



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

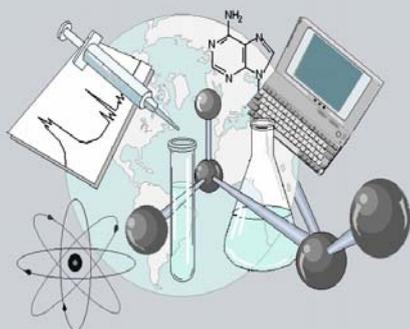
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA,
MORFOLÓGICA E DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE
COMPÓSITOS POLIETILENO PÓS-CONSUMO COM FIBRAS DE
SISAL E COM CASCAS DE ARROZ”**

Dissertação apresentada por
Silvia Luciana Fávaro ao Programa
de Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química do Centro
de Ciências Exatas da Universidade
Estadual de Maringá como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Química

CE



Centro de
Ciências Exatas

MARINGÁ, MARÇO/2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

*Aos meus pais, Antônio e Santa,
pela dedicação, incentivo e oportunidade.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela determinação que deu ao homem, que nos faz seguir em frente mesmo nas mais diversas dificuldades.

Ao professor Eduardo Radovanovic, pela orientação, paciência, atenção e, sobretudo, pela amizade.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Marcio e Marcos, que cortaram as fibras de sisal.

Ao Sebastião, Fernando e Donizete, pelo auxílio na extrusão dos compósitos.

Ao Ricardo (INGEPLAST), pela injeção dos corpos de prova.

Ao Prof. Marco Aurélio De Paoli do Instituto de Química da UNICAMP, e especialmente à Léa, à Cassiana e ao Renato, pelo auxílio nos ensaios mecânicos.

À EMBRAPA, pelo fornecimento das fibras de sisal.

Às amigas Juliana, Kiara e Valquiria, pela grande amizade e apoio nas mais duras dificuldades.

Ao Fernando, pelo carinho e apoio.

À minha família, pela dedicação e amizade.

Aos amigos do laboratório, pela cumplicidade e amizade.

RESUMO

Fibras naturais são cada vez mais utilizadas como reforço de materiais plásticos, visando melhores propriedades mecânicas dos materiais finais. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi preparar compósitos utilizando como matriz o polietileno pós-consumo (PE) e como reforço fibras de sisal e cascas de arroz. Para uma melhor incorporação das fibras na obtenção dos compósitos a superfície do PE foi oxidada, utilizando solução de permanganato de potássio em meio ácido. Medidas de ângulo de contato com água revelaram a obtenção de materiais mais hidrofílicos. Para uma melhor compatibilidade entre as fibras e o PE, as fibras (sisal e cascas de arroz) passaram pelo processo de mercerização com hidróxido de sódio e em seguida foram acetiladas. A caracterização destas etapas foi feita através da técnica de FTIR e RMN ^{13}C . Os compósitos foram preparados a partir de material modificado e não modificado, contendo 5 ou 10% de fibras. As diferentes formulações foram processadas por extrusão, e os materiais obtidos analisados por microscopia eletrônica de varredura. A análise morfológica indicou que a modificação química de um dos materiais é suficiente para aumentar a compatibilidade entre eles. Para a caracterização das propriedades mecânicas foram realizados ensaios de resistência à tração e flexão e resistência ao impacto Izod. As análises mecânicas indicaram melhor desempenho mecânico dos compósitos quando comparado a matriz pura. Os melhores resultados foram observados para os compósitos preparados a partir de fibras de sisal modificadas e polímero não modificado.

Palavras-Chave: Compósitos. Polietileno Pós-consumo. Sisal. Casca de Arroz.

ABSTRACT

Natural fibers have been widely used as reinforcement in plastic materials to manufacture materials with excellent mechanical properties. In this work, the composites were prepared from a recovered high density polyethylene (PE) matrix and fibers of sisal and rice husk. Chemical modification of PE was used to improve the incorporation of fibers over the preparation of the composites. Water contact angle measurements revealed that the chemically modified PE had a more hydrophilic character than the unmodified PE. Both the fibers were mercerized with NaOH solution followed by a process of acetylation. FTIR, NMR ^{13}C spectroscopy were used to characterize the chemically modified fibers. By using an extrusion process, the composites were prepared from either the modified or the unmodified materials, consisting of 5 or 10% fibers. Morphology of obtained materials was evaluated by images of scanning electron microscopy (SEM). It was found that the chemical modification of both the polymer and the fibers improves the adhesion between them. Flexural and impact tests, used in determination of mechanical properties, demonstrated that the composites had better mechanical performance than the polymer matrix. It is important to report that the composites with modified sisal fiber and unmodified polymer had a more prominent mechanical property.

Keywords: Composites. Recovered Polyethylene. Sisal. Rice Husk.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 Reciclagem de plásticos	4
2.2 Polietileno.....	7
2.2.1 Polietileno de alta densidade (PEAD)	8
2.3 Fibras naturais	8
2.3.1 Sisal	11
2.3.2 Cascas de arroz.....	17
2.4 Materiais compósitos.....	18
2.4.1 Agentes de acoplamento matriz-reforço.....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Materiais	21
3.1.1 Polímeros	21
3.1.2 Fibra de sisal.....	21
3.1.3 Casca de arroz.....	21
3.1.4 Reagentes.....	21
3.2 Modificação Química dos Polímeros	22
3.2.1 Planejamento Fatorial	22
3.2.2 Modificação do polietileno pós-consumo	23
3.3 Modificação Química das Fibras.....	23
3.3.1 Sisal	23
3.3.2 Cascas de arroz.....	23
3.3.3 Mercerização das fibras.....	24
3.3.4 Acetilação das fibras.....	24
3.4 Preparação dos Compósitos.....	25
3.4.1 Extrusão	25
3.4.2 Injeção	25
3.5 Técnicas de Caracterização	25
3.5.1 Medidas de ângulo de contato com água.....	25
3.5.2 Análise de FTIR-HATR	26

