 100°C, e de 235 a 371°C, nas a 120°C.

A degradação térmica das fibras de sisal não tratadas e acetiladas também pôde ser acompanhada pela Tabela 11. Nos eventos ocorridos durante a termogravimetria foram identificados o intervalo de temperatura e a perda de massa correspondente.

Da mesma forma que para as fibras não tratadas as acetiladas apresentaram dois picos característicos de eventos exotérmicos ocorridos na degradação térmica das amostras. Como visto anteriormente nas TGA's o efeito da temperatura de acetilação modificou o processo de perda de massa as fibras acetiladas causando deslocamento nos picos.

Tabela 11. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de sisal não tratadas e acetiladas.

Fibra de sisal	Etapa de degradação	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
N/T	1	24-107	7,8
	2	257-307	15
	3	309-370	44
	4	410-470	20
A1	1	30-77	5
	2	235-374	71
	3	438-497	16
A3	1	25-71	2,6
	2	240-371	74
	3	451-500	19,4

N/T – não tratada; A1 – acetilada a 100°C por 1h; A3 – acetilada a 120°C por 1h.

#### 5.4.1.5 Análise morfológica

Nas fibras acetiladas a 100°C (Figura 18 A1), as estruturas fibrilares não são bem definidas como nas fibras não tratadas (Figura 18 A3). Quando acetiladas a 120°C (Figura 18 N/T), as fibras passaram a apresentar uma superfície mais lisa, o que segundo Bessadok et al. (2009), está associado à eliminação de substâncias que influenciam diretamente na hidrofiliabilidade como a pectina, polioses e a cera amorfa presente nas cutículas das fibras.

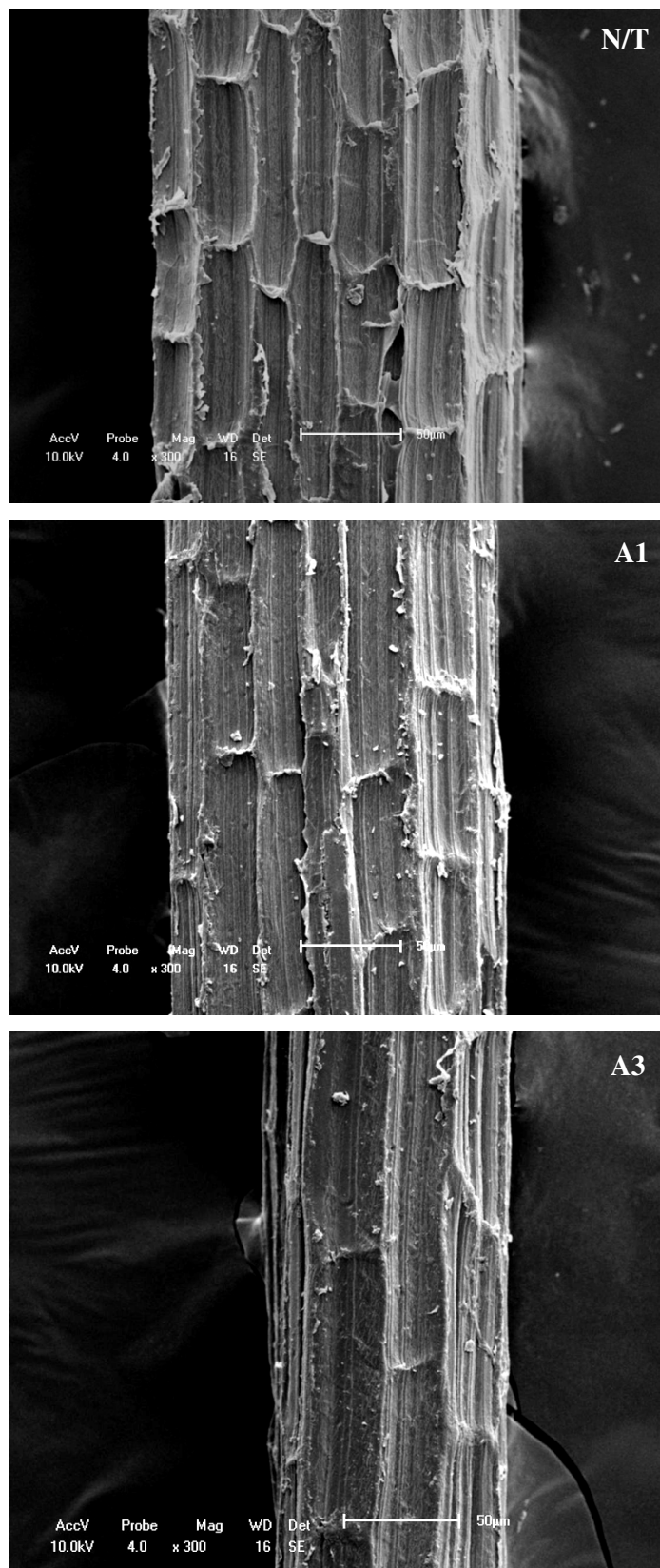


Figura 18. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal não tratadas (N/T) e acetiladas a 100°C (A1) e 120°C (A3), por 1h. Ampliações de 300X.



Os tratamentos de acetilação avaliados não promoveram degradações severas na superfície das fibras, com pequena esterificação superficial das mesmas. Estas observações mostram que parcialmente as polioses e a lignina foram removidas, caso contrário a textura do elemento celulósico, chamado fibrila, seria visível (KLOCK et al., 2005).

Ao estudar os tratamentos alcalino e de acetilação em fibras de sisal Martins (2001), observou pelas micrografias, após tratamento, que as mudanças morfológicas geraram aspecto plastificado, com a deposição de poliacetato de celulose, e remoção das células de parênquima da superfície das fibras.

#### 5.4.1.6 Difractometria de Raios-X

A análise dos difratogramas obtidos para as fibras de sisal não tratadas e acetiladas (Figura 19), revelou um aumento na celulose cristalina, após o tratamento de acetilação, de 11,3% caracterizada em pico a  $22,38^\circ$ , e um aumento na celulose amorfa de 28,5%. O índice de cristalinidade da fibra de sisal acetilada apresentou valor de 60,9%, representando uma redução de 5,3% na cristalinidade quando comparada a fibra não tratada. Segundo Rong et al. (2001) às fibras de sisal acetiladas podem apresentar reduções no índice de cristalinidade devida a ação dos grupos acetil sobre as cadeias de celulose pela diminuição da regularidade molecular.

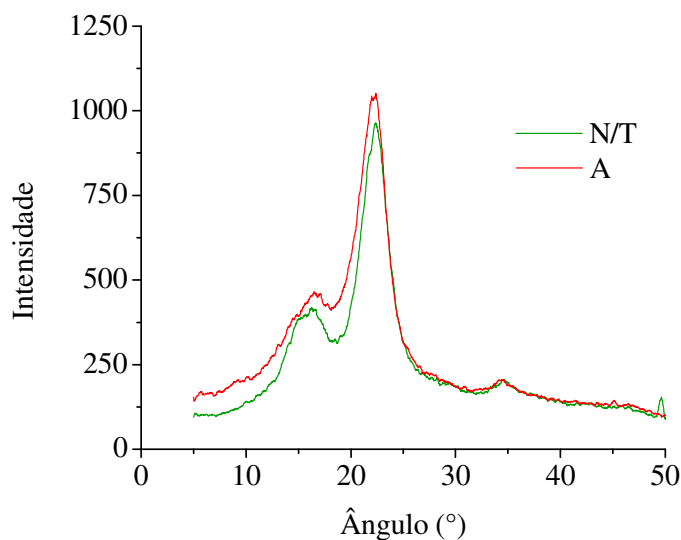


Figura 19. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de sisal não tratadas (N/T) e acetiladas a  $120^\circ\text{C}$  por 1h (A).

## 5.4.2 Fibras de Caroá

### 5.4.2.1 Absorção de água

Todos os níveis do tratamento de acetilação aplicados demonstraram eficiência na redução da hidrofiliabilidade das fibras de caroá. As fibras acetiladas apresentaram reduções na absorção de água de 54 a 72% quando comparadas as não tratadas, e os melhores resultados observados segundo a análise de variância foram nos tratamentos A2, A3 e A4. Os tratamentos de acetilação conduzidos a 120°C e/ou por 3h tiveram reduções da ordem de 42 a 47% na hidrofiliabilidade. A acetilação a 100°C, por 1h, apresentou 60% de absorção, a maior registrada entre as acetilações em 24h, e significativamente diferente das demais (Tabela 12).

Tabela 12. Absorção de água das fibras de caroá não tratadas e acetiladas em diferentes tempos e temperaturas de reação

Tratamento	Absorção de água (%)		
	Tempo de imersão (h)		
	1/2	2	24
N/T	93	100	114
A1	47a	55a	60a
A2	27b	37b	42b
A3	29b	45ab	47b
A4	28b	40b	45b

Não tratada (N/T); acetiladas a 100°C por 1h (A1); a 100°C por 3h (A2); a 120°C por 1h (A3); e a 120°C por 3h (A4). Na coluna as médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade.

O efeito do tempo de reação de acetilação também influenciou na redução da absorção de água nas fibras de caroá. Fibras acetiladas a 100°C, por 3h, apresentaram ganho de massa de água 18% menor que as acetiladas por 1h na mesma temperatura. Quando acetiladas a 120°C, entre 1 e 3h, esse valor foi reduzido a 5% em 2h e a 2% em 24h de imersão.

### 5.4.2.2 Propriedades mecânicas

O tratamento de acetilação teve grande influência no comportamento mecânico das fibras de caroá, com incremento na resistência mecânica em todos os níveis estudados (Tabela 13). As fibras de caroá não tratadas apresentaram valores de propriedades mecânicas menores que as acetiladas, com exceção dos valores de alongamento que se comportaram de forma semelhante. O maior incremento para as propriedades mecânicas das fibras de caroá, com

relação as não tratadas, foi na acetilação a 120°C, por 1h, onde as máximas registradas até a ruptura foram de 116% para força e tensão, e de 140% no módulo de elasticidade. Estes resultados mostram que a força suportada pelas fibras até a ruptura é maior nas acetiladas em decorrência da remoção parcial de lignina e polioses, causando maior rigidez. Segundo Rong et al. (2001), o aumento na resistência após o tratamento está relacionado à variação estrutural nas células, com a remoção dos materiais de cimentação das fibras vegetais.

Outra explicação para este comportamento pode estar relacionada ao grau de acetilação das fibras ter sido influenciado pela presença abundante de resíduos nas fibras

Tabela 13. Propriedades mecânicas das fibras de caroá não tratadas e acetiladas

Tratamento	Força (N)		Alongamento (mm)		Tensão (Mpa)		Módulo de elasticidade (Gpa)	
	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s
N/T	1,6-4,0	2,5-0,7	1,2-2,7	1,8-0,6	71,3-182,2	113,4-32,9	3,5-7,4	5,7-1,3
A1	2,7-5,8	4,1-1,1	0,7-1,9	1,4-0,34	122,5-262,4	186,2-48,0	7,9-18,3	14,1-3,8
A2	2,1-6,4	3,5-1,5	1,3-2,5	1,7-0,43	94,9-287,1	156,6-68,0	4,8-14,8	8,5-3,2
A3	2,3-7,7	5,4-1,9	1,0-2,4	1,6-0,39	102,3-384,5	245,4-86,1	7,6-18,1	13,7-3,7
A4	2,4-3,8	3,1-0,5	1,2-2,2	1,6-0,40	109,2-171,6	139,3-21,9	6,0-9,7	8,2-1,7

min-máx – valor experimental mínimo e máximo; s – desvio padrão da média;

Não tratada (N/T); acetiladas a 100°C por 1h (A1); a 100°C por 3h (A2); a 120°C por 1h (A3); e a 120°C por 3h (A4).

Ao estudar o potencial da acetilação no tratamento de fibras vegetais visando a aplicabilidade em compósitos, Hill et al. (1998), também observaram um aumento na resistência à tração quando as fibras foram modificadas a temperatura de 100°C, relacionada a uma redução do teor de umidade de equilíbrio, como uma consequência do aumento da hidrofobicidade das amostras. O mesmo comportamento foi observado por Rowell e Banks (1985), ao estudar tratamentos que conferissem estabilidade dimensional em madeira.

#### 5.4.2.3 Espectroscopia de infravermelho

Todos os níveis do tratamento de acetilação promoveram modificações na composição das fibras de caroá (Figura 20). Em comprimentos de onda próximos a 3400cm<sup>-1</sup>, relativos à presença das hidroxilas (O-H), as fibras acetiladas apresentaram sensível redução na intensidade dos picos com relação às fibras não tratadas. Também foram observadas variações a cerca de 3000cm<sup>-1</sup>, correspondentes as bandas de acoplamentos C-H entre os tratamentos de acetilação e as fibras não tratadas. Os incrementos nas bandas próximas a 1750cm<sup>-1</sup> correspondentes à vibração das carbonilas, obtidas através da esterificação das hidroxilas, são

grandes indicativos da efetividade da acetilação; nas fibras de caroá a intensidade de pico, neste comprimento de onda, foi bastante expressiva representando grande incremento de acoplamentos C=O após a acetilação.

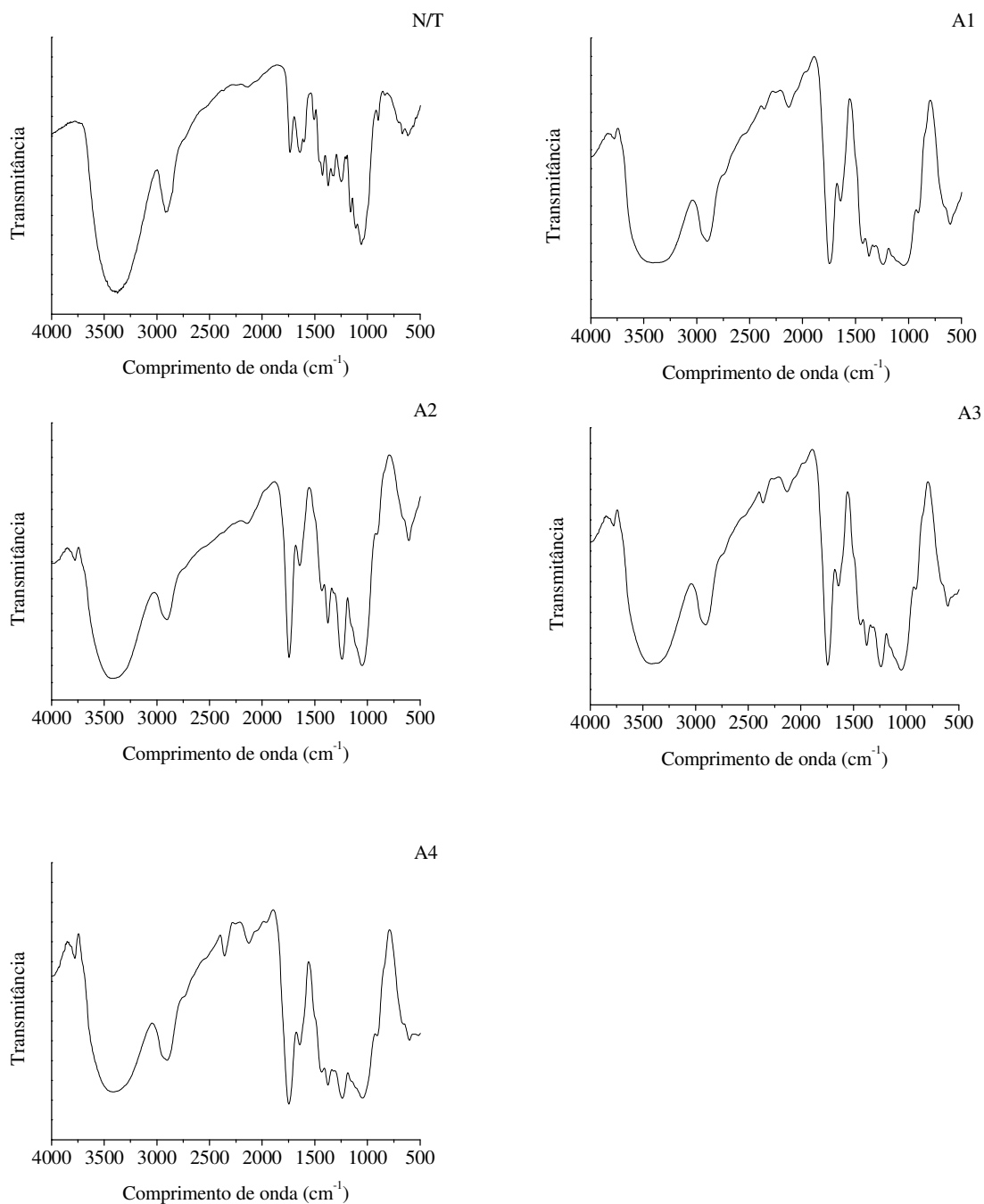


Figura 20. Espectroscopia de infravermelho das fibras de caroá não tratadas (N/T) e modificadas superficialmente por acetilação a 100°C por 1h (A1); a 100°C por 3h (A2); a 120°C por 1h (A3); e a 120°C por 3h (A4).

A presença e intensidade de acoplamentos C-H e C-O foram observadas nas fibras acetiladas em comprimentos de onda próximos a  $1380\text{cm}^{-1}$  e  $1250\text{cm}^{-1}$ , pelo estiramento nos picos característicos. Em  $1050\text{cm}^{-1}$  a intensidade de pico diminuiu com a acetilação, sendo este comportamento uma das conseqüências da reação nos estiramentos C-OH relativos à celulose, entre  $1060\text{--}1050\text{cm}^{-1}$ .

#### 5.4.2.4 Análises térmicas

As curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de caroá não tratadas e acetiladas apresentaram decomposição térmica diferenciada entre elas (Figura 21). O comportamento das curvas de TGA, DTG e DTA para as fibras acetiladas foram semelhantes entre si. A decomposição da amostra de fibras acetiladas a  $100^\circ\text{C}$  por 1h (Figura 21 A1), até próximo as  $250^\circ\text{C}$  ocorreu de forma contínua, com perda de massa de até 4%. O suposto início da decomposição das polioses ocorridas nas fibras não tratadas entre  $227$  e  $308^\circ\text{C}$ , não foi observado nas fibras acetiladas, assim, apenas uma etapa na decomposição foi registrada entre  $251$  e  $375^\circ\text{C}$ , com perda de massa de 74%. A decomposição das ligninas possivelmente ocorreu entre  $463$  e  $500^\circ\text{C}$ , com perda de massa de 7,2%. Um dos efeitos da acetilação foi alterar a temperatura de degradação dos componentes das fibras. Na acetilação a  $120^\circ\text{C}$ , por 1h (Figura 21 A3), a decomposição apresentou maior resistência com um incremento de  $12^\circ\text{C}$ , supostamente as polioses se decomporam entre  $239$  e  $373^\circ\text{C}$ , com perdas de 77%, e as ligninas entre  $451$  e  $500^\circ\text{C}$ , com perdas de 9%. Quando referência-se os valores obtidos para as fibras não tratadas (Figura 21 N/T) observa-se que a acetilação independente da temperatura retardou a decomposição e aumentou a estabilidade térmica das fibras. Essas diferenças entre as etapas de degradação das fibras de caroá não tratadas e acetiladas, em função do intervalo de tempo e da perda de massa podem ser melhores visualizadas na Tabela 14.

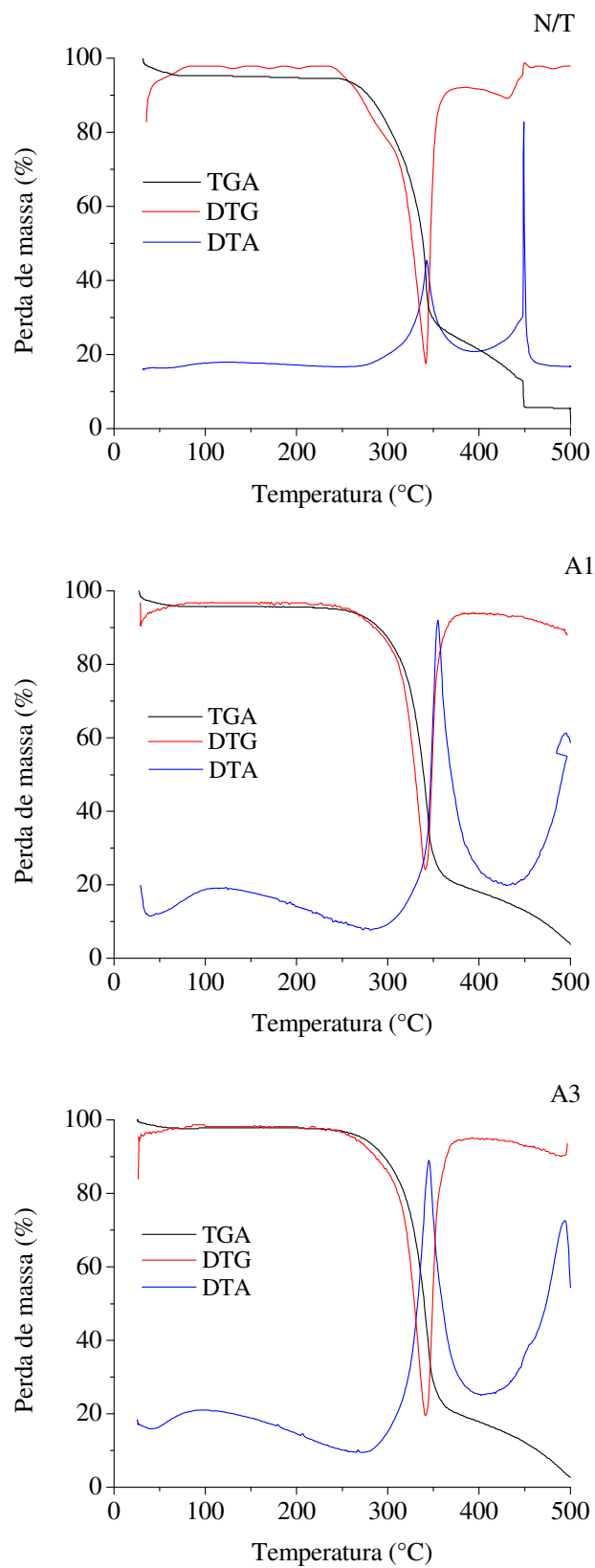


Figura 21. Sobreposição das curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de caroá: não tratadas (N/T) e acetiladas a 100°C (A1) e a 120°C (A3), por 1h.

Tabela 14. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de caroá não tratadas e acetiladas.

Fibra de caroá	Etapas de degradação	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
N/T	1	30-80	5
	2	227-308	18
	3	310-360	47
	4	408-448	7,5
A1	1	28-70	5
	2	251-375	74
	3	463-500	7,2
A3	1	25-60	2
	2	239-373	77
	3	451-500	9

N/T – não tratada; A1 – acetilada a 100°C por 1h; A3 – acetilada a 120°C por 1h.

#### 5.4.2.5 Análise morfológica

As micrografias das fibras de caroá não tratadas e acetiladas a 100 e 120°C, por 1h, são mostradas na Figura 22. Quando acetiladas a 100°C por 1h (Figura 22 A1), as fibras iniciaram o processo de acetilação sobre os resíduos presentes na superfície das mesmas. Nas fibras acetiladas a 120°C por 1h (Figura 22 A3), o tratamento promoveu a retirada dos resíduos e, em parte, a superfície fibrilar, porém, não foi o suficiente para a deposição do acetato de celulose sobre a superfície. Pode-se afirmar neste caso que para as fibras acetiladas analisadas não houve grandes degradações, promovendo apenas uma limpeza superficial.

#### 5.4.2.6 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas das fibras de caroá não tratadas e acetiladas são mostrados na Figura 23. Após o tratamento de acetilação a celulose amorfa apresentou um aumento de 47,8% e a cristalina de 1,8%, com relação às intensidades obtidas dos picos característicos das fibras não tratadas. A máxima intensidade registrada para a celulose cristalina das fibras de caroá acetiladas foi em 22,45°, com índice de cristalinidade de 64%, representando uma redução de 11,2%, quando comparada às não tratadas.

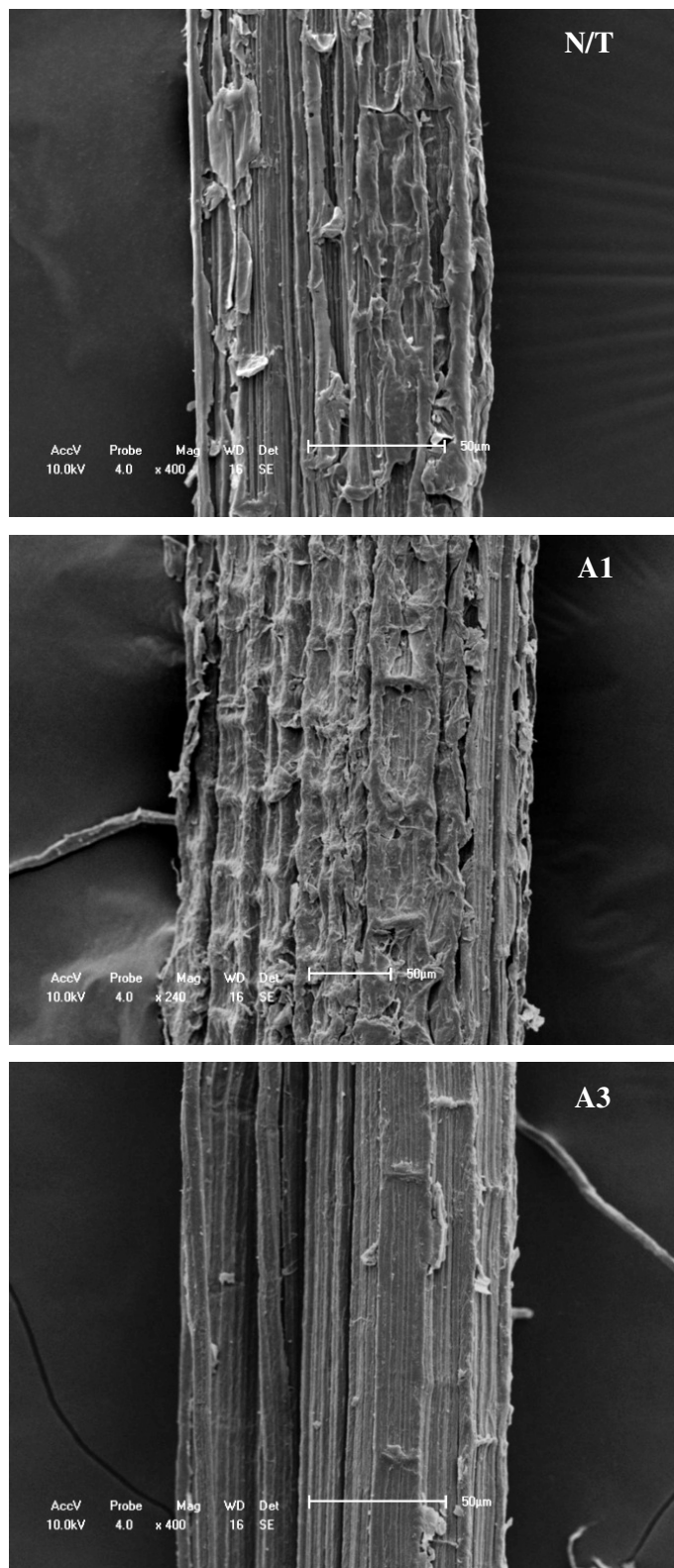


Figura 22. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de caroá não tratadas (N/T) e acetiladas a 100°C (A1) e 120°C (A3), por 1h. Ampliações de 400X em N/T e A3 e, de 240X em A1.



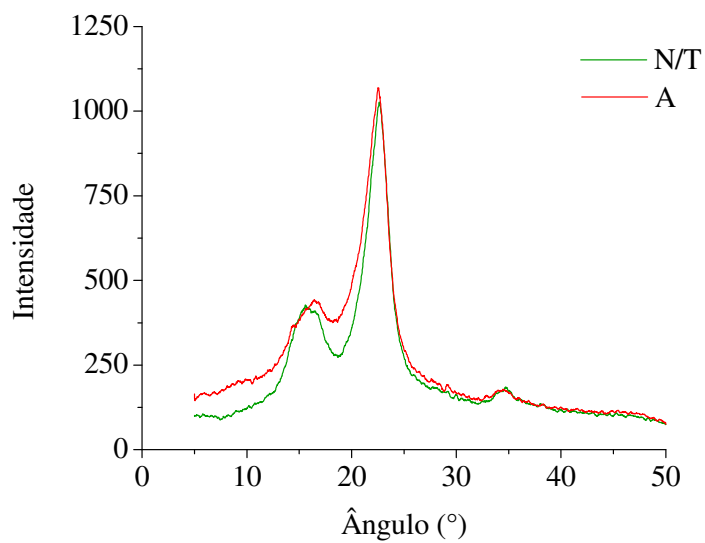


Figura 23. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de caroá não tratadas (N/T) e acetiladas a 120<sup>0</sup>C, por 1h (A).

### 5.4.3 Fibras de Curauá

#### 5.4.3.1 Absorção de água

Os valores obtidos para absorção de água por imersão das fibras de curauá não tratadas e acetiladas nos diferentes níveis estudados estão apresentados na Tabela 15. Quando compara-se os valores de absorção obtidos para as fibras acetiladas com aqueles das fibras não tratadas observa-se que o tratamento de acetilação em todos os níveis estudados teve efeito inibidor na hidrofiliabilidade das fibras. As acetilações em curauá apresentaram tendências diferenciadas com absorção máxima de 44% a 100°C e mínima de 37% a 120°C, em 24h de imersão, ou seja, absorção 7% menor nas fibras acetiladas a 120°C, por 1h (A3), porém, estatisticamente as fibras de curauá acetiladas se comportaram da mesma forma quanto à absorção de água em todos os níveis estudados. O mesmo comportamento observado nas fibras não tratadas com relação às absorções até 1/2h foi notado nas fibras acetiladas, porém, ao longo das 24h de ensaio a estabilidade desses valores foi diferenciada e entre as absorções finais e iniciais foram registradas diferenças da ordem de 5 a 11%, dependendo do nível de acetilação aplicado.

Tabela 15. Absorção de água das fibras de curauá não tratadas e acetiladas em diferentes tempos e temperaturas de reação

Tratamento	Absorção de água (%)		
	Tempo de imersão (h)		
	1/2	2	24
N/T	82	82	92
A1	34	40	44
A2	34	37	41
A3	32	35	37
A4	33	39	42

Não tratada (N/T); acetiladas a 100°C por 1h (A1); a 100°C por 3h (A2); a 120°C por 1h (A3); e a 120°C por 3h (A4).

A eficiência da acetilação neste caso não foi condicionada a pontos extremos do tratamento e o efeito da temperatura, segundo a análise de variância, não apresentou influência significativa na eficiência. A comparação do menor valor de absorção observado no tratamento de acetilação com aquele obtido nas fibras não tratadas mostrou que a hidrofiliabilidade das fibras foi reduzida em até 55%, após 24h de imersão.

As curvas de absorção obtidas por Spinacé et al. (2009) para fibras de curauá sob atmosfera controlada e a temperatura do ar (UR = 54,5%, T = 25°C), mostraram que o tempo

para as fibras absorverem o teor máximo de água que pode ser armazenada em sua estrutura é longo, sendo que a taxa de absorção é mais alta nas primeiras 25h. As polioses, presentes nas fibras, são as principais responsáveis pela absorção de água, mas a acessibilidade da celulose cristalina, celulose amorfa e lignina também contribuem para este processo. A umidade provoca inchaço na parede celular da fibra, e para o curauá o inchaço ocorre até que a parede celular esteja saturada com água. Além deste ponto, a umidade apresenta-se como água livre nos espaços vazios das fibras, não provocando mais inchaço.

#### 5.4.3.2 Propriedades mecânicas

Os valores das propriedades mecânicas das fibras de curauá não tratadas e acetiladas estudadas apresentaram comportamento diferenciado entre si (Tabela 16). As fibras de curauá tiveram sua resistência mecânica afetada em todos os níveis de acetilação aplicados, decrescendo seus valores conforme o incremento de tempo e temperatura no processo de acetilação. As fibras acetiladas apresentaram reduções (nos valores máximos suportados até a ruptura) de 35 a 76% na força, de 15 a 38% no alongamento e de 6 a 65% na tensão.

De acordo com Spinacé et al. (2009), os valores de tensão de ruptura para as fibras de curauá,  $900 \pm 200\text{MPa}$ , e módulo de Young,  $36 \pm 10\text{GPa}$ , são mais elevados do que para outras fibras vegetais como bambu, palma, coco e sisal. Esses valores também foram bastante superiores aqueles encontrados neste estudo para fibras de curauá obtidas na mesma região. As discrepâncias podem estar relacionadas às condições de ensaios adotadas, com velocidade de  $2,0\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , e ao diâmetro médio das fibras utilizado nos ensaios ( $60\mu\text{m}$ ).

O aumento da temperatura no processo de acetilação condicionou as fibras de curauá a uma maior degradação em suas propriedades mecânicas, independente do tempo utilizado.

Tabela 16. Propriedades mecânicas das fibras de curauá não tratadas e acetiladas

Tratamento	Força (N)		Alongamento (mm)		Tensão (Mpa)		Módulo de elasticidade (Gpa)	
	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s
N/T	3,0-6,2	5,1-1,1	1,6-2,9	2,1-0,4	160,7-328,7	268,3-58,2	9,4-12,9	11,4-1,6
A1	2,2-4,6	3,3-0,9	1,2-2,2	1,8-0,32	170,2-361,2	254,9-70,6	7,8-18,3	12,8-3,7
A2	0,9-1,6	1,2-0,3	1,0-1,5	1,3-0,15	70,9-123,7	93,1-20,9	2,9-8,4	6,1-1,7
A3	1,7-3,2	2,4-0,8	1,2-2,7	1,9-0,43	131,7-309,7	185,8-66,1	5,5-9,3	7,4-2,0
A4	1,3-3,8	2,5-1,0	1,1-1,6	1,4-0,24	102,4-295,2	192,1-83,0	7,8-18,2	12,3-4,8

min-máx – valor experimental mínimo e máximo; s – desvio padrão da média;

Não tratada (N/T); acetiladas a  $100^{\circ}\text{C}$  por 1h (A1); a  $100^{\circ}\text{C}$  por 3h (A2); a  $120^{\circ}\text{C}$  por 1h (A3); e a  $120^{\circ}\text{C}$  por 3h (A4).

#### 5.4.3.3 Espectroscopia de infravermelho

Pela comparação com os espectros de infravermelho das fibras de curauá não tratadas é possível constatar que todos os níveis de acetilação estudados promoveram modificações na estrutura química das fibras (Figura 24).

O comportamento das fibras em comprimentos de onda próximos a  $3400\text{cm}^{-1}$ , relativos à presença das hidroxilas (O-H), foi semelhante para todos os tratamentos analisados demonstrando fraca influência do processo de acetilação nestes grupos. Foram observadas variações nas bandas características de acoplamentos C-H a cerca de  $3000\text{cm}^{-1}$  nos tratamentos de acetilação. Segundo Khalil et al. (2001), a presença dessas bandas está relacionada aos estiramentos ocorridos nos anéis aromáticos e alcanos. Em  $1750\text{cm}^{-1}$  as fibras de curauá apresentaram incremento de banda correspondente ao grupo carbonila, com alta intensidade de pico registrado nos espectros. Na análise espectroscópica obtida para fibras de coco acetiladas por Khalil et al.(2001), também foi observado o incremento de carbonilas (C=O), pela formação de grande picos entre  $1752$  e  $1976\text{cm}^{-1}$ , devido a ligações do grupo acetil. Em  $1250\text{cm}^{-1}$  as fibras acetiladas apresentaram sensível aumento na intensidade dos picos, que de acordo com Hoareau et al.(2005), está relacionado ao estiramento dos acoplamentos C-O. Tomczak et al. (2007b), relataram que modificações ocorridas entre  $1800$  e  $400\text{cm}^{-1}$  estão ligadas as interferências nas unidades estruturais da celulose; e que este efeito ocorre com maior intensidade nas fibras com mais de 70% de celulose em sua composição.

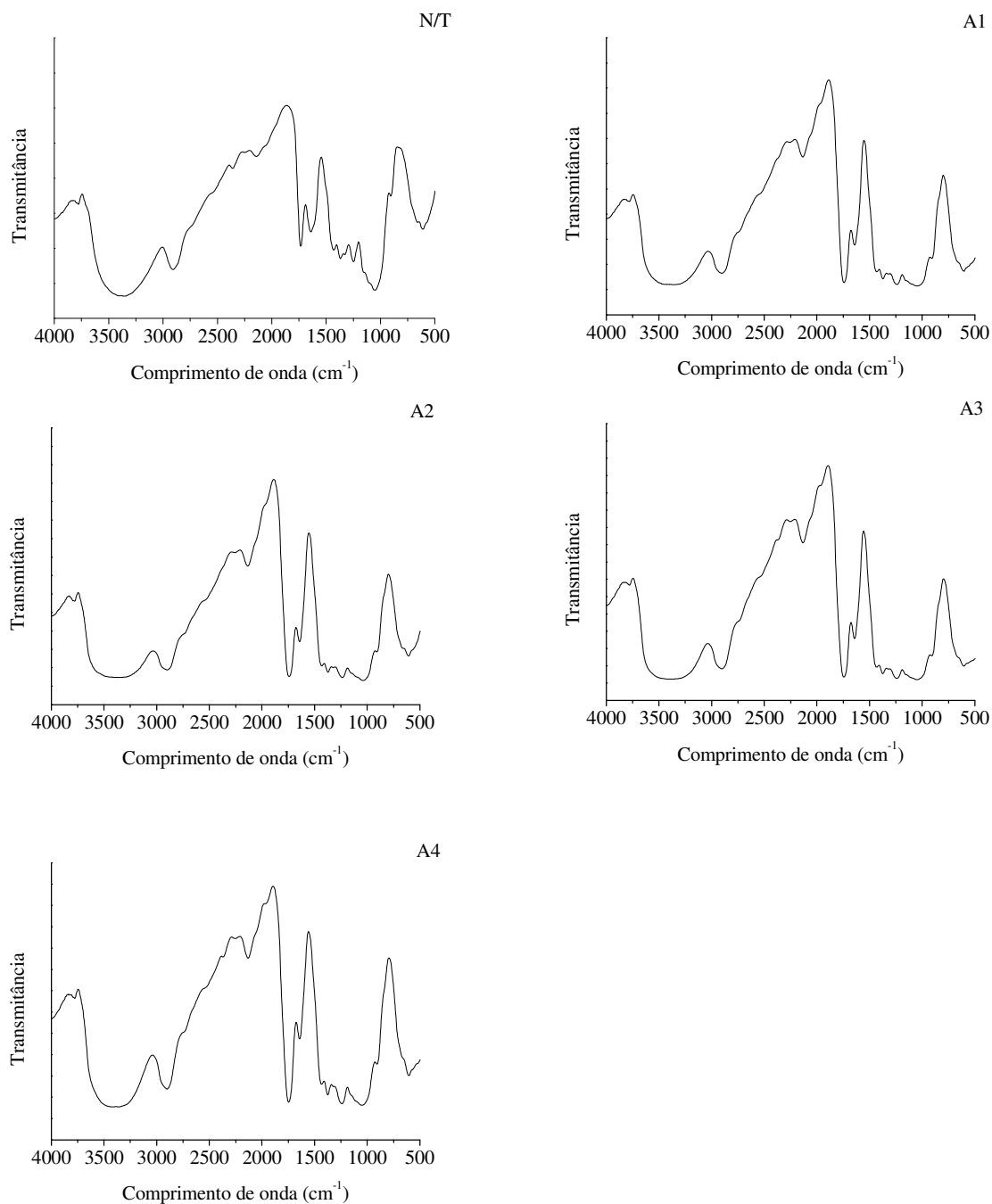


Figura 24. Espectroscopia de infravermelho das fibras de curauá não tratadas (N/T) e modificadas superficialmente por acetilação a 100°C por 1h (A1); a 100°C por 3h (A2); a 120°C por 1h (A3); e a 120°C por 3h (A4).

#### 5.4.3.4 Análises térmicas

O comportamento das fibras de curauá não tratadas e acetiladas a 100 e 120°C, por 1h, obtido através da análise térmica pode ser observado nas curvas de TGA, DTG e DTA mostradas na Figura 25. A perda de massa pela retirada da água presente nas amostras de fibras de curauá acetiladas (Figuras 25 A1 e A3) foi menor que aquela registrada nas fibras não tratadas, com aproximadamente 5,0% até 261°C, nas acetiladas a 100°C, e 3,8% até 235°C, a 120°C. Entre 269 e 375°C a perda de massa nas fibras acetiladas a 100°C foi de 76 % e, entre 237 e 374°C nas acetiladas a 120°C de 79%, de forma contínua e acelerada, com intensidade máxima em 345°C, diferente do ocorrido nas fibras não tratadas que apresentaram perda de massa gradativa devido à degradação de diferentes compostos. As diferenças nesse comportamento estão relacionadas à esterificação ocorrida nas fibras após o tratamento de acetilação que supostamente proporcionou a retirada parcial de polioses e água. A termodegradação de polissacarídeos como poliose e celulose, pode ocorrer pela quebra de ligações glicosídicas (C-H, C-O e C-C), desidratação, e por reações de descarboxilação e descarbonilação, com formação de ligações C-C, C = C e C-O, bem como de grupos carbonila e carboxila. A perda de massa de lignina ocorre em altas temperaturas e sua degradação está relacionada com a desidratação, produzindo derivados insaturados com cadeias laterais e liberação de água, CO<sub>2</sub>, CO e metano (SPINACÉ et al. 2009).

Outro efeito da acetilação foi à modificação da temperatura de degradação dos componentes químicos das fibras de curauá. Quando acetiladas a 120°C, por 1h (Figura 25 A3), a degradação possivelmente referente às polioses e celulosas sofreu um incremento de 18°C, entre 237 e 374°C, e às ligninas de 8°C, entre 451 e 500°C.

Pela Tabela 17 pode-se melhor acompanhar o efeito da degradação térmica na massa das amostras de fibras de curauá não tratadas e acetiladas nos diferentes intervalos de temperatura analisados. Quando comparado com o comportamento obtido para as fibras não tratadas observou-se que independente da temperatura o tratamento retardou a decomposição e aumentou a estabilidade térmica das fibras. As degradações observadas nas curvas de TGA também puderam ser acompanhadas pelo efeito exotérmico gerado na curva de DTA.

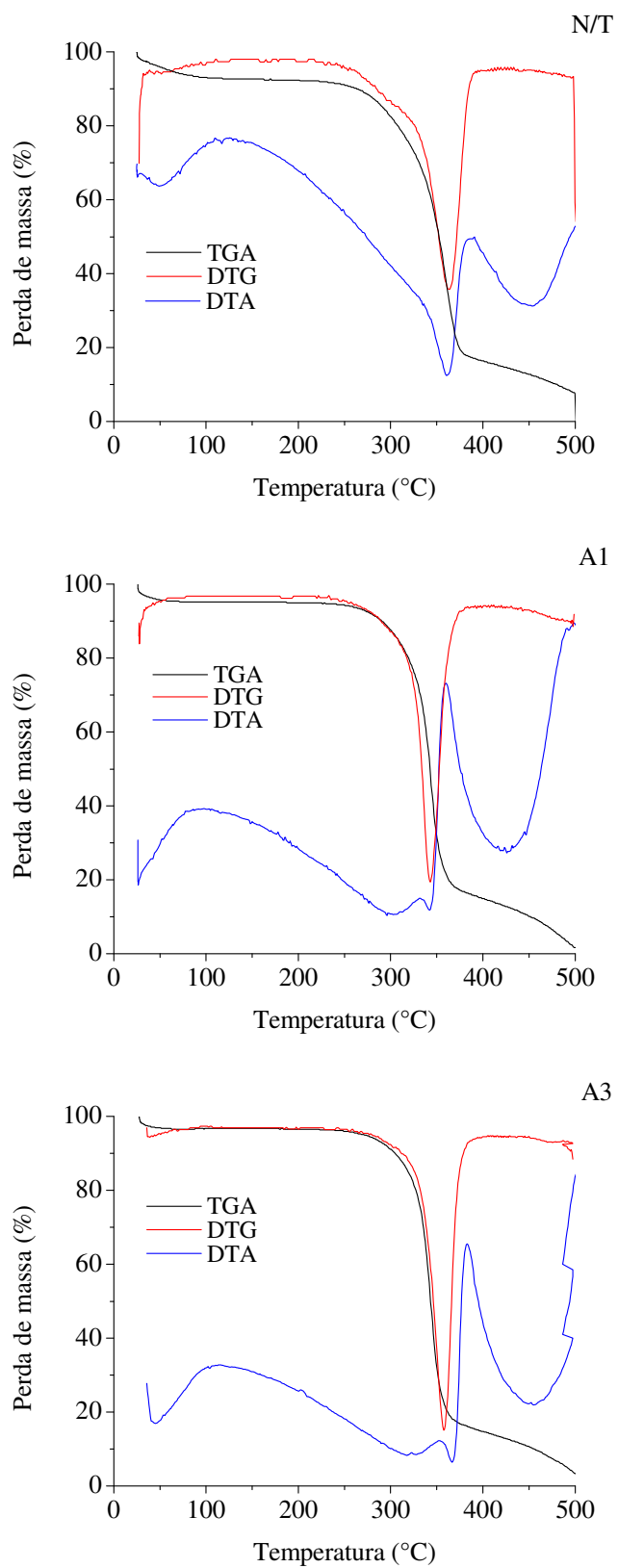


Figura 25. Sobreposição das curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de curauá: não tratadas (N/T) e acetiladas a 100°C (A1) e a 120°C (A3), por 1h.

Tabela 17. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de curauá não tratadas e acetiladas.

Fibra de curauá	Etapa de degradação	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
N/T	1	25-110	7
	2	255-320	15,5
	3	321-387	57
	4	400-480	4
A1	1	26-64	4,7
	2	269-375	76
	3	460-500	7
A3	1	27-55	3,5
	2	237-374	79
	3	451-500	8

N/T – não tratada; A1 – acetilada a 100°C por 1h; A3 – acetilada a 120°C por 1h.

#### 5.4.3.5 Análise morfológica

As micrografias obtidas da superfície das fibras de curauá não tratadas e acetiladas são mostradas na Figura 26. As fibras de curauá acetiladas a 100 e 120°C, por 1h (Figuras 26 A1 e A3), apresentaram superfície pouco atacada com o tratamento que aparentemente promoveu uma limpeza superficial. É possível perceber nas fibras acetiladas a formação de partículas de acetato de celulose e a remoção de parte da estrutura celular parenquimática.

As mudanças na morfologia são importantes para prever a interação das fibras com a matriz em compósitos. Ao estudar as micrografias de fibras de curauá não tratadas Spinacé et al. (2009), observaram uma superfície lisa e compacta, sem fibrilação.

#### 5.4.3.6 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas das fibras de curauá não tratadas e acetiladas (Figura 27) revelaram que o tratamento de acetilação modificou o comportamento da celulose com reduções de 30% na concentração da porção cristalina e de 7,8% na porção amorfa, quando comparadas às não tratadas. O índice de cristalinidade da fibra de curauá acetiladas a 120°C por 1h foi de 66,4%, cerca de 8,1% menor que aquele registrado para a fibra não tratada.



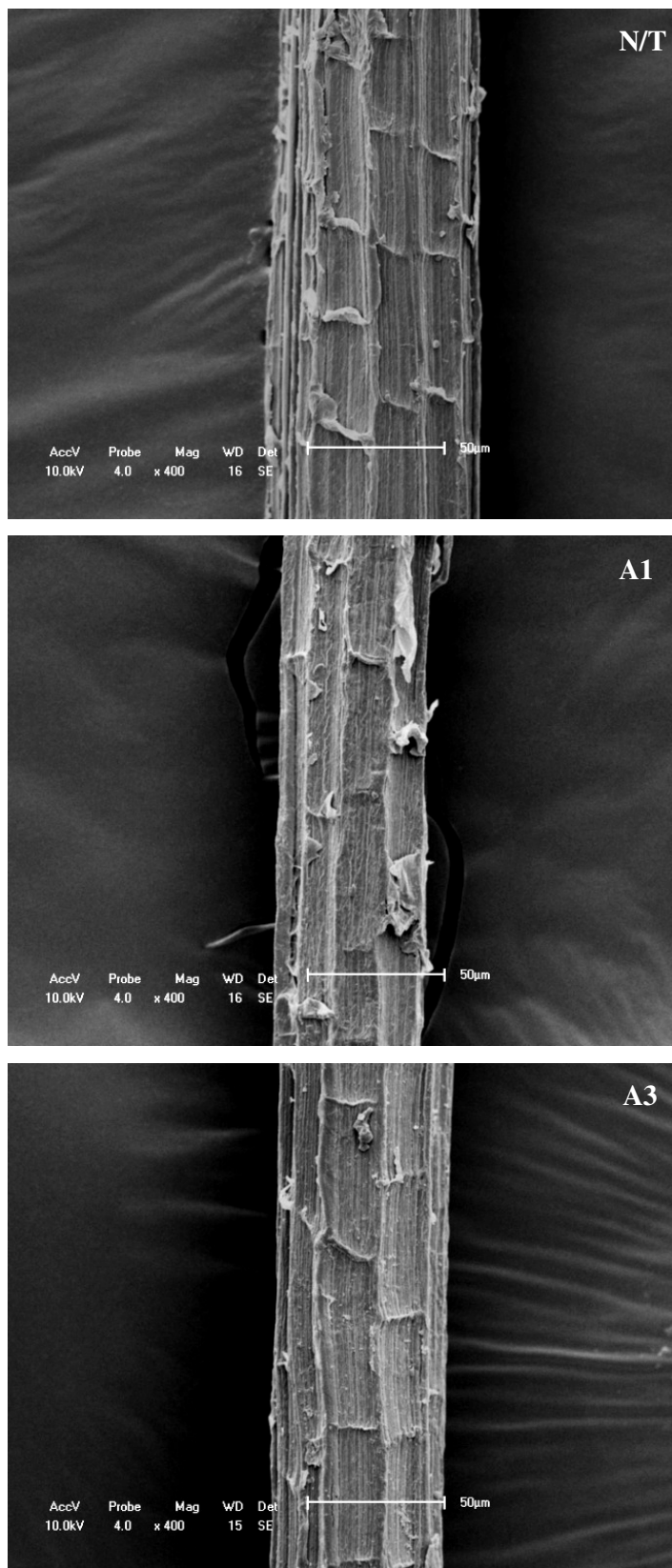


Figura 26. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de curauá não tratadas (N/T) e acetiladas a 100°C (A1) e 120°C (A3), por 1h. Ampliações de 400X.

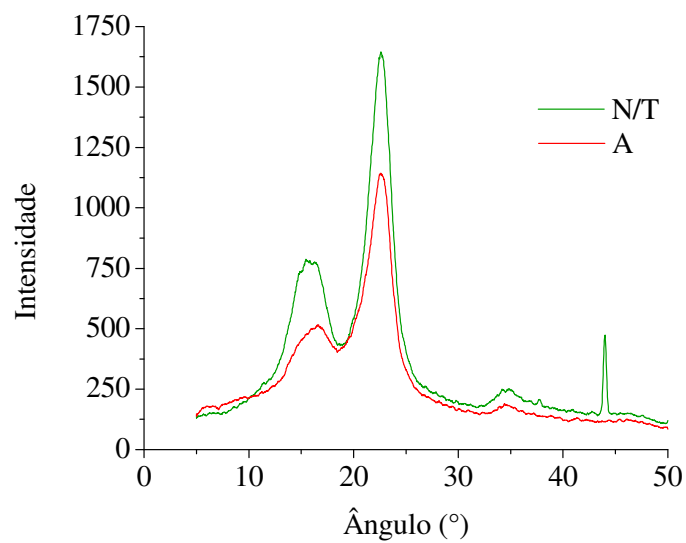


Figura 27. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de curauá não tratadas (N/T) e acetiladas a 120°C, por 1h (A).

## *5.5 Considerações sobre o efeito do tratamento de acetilação nas fibras vegetais estudadas*

### **5.5.1 Absorção de água**

De forma geral a acetilação das fibras tinha o objetivo de criar um filme de acetato de celulose sobre as fibras cobrindo a estrutura da célula vegetal e entupindo os pites, diminuindo assim a absorção de água e preservando ao máximo as propriedades mecânicas das fibras vegetais em estudo.

As fibras de sisal, caroá e curauá, acetiladas a 100°C por 1h apresentaram maior capacidade de absorção de água que nos demais tratamentos de acetilação. Esse fato, como o explicado anteriormente está associado a uma reação de acetilação parcial ou fraca. Esse resultado estava dentro do previsto nesse estudo, pois, a acetilação promovida não teve como base a transformação radical das fibras vegetais em acetato de celulose, mas, a formação de uma fina superfície hidrofóbica pela acetilação de algumas hidroxilas presente nas unidades de celobiose da fibra de celulose.

Os tratamentos a 100°C por 3h e a 120°C por 1h e 3h de reação, em todos os tipos de fibras vegetais analisados, apresentaram comportamento similar e os menores percentuais de absorção de água; sendo que o tratamento a 120°C por 1h apresentou-se mais tecnicamente viável, pois um aumento da temperatura de reação de apenas 20°C num tempo de 1h produziu um efeito equivalente às outras reações em tempos maiores.

### **5.5.2 Propriedades mecânicas**

As fibras de sisal, caroá e curauá tiveram sua resistência mecânica afetada em todos os níveis de acetilação aplicados. O tratamento proporcionou às fibras de sisal e curauá decréscimos em seus valores de força, alongamento, tensão e módulo de elasticidade conforme o incremento de tempo e temperatura no processo de acetilação.

Nas fibras de caroá o tratamento aumentou os valores de resistência. Com exceção das fibras de caroá, nas fibras de sisal e curauá em todos os níveis de acetilação estudados, apenas a 100°C, por 1h, apresentou resultados de resistência mecânica próximos daqueles observados nas fibras não tratadas, sem variações médias consideráveis das propriedades mecânicas.

Pela análise da absorção de água e das propriedades mecânicas foi possível determinar que as fibras acetiladas a 120°C, por 1h, apresentaram maior viabilidade dentro do esperado neste estudo, ou seja, uma redução considerável na hidrofiliidade e menor comprometimento da resistência mecânica visando um possível emprego na formação de compósitos. A acetilação em fibras de caroá a 120°C, por 1h, promoveu o maior aumento na resistência observada, demonstrando também a sua viabilidade.