3.5.3	Análise de FTIR	26
3.5.4	Análise de RMN ¹³ C.....	26
3.5.5	Análise Termogravimétrica	27
3.5.6	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	27
3.5.7	Microscopia eletrônica de varredura	27
3.5.8	Análise das propriedades mecânicas dos compósitos.....	27
3.5.8.1	Resistência à tração	28
3.5.8.3	Resistência ao Impacto Izo	28
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	Planejamento Fatorial	29
4.2	Caracterização dos Materiais.....	31
4.2.1	Medidas de ângulo de contato com água.....	31
4.2.2	Análise Morfológica	31
4.2.3	Análise FTIR	36
4.2.4.	Análise de RMN ¹³ C.....	39
4.2.5	Análise Térmica.....	41
4.3	Caracterização dos Compósitos.....	45
4.3.1	Análise morfológica dos Compósitos Extrudados	45
4.3.2	Análise Mecânica	50
4.3.2.1	Resistência à tração	50
4.3.2.2	Resistência à Flexão	51
4.3.2.3	Resistência ao Impacto	53
4.3.3.	Análise Térmica.....	54
4.3.4.	Análise Morfológica dos Compósitos Injetados.....	57
5.	CONCLUSÕES.....	60
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
	REFERÊNCIAS	63

1. INTRODUÇÃO

A busca de tecnologias ecologicamente corretas tem se tornado uma grande preocupação nos últimos anos. O novo paradigma do desenvolvimento econômico está voltado para propiciar a melhoria de vida das futuras gerações, incorporando na sua concepção modos de produção menos poluentes e impactantes. O desenvolvimento econômico sustentável requer uma transição gradual para uma economia de ciclo de vida em que a produção, o uso e a disposição de bens e serviços sejam gerenciados de modo a terem um impacto mínimo nos ecossistemas.

A tecnologia que possibilitou um vertiginoso desenvolvimento humano começou a ser questionada em função do preço a ser pago pelo progresso econômico das últimas décadas. Infelizmente, os produtos gerados industrialmente não desaparecem após esgotarem os seus usos. A grande quantidade de materiais descartáveis (produtos farmacêuticos, cirúrgicos, domésticos, etc.) não-degradáveis tem provocado sérios problemas ambientais, econômicos, sociais e legais.

Dentro desse quadro agravante, a sociedade começa a discutir as questões relacionadas à variável ambiental, proporcionando um desenvolvimento econômico baseado em tecnologias industriais mais limpas que possam contribuir para reduzir a geração de resíduos, utilizando, de forma mais eficiente, matérias-primas e energia. Uma das maiores preocupações é com o desenvolvimento de materiais poliméricos. A sua expansão pode ser observada no nosso dia a dia, através dos inúmeros bens de consumo que nos cercam. Uma grande variedade de polímeros surgiu decorrente do desenvolvimento de novos processos de polimerização¹. Uma alternativa como destino desses materiais é a reciclagem. Entretanto, para os materiais reciclados podem ser requeridas algumas propriedades finais específicas². Uma alternativa ecologicamente correta para a modificação de algumas das propriedades dos polímeros é a utilização de fibras naturais na preparação de materiais compósitos.

Em resposta a essas necessidades, a sociedade tem que se preocupar seriamente com o aproveitamento das fibras naturais para o próximo milênio. Nesse sentido, a utilização de materiais renováveis e ambientalmente seguros terá substancial importância para a proteção do ar, da água, do solo e das florestas. A utilização total ou parcial de fibras vegetais como substitutas de diversos produtos sintéticos ou outras fibras minerais tem apresentado um grande potencial de aplicação tecnológica.

O emprego de compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras naturais lignocelulósicas vem tendo um crescente desenvolvimento nos últimos anos³. As fibras vegetais, além de apresentarem muitas vantagens em relação às fibras sintéticas (baixo custo, fontes renováveis, baixa abrasividade) são também promissoras devido ao desempenho mecânico obtido por seus compósitos em relação aos obtidos com fibras sintéticas como, por exemplo, a de vidro³⁻⁵. Muitas fibras naturais como: celulose, madeira, juta, kenaf, abacaxi, coco e sisal têm sido utilizadas como reforço em materiais compósitos⁶.

O sisal é uma das fibras naturais mais utilizadas mundialmente, sendo o Brasil um dos maiores produtores. O sisal tem apresentado uma série de vantagens que já estão viabilizando a sua aplicação em várias indústrias do ramo automobilístico. Várias indústrias fornecedoras de peças plásticas para as montadoras de automóveis, ônibus e caminhões já vêm utilizando fibras vegetais em suas formulações, dentre os quais se destacam fibras vegetais nas seguintes peças: revestimentos internos da cabina (teto, parede traseira e portas), apoio de cabeça e encosto de banco, pára-sol externo, painel de instrumentos, bolsa de ferramentas, encapsulamento de cabina/motor e pára-choque. Existe, também, o desenvolvimento desses materiais plásticos reforçados com fibras de sisal para o uso na construção civil, como, por exemplo, em substituição de placas de madeira ou em formulação com argamassa⁷.

Outra fibra natural que tem sido estudada é a casca de arroz. Devido a sua alta produção mundial, cerca de 120 milhões de toneladas ao ano, tem se tornado um grande problema para

os rizicultores já que é de difícil eliminação no solo, pois tem um alto teor de lignina e sílica⁸. Muitos estudos têm sido realizados procurando tornar viáveis aplicações para este material, entre as quais pode ser citada a sua utilização como combustível e a aplicação do resíduo como material de reforço para elastômeros, sua transformação em carvão ativo, a utilização em leitos de filtração, como material isolante para a construção de casas, e mais recentemente como material de reforço em compósitos^{9,10}.

A utilização de fibras naturais em materiais compósitos utilizando como matriz polímeros como o polietileno e o polipropileno poderá propiciar a estes polímeros um ganho em seu valor agregado, pois possibilitará sua utilização na fabricação de produtos finais que necessitam de plásticos com desempenho mecânico diferenciado¹¹. Entretanto, uma grande desvantagem é a falta de adesão entre as fibras e as matrizes poliméricas. Fibras lignocelulósicas são hidrofílicas, enquanto os polímeros usualmente utilizados como matrizes são hidrofóbicos. Assim, inúmeros tratamentos físicos e químicos têm sido desenvolvidos para melhorar a compatibilidade entre estes materiais e, portanto, aumentar o desempenho dos compósitos fabricados com fibras naturais¹⁰.

Este trabalho teve como objetivo preparar compósitos de polietileno pós-consumo/fibras de sisal e de polietileno pós-consumo/cascas de arroz, e caracterizar suas propriedades físico-químicas, morfológicas e mecânicas, assim como, comparar o desempenho mecânico de compósitos reforçados com fibras sisal de compósitos reforçados com casca de arroz.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Reciclagem de plásticos

Reciclagem é um termo utilizado para indicar o reaproveitamento de metais, plásticos, papéis, vidros, ou qualquer outro material, orgânico ou inorgânico, recuperando-o ou retransformando-o para aproveitamento ou novo uso. O vocábulo surgiu na década de 1970, quando as preocupações ambientais passaram a ser tratadas com maior rigor, especialmente após o primeiro choque do petróleo, quando reciclar ganhou importância estratégica¹². Na maior parte dos processos, o produto reciclado é completamente diferente do produto inicial.