### 5.5.3 Espectroscopia de infravermelho

Comparando os espectros obtidos para as fibras acetiladas de sisal, caroá e curauá observa-se que o comportamento químico foi semelhante, apresentando maiores intensidades nas bandas próximas a 1240 e 1750 $\text{cm}^{-1}$ , características de agrupamento acetil, presentes após o tratamento de acetilação. Dessa forma, concluiu-se que para todas as fibras vegetais, analisadas pela espectroscopia de infravermelho, a acetilação foi eficiente na modificação química pelo acoplamento de grupos apolares, hidrofóbicos. Estes resultados também mostraram que o comportamento das fibras quando acetiladas tem relação direta com a composição química; como as fibras estudadas apresentaram composições semelhantes, as reações ocorridas na acetilação também não poderiam ser muito diferentes. Pela Figura 28 pode-se observar o comportamento das fibras vegetais acetiladas a 120°C, por 1h, segundo o que foi discutido anteriormente.

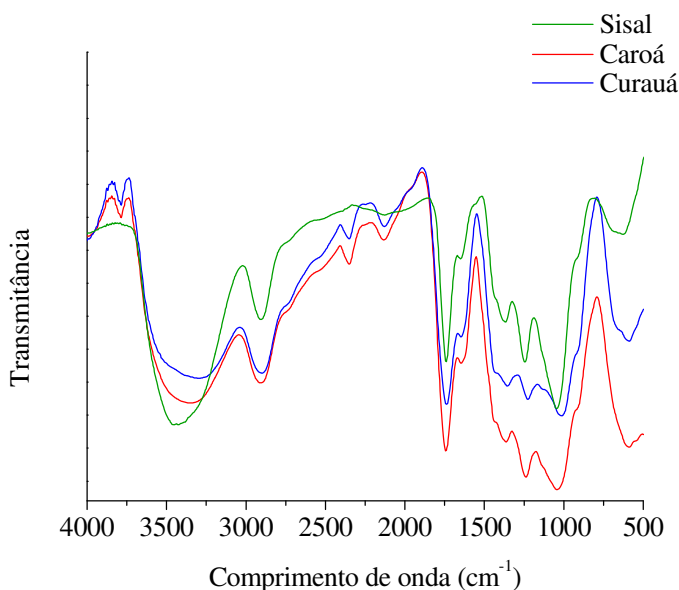


Figura 28. Sobreposição dos espectros de infravermelho das fibras de sisal, caroá e curauá acetiladas a 120°C, por 1h.

### 5.5.4 Análises térmicas

Na Figura 29, têm-se as curvas de TGA, DTG e DTA das amostras de fibras de sisal, caroá e curauá acetiladas a 120°C, por 1h. A comparação entre as análises térmicas para os tratamentos de acetilação foi realizada apenas no nível que apresentou os melhores resultados, definidos pelos testes de absorção de água e propriedades mecânicas.

As fibras vegetais acetiladas apresentaram comportamento similar com relação aos tipos de compostos submetidos à degradação, observado pela semelhança entre as etapas de perda de massa das amostras. As pequenas diferenças observadas estão relacionadas às temperaturas de decomposição das amostras e a modificação da estabilidade térmica de cada tipo de fibra. As perdas de massa referentes à decomposição das polioses e celulose nas fibras de sisal e curauá iniciaram em temperaturas, cerca de 15°C, menores que a de caroá, com valores entre 74 e 79%; para as fibras acetiladas a 120°C, por 1h. A decomposição das ligninas iniciou-se em temperaturas similares para todas as fibras analisadas (~ 451°C), e apresentou perdas de massa entre 7 e 10%.

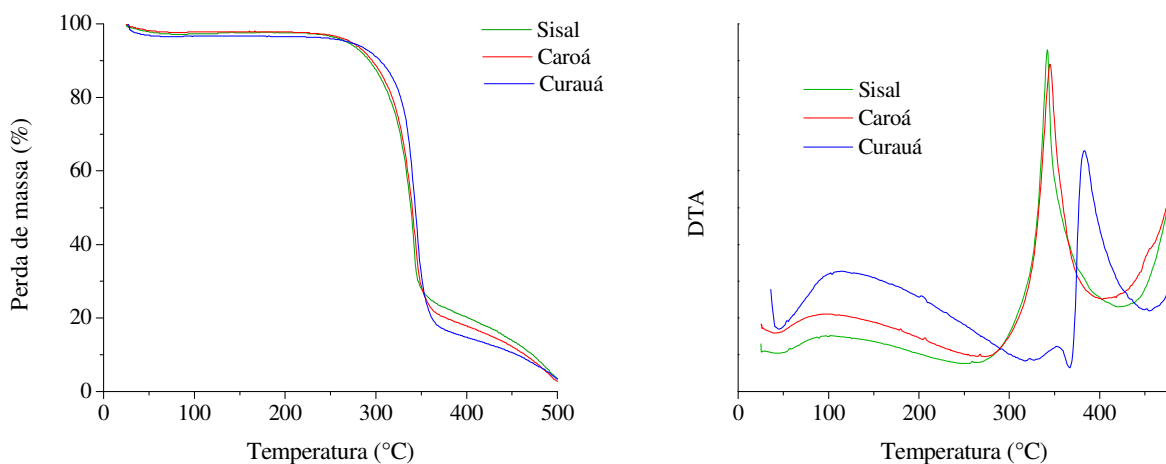


Figura 29. Sobreposição das curvas de TGA e DTA das fibras de sisal, caroá e curauá acetiladas a 120°C, por 1h.

### 5.5.5 Análise morfológica

Os melhores resultados obtidos nas análises morfológicas das fibras de sisal, caroá e curauá acetiladas foram a 120°C, por 1h, (Figura 30); onde apesar de não apresentar uma deposição abundante de acetato de celulose sobre a superfície, passaram a apresentar uma superfície mais lisa, evidenciando uma limpeza superficial com a eliminação de substâncias como a pectina e a cera amorfa, contribuindo com o aumento da hidrofobicidade das fibras. Nestes casos a acetilação não promoveu severas degradações às fibras.

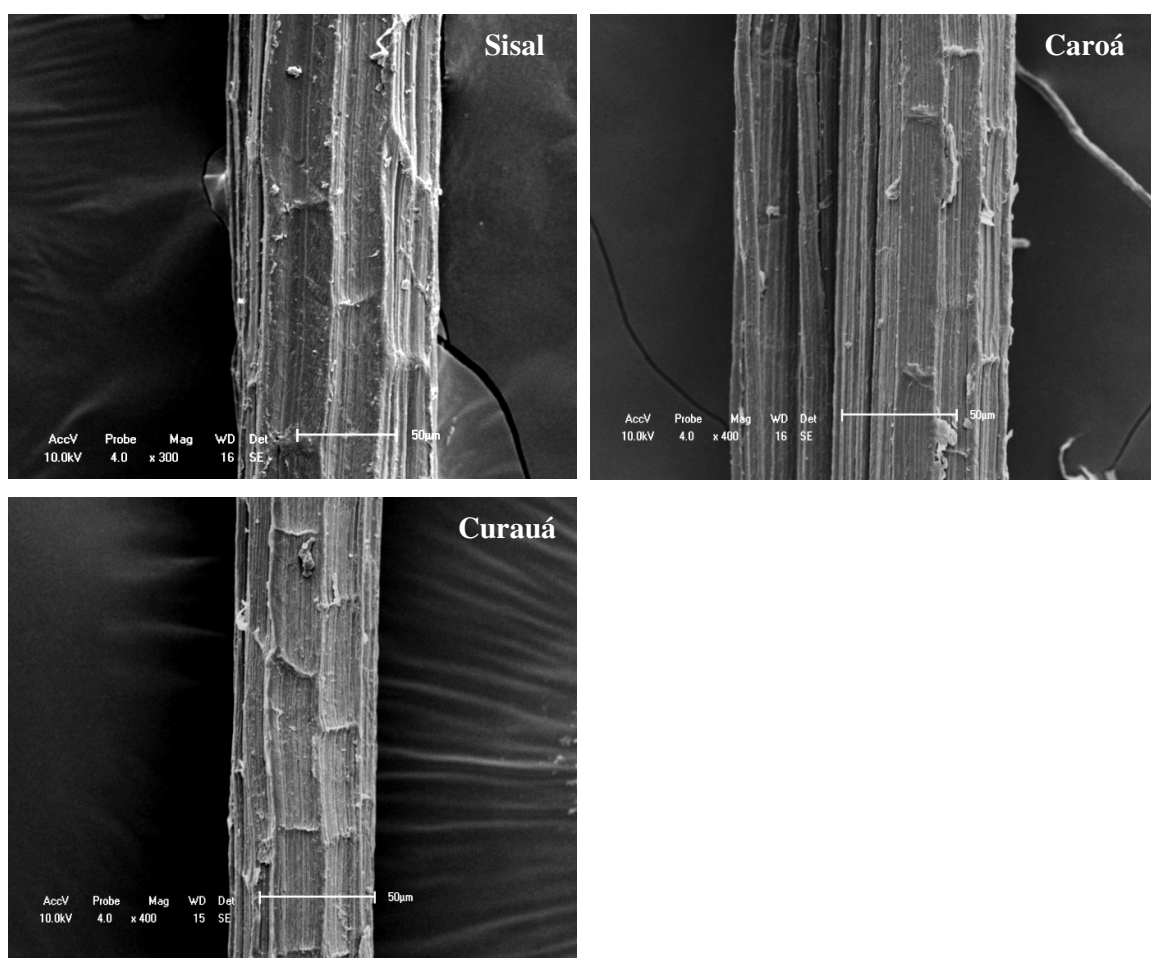


Figura 30. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal (ampliação de 300X), caroá e curauá (ampliações de 400X) acetiladas a 120°C por 1h.

### 5.5.6 Difractometria de Raios-X

Pela análise dos difratogramas das fibras de sisal, caroá e curauá (Figura 31), observou-se que com o tratamento de acetilação o índice de cristalinidade diminuiu consideravelmente, em 11,2% nas fibras de caroá, 8,1% nas de curauá e 5,3% nas de sisal. Dessa forma, assumindo índice de cristalinidade de 60,9% para o sisal, 64% para o caroá e 66,4% para o curauá após a acetilação.

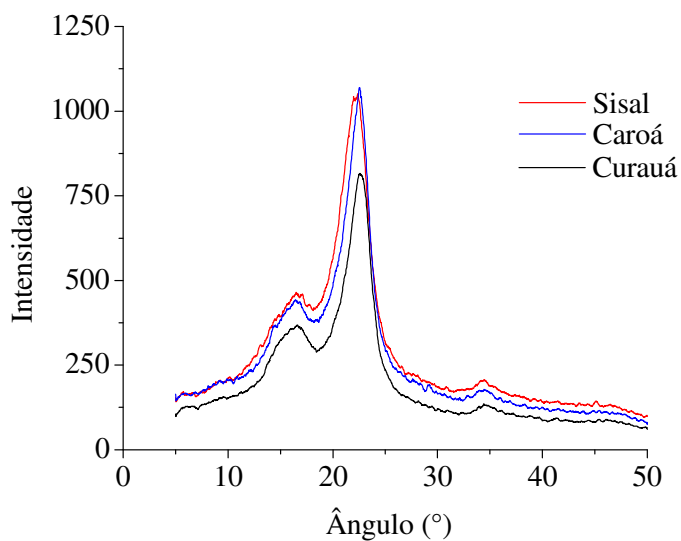


Figura 31. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de sisal, caroá e curauá acetiladas a 120°C, por 1h.

## 6. IMPREGNAÇÃO DAS FIBRAS VEGETAIS

### *6.1 Introdução*

Neste capítulo foram abordados os procedimentos experimentais e os métodos de ensaios utilizados na caracterização das fibras vegetais tratadas superficialmente, por impregnação a vácuo, com a fração destilada em temperatura acima dos  $115^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , do licor pirolenhoso. A metodologia adotada visou à obtenção de resultados que pudessem demonstrar quais as influências do tratamento nas propriedades físicas, químicas e mecânicas das fibras vegetais, e ainda, qual o impacto destas modificações na hidrofiliabilidade e na resistência mecânica dessas fibras.

### *6.2 Fundamentação*

O licor pirolenhoso é obtido a partir da condensação dos vapores provenientes da carbonização da madeira que apresenta em sua composição uma série de compostos químicos de grande interesse industrial. Segundo Encarnação (2001), parte da fumaça resultante da queima da madeira condensa resultando no líquido pirolenhoso bruto ou licor pirolenhoso. Esse líquido, a partir de um processo de decantação, passa a apresentar uma fração sólida de alcatrão insolúvel, a qual é facilmente separada da fração líquida. A parte líquida resultante, por sua vez, ainda pode conter alcatrão em forma solúvel, junto com o extrato. Santos et al., citado por Araújo (2000), descreveram que a condensação dos vapores provenientes da combustão da madeira leva ao licor pirolenhoso que, ao ser decantado, fornece o ácido pirolenhoso (fase aquosa) e o alcatrão vegetal (fase orgânica).

O alcatrão pode ser separado em cinco frações pelo processo de destilação. A primeira, mais leve, é rica em água. A segunda, em ácido acético. A terceira, chamada óleo leve, é rica em derivados do fenol, guaiacol, cicloteno e maltol (os dois primeiros com aplicações farmacológicas e os dois últimos importantes flavorizantes). A quarta, chamada óleo pesado, é rica em derivados de siringila e guaiacila, que podem ter aplicação como insumo para a obtenção de vários produtos de química fina. A quinta fração, o resíduo da destilação,



constitui o piche vegetal. Este piche apresenta um alto poder calorífico e pode ser reduzido a pó (MATOS citado por ARAÚJO, 2000).

A utilização de produtos obtidos da pirólise da madeira como preservantes e biocidas na própria madeira é muito difundida. De acordo com Jankowsky (1986), foi em 1716 que se obteve a primeira concessão de patente específica para a preservação de madeiras referente a um anti-séptico, onde uma parte do mesmo era composta por óleo ou essência de alcatrão; e, em 1756 na Inglaterra, foi adotado o procedimento de perfurar a madeira, introduzindo então uma mistura de alcatrão e ácido pirolenhoso como preservante. O produto pirolenhoso mais conhecido na preservação das madeiras é o creosoto, composto basicamente de óleos. A obtenção do creosoto a partir da carbonização de *Eucalyptus* sp., segundo Santos et al (2003), dá-se pela destilação entre 180 e 300°C; sendo a parte correspondente às águas ácidas, obtida em temperaturas até 180°C, e o piche vegetal descartados. Ao estudar o fracionamento dos produtos obtidos na destilação do licor pirolenhoso da madeira da espécie *Mimosa hostilis* Benth, Araújo (2003), observou que as frações oleosas foram obtidas em temperaturas entre 180 e 224°C, para aquela considerada leve, e entre 224 e 290°C, para a pesada.

Dentro da literatura revisada para a confecção deste estudo nenhuma referência sobre a aplicação de produtos destilados da carbonização da madeira, ou mesmo o creosoto, no tratamento de fibras vegetais visando a redução da hidrofobicidade foi encontrado. Baseado nos métodos de impregnação de fibras pelo uso de polímeros e de preservação de madeira pelo uso de óleos, propôs-se a impregnação das fibras vegetais com o uso do licor pirolenhoso destilado.

## 6.3 Material e Métodos

### 6.3.1 Tratamento das fibras

#### 6.3.1.1 Pré-tratamento:

Foram realizadas diversas tentativas de impregnação nas fibras sem tratamento, apenas lavadas em água a temperatura ambiente e a aproximadamente 50°C, pela aplicação do licor pirolenhoso destilado puro ou diluído em percentagens variadas de solventes como acetona, ciclohexano e éter de petróleo, sem no entanto o tratamento resultar numa redução satisfatória

da hidrofiliçidade quando comparada com a hidrofiliçidade da fibra natural.

De acordo com o observado pôde-se concluir que as fibras vegetais necessitariam de um pré-tratamento que melhorasse a sua superfície de adesão e que desobstruísse os poros e lúmens, de resíduos, para que os sólidos presentes no licor pirolenhoso destilado pudessem penetrar entupindo-os e, desta forma, causar um efeito impermeabilizante. A escolha do pré-tratamento teve como requisito primordial a utilização de um método que não condicionasse as fibras vegetais a meios altamente agressivos, e que conservasse suas características originais, principalmente quanto a sua composição química. O método escolhido foi baseado na polpação organossolve; limitando-se a temperaturas e tempos reacionais mais amenos. A finalidade no caso em estudo foi à retirada de compostos como polioeses, ceras e pectinas superficiais nas fibras. Esse processo de tratamento das fibras estudadas foi denominado hidrólise organossolve.

Para serem submetidas à hidrólise organossolve as fibras de sisal, caroá e curauá foram previamente lavadas em água morna ( $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ), para a retirada dos resíduos resultantes do beneficiamento, e secas em estufa por 24h, a  $60^{\circ}\text{C}$ . Em seguida uma massa de 15g de fibra foi submetida ao processo de hidrólise, acondicionadas em reatores cilíndricos de aço inox, com capacidade de 200mL, onde ficaram totalmente imersas em solução de etanol/água destilada, na proporção de 1:1 v/v. Os cilindros com as fibras e a solução de etanol/água destilada foram fechados e levados a um banho termostático em óleo nas temperaturas de 80, 100, 120 e  $140^{\circ}\text{C}$ , por 1h (Figura 32); decorrido o tempo as fibras foram retiradas, resfriadas e lavadas com etanol comercial. A secagem foi realizada em duas etapas: secagem ao ar livre por 12h e na estufa a  $60^{\circ}\text{C}$ , por 24h; as fibras foram então resfriadas e armazenadas em dessecador para posterior impregnação.

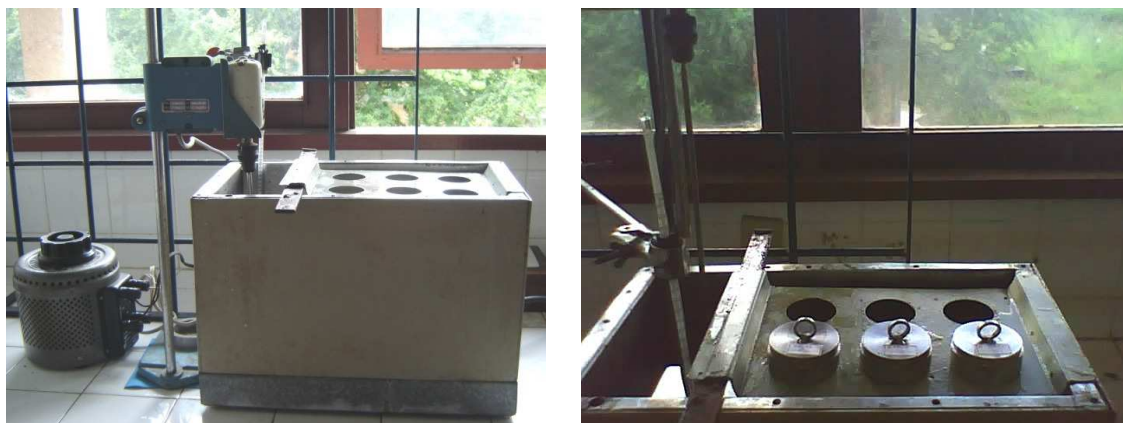


Figura 32. Sistema de hidrólise das fibras vegetais.

### 6.3.1.2 Impregnação com o Licor Pirolenhoso destilado:

#### ✓ Destilação do Licor Pirolenhoso

A destilação teve como objetivo a máxima retirada do conteúdo da fração que envolvia água e ácido acético presentes no licor pirolenhoso, que segundo Araújo (2000), representa cerca de 85% de seu volume quando destilado entre 85 e 105°C.

O licor pirolenhoso puro foi colocado sob aquecimento, até  $115^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , em um balão acoplado a um sistema de condensação (condensador de colo reto arrefecido com água a temperatura ambiente), para condensação do vapor, permitindo a retirada da água e parte do ácido acético presente na sua composição (Figura 33). Após o processo de destilação a fração do licor pirolenhoso restante no balão foi resfriada e armazenada em recipientes de vidro para posterior uso na impregnação das fibras.

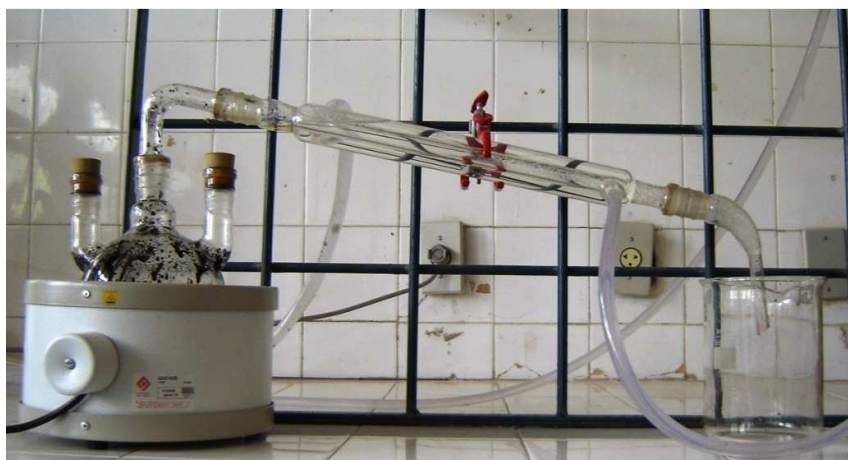


Figura 33. Sistema de destilação do licor pirolenhoso.

#### ✓ Impregnação

As fibras secas, procedentes da hidrólise organossolve, foram acondicionadas em um kitassato acoplado pela abertura superior a um funil de decantação e conectado a uma linha de vácuo. Os pontos de acoplamento foram devidamente vedados para que não houvesse interferência no vácuo a que as fibras foram submetidas. As fibras foram submetidas, por duas horas a uma atmosfera de baixo vácuo, quando então o licor pirolenhoso (previamente acondicionado no funil de decantação) foi introduzido no interior do kitassato sobre as fibras até que as mesmas estivessem totalmente submersas (Figura 34). O período de contato do

licor com as fibras foi de 15min. As fibras impregnadas foram colocadas sobre um funil de porcelana para que o excesso de licor pirolenhoso, não absorvido, fosse escorrido. Após a imersão as fibras foram levadas a estufa por 24h a 60°C, para que a secagem garantisse uma melhor fixação do licor pirolenhoso sob sua superfície. As fibras foram então resfriadas e armazenadas em dessecador até a realização dos ensaios.



Figura 34. Sistema de impregnação das fibras. a) sob vácuo; b) liberação do licor pirolenhoso.

## 6.4 Resultados e Discussão

### 6.4.1 Fibras de Sisal

#### 6.4.1.1 Absorção de água

Os resultados de absorção de água obtidos para o tratamento de impregnação, com o licor pirolenhoso destilado, em todos os níveis estudados apresentaram significativa redução na hidrofiliicidade das fibras de sisal quando comparados aos dados obtidos para as fibras não tratadas (Tabela 18). A hidrólise organossolve das fibras a 80°C (I1), somada a impregnação

com o licor pirolenhoso destilado (LPD), promoveu uma maior absorção de água entre as fibras tratadas por impregnação, em até 45%, estatisticamente confirmado pela análise de variância. Para as hidrólises a 100°C (I2) e 140°C (I4), mais a impregnação, as absorções de água não ultrapassaram os 30%, em 24h, com reduções de 53%, em 2h, e de 57%, em 24h, quando comparadas as fibras não tratadas. A impregnação onde as fibras de sisal foram previamente hidrolisadas a 120°C (I3) apresentou as menores absorções, com reduções de até 66%, com relação às fibras não tratadas, e de 25% nas hidrolisadas a 80°C (I1) e 10% nas hidrolisadas a 100°C (I2) e 140°C (I4), e impregnadas, em 24h. As fibras de sisal após o tratamento de impregnação apresentaram maior estabilidade na absorção de água, ou seja, o ganho em massa de água ao longo do tempo foi menor que aquele observado nas fibras não tratadas, que absorveram 9% de água entre 1/2 e 24h; nas fibras impregnadas essa absorção foi de 2 a 5%. As diferenças observadas entre as absorções de água das fibras de sisal impregnadas estão relacionadas principalmente a hidrólise organossolve que, dependendo da temperatura utilizada, promoveu uma remoção mais eficiente de compostos como ceras e polioses presentes na superfície das fibras favorecendo a deposição do LPD.

Tabela 18. Absorção de água das fibras de sisal não tratadas e impregnadas em diferentes níveis.

Tratamento	Absorção de água (%)		
	Tempo de imersão (h)		
	1/2	2	24
N/T	77	81	86
I1	40a	44a	45a
I2	27b	28b	29b
I3	17c	19c	20c
I4	26b	28b	30b

Não tratada (N/T); impregnadas com licor pirolenhoso destilado, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 80°C (I1), 100°C (I2), 120°C (I3) e 140°C (I4). Na coluna as médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade.

#### 6.4.1.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das fibras de sisal impregnadas apresentaram decréscimos em seus valores quando comparadas às fibras não tratadas, em todos os níveis do tratamento estudados (Tabela 19). As fibras hidrolisadas a 80°C e impregnadas (I1), apresentaram as maiores resistências mecânicas obtidas entre fibras tratadas por impregnação. Com relação às fibras não tratadas as reduções foram de 17% para força e para a tensão, e 24% para o

alongamento, máximo suportado até a ruptura, e de 6% para o módulo de elasticidade. Quando comparadas às demais fibras impregnadas (I2, I3 e I4), estas reduções médias foram de 43% para força e tensão, 25% para o alongamento e 29% no módulo de elasticidade.

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas das fibras de sisal submetidas à hidrólise organossolve a 100°C (I2), 120°C (I3) e 140°C (I4) e impregnadas, apresentaram similaridade, com redução máxima de 7% nos valores das resistências estudadas entre as mesmas.

Tabela 19. Propriedades mecânicas das fibras de sisal não tratadas e impregnadas.

Tratamento	Força (N)		Alongamento (mm)		Tensão (Mpa)		Módulo de elasticidade (Gpa)	
	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s
N/T	4,0-15,0	8,6-4,1	1,0-3,5	2,1-0,8	101,9-386,3	215,6-102,1	5,4-16,7	11,5-3,0
I1	3,3-9,2	7,1-1,4	1,2-2,3	1,6-0,59	82,2-231,7	178,5-36,1	7,8-14,3	10,8-2,9
I2	2,5-5,5	4,1-1,1	0,8-1,5	1,2-0,22	63,8-137,2	102,2-28,8	4,3-10,1	7,6-1,8
I3	2,1-6,2	4,0-1,3	0,5-1,6	1,2-0,37	51,8-156,0	100-33,2	6,3-10,1	7,7-1,4
I4	2,0-6,1	3,8-2,0	0,6-2,3	1,2-0,43	50,0-152,9	96,7-51,2	4,8-14,3	7,8-1,9

min-máx – valor experimental mínimo e máximo; s – desvio padrão da média;

Não tratada (N/T); impregnadas com licor pirolenhoso destilado, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 80°C (I1), 100°C (I2), 120°C (I3) e 140°C (I4).

Quando comparadas às fibras não tratadas observou-se que as propriedades mecânicas das fibras impregnadas I2, I3 e I4, foram bastante influenciadas pelo tratamento, com reduções máximas de 55% para força e tensão, 42% no alongamento e de 34% no módulo de elasticidade. Estes resultados demonstram que a hidrólise organossolve tem grande influência no comportamento mecânico das fibras, e que esta se torna mais agressiva com a elevação da temperatura acima dos 100°C, possivelmente pela retirada de compostos que influenciam na resistência mecânica como as polioses; e também, tornando as fibras mais susceptíveis a ação de outros agentes presentes no licor pirolenhoso destilado, como furfural e ácido acético residual.

#### 6.4.1.3 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho obtidos para as fibras de sisal não tratadas e impregnadas com licor pirolenhoso destilado (LPD), estão apresentados na Figura 35. A análise comparativa entre fibras não tratadas e impregnadas mostrou que em todos os níveis do tratamento com o LPD as fibras foram induzidas a modificações quanto a sua composição química.

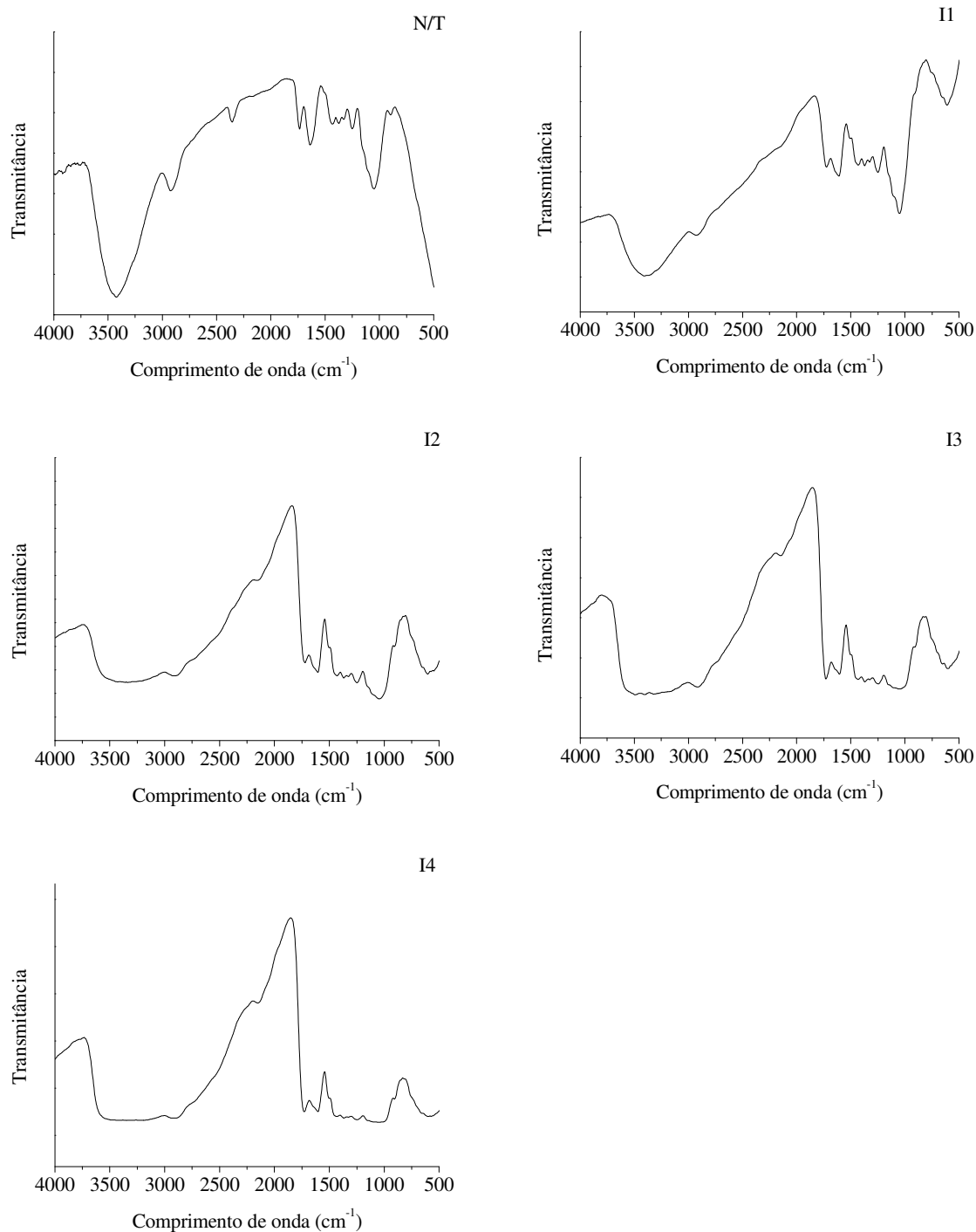


Figura 35. Espectroscopia de infravermelho das fibras de sisal não tratadas e modificadas superficialmente por impregnação, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 80°C (I1), 100°C (I2), 120°C (I3) e 140°C (I4).

A alta intensidade de pico próxima a 3400cm<sup>-1</sup> presente nas fibras não tratadas, relativa à vibração axial das hidroxilas (O-H) não foi observada nas fibras impregnadas, demonstrando

que o tratamento promoveu uma redução das mesmas pela retirada de polioses, no processo de hidrólise, auxiliando na redução da hidrofiliçidade. As fibras que passaram pelo processo de hidrólise organossolve a 100, 120 e 140°C e impregnadas apresentaram modificações pouco expressivas em  $1750\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao grupo carbonila (C=O). As fibras impregnadas apresentaram, de forma geral, modificações bastante evidentes nas intensidades dos picos próximas a  $1650\text{cm}^{-1}$ , que podem estar relacionados às ligações C=C de anéis aromáticos presentes nas substâncias fenólicas formadoras do LPD.

#### 6.4.1.4 Análises térmicas

Somente as fibras submetidas ao processo de hidrólise organossolve a 100 e 120°C e impregnadas, I2 e I3 respectivamente, foram submetidas às análises térmicas em função dos resultados de absorção de água e propriedades mecânicas mais satisfatórios quanto aos objetivos deste trabalho. Quando comparadas as curvas de TGA, DTG e DTA (Figura 36), das fibras não tratadas e impregnadas, observou-se algumas modificações no comportamento, que podem estar associadas às propriedades térmicas do licor pirolenhoso destilado (LPD), presente na superfície das fibras. Entre as fibras de sisal impregnadas o comportamento térmico apresentado foi bastante semelhante. Nas fibras hidrolisadas e impregnadas a decomposição térmica apresentou quatro etapas bem distintas (Figuras 36). A primeira etapa caracterizada pela perda de massa de água e de compostos voláteis presentes no LPD sobre a superfície das fibras, deu-se até temperaturas próximas a 140°C nas hidrolisadas a 100°C (I2), com perda de massa de 7,2%, e a 130°C nas hidrolisadas a 120°C (I3), com perda de 6,6%. Na segunda etapa as decomposições nas fibras impregnadas ocorreram entre 132 e 208°C, com perdas de massa das fibras impregnadas I2 de 12% e I3 de 15%. Uma terceira etapa, caracterizada supostamente como o início da degradação das polioses e celulose amorfa, ocorreu entre 238 e 300°C com perdas de massa de 14% no tratamento I2 e 12% no I3. A quarta etapa possivelmente referente à decomposição da celulose cristalina ocorreu entre 300 e 370°C, com intensidades máximas a 332°C em I2 e 336°C em I3. O final da decomposição das fibras impregnadas ocorreu a cerca de 650°C; temperatura bem maior que aquela registrada ao final da decomposição das fibras de sisal não tratadas de 500°C (Figura 36). Esse comportamento evidencia o aumento no teor de compostos polifenólicos usados na impregnação das fibras. Comportamento térmico semelhante foi observado por Araújo (2000), quando comparou a degradação de madeira de *Mimosa hostilis Benth* com a degradação dos componentes da biomassa vegetal isolados.



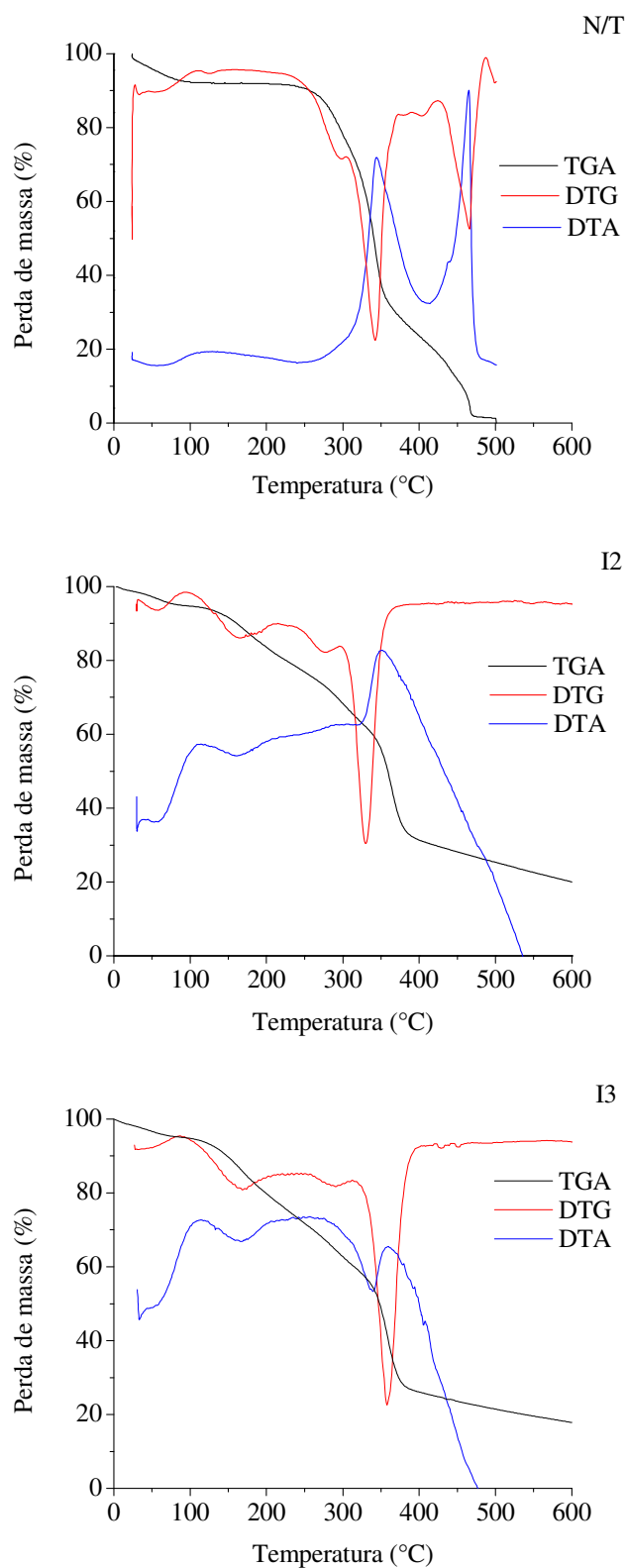


Figura 36. Sobreposição das curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de sisal não tratadas (N/T) e impregnadas, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 100°C (I2) e a 120°C (I3).

Constatou-se assim que a estabilidade térmica das fibras impregnadas foi menor que aquela observada nas fibras não tratadas, quando se analisa a faixa de temperatura até próximo de 300°C. Acima de ~ 350°C essa tendência se inverte evidenciada pela decomposição mais lenta das fibras impregnadas, o que indica um aumento no teor de compostos polifenólicos causado pela impregnação.

Quanto à decomposição dos compostos lignocelulósicos, as fibras impregnadas se comportaram de forma idêntica às não tratadas, com incrementos de 4 a 8°C nas decomposições relativas às polioses e celulose. Outra observação pôde ser feita quanto à decomposição entre 300 e 375°C, que foi cerca de 7% menor nas fibras impregnadas. As mudanças ocorridas nas etapas de decomposição térmica das fibras de sisal não tratadas e impregnadas também podem ser observadas na Tabela 20, para cada etapa e intervalo de degradação estudado.

Os picos exotérmicos, relativos às curvas de DTA (Figuras 36 I2 e I3), de decomposição das fibras impregnadas apresentaram menor liberação de energia que aqueles observados nas fibras não tratadas (Figura 36 N/T).

Tabela 20. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de sisal não tratadas e impregnadas.

Fibra de sisal	Etapas de degradação	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
N/T	1	24-107	7,8
	2	257-307	15
	3	309-370	44
	4	410-470	20
I2	1	31-140	7,2
	2	141-210	12
	3	238-302	14
	4	303-367	31
	5	595-650	3,6
I3	1	30-130	6,6
	2	132-208	15
	3	230-302	12
	4	303-372	33
	5	597-649	2,6

N/T – não tratada; I1 – hidrolisada a 100°C e impregnada; I3 – hidrolisada a 120°C e impregnada.

#### 6.4.1.5 Análise morfológica

As micrografias das fibras de sisal não tratadas e impregnadas encontram-se na Figura 37. As fibras de sisal submetidas à hidrólise organossolve, a 100 e 120°C e impregnadas, I2 (Figuras 37 C e D) e I3 (Figuras 37 E e F), diferente do que foi observado nas fibras não tratadas, apresentaram superfície bastante limpa, com relação a presença de resíduos provenientes do beneficiamento. Foi possível também observar que parte das paredes fibrilares superficiais foi removida pelo pré-tratamento de hidrólise. A 120°C a hidrólise organossolve provocou uma abundante descamação nas paredes celulares, o que não foi observado nas fibras hidrolisadas a 100°C. Quanto à fixação do licor pirolenhoso destilado (LPD) pôde-se observar a deposição sobre a superfície das fibras de sisal pela mudança na coloração da fibra, indicando que houve a formação de uma fina película, fato que pode ter dado o aspecto mais ceroso as fibras tratadas. Outro fato também observado é a presença de pequenos grumos, formados provavelmente pela deposição dos sólidos presentes no LPD, e ainda pela ausência de poros ou qualquer outro orifício ao longo da superfície da fibra.

#### 6.4.1.6 Difractometria de Raios-X

A sobreposição dos difratogramas obtidos para as fibras de sisal não tratadas e impregnadas (Figura 38), permitiu uma análise das influências do tratamento de impregnação sobre a cristalinidade da celulose. As fibras de sisal após o tratamento de impregnação apresentaram uma diminuição na cristalinidade da celulose de aproximadamente 7,4%, caracterizada pelo pico em 18°, demonstrando que o tratamento empregado, mais especificamente pela aplicação da etapa de hidrólise organossolve a 120°C (I3), causou modificação na matriz lignocelulósica pela remoção de componentes que auxiliam na sua estruturação como polioses e ligninas, permitindo assim uma melhor penetração do licor dentro da estrutura da fibra. Uma pequena redução no teor de celulose cristalina de 0,4% foi também observada em pico próximo a 22°. A fibra de sisal impregnada apresentou valor de 63,6% no índice de cristalinidade, representando uma redução de 2,6% quando comparada a fibra não tratada.

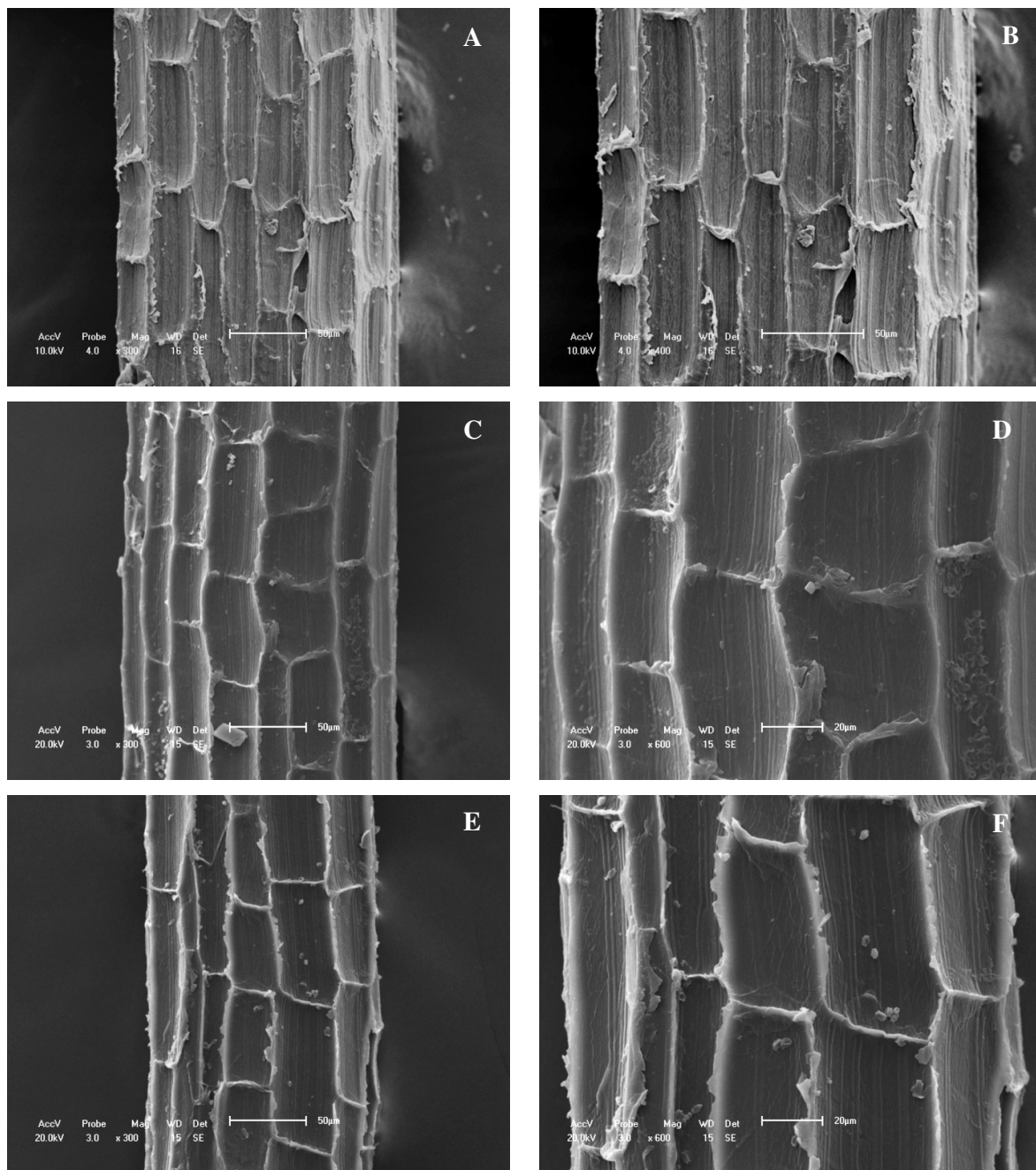


Figura 37. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal não tratadas (A e B) e impregnadas previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 100°C (C e D) e a 120°C (E e F). Ampliações de 300X (A, C e E), 400X (B) e 600X (D e F).

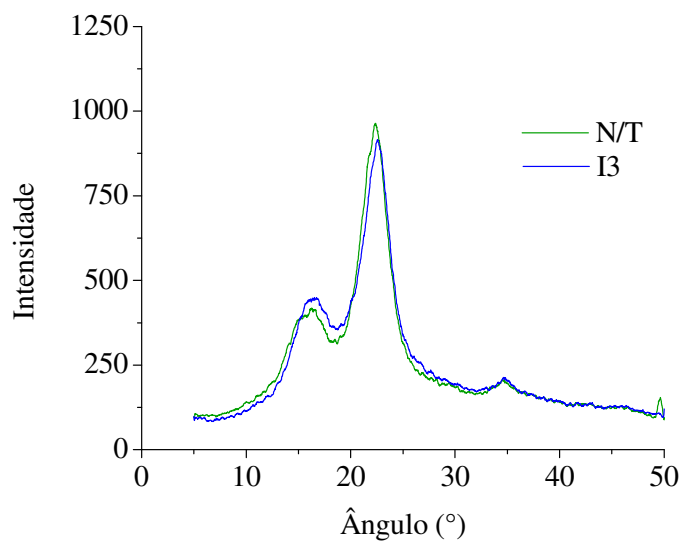


Figura 38. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de sisal não tratadas (N/T) e impregnadas previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 120°C (I3).

## 6.4.2 Fibras de Caroá

### 6.4.2.1 Absorção de água

O tratamento de impregnação com o licor pirolenhoso destilado (LPD), em todos os níveis estudados, apresentou-se bastante eficiente na redução da absorção de água das fibras de caroá (Tabela 21). Nos tratamentos de impregnação, precedidos pela hidrólise organossolve a 80, 100 e 140°C (I1, I2 e I4 respectivamente), os valores de absorção de água das fibras de caroá foram semelhantes, com máximas de 23%, em 24h. Quando comparados estes resultados aos das fibras não tratadas verifica-se que a impregnação reduziu a absorção em cerca de 80%, em 2h, e 92%, em 24h. Quando hidrolisadas a 120°C e impregnadas (I3), os resultados foram estatisticamente ainda mais expressivos, com absorções de 8%, em 1/2h, 13%, em 2h, e 15%, em 24h, representando reduções de 85 a 99%, com relação às fibras não tratadas e de 7 a 13%, com relação às demais fibras impregnadas, ao longo do tempo de ensaio.

Tabela 21. Absorção de água das fibras de caroá não tratadas e impregnadas em diferentes níveis.

Tratamento	Absorção de água (%)		
	Tempo de imersão (h)		
	1/2	2	24
N/T	93	100	114
I1	18ab	22a	23a
I2	16ab	20a	22a
I3	8b	13a	15a
I4	21a	21a	23a

Não tratada (N/T); impregnadas com licor pirolenhoso destilado, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 80°C (I1), 100°C (I2), 120°C (I3) e 140°C (I4). Na coluna as médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

### 6.4.2.2 Propriedades mecânicas

Todos os níveis do tratamento de impregnação aplicados às fibras de caroá promoveram acréscimos nos valores das propriedades mecânicas estudadas, com relação àqueles obtidos para as fibras não tratadas (Tabela 22). As fibras de caroá hidrolisadas a 80°C e impregnadas (I1), apresentaram os maiores incrementos na resistência mecânica. Os aumentos nos valores das propriedades mecânicas foram da ordem de 45% para força e tensão, e de 52% para o

módulo de elasticidade, com relação às fibras não tratadas. Quanto ao alongamento, em todos os níveis de impregnação houve decréscimos nos valores de 11 a 17%, o que é pouco representativo com relação aos ganhos obtidos nas demais propriedades.

Tabela 22. Propriedades mecânicas das fibras de caroá não tratadas e impregnadas.

Tratamento	Força (N)		Alongamento (mm)		Tensão (Mpa)		Módulo de elasticidade (Gpa)	
	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s
N/T	1,6-4,0	2,5-0,7	1,2-2,7	1,8-0,6	71,3-182,2	113,4-32,9	3,5-7,4	5,7-1,3
I1	2,2-6,9	4,6-1,6	0,8-2,0	1,6-0,4	98,9-313,0	205,4-72,6	7,5-14,6	11,8-2,7
I2	2,5-7,9	4,4-1,7	1,1-2,2	1,6-0,4	116,5-355,0	196,7-77,2	6,0-20,0	11,1-4,4
I3	3,2-6,5	4,3-1,1	1,3-1,7	1,5-0,2	144,4-291,6	195,9-50,4	6,2-20,8	11,6-4,8
I4	1,5-8,9	4,3-2,4	0,8-2,1	1,5-0,4	67,3-402,4	194,3-110,0	7,5-17,5	11,1-3,3

min-máx – valor experimental mínimo e máximo; s – desvio padrão da média;

Não tratada (N/T); impregnadas com licor pirolenhoso destilado, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 80°C (I1), 100°C (I2), 120°C (I3) e 140°C (I4).

As fibras de caroá submetidas à hidrólise organossolve a 100, 120 e 140°C e impregnadas (I2, I3, e I4), apresentaram valores bem próximos para as propriedades mecânicas, pode-se afirmar que nestes três níveis as fibras tiveram comportamento semelhante. Pela comparação com os valores obtidos para as fibras não tratadas observou-se acréscimos de até 43% para força e 42% para tensão máximas suportadas até a ruptura, e de 51% para o módulo de elasticidade. As possíveis explicações para este fenômeno podem estar relacionadas àquelas encontradas para as fibras de caroá acetiladas, onde a perda dos materiais cimentantes ocasiona modificações em sua estrutura química, podendo aumentar a resistência à tração.

#### 6.4.2.3 Espectroscopia de infravermelho

As modificações na composição das fibras de caroá após o tratamento de impregnação puderam ser analisadas pelos espectros de infravermelho (Figura 39). Quando comparados os espectros obtidos para as fibras não tratadas e impregnadas observou-se que o tratamento promoveu algumas modificações na estrutura química das fibras, principalmente naquelas onde o pré-tratamento de hidrólise organossolve foi aplicado em temperaturas de 100 e 120°C. Em comprimentos de onda próximos a  $3400\text{cm}^{-1}$ , referentes à vibração das hidroxilas (O-H), a intensidade dos picos obtidos nos espectros das fibras de caroá impregnadas diminuíram consideravelmente quando previamente submetidas a hidrólise acima dos 80°C, indicando a diminuição deste grupo, possivelmente pela remoção das polioses das fibras no pré-tratamento.

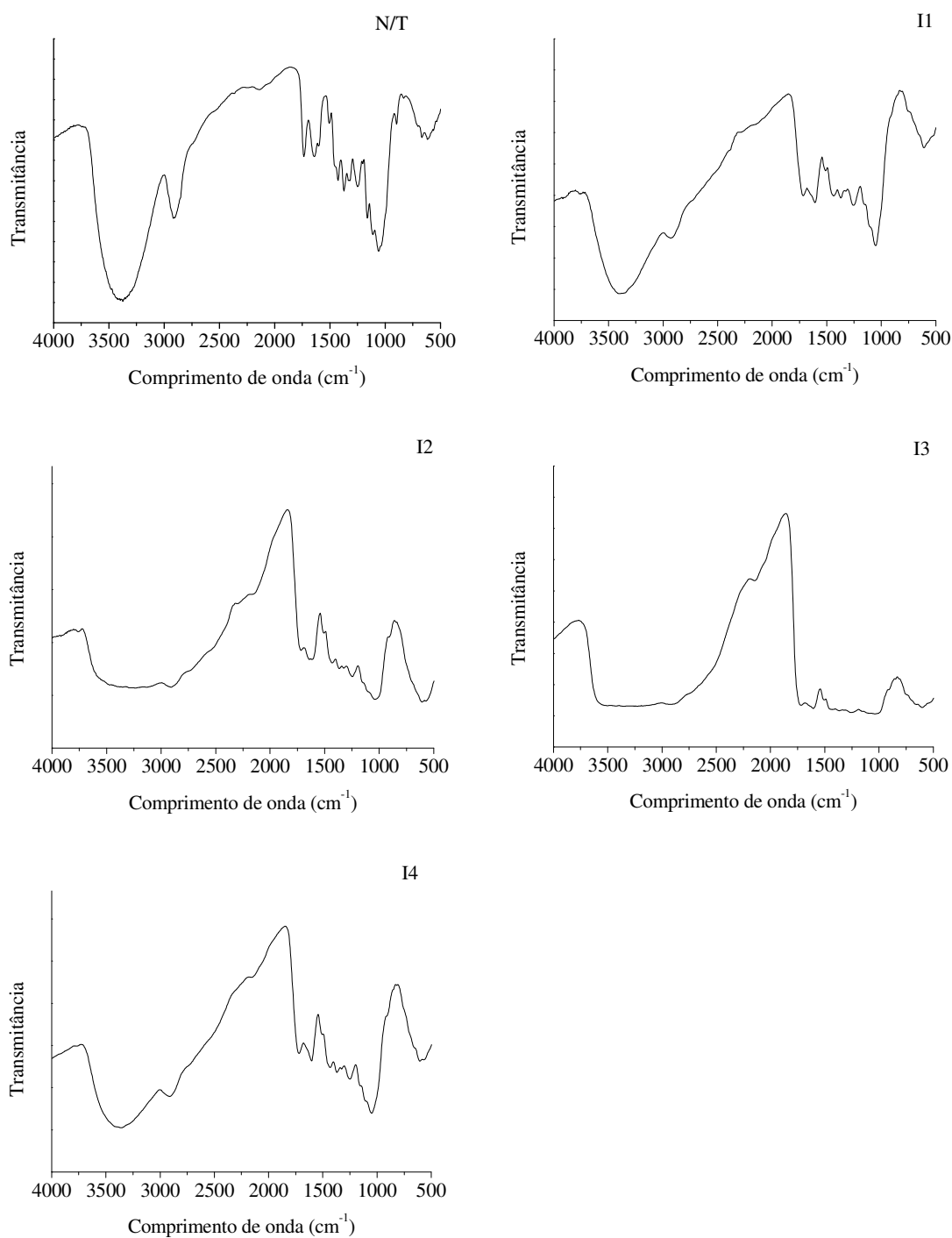


Figura 39. Espectroscopia de infravermelho das fibras de caroá não tratadas e modificadas superficialmente por impregnação, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 80°C (I1), 100°C (I2), 120°C (I3) e 140°C (I4).