Todo material, quando não tem mais valor de uso ou não existe mais utilidade em conservá-lo, é denominado resíduo ou lixo. Atualmente, a geração de resíduos sólidos apresenta três aspectos a serem considerados: seu volume crescente; complexidade do resíduo, poluição visual. Desta forma, os materiais plásticos têm se tornado uma grande preocupação ambiental, além do seu volume crescente, traz consigo um aspecto extremamente negativo, que é o seu volume aparente ou o chamado “lixo visual”.

A parcela de resíduo plástico gerado no Brasil é cerca de 6% do volume total de resíduo sólido produzido por ano, conforme uma pesquisa realizada pelo IPT – Instituto Tecnológico de São Paulo (Figura 2.1). Na fração que corresponde a 6% os plásticos podem ser distribuídos conforme Figura 2.2².

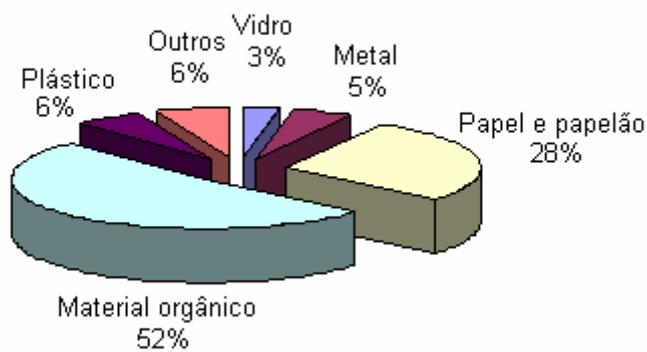


Figura 2.1. Distribuição do volume de materiais que compõem o resíduo sólido urbano.

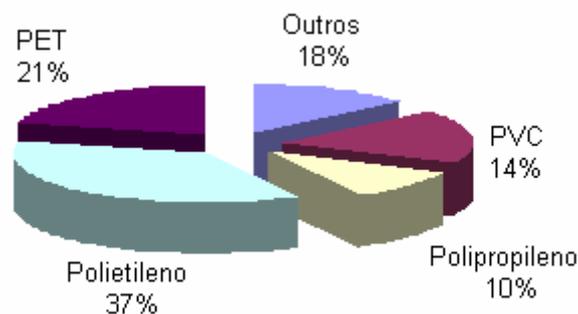


Figura 2.2. Distribuição média dos plásticos encontrados no volume total de resíduos sólidos.

O índice de reciclagem mecânica de plásticos (transformação dos resíduos plásticos em grânulos para a fabricação de novos produtos) no Brasil é de 16,5%, sendo superado apenas pela Alemanha (31,1%) e pela Áustria (19,1%). A indústria da reciclagem de plásticos no Brasil é formada por cerca de 490 empresas recicladoras, 80% delas concentradas na região Sudeste. Juntas, elas faturam cerca de R\$ 1,22 bilhão e geram 11.500 empregos diretos. Têm capacidade instalada para reciclar 1,05 milhão de toneladas por ano. A campeã na reciclagem de plásticos pós-consumo é a região Sudeste com 58%, seguida pelas regiões Sul (24,9%) e Nordeste (14,5%). A comparação da reciclagem de plásticos no Brasil com a dos países desenvolvidos mostra resultados que são surpreendentes, isso porque o índice brasileiro está muito acima de nações como Grécia (1,95%), Portugal (2,9%), Irlanda (7,8%),

Inglaterra (8%), Suécia (8,3%), França (9,2%) e Dinamarca (10,3%), apesar de atualmente, menos de 5% dos municípios brasileiros (somente 237) serem dotados de coleta seletiva de resíduos, e de a reciclagem não ser obrigatória por lei no Brasil¹³.

A Figura 2.3 revela a composição percentual de material reciclado por 11 centrais de coleta de materiais da cidade de São Paulo, SP, no período de janeiro a março de 2004¹⁴.

Pode-se notar que o material de maior destaque na reciclagem é o PET, seguido claramente pelas aparas plásticas da indústria de embalagens. O polipropileno e o polietileno de alta densidade ocupam posição de destaque, compondo 9% e 15% do material recolhido, respectivamente, o que justifica o interesse na utilização destes materiais na obtenção de materiais compósitos de maior valor agregado.

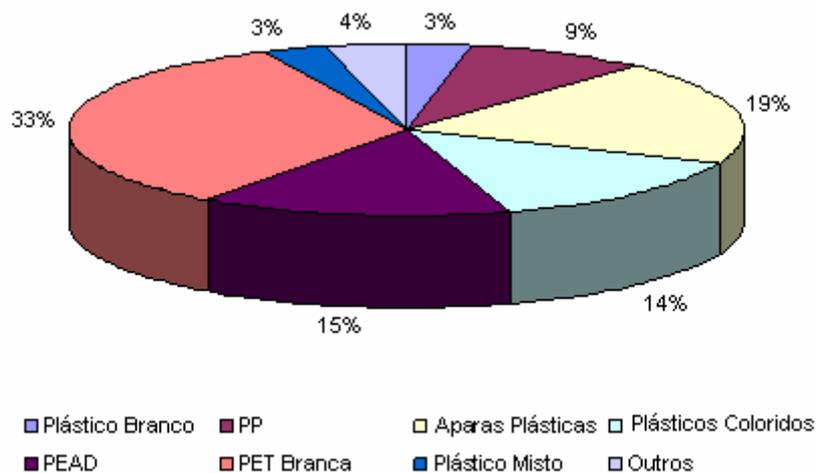


Figura 2.3. Composição percentual de material reciclado por 11 centrais de coleta de materiais da cidade de São Paulo, SP, no período de janeiro a março de 2004.

Na reciclagem mecânica, de modo geral, os materiais são separados por diferença de densidades, conforme Figura 2.4. Esta separação, na maioria das vezes, é dificultada pelas densidades próximas de alguns materiais¹⁵.

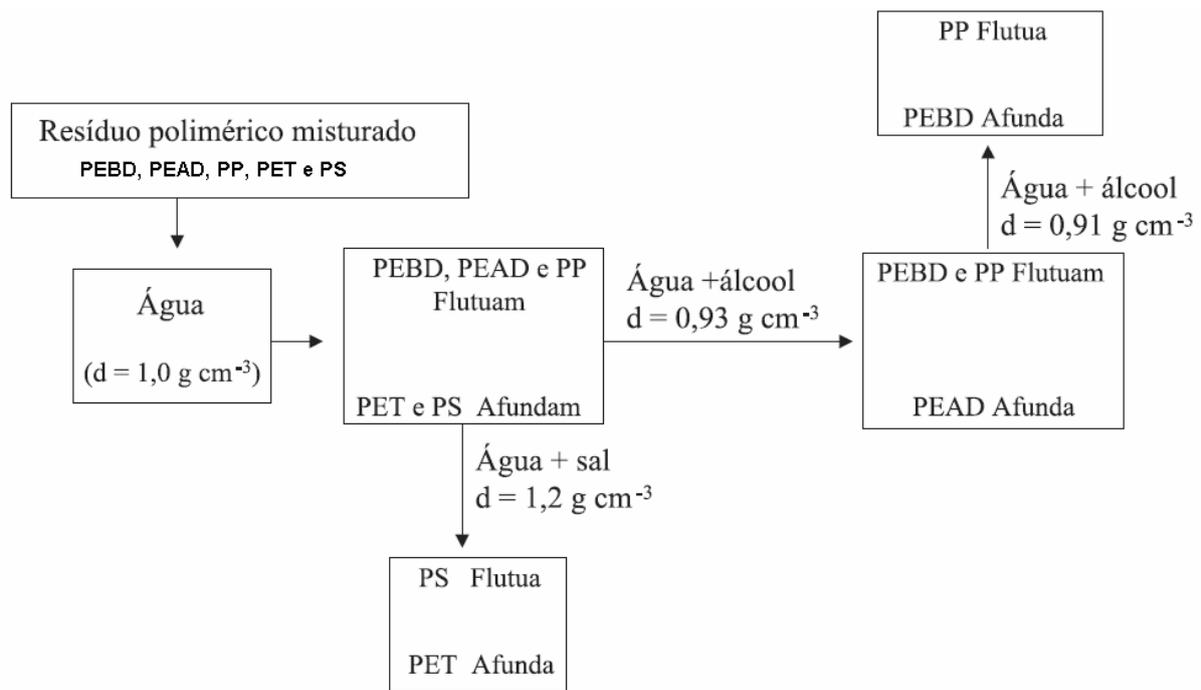


Figura 2.4. Esquema de separação de polímeros por diferença de densidades.

Fonte: SPINACÉ & DE PAOLI¹⁵

2.2 Polietileno

O polietileno (PE) é uma resina termoplástica amplamente utilizada em todo o mundo, pois apresenta excelente resistência química e também baixo custo comparado a outros plásticos¹⁶. O PE é facilmente processado por injeção e extrusão, comercialmente é utilizado na fabricação de embalagens alimentícias, brinquedos, material hospitalar e uma variedade de outras coisas. O polietileno é limitado apenas por apresentar baixo módulo de elasticidade e baixo ponto de fusão^{17,18}.

A unidade repetitiva do polietileno é $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_x$, mas também pode ser representado por $(-\text{CH}_2)$ assim chamado polimetileno¹⁶. O PE pode ser sintetizado por diferentes mecanismos, os mais utilizados são: processo por alta pressão; processo Ziegler-Natta; com catalisador Phillips; e utilizando Metalocenos¹⁹.

Dependendo do mecanismo de síntese pode-se obter polietileno com diferentes densidades. Assim, comercialmente eles são classificados em¹⁶:

- PE de baixa densidade (PEBD)
- PE de alta densidade (PEAD)
- PE linear de baixa densidade (PELBD)
- PE de ultra alta massa molar (PEUAMM)

2.2.1 Polietileno de alta densidade (PEAD)

O PEAD é um dos plásticos mais produzidos no mundo. Em 1998 a demanda mundial foi de $1,8 \times 10^{10}$ kg. Comercialmente dois métodos são comumente utilizados na síntese do PEAD; um envolve o catalisador Phillips e o outro envolve o sistema Ziegler-Natta¹⁶. O PEAD é linear de cadeia longa com poucas ramificações, altamente cristalino (65 a 90%) e com densidade entre 0,940 e 0,965 g/cm³.²⁰ Os métodos mais comuns de processar o PEAD são por moldagem e injeção a sopro, onde pode ser aplicado na fabricação de chaveiros, frascos (de talco, de óleo lubrificantes), embalagens, saquinhos (de supermercado), material hospitalar, capas para fios, engradados para bebidas, tampas, tanque de combustível, brinquedos, utensílios domésticos, entre outros².

2.3 Fibras naturais

Segundo KENNET e col.²¹ as fibras naturais podem ser divididas em quatro grupos: fibras de cascas; fibras de folhas de plantas; fibras lisas obtidas de talos, frutas e sementes; e fibras de madeira. Entretanto, todas as fibras são basicamente constituídas de celulose, hemicelulose e lignina. A Tabela 2.1 mostra a composição de diferentes tipos de fibras naturais^{5,22-24}.

Tabela 2.1. Composição química de algumas fibras naturais

Fibras	Celulose	hemicelulose	Lignina
Juta	58-63	21-24	12-14
Palha de milho	41	16	14
Algodão	88-96	--	--
Madeira	50-55	15-25	20-30
Sisal	66	12	10

As fibras naturais são constituídas por um aglomerado de células. Estas células são formadas por microfibrilas cristalinas, ricas em celulose, envolvidas em lignina e hemicelulose amorfas^{25,26}. Outros componentes como: pectina, substâncias graxas e substâncias solúveis em água, também podem ser encontradas nas fibras vegetais. A Figura 2.5 mostra um esquema de uma célula vegetal, onde S1, S2 e S3 representam as camadas que constituem a parede secundária, a lamela média e o lúmen da fibra, respectivamente. A superfície externa é aquela formada pela parede primária da fibra que fica em contato com a lamela média. A lamela média é localizada entre as células e tem função de ligá-las, nos primeiros estágios de crescimento, sendo composta principalmente de material péctico e depois se torna altamente lignificada. Cada parede é formada por um conjunto de macrofibrilas e estas são estruturadas por um conjunto de microfibrilas. As microfibrilas são formadas pelas macromoléculas de celulose que se dispõem em regiões amorfas e cristalinas. A parede primária é fina com 0,1 a 0,2 micrômetros, consistindo de celulose, hemicelulose, pectinas e proteínas, e é completamente embebida em lignina. As microfibrilas de celulose formam uma rede irregular na parte externa de parede primária. A parede secundária é composta de 3 camadas, a interna e externa são finas e a do meio mais espessa. Estas camadas são constituídas de lamelas formadas por microfibrilas quase paralelas entre as quais há lignina e hemicelulose. As camadas S1 e S3 contêm cerca de 3 a 4 lamelas e as microfibrilas

formam espirais para a direita e para a esquerda. A camada S2 forma a principal porção de parede celular e pode conter de 30 a 150 lamelas^{27,28}.