Nas fibras submetidas à hidrólise organossolve a 100, 120 e 140°C e impregnadas a intensidade dos picos próximos a 3000cm<sup>-1</sup>, relativa as ligações C-H, diminuiram consideravelmente, o que pode estar relacionado às instaurações dos compostos aromáticos



presentes no LPD. Pôde-se observar algumas modificações no comportamento dos espectros em comprimentos de onda entre a  $1650$  e  $1450\text{cm}^{-1}$ , que podem estar relacionados às ligações C=C de anéis aromáticos presentes no LPD.

#### 6.4.2.4 Análises térmicas

As curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de caroá não tratadas e hidrolisadas a  $100^\circ\text{C}$  e  $120^\circ\text{C}$  e impregnadas são mostradas na Figura 40. A análise entre fibras tratadas por impregnação com o licor pirolenhoso destilado (LPD) e não tratadas revelou diferenças bastante expressivas no comportamento quanto à degradação térmica. Estas diferenças estão relacionadas às modificações químicas das fibras durante a hidrólise organossolve e pela adição de outros compostos pela impregnação com o LPD, principalmente os aromáticos, com propriedades térmicas diferenciadas, semelhantes estruturalmente a lignina.

As fibras hidrolisadas e impregnadas apresentaram decomposição térmica em quatro etapas bem definidas (Figuras 40 I2 e I3). Na primeira etapa, relacionada à perda de massa de água e alguns componentes de baixa massa molar do LPD, ocorreu em temperaturas próximas aos  $120^\circ\text{C}$  nas fibras impregnadas, com perda de massa próxima aos 6,0%. Na segunda etapa as decomposições nas fibras impregnadas ocorreram entre  $122$  e  $212^\circ\text{C}$ , com perdas de massa de 19% em I2 (hidrólise a  $100^\circ\text{C}$ ) e de 15% em I3 (hidrólise a  $120^\circ\text{C}$ ), sendo que esta etapa não foi observada nas fibras não tratadas e pode estar relacionada à decomposição de algumas substâncias do LPD presente na superfície das fibras que foram introduzidas na estrutura celular durante o tratamento de impregnação. Numa terceira etapa, que pode ser caracterizada como o início da degradação das polioses e celulose amorfa, foi registrada perda de massa de 6% no tratamento I2, entre  $250$  e  $284^\circ\text{C}$ , e de 10% no I3, entre  $250$  e  $290^\circ\text{C}$ . A decomposição da celulose cristalina ocorreu entre  $285$  e  $375^\circ\text{C}$  em I2 (30%) e  $293$  e  $373^\circ\text{C}$  em I3 (34%), com intensidades máximas a  $332$  e  $336^\circ\text{C}$ . A decomposição total das fibras impregnadas ocorreu a cerca de  $650^\circ\text{C}$  no tratamento I2 e a  $600^\circ\text{C}$  no I3, superiores aquela registrada para a decomposição das fibras de caroá não tratadas (Figura 40 N/T). As diferenças entre os dados termogravimétricos das fibras de caroá não tratadas e impregnadas podem ser mais bem observadas na Tabela 23, que correlaciona os intervalos de temperatura das principais etapas de degradação às perdas de massa ocorridas durante o processo.

A estabilidade térmica das fibras impregnadas foi maior que aquela observada nas fibras não tratadas, com decomposição mais lenta a partir de  $\sim 350^\circ\text{C}$ . Pelas curvas de DTA observou-se que os eventos exotérmicos ocorridos nas fibras impregnadas tiveram menor

liberação de energia que nas fibras não tratadas.

Constatou-se assim que a estabilidade térmica das fibras impregnadas foi menor que aquela observada nas fibras não tratadas, quando se analisa a faixa de temperatura até próximo de 300°C. Acima de ~ 350°C essa tendência se inverte evidenciada pela decomposição mais lenta das fibras impregnadas, o que indica um aumento no teor de compostos polifenólicos causado pela impregnação.

Tabela 23. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de caroá não tratadas e impregnadas.

Fibra de caroá	Etapa de degradação	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
N/T	1	30-80	5
	2	227-308	18
	3	310-360	47
	4	408-448	7,5
I2	1	30-118	6,4
	2	121-211	19
	3	250-284	6
	4	285-375	30
	5	570-651	7
I3	1	27-120	6,2
	2	121-210	15
	3	250-290	10
	4	293-373	34
	5	560-600	4

N/T – não tratada; I1 – hidrolisada a 100°C e impregnada; I3 – hidrolisada a 120°C e impregnada.

#### 6.4.2.5 Análise morfológica

Devido à presença abundante de resíduos, que não foram removidos pelo processo de beneficiamento, as estruturas superficiais das fibras de caroá permaneceram pouco nítidas após o tratamento de hidrólise organossolve e impregnação.

Nas fibras impregnadas I2 (Figuras 41 C e D) e I3 (Figuras 41 E e F), submetidas ao processo de hidrólise a 100 e 120°C respectivamente, os resíduos presentes na superfície foram consideravelmente removidos. As fibras impregnadas apresentaram toda a sua superfície recoberta pelo licor pirolenhoso destilado (LPD), fato que pode ser observado tanto pela mudança de coloração da fibra que adquiriu um aspecto ceroso, como pela diminuição de poros e de espaços entre as estruturas fibrosas.

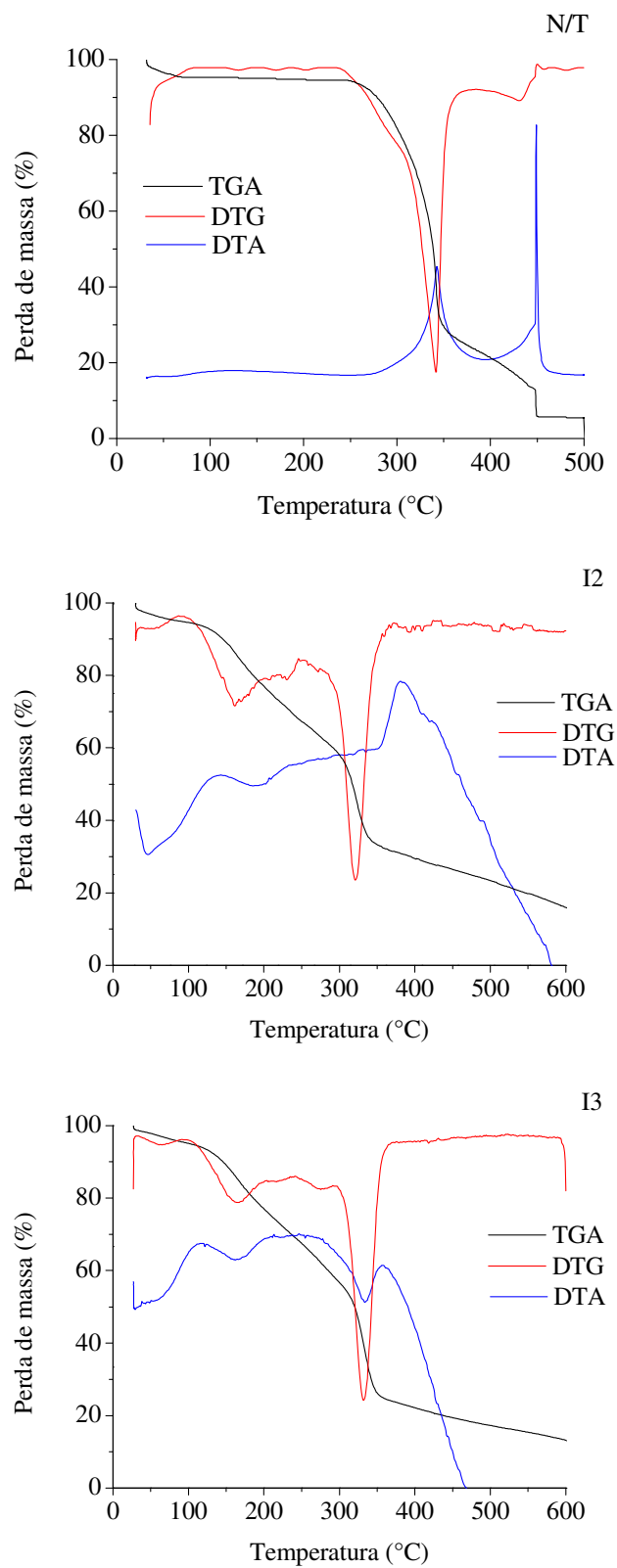


Figura 40. Sobreposição das curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de caroá não tratadas (N/T) e impregnadas, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 100°C (I2) e a 120°C (I3).

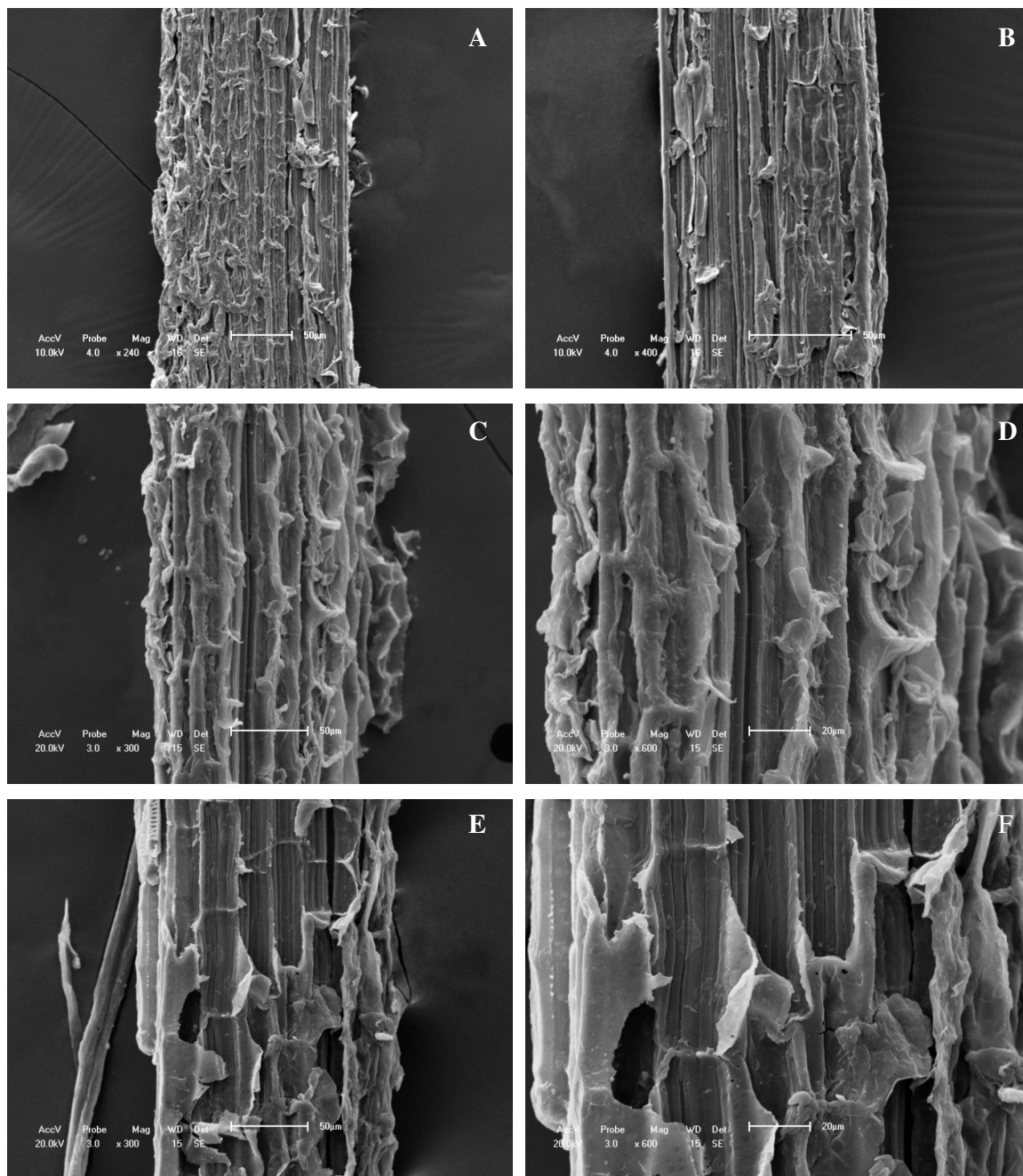


Figura 41. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de caroá não tratadas (A e B) e impregnadas previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 100°C (C e D) e a 120°C (E e F). Ampliações de 240X (A), 300X (C e E), 400X (B) e 600X (D e F).

#### 6.4.2.6 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas das fibras de caroá não tratadas e impregnadas (Figura 42), revelaram que após o tratamento houve uma redução considerável na quantidade de celulose amorfa, em torno de 21%, caracterizada pelo pico em  $18^\circ$ , com relação ao valor encontrado para as fibras não tratadas. O tratamento de impregnação, precedido da hidrólise organossolve a  $120^\circ\text{C}$  (I3), promoveu uma retirada mais intensa dos compostos que impediam uma penetração mais efetiva do licor, fato observado no pico do difratograma a  $\sim 22^\circ$ , com redução de 21,6% na concentração de celulose cristalina, fato que corrobora com a elevada hidrofobicidade da fibra nesse tratamento quando comparado com a fibra não tratada. O índice de cristalinidade da fibra de caroá impregnada foi de 61,7%, representando uma redução de 13,5% na cristalinidade quando comparada a fibra não tratada.

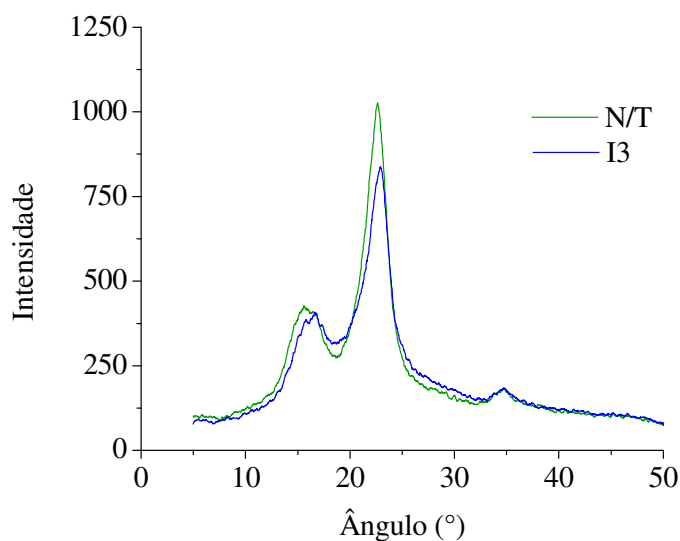


Figura 42. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de caroá não tratadas (N/T) e impregnadas previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a  $120^\circ\text{C}$  (I3).

### 6.4.3 Fibras de Curauá

#### 6.4.3.1 Absorção de água

As fibras de curauá apresentaram uma excelente resposta quanto à absorção de água após a impregnação com licor pirolenhoso destilado (LPD), em todos os níveis estudados (Tabela 24). A higroscopicidade das fibras de curauá não tratadas é alta podendo alcançar absorções acima de 100%, em massa. Neste estudo, onde as fibras foram previamente lavadas, o curauá apresentou absorções de até 92%, em 24h. Quando comparados os valores obtidos entre as fibras não tratadas e impregnadas observou-se que as absorções de água foram reduzidas entre 78 e 88%, em até 24h, com valores máximos de absorção de 14 e 4%, nas hidrolisadas a 80 e 100°C e impregnadas, respectivamente.

Tabela 24. Absorção de água das fibras de curauá não tratadas e impregnadas em diferentes níveis.

Tratamento	Absorção de água (%)		
	Tempo de imersão (h)		
	1/2	2	24
N/T	82	82	92a
I1	14	14	14
I2	4	4	4
I3	4	5	5
I4	5	5	9

Não tratada (N/T); impregnadas com licor pirolenhoso destilado, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 80°C (I1), 100°C (I2), 120°C (I3) e 140°C (I4).

Entre os níveis de impregnação as fibras hidrolisadas a 100 e 120°C apresentaram tendência de menores absorções de água, entre 4 e 5%, em até 24h. As fibras hidrolisadas a 80 e impregnadas apresentaram absorção em até 24h de 14%, a maior neste tratamento, e esse valor pode estar relacionado à insuficiente desobstrução dos poros na superfície das fibras para entrada do LPD. Nas fibras hidrolisadas a 140°C e impregnadas (I4), a variação na absorção de água ao longo do ensaio mostrou exatamente o oposto do ocorrido anteriormente, neste caso, o pré-tratamento pode ter provocado uma agressividade muito grande a fibra, gerando degradações em sua superfície, impossibilitando a fixação do LPD, porém, de acordo com o que foi observado na análise de variância estes resultados foram estatisticamente semelhantes àqueles obtidos nos demais tratamentos. Outra observação bastante interessante pôde ser feita com relação ao comportamento das fibras no decorrer do ensaio, em que na

maior parte das fibras impregnadas não houve variação de massa entre 1/2 e 24h, demonstrando a estabilidade conferida pelo tratamento, e que para o resultado do teste de médias não houve variação.

#### 6.4.3.2 Propriedades mecânicas

As fibras de curauá impregnadas apresentaram comportamento mecânico diferenciado daquele observado nas fibras não tratadas (Tabela 25). As diferenças ocorridas na resistência mecânica estão diretamente relacionadas ao pré-tratamento de hidrólise organossolve e a redução na resistência foi maior nas temperaturas de 120 e 140°C. Com relação às fibras não tratadas, o comportamento mecânico nos tratamentos I1 e I2, com hidrólise a 80 e 100°C e posterior impregnação, foram os mais próximos observados com reduções de 29%, na força, e 9,5% no alongamento (máximos suportados até a ruptura). Para a tensão máxima e o módulo de elasticidade o comportamento foi o inverso com aumentos de 6 e 4% respectivamente. Nas fibras hidrolisadas a 120 e 140°C e impregnadas, I3 e I4 respectivamente, todas as propriedades mecânicas estudadas apresentaram decréscimos em seus valores quando comparadas às fibras não tratadas. As fibras submetidas ao tratamento I3 tiveram as maiores perdas na resistência mecânica entre os níveis de impregnação estudados, com reduções de 47% na força, 19% no alongamento, 24% na tensão e 12% no módulo de elasticidade. Em I4 foram observados decréscimos de 41% na força, 9,5% no alongamento, 13% na tensão e de 9,6% no módulo de elasticidade.

Tabela 25. Propriedades mecânicas das fibras de curauá não tratadas e impregnadas.

Tratamento	Força (N)		Alongamento (mm)		Tensão (Mpa)		Módulo de elasticidade (Gpa)	
	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s
N/T	3,0-6,2	5,1-1,1	1,6-2,9	2,1-0,4	160,7-328,7	268,3-58,2	9,4-12,9	11,4-1,6
I1	2,9-4,5	3,7-0,6	1,6-2,3	1,9-0,2	220,8-349,0	284,3-51,11	9,3-16,6	11,9-2,4
I2	2,5-4,4	3,6-0,7	1,3-2,4	2,0-0,4	190,4-336,2	280,3-55,4	11,2-13,5	11,5-1,2
I3	1,2-3,4	2,7-0,7	0,8-2,0	1,7-0,4	92,5-260,1	204,5-58,3	8,61-11,92	10,0-1,1
I4	1,4-4,3	3,0-1,2	1,2-2,5	1,9-0,40	111,8-337,9	232,5-93,2	5,3-17,4	10,3-4,1

min-máx – valor experimental mínimo e máximo; s – desvio padrão da média;

Não tratada (N/T); impregnadas com licor pirolenhoso destilado, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 80°C (I1), 100°C (I2), 120°C (I3) e 140°C (I4).

### 6.4.3.3 Espectroscopia de infravermelho

Através dos espectros de infravermelho observou-se que o tratamento de impregnação causou modificações na composição das fibras de curauá (Figura 43).

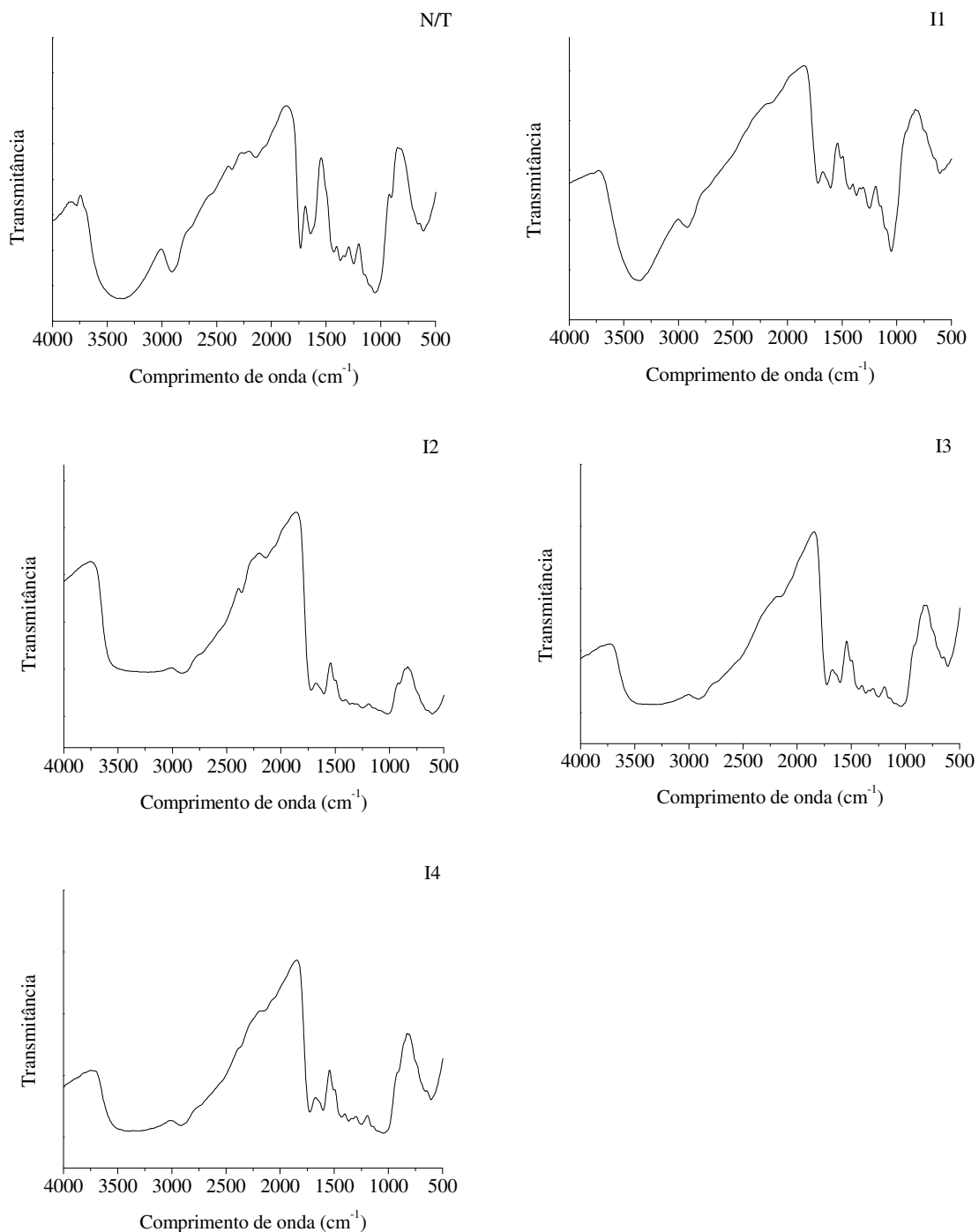


Figura 43. Espectroscopia de infravermelho das fibras de curauá não tratadas e modificadas superficialmente por impregnação, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 80°C (I1), 100°C (I2), 120°C (I3) e 140°C (I4).



As influências do tratamento sobre a composição química das fibras ocorreu de forma mais intensa nas impregnações precedidas pela hidrólise organossolve entre 100 e 140°C (I2 a I4). Um dos principais indícios destas modificações foi observada em comprimentos de onda próximos a  $3400\text{cm}^{-1}$ , referentes à vibração das hidroxilas (O-H), com baixa intensidade dos picos obtidos. As fibras impregnadas, de forma geral, apresentaram redução na intensidade dos picos próximos a  $3000\text{cm}^{-1}$ , relativa as ligações C-H. Observou-se também modificações no comportamento dos espectros em comprimentos de onda entre a  $1650$  e  $1450\text{cm}^{-1}$ , relacionados às ligações C=C dos grupos fenólicos presentes no LPD.

#### 6.4.3.4 Análises térmicas

Pelas curvas de TGA, DTG e DTA (Figura 44), das fibras de curauá não tratadas e impregnadas foi possível observar que o tratamento de impregnação, com o licor pirolenhoso destilado (LPD), provocou algumas modificações no comportamento térmico das mesmas. As fibras impregnadas tiveram sua decomposição térmica caracterizada por quatro etapas (Figuras 44 I2 e I3).

Na Tabela 26 podem ser observadas as principais diferenças na perda de massa entre as fibras de curauá não tratadas e impregnadas, em função da etapa e do intervalo de temperatura de degradação. A primeira etapa, devida em maior parte a perda de água presente na amostra, ocorreu até temperaturas próximas a 120°C, com perda de massa de 6% nas hidrolisadas a 100°C (I2), de 7,5% nas hidrolisadas a 120°C (I3). Numa segunda etapa as degradações nas fibras impregnadas ocorreram entre 120 e 206°C, com perdas de massa em I2 de 18,4% e I3 de 16,5%; esta perda pode estar relacionada à decomposição de compostos do LPD presentes na superfície das fibras, uma vez que não foi observada nas fibras não tratadas.

A terceira etapa, caracterizada como sendo o início da degradação das polioses e da celulose amorfa, ocorreu entre 250 e 290°C com perdas de massa de 6% no tratamento I2 e 9% no I3. Uma quarta etapa, referente à decomposição da celulose cristalina, também observada nas fibras não tratadas, ocorreu entre 290 e 380°C, com intensidades máximas a 332°C em I2 e 333°C em I3. A decomposição final das fibras de curauá impregnadas ocorreu a cerca de 600°C em I2 e 650°C em I3; superiores aquela registrada para a decomposição das fibras de não tratadas (Figura 44 N/T).

Constatou-se assim que a estabilidade térmica das fibras impregnadas foi menor que aquela observada nas fibras não tratadas, quando se analisa a faixa de temperatura até próximo de 300°C. Acima de  $\sim 350^\circ\text{C}$  essa tendência se inverte evidenciada pela

decomposição mais lenta das fibras impregnadas, o que indica um aumento no teor de compostos polifenólicos causado pela impregnação.

Tabela 26. Dados termogravimétricos das fibras vegetais de curauá não tratadas e impregnadas.

Fibra de curauá	Etapa de degradação	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
N/T	1	25-110	7
	2	255-320	15,5
	3	321-387	57
	4	400-480	4
I2	1	25-121	6
	2	122-204	18,4
	3	249-293	6
	4	294-378	58,7
	5	568-601	1,4
I3	1	27-120	7,5
	2	121-205	16,5
	3	251-294	9
	4	295-380	58
	5	570-644	3

N/T – não tratada; I1 – hidrolisada a 100°C e impregnada; I3 – hidrolisada a 120°C e impregnada.

Na análise dos eventos exotérmicos ocorridos nas curvas de DTA, observou-se que nas fibras impregnadas houve menor liberação de energia que nas fibras não tratadas, o que contribui para a confirmação da presença de compostos de maior volatilidade resultante da impregnação com o LPD.

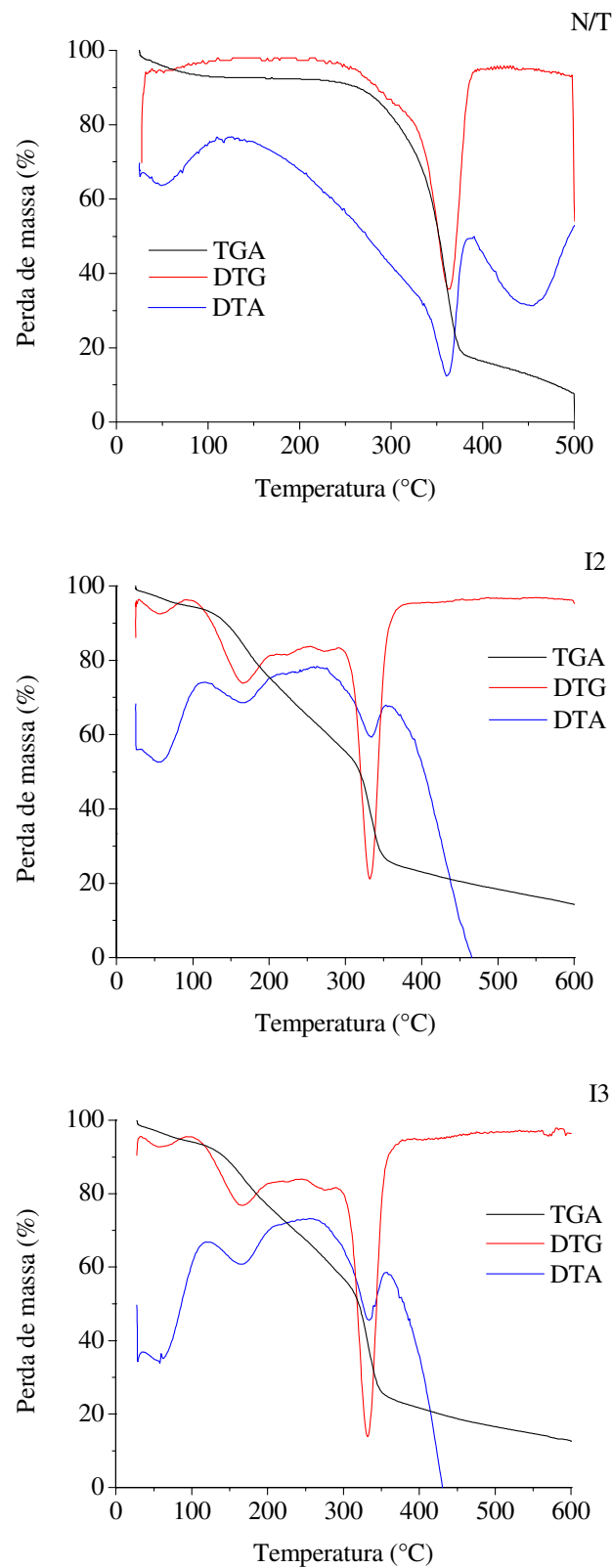


Figura 44. Sobreposição das curvas de TGA, DTG e DTA das fibras de curauá não tratadas (N/T) e impregnadas, previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 100°C (I2) e a 120°C (I3).

#### 6.4.3.5 Análise morfológica

Na Figura 45 estão as micrografias das fibras de curauá não tratadas e impregnadas, previamente submetidas à hidrólise organossolve a 100°C (I2) e 120°C (I3).

As fibras hidrolisadas e impregnadas apresentaram superfície bastante limpa com relação à presença de resíduos, principalmente na hidrólise a 120°C (Figuras 45 E e F) onde o tratamento expôs ainda mais as paredes celulares superficiais. Foi possível observar que houve a deposição do licor pirolenhoso destilado (LPD) sobre a superfície das fibras de curauá, pela formação de pequenas crostas e a inexistência de vazios.

#### 6.4.3.6 Difratometria de Raios-X

As difratometrias das fibras de curauá não tratadas e impregnadas (Figura 46) mostraram que o tratamento de impregnação exerceu grande influência no comportamento da celulose com reduções de 28,7% na concentração da porção cristalina com relação às fibras não tratadas. A porção amorfa apresentou maior intensidade de pico após o tratamento, representando um aumento 24%, quando comparada às não tratadas. Apesar disto, devida a perda de compostos e distorção angular, causados pelo tratamento, o índice de cristalinidade da fibra de curauá hidrolisada a 120°C e impregnada foi 1,5% menor que a não tratada, assumindo o valor de 73%.

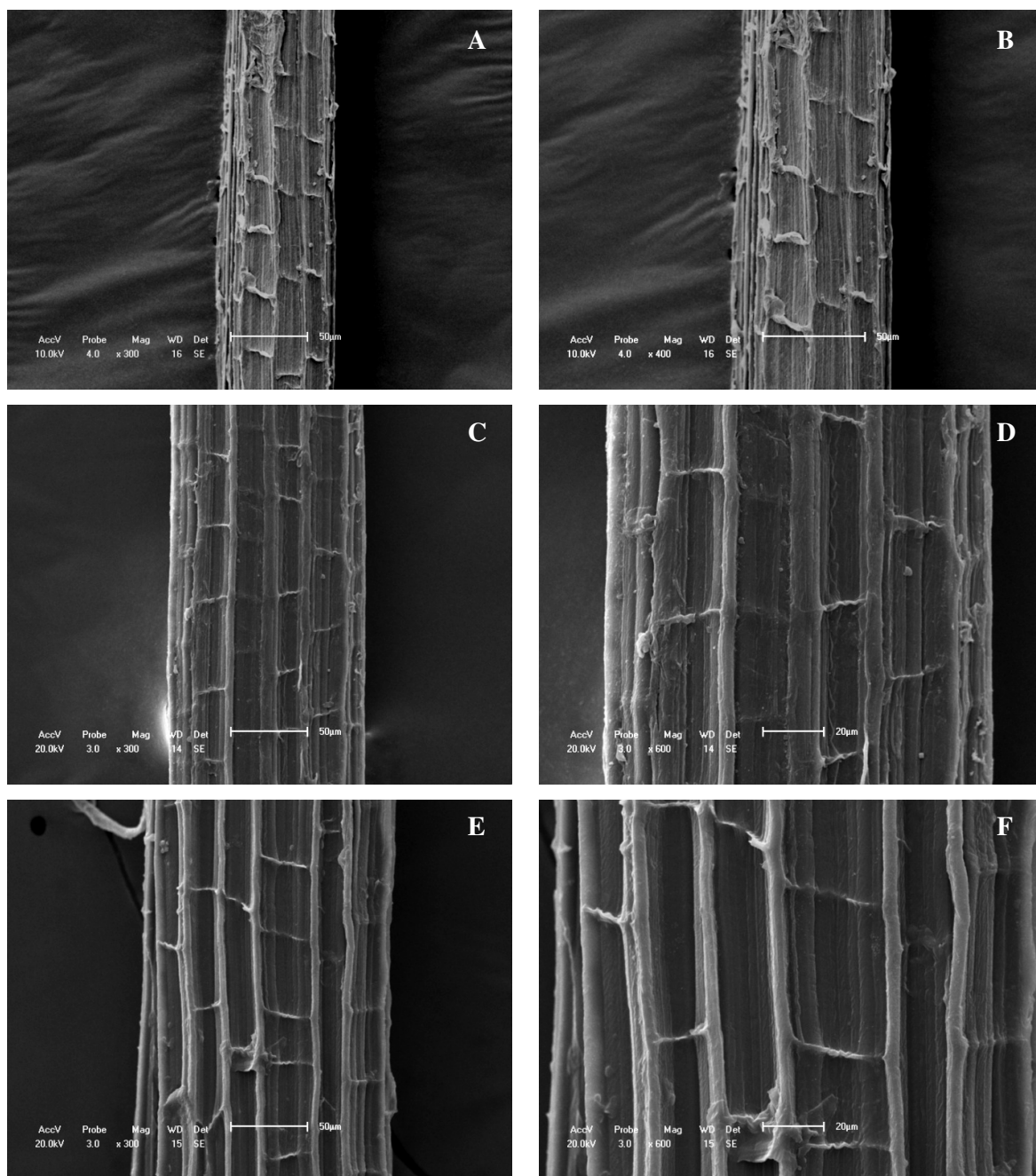


Figura 45. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de curauá não tratadas (A e B) e impregnadas previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 100°C (C e D) e a 120°C (E e F). Ampliações de 300X (A, C e E), 400X (B) e 600X (D e F).

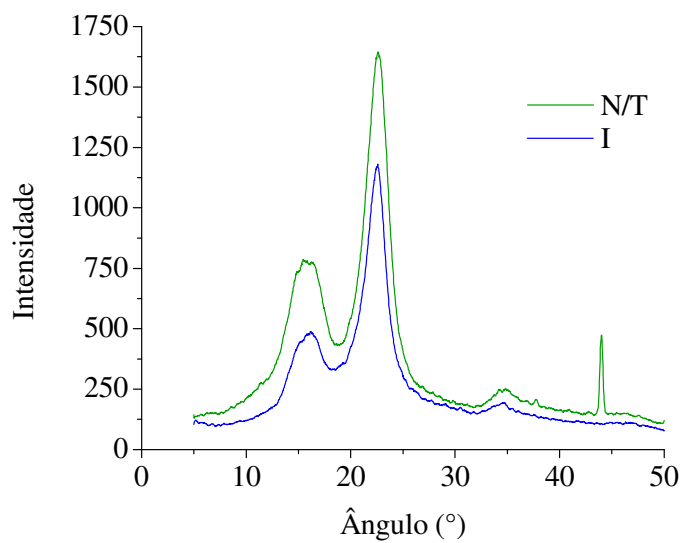


Figura 46. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de curauá não tratadas (N/T) e impregnadas previamente hidrolisadas pelo processo organossolve a 120°C (I3).

## *6.5 Considerações sobre o efeito do tratamento de impregnação com o licor pirolenhoso destilado nas fibras vegetais estudadas*

### **6.5.1 Absorção de água**

O tratamento de impregnação das fibras vegetais com o licor pirolenhoso destilado (LPD) visou à redução da absorção de água através de um processo de desobstrução dos poros presentes nos elementos das fibras vegetais, com um tratamento de hidrólise organossolve (etanol-água 1:1 v/v), e posterior recobrimento com o LPD, que apresenta características hidrofóbicas. Em geral as fibras vegetais estudadas apresentaram excelentes resultados quanto à redução da hidrofiliabilidade. A hidrólise a 80°C mostrou-se insuficiente na diminuição da absorção de água quando comparada às demais, esse fato pode estar associado à remoção ineficiente de compostos higroscópicos, como ceras e polioses, presentes na superfície das fibras e, possivelmente, uma ação de desobstrução parcial dos poros e outros elementos celulares, impedindo uma penetração mais efetiva do LPD no interior das estruturas celulares e uma melhor fixação do LPD, como explicitado anteriormente.

O pré-tratamento de hidrólise a 120°C com posterior impregnação, em todos os tipos de fibras vegetais analisados, apresentou os menores percentuais de absorção de água, variando entre 20% para o sisal e 4% para o curauá. Em todos os níveis estudados o tratamento de impregnação das fibras vegetais estudadas mostrou-se bastante eficiente na redução da hidrofiliabilidade, demonstrando grande eficiência do mesmo neste tipo de fibra.

### **6.5.2 Propriedades mecânicas**

Todas as fibras vegetais estudadas apresentaram modificações em sua resistência mecânica após o tratamento de impregnação com o licor pirolenhoso destilado (LPD). Nas fibras de sisal o tratamento promoveu decréscimos em seus valores de força, alongamento, tensão e módulo de elasticidade conforme o incremento de tempo no pré-tratamento de hidrólise organossolve. A redução na resistência mecânica das fibras de sisal impregnadas não ultrapassou os 40%, com relação à força e tensão máximas resistidas até a ruptura. Esse comportamento ocorreu pelo fato de a hidrólise organossolve ter removido componentes como polioses e polifenóis de baixa massa molar responsáveis pela interação estrutural entre

as fibrilas no interior das estruturas celulares das fibras vegetais. Outro fator que pode ter contribuído para o decréscimo dessas propriedades foi a introdução do LPD que pelo seu caráter hidrofóbico pode ter funcionado como um lubrificante para o deslizamento das estruturas internas das fibras.

As fibras de curauá apresentaram comportamento um pouco diferenciado daquele observado nas fibras de sisal. Nas hidrólises a 80° e 100°C e posterior impregnação com o LPD o curauá apresentou acréscimos nos valores de tensão e módulo de elasticidade e decréscimos na força e alongamento, em cerca de 30%. Nas hidrolisadas a 120 e 140°C todas as propriedades analisadas apresentaram decréscimos próximos a 40%. De forma geral, as fibras de sisal e curauá tenderam a perda na resistência mecânica com a aplicação do tratamento de impregnação proposto.

Nas fibras de caroá o tratamento aumentou os valores de resistência próximos aos 40%, em todos os níveis estudados. Com exceção das fibras de caroá, apenas na hidrólise a 80°C as fibras de sisal e curauá apresentaram resultados de resistência mecânica próximos daqueles observados nas fibras não tratadas.

De acordo com as análises de absorção de água e propriedades mecânicas considerou-se que as fibras hidrolisadas a 120°C e impregnadas, apresentaram maior viabilidade técnica dentro do que foi proposto para este estudo.

### **6.5.3 Espectroscopia de infravermelho**

A análise dos espectros entre os tipos de fibras vegetais (Figura 47), submetidas ao processo de hidrólise a 120°C, mostrou que em todos os níveis do tratamento de impregnação com o licor pirolenhoso destilado (LPD), houve modificações quanto à composição química indicando um aumento nas bandas relativas à indicação de presença de estruturas aromáticas, principalmente naquelas situadas entre 1650 e 1450cm<sup>-1</sup> referentes às ligações C=C dos carbonos aromáticos, contribuindo assim para a confirmação da hipótese de que houve a fixação do LPD no interior das estruturas das fibras vegetais.



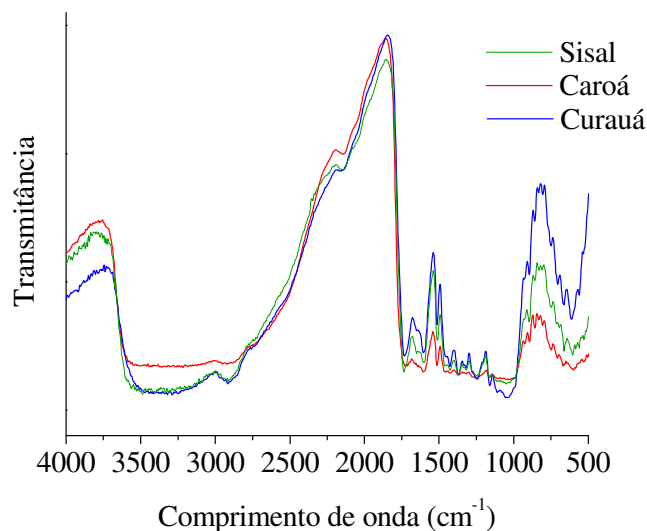


Figura 47. Sobreposição dos espectros de infravermelho das fibras de sisal, caroá e curauá hidrolisadas a 120°C e impregnadas.

#### 6.5.4 Análises térmicas

Quando comparadas as curvas de TGA e DTA (Figura 48), das fibras hidrolisadas e impregnadas, observou-se mudanças comportamentais, que como descrito anteriormente estão associadas às propriedades térmicas dos compostos formadores do licor pirolenhoso destilado (LPD).

Entre as fibras vegetais impregnadas o comportamento térmico apresentado foi bastante semelhante. A decomposição térmica apresentou quatro etapas bem distintas caracterizadas pelas perdas de água de 6 a 7,5% (até 130°C), degradação do LPD presente na superfície das fibras de 15 a 17% (entre 120 e 212°C), degradação das polioses e celulose amorfa de 9 a 13% (entre 240 e 300°C) e decomposição da celulose cristalina de 28 a 34% (entre 290 e 380°C). Sendo que, nas fibras de sisal a decomposição térmica na primeira, segunda e quarta etapas ocorreu em temperatura cerca de 10°C acima daquelas observadas nas demais fibras.

Nas fibras impregnadas, de modo geral, o final do processo de degradação térmica ocorreu acima dos 650°C, demonstrando o aumento gerado na estabilidade térmica das fibras. O tratamento de impregnação também condicionou às fibras a uma liberação menor de energia durante a degradação térmica, pela influência direta dos compostos presentes no LPD, o que pode ser observado na sobreposição das curvas de DTA mostrada na Figura 48.

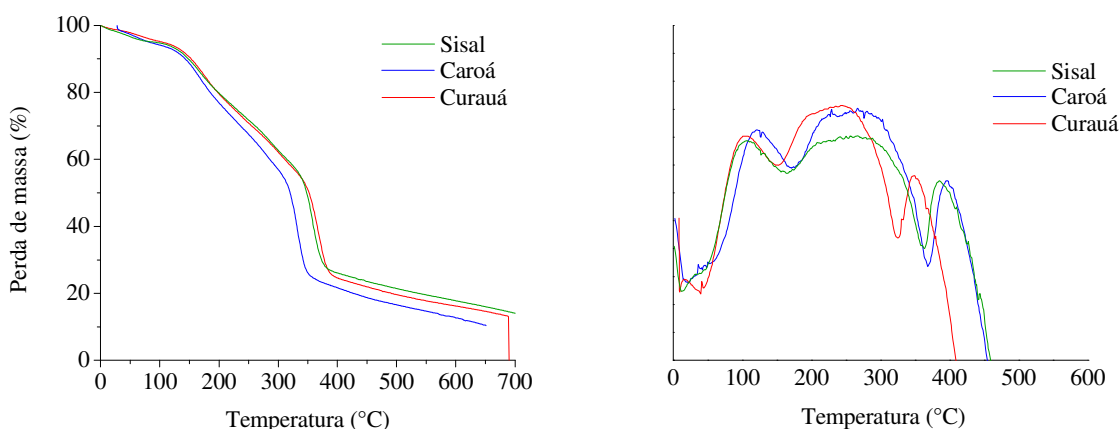


Figura 48. Sobreposição das curvas de TGA e DTA das fibras de sisal, caroá e curauá hidrolisadas a 120°C e impregnadas.

### 6.5.5 Análise morfológica

Para o tratamento de impregnação os resultados mais satisfatórios obtidos pela análise morfológica das fibras vegetais estudadas foi o I3, onde as fibras foram previamente hidrolisadas a 120°C (Figura 49). As fibras vegetais apresentaram comportamento morfológico diferenciado, com algumas modificações na sua superfície devido à obstrução de elementos celulares que contribuía para a higroscopicidade da fibra pela deposição do licor na superfície. Nas fibras de sisal a superfície aparece bastante limpa e com descamação das paredes celulares. Mesmo com a limpeza superficial promovida pela hidrólise a 120°C as fibras de caroá apresentaram resíduos sobre sua superfície e as estruturas celulares pouco nítidas. Nas fibras de curauá além de uma superfície bastante limpa, o pré tratamento pela hidrólise expôs ainda mais as paredes celulares.

Em todos os tipos de fibras estudados foi possível observar a deposição do licor pirolenhoso destilado (LPD), pela formação de pequenas crostas e a inexistência de vazios sobre a superfície.

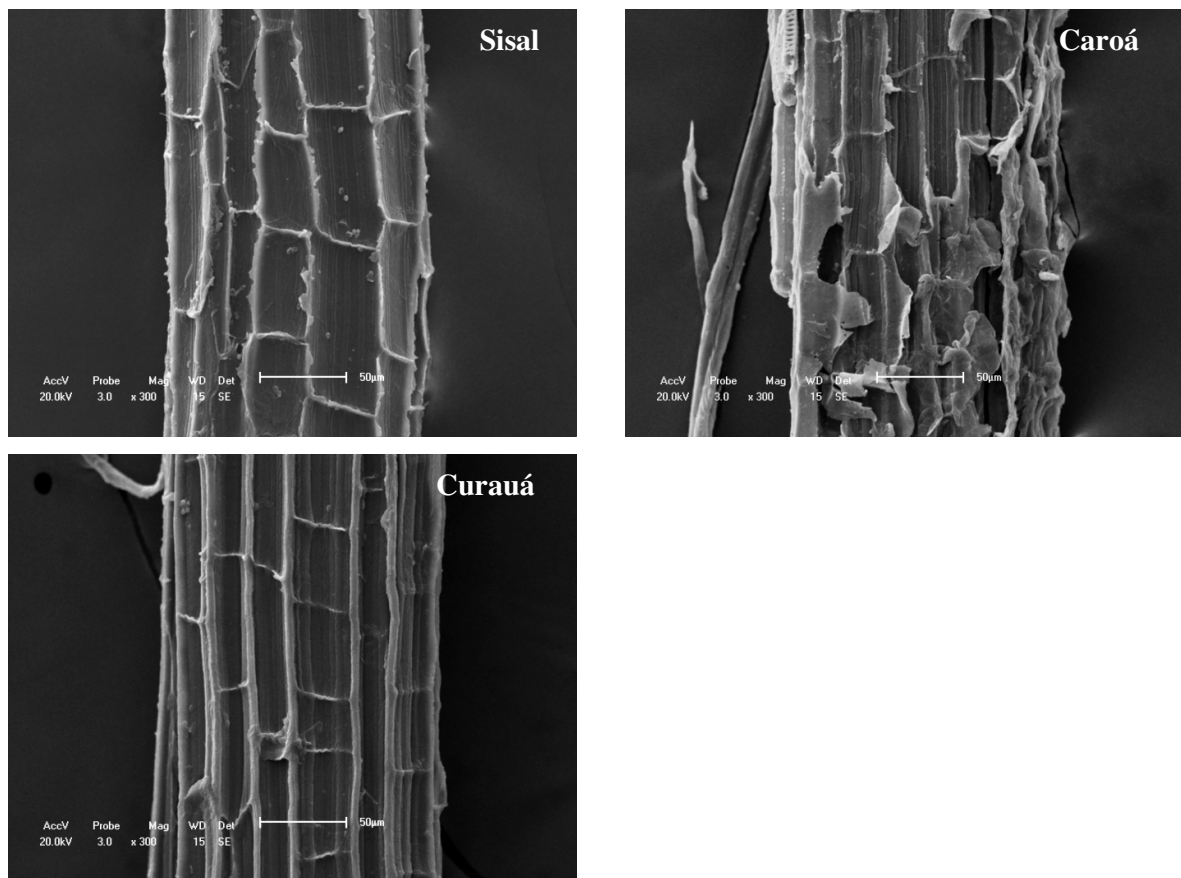


Figura 49. Micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal, caroá e curauá hidrolisadas a 120°C e impregnadas. Ampliações de 300X.

### 6.5.6 Difratometria de Raios-X

A análise dos difratogramas das fibras de sisal, caroá e curauá (Figura 50), revelou que o tratamento de impregnação reduziu o índice de cristalinidade com relação às fibras não tratadas, em de 13,5% nas fibras de caroá, de 2,6% nas de sisal e 1,5% nas de curauá. Os valores dos índices de cristalinidade entre as fibras impregnadas decaíram da seguinte forma: curauá 73%, sisal 63,6% e caroá 61,7%.

No geral o tratamento de impregnação demonstrou-se bastante eficiente na redução da hidrofobicidade das fibras vegetais, com a manutenção das propriedades mecânicas, o que está diretamente relacionado ao nível da agressividade com que o tratamento é aplicado. E ainda, que a impregnação com o LPD gera modificações nas propriedades térmicas e químicas das fibras vegetais demonstrando sua ação na estrutura celular, resultando em mudanças comportamentais como o aumento da hidrofobicidade.

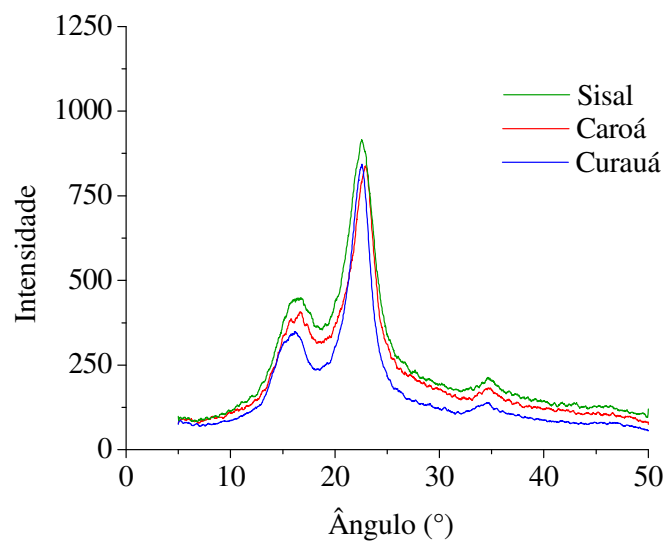


Figura 50. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras de sisal, caroá e curauá hidrolisadas a 120°C e impregnadas.

## 7. RESISTÊNCIA DAS FIBRAS VEGETAIS TRATADAS E NÃO TRATADAS A AÇÃO DO MEIO

### *7.1 Introdução*

A caracterização das fibras vegetais após os tratamentos propostos forneceram resultados sobre o comportamento destes materiais vegetais quanto às modificações ocorridas em suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas, porém nenhuma referência sobre a resistência destas fibras em ambientes hostis havia sido revelada. Dessa forma, neste capítulo foi abordado o procedimento experimental utilizado para averiguar essa resistência em meios agressivos. Neste capítulo também foram mostrados os resultados de durabilidade, os quais forneceram inferências sobre o comportamento das fibras tratadas quando aplicadas em matrizes cimentícias.

### *7.2 Fundamentação*

Como exposto anteriormente às fibras vegetais apresentam grande viabilidade quando aplicadas como reforço em argamassas, conferindo as mesmas resistências à tração principalmente quando no estado fissurado, fazendo com que se tornem dúcteis. Além disso, a utilização das fibras vegetais agrega outras características bastante interessantes do ponto de vista sócio-econômico, como a geração de emprego e renda em regiões produtoras, além de valorizar o produto quando empregado na confecção de fibrocimentos.

Dentre os fatores mais expressivos que impedem a sistematização do uso de fibras vegetais na construção civil estão à falta de uniformidade e a sensibilidade química dessa fibra ao meio alcalino. Essa sensibilidade a alcalinidade do cimento gera inúmeros problemas na confecção dos compósitos, como a mineralização das fibras, variação dimensional e degradação das propriedades pelas interferências ocorridas em sua composição química.

De acordo com Toledo Filho et al. (2000), os problemas de durabilidade das fibras vegetais em matrizes cimentícias estão relacionadas a combinação do enfraquecimento das fibras por ataque alcalino, mineralização provocada pela migração de produtos da hidratação, além da variação do volume das fibras devido à sua alta absorção de água. E que a extensão

do ataque irá depender do tipo de fibra, da composição e porosidade da matriz e, do ambiente de envelhecimento.