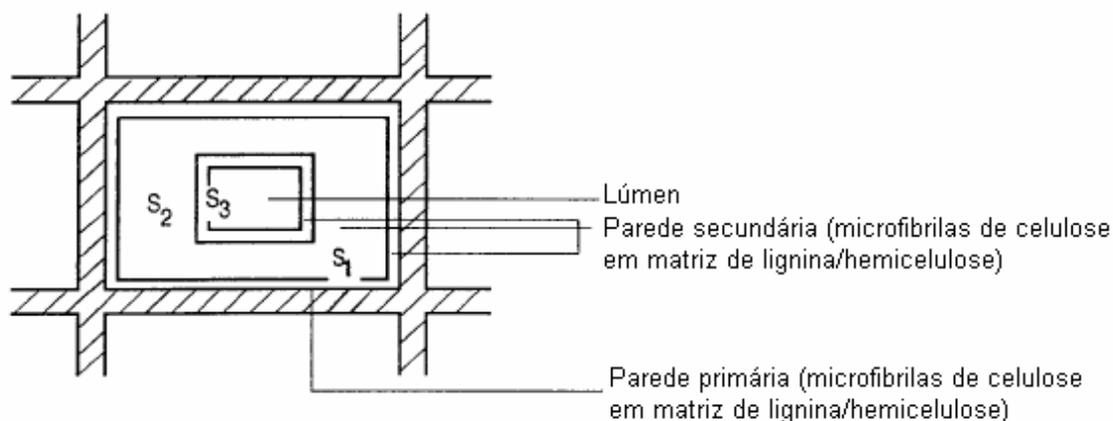


Figura 2.5. Representação esquemática de uma célula vegetal⁵

As fibras vegetais são consideradas materiais compósitos e o principal componente é a celulose, uma substância fibrosa, resistente e insolúvel em água. A celulose é um homopolímero linear não ramificado de 10.000 ou mais unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β -1,4 (Figura 2.6). Devido às ligações β as cadeias de D-glicose assumem uma conformação alongada e agregam-se lado a lado formando fibrilas insolúveis^{29,30}.

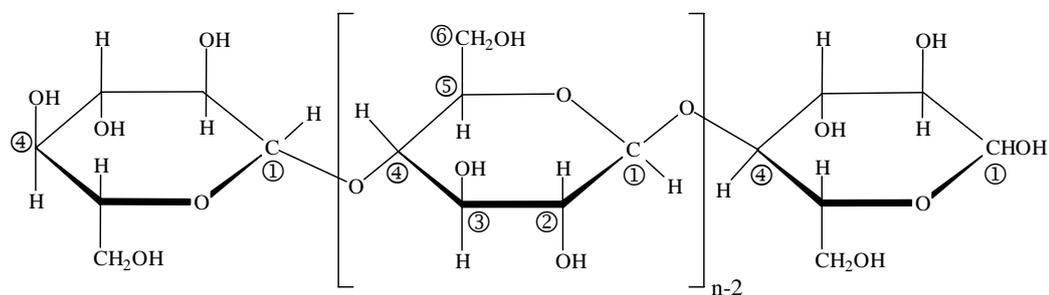


Figura 2.6. Estrutura molecular da celulose⁵

Entre os outros componentes das fibras podemos citar a hemicelulose e a lignina. A hemicelulose constitui um grupo heterogêneo de polissacarídeos, e diversos tipos de hemicelulose são encontrados em paredes celulares. A hemicelulose difere da celulose em três importantes aspectos: possui não somente unidades de D-glicose, exibe quantidade considerável de ramificações e o seu grau de polimerização é cerca de 100 vezes menor do que a celulose³⁰. A lignina é um complexo polimérico fenólico. Existem diversos monômeros possíveis para formar a lignina, os tipos dependem das fontes da natureza. Em geral a lignina é formada por três diferentes álcoois de fenilpropanóides: coneril, cumaril e sinapil. A função da lignina é de dar resistência mecânica aos vegetais e também como agente de proteção contra organismos patogênicos³¹.

2.3.1 Sisal

O sisal é originário da península de Yucatã, no México. Em 1834 as primeiras mudas foram levadas para o sul da Flórida (EUA) e a partir de 1892 começaram a ser cultivadas na África. De todas as variedades cultivadas atualmente, as que mais se destacam comercialmente são a *Agave sisalana Perrine*, popularmente conhecida como sisal e a *Agave fourcroydes Lamaire*, conhecida como henequém³². No Brasil as primeiras mudas de *Agave sisalana Perrine* foram introduzidas na Bahia em 1903³³, sendo esta a única espécie do gênero *Agave* comercialmente cultivada no Brasil³⁴. A fibra de sisal está entre as fibras vegetais mais utilizadas mundialmente³⁵.

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de fibras de sisal e sisal manufaturado. Em segundo lugar está o Quênia seguido pela Tanzânia. Aproximadamente 70% do sisal brasileiro beneficiado destinam-se aos mercados europeu e asiático, sendo 50% desse volume para Portugal, que dispõe de grande parque manufatureiro de fibras. Já o sisal manufaturado tem como principais importadores os Estados Unidos (86%) e Canadá (5%),

além de outros dezessete países em pequenas proporções. Em 1997, a produção nacional de fibras de sisal alcançou 135 mil toneladas, destas, 113 mil foram exportadas, sendo 26% de fibras e 74% de manufaturados³².

A cultura do sisal está concentrada na região nordeste brasileira e movimenta cerca de um milhão de trabalhadores, que dependem desta cultura como fonte de renda³⁵. O estado de Bahia responde por 86,7% de produção, com uma área de cultivo de 147 mil ha e a Paraíba por 11,1%. Os 2,2% restantes estão distribuídos entre os estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Pernambuco^{32,36}.