O tratamento das fibras vegetais por métodos físicos e químicos apresenta grande viabilidade na redução dos efeitos dimensionais, porém, pouco se sabe sobre a resistência que eles promovem sobre a alcalinidade das matrizes. Para obtenção destas respostas uma das maneiras mais práticas é a utilização de soluções que simulem as condições presentes nas argamassas, com alta alcalinidade. A determinação da resistência das fibras vegetais ao meio ácido partiu da idéia de averiguar as conseqüências do outro extremo das situações que as mesmas podem sujeitar-se. Sabe-se que as fibras vegetais quando expostas a um meio ácido sofrem hidrólise nos açúcares constituintes bastante acentuada. A literatura consultada não forneceu quaisquer informações a respeito do comportamento de fibras vegetais em meio ácido.

### *7.3 Material e Métodos*

#### **7.3.1 Fibras vegetais**

Para realização dos ensaios de durabilidade foram utilizadas fibras de sisal, caroá e curauá não tratadas, que serviram como parâmetro de comparação da resistência com as fibras tratadas, fibras acetiladas a 120°C, por 1h, e com as impregnadas, previamente hidrolisadas a 120°C. A escolha dos níveis de acetilação e de impregnação das fibras vegetais para os ensaios de durabilidade foi condicionada aos resultados obtidos para as mesmas nos estudos de caracterização (Capítulos 5 e 6), onde apresentaram comportamento físico-mecânico satisfatório aos objetivos deste estudo, e ainda, maior viabilidade dentre os tratamentos analisados.

#### **7.3.2 Preparação dos meios**

- **Ácido:**

Para a obtenção de meios ácidos com  $\text{pH} < 1$ , foram utilizadas soluções aquosas de ácido clorídrico (HCl) a  $0,01\text{meq.L}^{-1}$  e  $0,1\text{meq.L}^{-1}$ .

- Alcalino:

Para a obtenção de meios alcalinos com  $\text{pH} > 12$ , foram utilizadas soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) a  $0,01\text{meq.L}^{-1}$  e  $0,1\text{meq.L}^{-1}$ .

Na execução dos experimentos 200mL das soluções foram colocadas em recipientes de vidro e em seguida adicionadas cerca de 2,5g de fibras vegetais, que ficaram totalmente submersas. Os recipientes foram então fechados e vedados com plástico do tipo filme e fita adesiva. As amostras de fibras foram acondicionadas em recipientes individualizados, nas soluções, para retirada em 7 e 14 dias. No momento seguinte a retirada as fibras foram lavadas exaustivamente em água destilada, para garantir a neutralidade do meio, à temperatura ambiente e secas em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$ , por 24h e, em seguida, resfriadas, pesadas e armazenadas em dessecador até o momento dos ensaios.

### 7.3.3 Variação de massa

Uma das conseqüências da ação dos meios agressivos sobre as fibras é a variação de massa, seja ela pela redução devida à degradação dos compostos constituintes, seja pelo aumento em função da deposição do cálcio presente na composição da argamassa na confecção de compósitos de fibrocimento (mineralização da fibra). Dessa forma, a variação de massa pode fornecer alguns indícios da influência dos meios sobre o material vegetal. Para determinação da variação de massa das fibras vegetais tratadas (acetiladas ou impregnadas) e não tratadas foi utilizada a expressão:

$$Vm(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100$$

Onde:  $M_i$  é a massa de fibra vegetal inicial e  $M_f$  é a massa final.

A caracterização das fibras vegetais tratadas e não tratadas quanto a resistência mecânica foi determinada segundo a metodologia abordada no capítulo 3, item 3.2.2 (tração direta), para as fibras submetidas às soluções de HCl e NaOH a  $0,1\text{meq.L}^{-1}$ . Essa concentração foi escolhida por ser a que conseguiu provocar mudanças significativas nas propriedades mecânicas das fibras estudadas, quando comparadas com as recém tratadas. Na concentração de  $0,01\text{meq.L}^{-1}$ , as fibras estudadas não apresentaram mudanças significativas nas suas propriedades mecânicas, que pudessem ser distinguíveis daquelas recém tratadas.

## 7.4 Resultados e Discussão

### 7.4.1 Variação de massa

Antes da discussão dos resultados obtidos para as fibras vegetais tratadas e não tratadas, quanto aos testes de durabilidade, algumas considerações devem ser feitas a respeito das influências dos tratamentos sobre a variação da massa das fibras tratadas. As fibras vegetais acetiladas não apresentaram problemas com relação ao reconhecimento das perdas de massa geradas ao longo do tempo em que as mesmas permaneceram imersas nas soluções ácidas e alcalinas, assim, a leitura dos dados obtidos foi realizada de forma direta, sem comparações com variações na massa ocorridas durante o tratamento.

Na análise das fibras impregnadas, previamente hidrolisadas a 120°C (Tabela 27), a variação de massa levou em consideração os efeitos ocorridos no momento do tratamento, em que, as fibras absorveram entre 33 e 41% de sua massa inicial em licor pirolenhoso destilado (LPD) sob vácuo. Dessa forma, a perda de massa ocorrida nos testes de durabilidade em meios ácidos e alcalinos está em grande parte relacionada à perda do LPD contido nos poros e superfície das fibras, que foi parcialmente dissolvido nas soluções estudadas. Se for considerado o meio alcalino, semelhante ao meio de fibrocimento, num período mínimo de 7 dias as fibras perderam um valor máximo aproximado de 7% e, para os 14 dias, um máximo aproximado de 11%, contra 19 e 20% em 7 e 14 dias, respectivamente para as fibras não tratadas e, 24 e 25% em 7 e 14 dias, respectivamente para as fibras acetiladas. Esses dados vêm mostrar a efetividade do tratamento de impregnação com o LPD na resistência da fibra ao ataque alcalino e a conseqüente perda de massa das fibras.

Tabela 27. Variação de massa das fibras vegetais após hidrólise etanol/água 1:1 v/v, a 120°C e impregnação a vácuo.

Fibra vegetal	Ganho na impregnação (%)
Sisal	33,0
Caroá	40,0
Curauá	41,0

- **Fibras de Sisal**

As fibras de sisal não tratadas acetiladas e as não tratadas impregnadas apresentaram resultados diferenciados quanto à variação de massa nos ensaios de durabilidade (Tabela 28).



Para as fibras não tratadas os resultados foram semelhantes entre os tipos de soluções e os tempos de ensaio, com perdas de 8,9 a 12,3% nas soluções de NaOH e de 7,2 a 12,8% nas de HCl. A variação de massa para as fibras não tratadas apresentou maior valor quando comparados os resultados obtidos entre concentrações de uma mesma solução, ou seja, as perdas ocorridas a  $0,1\text{meq.L}^{-1}$  representaram aumentos de 0,6 a 2,8% com relação aos valores a  $0,01\text{meq.L}^{-1}$ . Diante destes resultados pode-se afirmar que as fibras de sisal não tratadas apresentaram comportamento similar com relação a sua degradação em meios ácido e alcalino.

Quando acetiladas as fibras de sisal, como já esperado, demonstraram maior resistência ao ataque ácido em todas as concentrações e tempos analisados, com relação às fibras não tratadas; quanto ao ataque do meio alcalino às fibras tiveram comportamentos distintos em função da concentração de NaOH. Nas fibras submetidas a meios ácidos as perdas máximas de massa foram da ordem de 5,4%, em 7 dias, e de 9,1%, em 14 dias, a  $0,1\text{meq.L}^{-1}$ , representando reduções entre 2,4 e 3,7% quando comparadas às não tratadas. As fibras acetiladas e submetidas à solução alcalina a  $0,01\text{meq.L}^{-1}$  apresentaram cerca de 5,0% de perda na massa ao longo do tempo de ensaio, diferentemente do ocorrido com a concentração a  $0,1\text{meq.L}^{-1}$  que apresentou perda bastante significativa até os 14 dias de imersão, com um incremento de até 9,0%. Esses resultados mostram que o tratamento de acetilação confere alguma resistência às fibras quanto ao ataque de meios ácidos e alcalinos, e que no caso dos alcalinos essa resistência vai depender da concentração do meio e do tempo que as fibras ficam expostas a ele.

Diferente das análises realizadas nas fibras de sisal não tratadas e acetiladas, para as fibras impregnadas levou-se em consideração a incorporação de outros produtos durante o tratamento para balancear os resultados obtidos após os ensaios de durabilidade. No tratamento de impregnação as fibras vegetais são submetidas a um processo a vácuo, onde parte do licor pirolenhoso destilado é introduzido no interior dos elementos vegetais, além de recobrir toda a superfície da fibra, como foi visto no Capítulo 6. Após a impregnação às fibras foram submetidas a uma temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  para que a parte mais volátil evaporasse e o produto restante ficasse depositado na sua superfície, e retido no interior das estruturas vegetais garantindo uma menor absorção de água, porém, quando submetidas às soluções aquosas ácidas ou alcalinas, parte deste licor tende a ser solubilizado. Essa solubilização é em função do tempo de exposição da fibra na solução. Num tempo acima de 7 dias o comprometimento da perda de massa é ainda mais intenso provocando a retirada de quase total do licor pirolenhoso presente na superfície. Face a isto, a análise da durabilidade das fibras impregnadas levou em consideração que as perdas de massa tiveram sua maior

contribuição dada pelo desprendimento do licor pirolenhoso destilado (LPD).

Como exemplo, consideremos as fibras de sisal hidrolisadas a 120°C que apresentaram após a impregnação um ganho de massa de cerca de 33%. Para a análise dos dados condicionou-se que esse valor fosse descontado dos valores de perda de massa obtidos após o teste de resistência ao meio, e que desta forma estar-se-ia levando em consideração apenas a perda de massa de fibra (Tabela 28). Dessa forma, observa-se que o comportamento das fibras impregnadas foi semelhante ao das fibras acetiladas, e as diferenças estão nos valores menores obtidos na impregnação, com perdas máximas de 8,2%, em solução de HCl, e 10% em NaOH a 0,1meq.L<sup>-1</sup>. Como pode se observar, as fibras de sisal tratadas por impregnação, e de acordo com o que foi explicitado anteriormente, apresentaram a maior resistência ao ataque de meios agressivos.

Tabela 28. Perda de massa das fibras de sisal não tratadas, acetiladas e impregnadas submetidas à durabilidade em soluções ácidas e alcalinas.

Tratamento	Perda de massa (%)							
	NaOH				HCl			
	0,01meq.L <sup>-1</sup>		0,1meq.L <sup>-1</sup>		0,01meq.L <sup>-1</sup>		0,1meq.L <sup>-1</sup>	
	7 dias	14 dias	7 dias	14 dias	7 dias	14 dias	7 dias	14 dias
Não tratada	8,9	11,7	11,7	12,3	7,2	11,6	7,8	12,8
Acetilada	5,2	5,3	7,3	21,4	4,3	5,3	5,4	9,1
Impregnada*	0,0	0,7	4,8	10,0	1,0	3,2	3,0	8,2

\*Perda de massa atribuída apenas às fibras, já descontados os 33% de LPD absorvidos durante o tratamento de impregnação.

- **Fibras de Caroá**

Os resultados obtidos para a perda de massa mostraram que as fibras de caroá não tratadas, acetiladas e impregnadas tiveram comportamentos diferentes quando submetidas a meios ácido e alcalino (Tabela 29). As fibras não tratadas submetidas a meios ácidos apresentaram valores semelhantes de perda de massa entre as concentrações e o tempo de ensaio, com perdas próximas a 10%. Quando submetidas a meios alcalinos as fibras apresentaram perdas de 1,3 a 10,1% superiores às de meios ácidos, com valor máximo de 20% a 0,1meq.L<sup>-1</sup> em 14 dias. De acordo com estes resultados percebe-se que o ataque alcalino teve maior influência na degradação das fibras de caroá não tratadas.

As fibras de caroá acetiladas apresentaram maior resistência ao ataque ácido, com reduções próximas a 4 e 7%, em todas as concentrações de HCl e tempos analisados. Quanto ao ataque do meio alcalino às fibras os resultados apresentaram comportamentos distintos em

função da concentração de NaOH, com perdas máximas de massa de 3,9% para 0,01meq.L<sup>-1</sup> e, de 25% para 0,1meq.L<sup>-1</sup>, representando uma perda de massa média de aproximadamente 21%. De acordo com estes resultados pode-se ainda afirmar que o tratamento aumentou a resistência das fibras quanto ao ataque de meios ácidos e alcalinos (de baixa concentração), quando comparadas às fibras não tratadas, e que altas concentrações alcalinas podem gerar perdas de massa bastante significativas, o que pode levar a decomposição das fibras.

Tabela 29. Perda de massa das fibras de caroá não tratadas, acetiladas e impregnadas submetidas à durabilidade em soluções ácidas e alcalinas.

Tratamento	Perda de massa (%)							
	NaOH				HCl			
	0,01meq.L <sup>-1</sup>		0,1meq.L <sup>-1</sup>		0,01meq.L <sup>-1</sup>		0,1meq.L <sup>-1</sup>	
	7 dias	14 dias	7 dias	14 dias	7 dias	14 dias	7 dias	14 dias
Não tratada	10,9	14,7	19,3	20,1	9,6	10,3	10,0	10,2
Acetilada	3,5	3,9	24,0	25,0	2,6	2,8	5,3	5,6
Impregnada*	0,0	0,0	7,7	7,8	0,0	0,0	0,0	7,6

\*Perda de massa atribuída apenas às fibras, já descontados os 40% de LPD absorvidos durante o tratamento de impregnação.

As fibras de caroá hidrolisadas a 120°C apresentaram, após a impregnação, um ganho de massa de cerca de 40% e para a análise dos dados esse valor foi descontado dos valores de perda de massa obtidos após a durabilidade, levando em consideração apenas a perda de massa da fibra (Tabela 29). Perdas máximas de massa da ordem de 7,7% foram observadas em fibras de caroá submetidas a soluções de NaOH e HCl a 0,1meq.L<sup>-1</sup>, aos 14 dias. Em concentrações a 0,01meq.L<sup>-1</sup> as perdas de massa observadas foram relacionadas a solubilização de parte do licor pirolenhoso destilado presente na superfície das fibras.

- **Fibras de Curauá**

Os valores obtidos para a perda de massa das fibras de curauá não tratadas, acetiladas e impregnadas submetidas a meios ácido e alcalino estão apresentados na Tabela 30. Para as fibras não tratadas os resultados de perda de massa em meio alcalino foram maiores que os encontrados para o meio ácido entre as concentrações e o tempos de ensaio estudados. As soluções de NaOH apresentaram valores cerca de 2,8 e 5,3% a 0,01meq.L<sup>-1</sup> e 10,4 e 11,3% a 0,1meq.L<sup>-1</sup> superiores aqueles encontrados nas mesmas concentrações das soluções de HCl. Os resultados obtidos para as fibras submetidas a soluções de HCl não apresentaram aumentos acima de 1% na perda de massa entre 0,01 e 0,1meq.L<sup>-1</sup> no mesmo período analisado, com

máximas de 6,6 e 9,9% aos 7 e 14 dias, respectivamente.

As fibras de curauá acetiladas apresentaram maior resistência ao ataque ácido em todas as concentrações e tempos analisados, não ultrapassando a 5% de perda de massa a  $0,1\text{meq.L}^{-1}$  aos 14 dias, com valores até 4,5% menores que nas fibras não tratadas. Com relação ao ataque alcalino às fibras tiveram comportamentos diferentes em função da concentração de NaOH. Nas fibras submetidas a concentrações a  $0,1\text{meq.L}^{-1}$  de NaOH as perdas de massa foram de 5,8 a 6,8% superiores às das fibras não tratadas sob as mesmas condições, representando valores de perda de 24,7% em 7 dias e de 25,7% em 14 dias. Quando em solução a  $0,01\text{meq.L}^{-1}$  de NaOH a perda de massa não ultrapassou os 4,4%, valor até 9% menor que nas fibras não tratadas. Estes resultados demonstram a viabilidade da acetilação na durabilidade das fibras de curauá, porém, é importante ressaltar que em relação ao meio alcalino a resistência conferida pela acetilação dependerá de sua concentração e do tempo de exposição das fibras.

Tabela 30. Perda de massa das fibras de curauá não tratadas, acetiladas e impregnadas submetidas à durabilidade em soluções ácidas e alcalinas.

Tratamento	Perda de massa (%)							
	NaOH				HCl			
	$0,01\text{meq.L}^{-1}$		$0,1\text{meq.L}^{-1}$		$0,01\text{meq.L}^{-1}$		$0,1\text{meq.L}^{-1}$	
7 dias	14 dias	7 dias	14 dias	7 dias	14 dias	7 dias	14 dias	
Não tratada	8,8	13,4	17,9	19,9	6,0	8,1	6,6	9,5
Acetilada	3,1	4,4	24,7	25,7	2,1	3,6	2,6	5,0
Impregnada*	0,0	1,7	2,2	11,2	0,0	0,0	0,0	2,8

\*Perda de massa atribuída apenas às fibras, já descontados os 41% de LPD absorvidos durante o tratamento de impregnação.

As fibras de curauá hidrolisadas a  $120^{\circ}\text{C}$  e impregnadas tiveram ganho de massa próxima aos 41% após o tratamento, tal valor foi descontado dos valores de perda de massa obtidos após o ensaio de durabilidade para que se levasse em consideração apenas a perda de massa das fibras (Tabela 30). As perdas de massa ocorridas nas fibras de curauá impregnadas e submetidas a meios ácido e alcalino apresentaram-se bem inferiores aquelas observadas para as fibras não tratadas e acetiladas, com valores máximos de 2,8% em solução de HCl e 11,2% em NaOH, representando reduções de até 22% na perda de massa quando comparadas às fibras acetiladas e não tratadas.

## 7.4.2 Resistência mecânica

- **Fibras de Sisal**

A resistência mecânica das fibras de sisal não tratadas, acetiladas e impregnadas obtidas após imersão em soluções ácidas e alcalinas em diferentes tempos de ensaio são apresentadas na Tabela 31. As fibras de sisal não tratadas tiveram sua resistência mecânica afetada em todas as soluções estudadas independente do tempo de ensaio. Quando comparam-se com os valores de força (8,6N), alongamento (2,1mm) e tensão (215,6MPa) das fibras não tratadas (Capítulo 4), verificou-se que em meio ácido estas reduções foram de até 42% na força e na tensão e 52% no alongamento aos 14 dias em solução de HCl. Os resultados mostraram maior resistência das fibras com relação às perdas em meio ácido, apresentando reduções máximas de 33% na força e na tensão e 29% no alongamento das fibras de sisal em meio ácido.

Tabela 31. Propriedades mecânicas das fibras de sisal não tratadas, acetiladas e impregnadas submetidas à durabilidade em soluções ácida e alcalina.

Tratamento	Solução	Tempo (dias)	Força (N)		Alongamento (mm)		Tensão (Mpa)	
			min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s
Não tratada	HCl	7	3,5-14,0	7,2-3,1	0,4-1,9	1,3-0,5	88,6-353,3	182,3-79,0
		14	2,7-6,7	5,0-1,4	0,6-1,5	1,0-0,3	68,2-168,1	125,1-35,2
	NaOH	7	5,0-8,6	6,5-1,2	1,2-2,0	1,5-0,2	124,9-215,5	163,6-31,2
		14	4,3-7,8	5,8-1,2	1,2-2,0	1,5-0,3	109,4-195,7	144,8-29,9
Acetilada	HCl	7	2,3-8,1	5,1-2,2	1,0-1,7	1,3-0,2	58,9-204,9	127,9-54,6
		14	2,8-7,9	5,8-1,6	0,5-1,4	1,0-0,3	70,2-197,9	145,7-40,6
	NaOH	7	3,2-7,3	5,8-1,3	0,9-1,5	1,1-0,2	80,1-506,9	195,4-131,4
		14	1,1-5,4	3,4-1,4	0,3-1,1	0,7-0,3	28,5-135,8	85,4-35,4
Impregnada	HCl	7	2,0-4,9	3,1-0,9	0,3-1,0	0,7-0,2	51,2-122,4	78,4-23,4
		14	1,0-3,6	2,7-0,8	0,2-1,2	0,9-0,3	24,8-89,8	68,6-20,9
	NaOH	7	1,9-6,3	3,7-1,3	0,8-1,5	1,1-0,2	48,3-159,0	94,2-31,9
		14	0,8-5,4	3,4-1,5	0,4-1,6	1,0-0,3	19,9-136,3	85,0-37,8

min-máx – valor experimental mínimo e máximo; s – desvio padrão da média.

A comparação dos resultados de resistência das fibras acetiladas e impregnadas com as não tratadas, tendo como variável o tempo de exposição aos meios ácidos e alcalinos, mostrou que no geral a degradação das propriedades mecânicas ocorre de forma semelhante, e que as perdas ocorridas têm maior relação com as degradações geradas pelo tratamento que pelo tempo de exposição ao meio. As fibras de sisal acetiladas que, inicialmente apresentaram valores médios de 6,1N para a força, 1,9mm para o alongamento e 153MPa para a tensão,

apresentaram decréscimos máximos de 16% na força e tensão e de 47% no alongamento após 14 dias de imersão em solução de HCl. Para soluções de NaOH, no mesmo período, as perdas foram de 44% para a força e a tensão e de 63% para o alongamento. Esses resultados comprovam a maior sensibilidade das fibras acetiladas ao meio alcalino.

Para as fibras de sisal impregnadas o comportamento foi o oposto daquele observado para as acetiladas, onde no meio ácido a resistência mecânica das fibras apresentou as maiores degradações. As fibras impregnadas submetidas a meio ácido tiveram reduções máximas próximas a 30% nos valores de força e tensão e de 42% no alongamento; em meio alcalino esses decréscimos não superaram os 17%, em todas as propriedades mecânicas analisadas, quando comparado aos valores obtidos para as fibras logo após o tratamento (4N para força, 1,2mm de alongamento e 100MPa de tensão).

- **Fibras de Caroá**

Na Tabela 32 têm-se o desempenho mecânico das fibras de caroá não tratadas, acetiladas e impregnadas, após os ensaios de durabilidade em meios ácido e alcalino sob diferentes tempos de ensaio. A resistência mecânica das fibras de caroá tratadas e não tratadas foi afetada pelos meios a que foram submetidas, independente do tempo de ensaio. Quando submetidas ao meio ácido as propriedades mecânicas das fibras de caroá não tratadas apresentaram acréscimos em seus valores de até 48% na força e tensão e decréscimo de 28% no alongamento em soluções de HCl por até 14 dias. Em meio alcalino os resultados foram bastante diferentes daqueles observados em meio ácido, onde o desempenho mecânico apresentou perdas próximas a 8% para a força e para a tensão e 56% para o alongamento, até 7 dias, quando comparadas as fibras não tratadas.

As fibras de caroá não tratadas submetidas a solução de NaOH retiradas aos 14 dias não puderam ser ensaiadas, pois, além de se apresentarem aderidas umas as outras, estavam bastante quebradiças devido às interferências geradas pelo ataque do meio (Figura 51).

Os resultados de resistência das fibras de caroá acetilados mostraram que no geral a degradação das propriedades mecânicas ocorre de forma semelhante nos meios estudados, com pequena variação dos valores ao longo do tempo. As fibras submetidas a meio ácido apresentaram reduções de até 24% na força e tensão e de 19% no alongamento. Em meio alcalino essas reduções foram de 35% para a força, 40% para a tensão e de 38% para o alongamento, quando comparadas com a resistência das fibras de caroá simplesmente acetiladas, como visto no Capítulo 5, onde os valores médios de força, tensão e alongamento

foram da ordem de 5,4N, 245,4MPa e 1,6mm, respectivamente.

Tabela 32. Propriedades mecânicas das fibras de caroá não tratadas, acetiladas e impregnadas submetidas à durabilidade em soluções ácida e alcalina.

Tratamento	Solução	Tempo (dias)	Força (N)		Alongamento (mm)		Tensão (MPa)	
			min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s
Não tratada	HCl	7	2,5-6,7	4,8-1,3	0,9-1,8	1,3-0,3	112,9-303,0	215,8-58,4
		14	2,4-4,0	3,4-0,5	0,8-2,0	1,5-0,5	107,1-179,3	151,3-24,6
	NaOH	7	1,2-3,2	2,3-0,8	0,2-1,5	0,8-0,5	52,0-145,2	103,1-34,8
		14	-	-	-	-	-	-
Acetilada	HCl	7	2,2-7,0	4,2-1,4	0,4-2,1	1,5-0,6	100,8-317,7	191,0-62,3
		14	1,1-8,2	4,1-2,3	0,3-2,1	1,3-0,6	49,9-369,6	185,8-105,7
	NaOH	7	2,5-6,7	4,8-1,3	0,9-1,8	1,3-0,3	112,9-303,0	215,8-58,4
		14	1,0-5,0	3,5-1,2	0,3-1,3	1,0-0,3	45,6-220,0	146,6-51,7
Impregnada	HCl	7	1,0-5,0	2,8-1,5	0,3-2,6	1,7-0,8	45,6-226,3	127,4-68,1
		14	0,6-3,5	1,5-0,9	0,1-1,3	0,4-0,3	27,8-158,6	68,3-44,0
	NaOH	7	0,6-7,4	3,5-2,5	0,1-2,2	1,1-0,8	26,9-334,9	156,1-111,9
		14	0,7-2,5	1,5-0,6	0,1-1,2	0,6-0,4	33,3-114,4	66,3-28,0

min-máx – valor experimental mínimo e máximo; s – desvio padrão da média.

Para as fibras de caroá impregnadas ambos os meios provocaram modificações bastante significativas na resistência mecânica. Quando submetidas a meios ácidos e alcalinos as fibras de caroá apresentaram comportamento similar nas perdas da resistência e a maior influência nestes resultados foi determinada pelo tempo de ensaio. A resistência mecânica obtida para as fibras, em 14 dias de ensaio correspondeu, aproximadamente, a metade dos valores encontrados aos 7 dias. As fibras de caroá impregnadas submetidas a solução de HCl e NaOH apresentaram reduções de 60 a 75%, quando comparados aos valores das propriedades mecânicas das fibras impregnadas, Capítulo 7, com 4,3N de força, 195,9MPa de tensão e 1,5mm de alongamento.

De forma geral esses resultados mostraram que as fibras de caroá tratadas apresentaram comportamento semelhante às degradações quando submetidas a meios ácido e alcalino. Esse comportamento pode estar relacionado à morfologia da fibra.



Figura 51. Aspecto das fibras de caroá não tratadas após 14 dias em solução de NaOH a  $0,1\text{meq.L}^{-1}$ .

- **Fibras de Curauá**

Os valores obtidos para as propriedades mecânicas das fibras de curauá submetidas aos meios ácido e alcalino, em períodos de tempo entre 7 e 14 dias, são mostrados na Tabela 33. O desempenho mecânico das fibras de curauá tratadas e não tratadas apresentou comportamento semelhante ao longo do estudo da durabilidade.

As fibras de curauá não tratadas quando submetidas a meio ácido apresentaram reduções de até 51% na força, 27% na tensão e 48% no alongamento, em até 14 dias de ensaio. Quando submetidas ao meio alcalino por até 7 dias, o desempenho mecânico apresentou perdas de 45% para a força, 19% para a tensão e 24% para o alongamento, com relação aos valores das fibras impregnadas (Capítulo 7), em que se obteve os valores de 5,1N para a força, 2,1mm para o alongamento e 268,3MPa para a tensão.

Nas fibras de curauá não tratadas e acetiladas, submetidas a solução de NaOH por 14 dias (Figura 52), o meio promoveu degradações intensas que impossibilitaram a determinação das suas propriedades mecânicas.

Em até 7 dias de ensaio as fibras de curauá acetiladas apresentaram comportamento mecânico semelhante, independente do meio a que foram submetidas. Os decréscimos na resistência foram de 8% para a força e para a tensão e de 47% para o alongamento, quando submetidas ao meio ácido, em até 14 dias, quando comparadas às propriedades das fibras acetiladas (Capítulo 6), com 2,4N para a força, 185,8MPa para a tensão e 1,9mm para o alongamento.



Tabela 33. Propriedades mecânicas das fibras de curauá não tratadas, acetiladas e impregnadas submetidas à durabilidade em soluções ácida e alcalina.

Tratamento	Solução	Tempo (dias)	Força (N)		Alongamento (mm)		Tensão (Mpa)	
			min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s
Não tratada	HCl	7	1,7-4,1	2,6-0,9	0,8-1,8	1,2-0,4	132,7-319,2	205,8-67,4
		14	1,0-4,4	2,5-1,0	0,3-1,7	1,1-0,4	78,2-339,5	197,2-75,2
	NaOH	7	2,1-3,8	2,8-0,5	1,1-2,0	1,6-0,3	166,8-292,6	218,3-36,3
		14	-	-	-	-	-	-
Acetilada	HCl	7	0,6-5,0	2,7-1,3	0,2-1,5	1,0-0,4	46,9-393,5	206,7-102,3
		14	0,8-3,1	2,2-0,9	0,2-1,5	1,0-0,5	59,4-242,1	171,4-68,1
	NaOH	7	2,1-3,8	2,7-0,5	0,8-2,0	1,5-0,4	166,8-292,6	212,6-37,2
		14	-	-	-	-	-	-
Impregnada	HCl	7	0,7-4,2	2,6-1,3	0,2-2,0	1,2-0,6	54,5-326,5	202,2-101,0
		14	0,7-3,2	2,0-0,9	0,5-1,4	1,0-0,3	51,6-249,8	158,1-72,4
	NaOH	7	2,1-4,7	3,0-1,0	0,8-2,1	1,4-0,5	152,7-369,1	230,8-76,9
		14	2,0-5,8	2,9-1,2	0,9-1,9	1,3-0,3	156,3-453,2	227,5-95,7

min-máx – valor experimental mínimo e máximo; s – desvio padrão da média.

Com relação às fibras impregnadas submetidas a meio ácido, as diferenças obtidas entre os tempos de ensaio foram de até 23%, e as degradações geradas até o 14º dia resultaram em decréscimos de 26% na força, 23% na tensão e de 41% no alongamento. Lembrando que os valores das propriedades obtidas para as fibras simplesmente impregnadas foram de 2,7N para a força, 1,7mm para o alongamento e de 204,5MPa para a tensão.

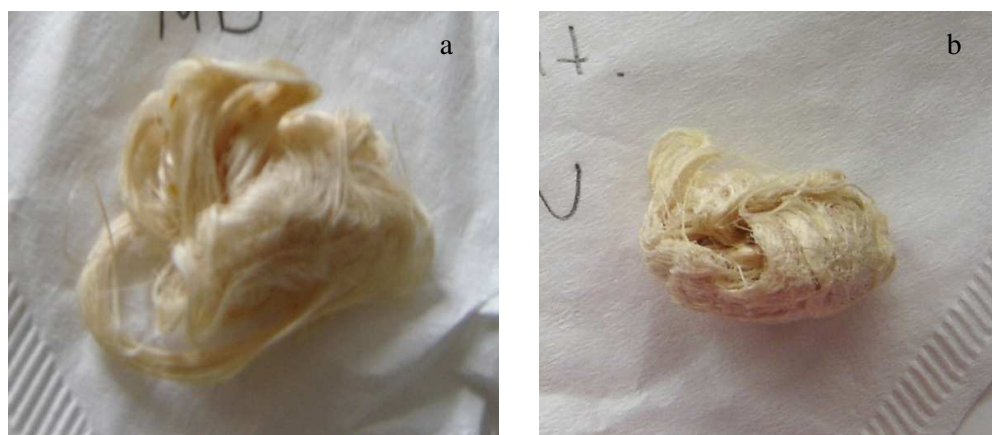


Figura 52. Aspecto das fibras de curauá após 14 dias em solução de NaOH a  $0,1 \text{ meq.L}^{-1}$ . a) não tratadas e b) acetiladas.

De forma geral os resultados mostraram que as fibras de curauá tratadas por acetilação apresentaram comportamento semelhante às não tratadas, com maior sensibilidade ao meio alcalino, e as impregnadas diferentemente das demais ao meio ácido.

## *7.5 Considerações sobre os efeitos dos tratamentos de acetilação e impregnação sobre a durabilidade das fibras vegetais estudadas*

### **7.5.1 Variação de massa**

De forma geral, as fibras de sisal tratadas por acetilação e impregnação demonstraram maior resistência ao ataque ácido e alcalino que às não tratadas. Na acetilação as fibras submetidas a meios ácidos e alcalinos apresentaram perdas de massa próximas aos 9,0% em 14 dias a  $0,1\text{meq.L}^{-1}$ , e nas impregnadas as perdas não ultrapassaram os 10%.

As fibras de caroá acetiladas e impregnadas tiveram comportamento diferenciado quanto a perda de massa em meios ácido e alcalino. Quando sujeitas ao ataque alcalino às fibras de caroá acetiladas apresentaram perdas de até 25% a  $0,1\text{meq.L}^{-1}$  em 14 dias. Nas fibras acetiladas submetidas ao ataque ácido foram registradas perdas menores de massa (~ 7%). Com a impregnação as fibras de caroá submetidas a todas as soluções utilizadas apresentaram perda máxima a 7,7%.

As fibras de curauá acetiladas submetidas ao ataque ácido tiveram perdas de massa de até 5% a  $0,1\text{meq.L}^{-1}$ , aos 14 dias. Quando submetidas às concentrações de NaOH, os valores de perda variaram entre 4,4 e 25,7%, conforme a concentração da solução. As perdas de massa ocorridas nas fibras de curauá impregnadas apresentaram valores máximos de 2,8% em solução de HCl e 11,2% ,em NaOH.

Estes resultados demonstram a viabilidade dos tratamentos acetilação e impregnação na conservação das fibras de vegetais em meios agressivos. E ainda, a maior sensibilidade das fibras vegetais ao meio alcalino e, a influência da concentração deste meio na degradação.

### **7.5.2 Resistência mecânica**

Os resultados de resistência mecânica após os ensaios de durabilidade mostraram que em geral as perdas ocorridas nas propriedades mecânicas das fibras vegetais acetiladas e impregnadas acontecem de forma semelhante, e que essas perdas têm sua maior contribuição nas degradações geradas pelo tratamento.

As fibras de sisal acetiladas apresentaram maior sensibilidade ao meio alcalino com redução de até 28% nas propriedades mecânicas, com relação à degradação em meio ácido. Nas fibras de sisal impregnadas a resistência mecânica em meio ácido apresentou degradações

até 25% maiores que aquelas submetidas ao meio alcalino.

A análise da resistência mecânica das fibras de caroá acetiladas, após os ensaios de durabilidade, mostrou que as fibras submetidas ao meio alcalino apresentaram maior sensibilidade a degradação, com aumentos de até 20% nas perdas, quando comparadas às fibras mantidas em meio ácido. Quando submetidas aos meios ácido e alcalino as fibras de caroá impregnadas apresentaram comportamento similar nas perdas da resistência mecânica, com reduções de até 75%, com diferenças não superiores a 16% entre meios.

Nas fibras de curauá acetiladas a resistência mecânica em meio ácido e alcalino, até os 7 dias de ensaio, tiveram comportamento semelhante. Em 14 dias as fibras de caroá tiveram decréscimos entre 8 e 47%, para o meio ácido, e em meio alcalino apresentaram severas degradações, inviabilizando-as. As fibras de curauá impregnadas apresentaram maior resistência mecânica quando submetidas ao meio alcalino, com degradações de 9 a 17% menores que nas fibras impregnadas, submetidas ao meio ácido.

## 8. CONCLUSÕES

- Hidrofilicidade das Fibras

- ✓ Com relação à hidrofilicidade o tratamento de acetilação para todos os tipos de fibras vegetais analisados apresentou comportamento semelhante nos percentuais de absorção de água, sendo que a 120°C por 1h foram registrados os menores valores correspondendo a absorções de até 38% em sisal, 47% em caroá e 37% em curauá, em até 24h.

- ✓ Para o tratamento de impregnação, com o licor pirolenhoso destilado (LPD), as fibras vegetais estudadas apresentaram os melhores resultados quanto à redução da hidrofilicidade.

- ✓ Com o pré-tratamento de hidrólise organossolve, a 120°C, e posterior impregnação, em todos os tipos de fibras vegetais analisados, os percentuais de absorção de água foram de 20% em sisal, 15% em caroá e 4% em curauá, em até 24h. Estes valores obtidos para a impregnação representaram reduções de 18% para o sisal, 32% para o caroá e de 33% para o curauá na absorção de água quando comparado aos resultados obtidos na acetilação.

- Propriedades Mecânicas das Fibras

- ✓ As fibras vegetais estudadas tiveram sua resistência mecânica afetada em todos os níveis de acetilação e impregnação aplicados neste trabalho.

- ✓ Os tratamentos de acetilação e impregnação promoveram às fibras de sisal e curauá decréscimos em todas as propriedades mecânicas analisadas. Com as fibras de caroá o comportamento foi diferenciado gerando aumento nos valores de resistência para os dois tratamentos.

- ✓ As fibras vegetais acetiladas a 120°C, por 1h, apresentaram maior viabilidade dentro das propostas deste estudo, com menor comprometimento da resistência mecânica. Nas fibras de sisal os decréscimos na resistência mecânica foram de até 30%, seguidas das fibras de curauá com perdas próximas aos 52%.

- ✓ Com o caroá o ganho na resistência ultrapassou os 120%, em todas as

propriedades analisadas. Com a hidrólise a 120°C e a impregnação as perdas ocorridas na resistência mecânica foram de até 55% nas fibras de sisal e de até 47% nas de curauá. Nas fibras de caroá a impregnação aumentou os valores de resistência, próximos aos 50%.

✓ Os resultados encontrados mostraram que a acetilação promoveu menores perdas da resistência mecânica nas fibras de sisal, em até 25%, e maiores ganhos para o caroá, próximos aos 60%, quando comparados ao tratamento de impregnação.

✓ Com relação às fibras de curauá as propriedades mecânicas obtidas em fibras acetiladas e impregnadas pouco diferenciaram.

- Espectroscopia no Infravermelho das Fibras

✓ A análise espectroscópica mostrou que em todos os níveis do tratamento de acetilação e impregnação com o licor pirolenhoso destilado (LPD), houve mudança na composição química dos tipos de fibras vegetais estudados pela adição acetato a celulose na fibra e deposição dos compostos presentes no licor pirolenhoso.

✓ Nas fibras acetiladas essas interferências puderam ser identificadas principalmente pelas intensidades nas bandas próximas a 1240 e 1750cm<sup>-1</sup>, características de acoplamentos C-O e C=O, presentes após o tratamento de acetilação. Para as fibras que passaram pela hidrólise organossolve e a impregnação as modificações mais expressivas foram aquelas correspondentes aos grupos C=C em bandas entre 1600 e 1400cm<sup>-1</sup>.

- Estudo do Comportamento Térmico das Fibras

✓ Todas as fibras vegetais tratadas com acetilação apresentaram comportamento semelhante quanto à degradação de seus constituintes, além do aumento da estabilidade térmica.

✓ Não foram observadas etapas de decomposição correspondentes às polioses e celulose amorfa. As perdas de massa referentes à decomposição das polioses e celulose apresentaram valores entre 74 e 79%; para as fibras acetiladas a 120°C, por 1h. A decomposição das ligninas apresentou perdas de massa entre 7 e 10% , e a temperatura final da decomposição da amostra não ultrapassou os 500°C.

✓ As fibras vegetais impregnadas tiveram comportamento térmico semelhante. A

decomposição térmica apresentou uma etapa não observada nas fibras acetiladas caracterizada como a degradação do licor pirolenhoso destilado presente na superfície das fibras, entre 15 a 17%. A decomposição das polioses e celulose amorfa gerou perdas de massa de 9 a 13% e de 28 a 34% na celulose cristalina. A estabilidade térmica das fibras impregnadas foi menor que aquela observada nas fibras não tratadas até próximo de 300°C. Acima desta temperatura a decomposição das fibras impregnadas é mais lenta, devido à carbonização de polifenóis presentes no LPD. O final do processo de decomposição térmica das fibras impregnadas ocorreu acima dos 650°C.

- Análise das Micrografias Eletrônicas de Varredura das Fibras
  - ✓ Através das micrografias foi possível observar que os tratamentos de acetilação e impregnação promoveram uma limpeza superficial das fibras vegetais diminuindo a hidrofobicidade da fibra pela diminuição das hidroxilas presentes nos anéis de açúcares, e diminuindo com essa deposição por acetilação o número de poros e outros elementos, passando a apresentar uma superfície mais lisa.
  - ✓ Os tratamentos propostos não geraram degradações que impossibilitassem a utilização destas fibras, o que pôde ser constatado pela integridade das paredes celulares parenquimáticas presentes.
  - ✓ Foi possível observar que em ambos os tratamentos a deposição dos produtos utilizados sobre a superfície, diminuiu sensivelmente a presença de poros.
  
- Análise da Cristalinidade das Fibras
  - ✓ Pela análise dos difratogramas das fibras vegetais observou-se que com os tratamentos de acetilação e impregnação o índice de cristalinidade diminuiu consideravelmente, demonstrando que em ambos os casos houve, possivelmente, a introdução de materiais de caráter não cristalino às fibras vegetais.
  - ✓ Os valores dos índices de cristalinidade observados no tratamento de impregnação para as fibras de sisal e curauá foram 2,7 e 6,6% mais altos que aqueles vistos para as fibras acetiladas.
  - ✓ Com relação às fibras de caroá o tratamento de acetilação apresentou índice de cristalinidade 2,3% superior à impregnação.

- Resistência das Fibras aos Meios Ácidos e Alcalinos

- ✓ Quando submetidas a meios agressivos as fibras vegetais tratadas por acetilação e impregnação demonstraram maior resistência ao ataque ácido e alcalino que às não tratadas.

- ✓ Na acetilação as fibras vegetais submetidas a meio ácido apresentaram perdas de massa menores, entre 5 e 9%, e quando submetidas a concentrações de NaOH o aumento na perda de massa pode chegar aos 25%.

- ✓ Nas fibras impregnadas a resistência na variação de massa foi maior e as perdas não ultrapassaram os 11%.

- ✓ As fibras impregnadas apresentaram maior estabilidade quanto à manutenção de sua massa inicial independente do meio agressivo.

- ✓ A redução na capacidade mecânica das fibras em durabilidade está relacionada a dois fatores: às degradações ocorridas durante o tratamento e a agressividade do meio.

## 9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo foram abordadas algumas sugestões importantes que visam o aprimoramento dos processos de tratamento das fibras vegetais objetivando a otimização dos resultados aqui obtidos.

Com base nas dúvidas e problemas encontrados ao longo da realização deste estudo sugere-se:

- A aplicação de outros tipos de reagentes no tratamento de acetilação de fibras vegetais, uma vez que, apesar da adoção realizada e dos resultados obtidos neste trabalho, alguns resultados de pesquisas apontam outras fontes eficientes com a mesma finalidade, mais ainda pouco exploradas.
- A melhoria no processo de impregnação pela otimização do sistema de acoplamento do licor na superfície das fibras vegetais, que pode ser feito por um método de pulverização, e da utilização das diferentes frações do licor pirolenhoso, principalmente das oleosas, averiguando a eficiência na impregnação.
- A caracterização química e morfológica das fibras vegetais após os tratamentos e ao longo dos ensaios de durabilidade.
- A aplicação das fibras vegetais tratadas nos melhores pontos observados em matrizes cimentíceas no intuito de verificar o comportamento das mesmas ao longo do tempo.



## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOPYAN, V.; SAVASTANO JÚNIOR, H.; JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Developments on vegetable fibre–cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 527–536, 2005.

AMICO, S. C.; COSTA, T. H. S.; CARRERA, L. C.; SANTANA, W.; GALVÃO, D. A. Caracterização de fibras de sisal da região nordeste do brasil. **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica**. Proceedings..., v. 2, p. 33-41, 2001.

ANJOS, M. A. S.; GHAVAMI, K.; BARBOSA, N. P. Uso de polpa de bambu como reforço de matrizes cimentíceas. Parte II: Uso de resíduos cerâmicos na matriz. **Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 7, n. 2, p. 346-349, 2003.

ARAÚJO, G. T. **Estudo químico e fisico-químico da *Mimosa hostilis Benth.*** Tese de Doutorado. USP/São Carlos. São Carlos, 2000. 147p.

BESSADOK, A.; LANGEVIN, D.; GOUANVÉ, F.; CHAPPEY, C.; ROUDESLI, S.; MARAIS, S. Study of water sorption on modified Agave fibres. **Carbohydrate Polymers**, n. 76, p. 74–85, 2009.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Program Polymer Science**, v. 24, p. 221–274, 1999.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

CARVALHO, R. F. **Compósitos de fibras de sisal para uso em reforço de estruturas de madeira**. Tese de Doutorado. USP/São Carlos. São Carlos, 2005. 133p.

COUTTS, R. S .P. A review of Australian research into natural fibre cement composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 518–526, 2005.

D' ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D'ALMEIDA, J. R. M. **Acetilação da fibra de bucha (*Luffa cylindrica*)**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 15, n. 1, p. 59-62, 2005.

FACCA, A. G.; KORTSCHOT, M. T.; YAN, N. Predicting the elastic modulus of natural fibre reinforced thermoplastics. **Composites: Part A**. v. 37, p. 1660-1671, 2006.

FAGURY, R. V. G. **Avaliação de fibras naturais para a fabricação de compósitos: açaí, coco e juta**. Dissertação de Mestrado. UFPA/Belém. Belém, 2005. 83p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York, Walter de Gruyter, 1984. 613 p.

FRANCO, H. P. J.; GONZÁLEZ, V. A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. **Composites: Part B**, v. 36, p. 597–608, 2005.

GATTO, E. G.; KAWABATA, C. Y.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Polpas kraft de *Agave sisalana* e de *Musa cavendishii* para reforço de fibrocimento alternativo. **Engenharia Agrícola**, v. 23, n. 2, p. 211-220, 2003.

HILL, C. A. S.; KHALIL, H. P. S. A.; HALE M. D. A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres. **Industrial Crops and Products**, v. 8, p. 53–63, 1998.

HOAREAU, W.; TRINDADE, W. G.; SIEGMUND, B.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 567-576, 2004.

HOMAN, W. J.; JORISSEN, A. J. M. Wood modification developments. **Heron**, v. 49, n. 4, p. 361-386, 2004.

JANKOWSKY, I. P. Os creosotos na preservação de madeiras. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, n. 34, p. 5-14, 1986.

JANKOWSKY, I. P.; LEPAGE, E. S. O creosoto de *Eucalyptus* spp como preservativo para madeiras. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, n. 33, p. 47-57, 1986.

JUÁREZ, C.; DURA, A.; VALDEZ, P.; FAJARDO, G. Performance of “*Agave lecheguilla*” natural fiber in Portland cement composites exposed to severe environment conditions. **Building and Environment**, v. 12, p. 1-7, 2005.

KAPULSKIS, T. A.; JESUS, R. C.; MEI, L. H. I. Modificação química de fibras de coco e sisal visando melhorar suas interações interfaciais com matrizes poliméricas biodegradáveis. **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Anais...Campinas: UNICAMP, 2003. 6p.

KHALIL, H. P. S. A.; ISMAIL, H.; ROZMAN, H. D.; AHMAD, M. N. The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 1037-1045, 2001.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. Curitiba: UFPR, 3ª ed, 2005. 86p.

KURUVILLA, J.; MEDEIROS, S.E.; CARVALHO, H. L. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 136-141, 1999.

LEAL, A. F. **Utilização de resíduos das indústrias de cerâmicas e de calçados na elaboração de materiais e produtos à base de cimento portland reforçados com fibras de sisal**. Tese de Doutorado. UFCG/Campina Grande. Campina Grande, 2004. 112p.

LEÃO, A. L.; ROWELL, R.; TAVARES, N. Applications of natural fibers in automotive industry in Brazil-thermoforming process. **Science and Technology of Polymers and Advanced Materials**, p. 755-761, 1998.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. **Journal Polymer Environmental**, v. 15, p. 25–33, 2007.

LIMA, P. R. L. **Análise teórica e experimental de compósitos reforçados com fibras de sisal**. Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2004. 263p.

LU, X.; ZHANG, M. Q.; RONG, M. Z.; SHI, G.; YANG, G. C. Self-reinforced melt processable composites of sisal. **Composites Science and Technology**, n. 63, p. 177–186, 2003.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009.

MARTINS, M. A. **Fibras de sisal: mercerização, acetilação e aplicação em compósitos de borracha de pneu triturado**. Tese de Doutorado. UNICAMP/Instituto de Química. Campinas, 2001. 163p.

MELO FILHO, J. A. **Desenvolvimento e caracterização de laminados cimentícios reforçados com fibras longas de sisal**. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2005. 114p.

MOTHÉ, C. G.; ARAÚJO, C. R. Compósitos de poliuretano com fibras de curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 4, p. 274-278, 2004.

MOTTA, L. C. **Melhoria do desempenho de fibras de coco e sisal para reforço de matrizes cimentícias através de tratamento termomecânico e impregnação de resinas**. Tese de Doutorado. USP/Escola Politécnica. São Paulo, 2005. 133p.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement. **2nd International Wood and Natural Fibre Composites Symposium**. Proceedings... Kassel: Germany, 1999. 15p.

RAMSDEN, M. J.; BLAKE, F. S. R.; FEY, N. J. The effect of acetylation on the mechanical properties, hydrophobicity, and dimensional stability of *Pinus sylvestris*. **Wood Science and Technology**, v. 31, p. 97-104, 1997.

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

ROWELL, R. M.; BANKS, W. B. **Water repellency and dimensional stability of wood**. Gen. Tech. Rep. FPL-50. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1985. 24 p.

ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. Characterization and factors effecting fiber properties. In: **Natural polymers and agrofibers based composites**: preparation, properties and applications. São Carlos: USP-IQSC/Embrapa Instrumentação Agropecuária/UNESP, p. 115-134, 2000.

SAMPAIO, E. V. S. B.; GAMARRA-ROJAS, C. F. L. G.; ARAÚJO, M. S. B. **Espacialização do uso da vegetação nativa no semi-árido nordestino**. IX Seminário sobre a Viabilização do Semi-Árido. UFPE/SEBRAE, 2003. 39p.

SARMIENTO, C. R.; FREIRE, W. J. Argamassa de cimento e areia combinada com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Engenharia Agrícola**, v. 17, n. 2, p. 1-8, 1997.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites: Part A**, n. 38, p. 1694–1709, 2007(b).

SAVASTANO JÚNIOR, H. **Zona de transição entre fibras e pasta de cimento Portland: caracterização e inter-relação com as propriedades mecânicas do compósito**. Tese de Doutorado. USP/Escola Politécnica. São Paulo, 1992. 209p.

SAVASTANO JÚNIOR, H.; PIMENTEL, L. L. Viabilidade do aproveitamento de resíduos de fibras vegetais para fins de obtenção de material de construção. **Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 4, n. 1, p. 103-110, 2000.

SILVA, A. C. **Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2002. 145p.

SILVA, O. R. R. F.; SUINAGA, F. A.; COUTINHO, W. M.; CARTAXO, V. W. **Cadeia produtiva**. Em: Sisal do Brasil. SINDIFIBRAS: Salvador, 2006. 16p.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVEIRA, D. G.; AMORIM, E. P.; JESUS, O. N.; SOUZA, F. V. D.; PESTANA, K. N.; SANTOS, V. J.; SANTANA, J. R. F. Variabilidade genética de populações naturais de caroá por meio de marcadores RAPD. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, n.3, p.283-290, 2009.

SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; PAOLI, M. A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymer**, n.77, p. 47-53, 2009.

SUBRAMANIAN, K.; KUMAR, S. P.; JEYAPAL, P.; VENKATESH, N. Characterization of lignocellulosic seed fibre from *Wrightia Tinctoria* plant for textile applications—an exploratory investigation. **European Polymer Journal**, n.41, p. 853–861, 2005.

TANOBE, V.; MOCHNACZ, S.; MAZZARO, I.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. Caracterização de biocompósitos poliéster/Luffa cilíndrica ou sisal. Anais... **58º Congresso Anual da ABM**, p. 1681-1690, 2003.

TOLÊDO FILHO, R. D.; KURUVILLA, J.; GHAVAMI, K.; ENGLAND, G. L. The use of sisal fibre as reinforcement in cement based composites. **Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 3, n. 2, p. 245-256, 1999.

TOLÊDO FILHO, R. D.; SCRIVENER, K.; ENGLAND, G. L.; GHAVAMI, K. Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites. **Cement & Concrete Composites**, 22, p. 127-143, 2000.

TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. **Composites: Part A**, n. 38, p. 1710–1721, 2007(a).

TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. **Composites: Part A**, n. 38, p. 2227–2236, 2007(b).

TSERKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N. E.; SIMON, F.; PANAYIOTOU, C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. **Composites: Part A**, v. 36, p. 1110–1118, 2005.

WANG, W.; SAIN, M.; COOPER, P. A. Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 379–386, 2006.

WINANDY, J. E.; ROWELL, R. M. The chemistry of wood strength. **Advances in the Chemistry Series**, n. 207, p. 211-255, 1984.

# APÊNDICE



Tabela 34. Resumos das análises de variância dos dados de absorção de água das fibras vegetais de sisal, caroá e curauá, em função do nível de acetilação para cada tempo de ensaio.

<b>Sisal</b>				
F.V.	G.L.	Quadrado Médio		
		1/2h	2h	24h
Tratamento	3	94,3**	86,9**	71,0**
Resíduo	8	5,2	4,4	7,8
<b>Caroá</b>				
F.V.	G.L.	Quadrado médio		
		1/2h	2h	24h
Tratamento	3	262,9**	188,2**	200,1**
Resíduo	8	5,3	19,0	24,0
<b>Curauá</b>				
F.V.	G.L.	Quadrado médio		
		1/2h	2h	24h
Tratamento	3	4,4 <sup>NS</sup>	14,9 <sup>NS</sup>	28,8 <sup>NS</sup>
Resíduo	8	21,7	8,0	13,6

F.V. - Fator de Variação; G.L. - Grau de Liberdade; \*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade; <sup>NS</sup> não significativo.

Tabela 35. Resumos das análises de variância dos dados de absorção de água das fibras vegetais de sisal, caroá e curauá, em função do nível de impregnação para cada tempo de ensaio.

<b>Sisal</b>				
F.V.	G.L.	Quadrado Médio		
		1/2h	2h	24h
Tratamento	3	253,9**	315,6**	331,9**
Resíduo	8	6,4	2,8	1,3
<b>Caroá</b>				
F.V.	G.L.	Quadrado médio		
		1/2h	2h	24h
Tratamento	3	101,6*	57,9 <sup>NS</sup>	45,9 <sup>NS</sup>
Resíduo	8	17,5	30,5	18,0
<b>Curauá</b>				
F.V.	G.L.	Quadrado médio		
		1/2h	2h	24h
Tratamento	3	73,9*	65,6 <sup>NS</sup>	58,9 <sup>NS</sup>
Resíduo	8	17,4	17,3	16,8

F.V. - Fator de Variação; G.L. - Grau de Liberdade; \* significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade; <sup>NS</sup> não significativo.