Dependendo das condições climáticas, dos tratos culturais e do tipo de muda, a *Agave sisalana* permite realizar o 1º corte aproximadamente 36 meses após a data de plantio em lugar definitivo, podendo ser colhida entre 50 a 70 folhas, sendo 30 a 40% delas curtas e impróprias para a cordoaria. Já o Híbrido 11648 produzido pela EMBRAPA-ALGODÃO, cuja planta está mostrada na Figura 8, que é uma agave mais tardia, leva em média 48 meses para sofrer o 1º corte, podendo ser colhidas entre 70 a 90 folhas. O corte deve ser feito manualmente, com uma pequena foice ou faca, rente ao tronco. Normalmente, a *Agave sisalana*, apresenta, para as condições de Nordeste, uma produção média de 180 a 250 folhas/ciclo e por planta. O ciclo produtivo dura em média 8 a 10 anos. No primeiro corte, podem ser colhidas 50 a 60 folhas, sendo 30% destas não aproveitadas para a cordoaria. Nos cortes subseqüentes, executados anualmente, são retiradas da planta, cerca de 30 folhas. O número de folhas recomendado para deixar na planta deve ser entre 7 a 9 folhas. O Híbrido 11648 apresenta produção média de 600 folhas durante o ciclo, que é de aproximadamente de 8 a 10 anos. No primeiro corte, são retiradas cerca de 120 folhas e nos cortes subseqüentes aproximadamente 60 folhas³⁷.

As fibras são extraídas de folhas, que possuem de 8 a 10 cm de largura e de 150 a 200 cm de comprimento. Da folha se obtém de 3 a 5% do seu peso em fibra. Os 95 a 97%

restantes constituem os chamados resíduos do beneficiamento, que são utilizados como adubo orgânico, ração animal e pela indústria farmacêutica^{38,39}. O beneficiamento das fibras compreende as etapas de desfibramento, lavagem, secagem, batimento e enfardamento. O transporte das folhas cortadas para o local de desfibramento geralmente é feito por asininos (jumentos). O desfibramento do sisal é a operação mais complexa e de maior custo. No Brasil, a extração da fibra era feita, de início, através de instrumento simples chamado farracho ou alicate, cujo processo, bastante rudimentar, baseava-se na raspagem da folha para a retirada da polpa ou mucilagem que envolve a fibra, por meio de lâminas de ferro. Posteriormente, com o aumento da área plantada desenvolveram-se rotores raspadores de acionamento mecânico, com base em raspadores mexicanos. Esta máquina, denominada "Motor de agave" ou "Máquina Paraibana" é, até hoje, a principal desfibradora dos sisalais do Brasil. Pela sua simplicidade, a Máquina Paraibana apresenta baixa capacidade operacional (em torno de 150 a 200 kg de fibra seca em um turno de 10 horas/dia) e produz grande desperdício de fibras (em média 20 a 30% da fibra contida na folha) como, também, envolve um número elevado de pessoas na sua operacionalização, aumentando assim os custos de produção. Finalmente essa máquina, pela sua rusticidade, exige um grande esforço dos operadores (puxadores) que trabalham em perfeita sintonia, da seguinte maneira: o primeiro operador segura a folha pela parte basal e introduz, na outra extremidade, aproximadamente 60% do seu comprimento, na boca de alimentação da máquina; em seguida, retira esta parte, que já foi desfibrada, auxiliado pelo segundo operador, que a inverte de posição e introduz a parte não desfibrada para completar a operação. Os puxadores utilizam luvas rudimentares de borracha de câmara de ar, para proteger as mãos dos efeitos nocivos do suco cáustico da folha. Em operação normal, desfibram-se em média 20 a 30 folhas por minuto ou 1200 a 1800 folhas por hora, ou 550 a 820 kg de folhas/hora³⁷⁻⁴⁰.



Figura 2.7. Fotografia do híbrido 11648 de sisal.

No Nordeste, grande parte dos produtores de sisal comercializa o produto na forma bruta, sem realizar a etapa de batimento ou escovamento. Esta operação é realizada em máquinas denominadas "batedeiras" e, geralmente se perde de 8 a 10% do peso original de fibra pela eliminação dos resíduos parenquimatosos, em forma de pó e fibras curtas, denominadas bucha. O pó pode ser aproveitado como adubo orgânico e ração animal. A bucha pode ser utilizada para obtenção de celulose, estofados e na indústria automobilística. Após o batimento, as fibras são selecionadas por tipo ou classe segundo os padrões de classificação vigentes no país produtor. No Brasil, com vistas a homogeneizar a comercialização, o governo estabeleceu a seguinte classificação da fibra do sisal³⁷:

Extra longa (EL)	Fibras acima de	111 cm.
Longa (L)	Fibras de	91 a 110 cm.
Média (M)	Fibras de	71 a 90 cm.
Curta (C)	Fibras de	60 a 70 cm.

As fibras podem ser classificadas quanto à qualidade obedecendo-se aos seguintes tipos: Superior (TS) - Fibras bem lavadas, secas, bem batidas ou escovadas, de coloração creme-claro, macias, brilhosas, com teor de umidade máxima de 13,5%, bem soltas e

desembaraçadas, isentas de manchas e impurezas, substâncias pécnicas, entrançamentos, nós, fragmentos, folhas e cascas.

Tipo 1 - Fibras em ótimo estado de maturação, de coloração creme-claro ou amarelada, bem batidas ou escovadas, com teor de umidade máxima de 13,5%, soltas, desembaraçadas, isentas de impurezas, substâncias pécnicas, entrançamentos, nós, fragmentos, folhas e cascas.

Tipo 2 - Fibras ligeiramente ásperas, com bom estado de maturação, secas e bem batidas e escovadas, de cor amarelada, com pequenas extensões esverdeadas, com umidade não superior a 13,5%, isentas de folhas e cascas. Tolera-se algumas fibras emaranhadas e pequena quantidade de substâncias pécnicas.

Tipo 3 - Fibras ásperas, com teor de umidade não superior a 13,5%, desembaraçadas, isentas de impurezas, e de cor amarelada, podendo apresentar a tonalidade esverdeada. Toleram-se algumas fibras emaranhadas, maiores concentrações de substâncias pécnicas e maior variação de cor em relação ao tipo 2.

A fibra industrializada é convertida em cordas, barbante, tapetes, sacos, bolsas, chapéus, vassouras, bem como em artesanato; além disso, tem utilização industrial na fabricação de pasta celulósica, que dará origem ao papel Kraft, de alta resistência, e a outros tipos de papel fino, tais como para cigarro, filtro, absorvente higiênico, fralda, etc. Na indústria de plásticos reforçados a principal utilização das fibras de sisal é a fabricação de fios agrícolas "Twines", para amarrar feno e palhas ou feixes de cereais³⁷.

A literatura relata diversos estudos onde as propriedades físico-químicas e a modificação da superfície das fibras são investigadas com objetivo de sua utilização em materiais compósitos⁴⁰⁻⁴⁶. Na década de 80, MUKHERJEE e col.⁴⁷ estudaram as propriedades mecânicas das fibras de sisal através de ensaio de tensão-deformação variando a velocidade dos ensaios, o diâmetro e o comprimento das fibras. Observaram que a velocidade

e o comprimento das fibras utilizadas nos ensaios influencia nas propriedades mecânicas e a variação do diâmetro das fibras não influenciou de forma significativa esta característica. As propriedades estruturais e térmicas das fibras de sisal foram investigadas por CHAND e col.⁴⁸⁻⁵⁰. Os resultados mostraram que as fibras estudadas apresentavam módulo de Young de 10,00 GPa, resistência a tração de 445,00 MPa e deformação na ruptura de 9%. Verificaram também que as propriedades mecânicas melhoram com a idade da planta e diminuem com o aumento da temperatura nos ensaios. Em materiais compósitos, as fibras de sisal já foram usadas como reforço em diversas matrizes tais como epóxi⁵¹⁻⁵³, polipropileno⁵⁴⁻⁵⁵ e polietileno⁵⁶. SELZER⁵⁵ estudou o comportamento mecânico de compósitos polipropileno/fibras de sisal submetidos a diferentes condições ambientais (NaOH, HCl e água fervendo), verificando que a água fervente foi o meio mais agressivo ao compósito. JOSEPH e col.⁵⁶ investigaram as propriedades do compósito polietileno/fibra de sisal, submetendo as fibras a diferentes tratamentos químicos com cardanol (resina da casca do cajueiro), isocianato, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e mercerização. Os autores concluíram que os compósitos com as fibras tratadas com cardanol e os compósitos com as fibras tratadas com peróxido mostraram desempenho superior.

Os resultados obtidos nestes trabalhos demonstram que a utilização das fibras de sisal em materiais compósitos, além das vantagens que as fibras vegetais apresentam em relação às sintéticas, é promissora devido ao desempenho mecânico obtido pelos compósitos em relação aos com fibras sintéticas. Entretanto, para a utilização destes compósitos, mesmo na área não estrutural, propriedades como a durabilidade do material e a homogeneidade da produção precisam ser otimizados⁵⁷⁻⁵⁹.

2.3.2 Cascas de arroz

A produção anual de arroz no mundo é de aproximadamente 600 milhões de toneladas, o que equivale a 120 milhões de toneladas em cascas⁸ (cascas de arroz representam cerca de 20% do peso do grão). Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2004) mostraram que o Brasil produziu cerca de 10,3 milhões de toneladas de arroz (2,1 milhões de toneladas de casca de arroz) na safra de 2003. A região sul do Brasil, no ano de 2003, foi a maior produtora nacional de arroz em casca, com aproximadamente 57% da produção total do país (Tabela 2.2)⁶⁰. A produção brasileira estimada para o ano de 2007 é de 11,05 milhões de toneladas⁶¹.

Tabela 2.2. Produção de arroz em casca no Brasil – safra 2003

Região	Produção (toneladas)	Produção Nacional (%)
Norte	1.264.568	12,3
Nordeste	1.099.113	10,6
Sudeste	309.391	3,0
Sul	5.925.125	57,3
Centro Oeste	1.736.406	16,8
Brasil	10.334.603	100,0

Fonte. IBGE – Levantamento sistemático da produção agrícola, 2003

No processo de beneficiamento do arroz, a casca é retirada por dois roletes de borracha que funcionam em direções opostas e com velocidades diferentes, retirando o grão de arroz do interior da casca. O arroz, ao passar através de um pequeno espaço existente entre os roletes, sofre um movimento de torção que possibilita a separação da casca do grão. Em

uma segunda etapa o arroz inteiro é separado da casca e de seus derivados, através de um sistema pneumático³⁷.

A casca de arroz é definida como uma capa lenhosa, dura e altamente silicosa, composta por 35% de Celulose, 25% de Hemicelulose, 20% de Lignina, 13% de cinzas e 7% de outros componentes⁶⁰. As cascas de arroz têm baixa densidade e peso específico, apresentam um alto poder energético, já que contêm quase 80% de seu peso em carbono. Suas cinzas são compostas basicamente de sílica e, portanto, bastante alcalinas.

Muitos estudos têm sido realizados procurando tornar viáveis aplicações para as cinzas de casca de arroz, entre os quais podem ser citados a sua utilização como: carga em polímeros; material absorvente, suporte de catalisadores metálicos; síntese de zeólitas, produção de cimento e uso em concreto, produção de carbetos de silício, produção de sílica pura, e produção de diferentes tipos de silicatos. Entretanto, um número restrito de trabalhos tem sido publicado utilizando cascas de arroz como reforço em material compósito¹⁴.

2.4 Materiais compósitos

Muitos dos produtos atuais exigem materiais com propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais, principalmente para aplicações aeroespaciais, subaquáticas e de transportes⁶³. Desta forma, surge a necessidade do desenvolvimento de materiais combinados com propriedades distintas dos materiais convencionais. Essas combinações estão sendo ampliadas através do desenvolvimento de materiais compósitos. O desenvolvimento de compósitos pode gerar materiais com propriedades mecânicas específicas e também viabilizar a fabricação de materiais de baixo custo²⁶.

Um compósito é constituído de reforço, geralmente sob a forma de fibras e de uma matriz, que é contínua e envolve a outra fase. O reforço contribui para a resistência mecânica

do material, enquanto que a matriz une as fibras, conservando a sua disposição geométrica, bem como as protegendo do ambiente exterior. As propriedades mecânicas teóricas de um compósito dependem dos seguintes fatores: propriedades dos materiais constituintes (fibras e matriz); concentração das fibras e orientação das fibras, bem como da interação entre a matriz e o reforço.

Os compósitos são materiais que podem ser reforçados com fibras metálicas, poliméricas, minerais ou com fibras naturais de origem vegetal. Na fabricação de materiais compósitos, as resinas termorrígidas, principalmente os poliésteres, são as mais utilizadas. Outras resinas termorrígidas usadas, além do poliéster, são: epóxi, vinil, éster, etc. A escolha da resina apropriada permite muitas vezes que o projetista possa alterar as características finais de um compósito, tais como: temperatura de utilização, resistência química, propriedade elétrica, etc.

Uma ampla variedade de fibras tem sido utilizada como reforço na fabricação de diferentes materiais, como fibras lignocelulósicas, fibras de vidro, carbono, metal e outras fibras sintéticas.

2.4.1 Agentes de acoplamento matriz-reforço

O bom desempenho dos materiais compósitos depende de uma boa adesão matriz reforço, com a possibilidade de transferência de tensão da matriz para o reforço. A falta de boa adesão entre fibras lignocelulósicas e as matrizes poliméricas é a principal desvantagem desse material. As fibras lignocelulósicas apresentam caráter estritamente hidrofílico, devido à presença de grande quantidade de grupos hidroxila, enquanto que na maioria das matrizes poliméricas predomina um caráter hidrofóbico^{3,26,64}.

Os agentes de acoplamento são frequentemente empregados para melhorar a adesão em compósitos, uma vez que estes são substâncias que possuem dupla funcionalidade,

podendo promover, em certos casos, ligações covalentes entre as superfícies da matriz polimérica e do reforço. Embora os tratamentos superficiais possam apresentar um impacto econômico relativamente negativo, estes são imprescindíveis para a obtenção de materiais com propriedades úteis. Os métodos físicos de modificação de superfícies mais conhecidos são o plasma e a descarga elétrica (corona, ar ionizado). Uma classe importante de tratamentos químicos utilizados na modificação da superfície de polímeros e reforços orgânicos são normalmente classificados em função do tipo de ligação carbono-oxigênio-carbono formada, destacando as ligações éter, éster e acetal. Entre as diferentes possibilidades existentes para as reações de esterificação, as de acetilação apresentam grandes vantagens em termos de custo e eficiência^{3,26,64}.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Polímeros

- Filmes de Polietileno de alta densidade (0,962) virgem (ALDRICH).
- Polietileno de alta densidade pós-consumo: obtido na indústria de reciclagem Plaspel, Maringá-PR.

3.1.2 Fibra de sisal

A fibra de sisal, da variedade *Agave Sisalana*, proveniente da Bahia foi fornecida pela EMBRAPA, Unidade Algodão.

3.1.3 Casca de arroz

A casca de arroz utilizada foi adquirida numa máquina beneficiadora de arroz na cidade de Maringá-PR.

3.1.4 Reagentes

- Ácido acético glacial P.A. (Nuclear),
- Anidrido acético 95% (Nuclear),
- Permanganato de potássio P.A. (Nuclear),
- Ácido clorídrico (Nuclear),
- Hidróxido de sódio (Sinth).

3.2 Modificação Química dos Polímeros

3.2.1 Planejamento Fatorial

Para a determinação das melhores condições de oxidação da superfície do polietileno pós-consumo foram utilizadas amostras de filmes de polietileno virgem (PEv) e realizado um planejamento fatorial 2^3 completo. Os filmes foram previamente lavados por 24 horas com acetona em um extrator Soxlet para a remoção de possíveis impurezas de sua superfície e secos por 1 hora a 50 °C, em seguida submetidos a diferentes condições de oxidação com permanganato de potássio em meio de ácido clorídrico. Três diferentes parâmetros foram variados no processo de oxidação, como mostra a Tabela 3.1. Os parâmetros estatísticos (efeitos principais e de interações) foram calculados por meio do programa Design Expert[®] utilizando como resposta os valores de ângulo de contato com água. A notação adotada neste texto utilizada para as diferentes condições de oxidação é dada como no exemplo: (0,25 - 2 - 25) onde o filme de PEv foi oxidado em solução de KMnO_4 0,25 mol.L⁻¹ em meio de HCl 0,50 mol.L⁻¹ durante 2 horas a 25 °C.

Tabela 3.1. Fatores e níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^3 completo para oxidação do PEv.

Fator	Nome	Unidades	Tipo	Nível	Nível
				(-1)	(+1)
A	Tempo	Horas	Numérico	2,0	8,0
B	Temperatura	°C	Numérico	25,0	45,0
C	Concentração KMnO ₄ /HCl	mol.L ⁻¹	Numérico	0,05/0,10	0,25/0,50

3.2.2 Modificação do polietileno pós-consumo

O polietileno pós-consumo foi obtido da indústria de reciclagem Plaspel que realizou os seguintes processos nos polímeros coletados (provenientes de engradados de bebidas): separação, lavagem e corte em pequenos pedaços (espessura de aproximadamente 1,5 mm). Em nosso laboratório o polímero passou por um segundo processo de lavagem com água e foi seco a 60 °C por 8 horas. As amostras foram oxidadas com solução de permanganato de potássio (KMnO_4) 0,25 mol.L⁻¹ em meio ácido (HCl 0,50 mol.L⁻¹), por 8 horas, a temperatura ambiente (25°C), condições estas determinadas no item 3.2.1. A notação utilizada foi PE para o polietileno pós-consumo não modificado e PEox para o polímero oxidado.

3.3 Modificação Química das Fibras

3.3.1 Sisal

As fibras de sisal foram cortadas em comprimentos variando entre 0,5 e 1,0 cm, lavadas com água destilada por 1 hora a 80 °C e secas em estufa durante 5 horas a 100 °C.

3.3.2 Cascas de arroz

As cascas foram trituradas em moinho de facas, e a granulometria foi determinada através do peneiramento em equipamento agitador mecânico de peneiras. A Tabela 3.2 apresenta a fração granulométrica das cascas utilizadas. Depois de trituradas as cascas foram lavadas com água destilada por 1 hora a 80 °C e secas em estufa durante 5 horas a 100 °C.

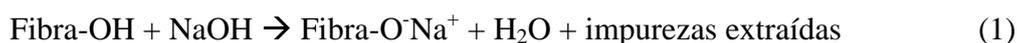
Tabela 3.2. Fração granulométrica das cascas de arroz

Abertura da malha (mm)	% Retida
1,18	23,50
0,850	15,74
0,710	10,59
0,600	20,07
0,425	13,44
0,300	11,53
Fundo	3,33

3.3.3 Mercerização das fibras

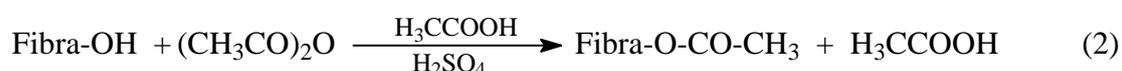
Após a lavagem das fibras de sisal e das cascas de arroz, as amostras foram tratadas com solução de NaOH 10% a temperatura ambiente, por 3 horas. Após o tratamento alcalino, as fibras foram lavadas em água corrente até pH próximo de 7. Em seguida, secas em estufa a 100 °C.

De acordo com a literatura, a reação de fibras lignocelulósicas com o NaOH pode ser representada pela equação 1^{65,66}:



3.3.4 Acetilação das fibras

As amostras das fibras de sisal e de casca de arroz após terem sido submetidas às etapas de lavagem e mercerização foram imersas em ácido acético glacial por 1 hora a temperatura ambiente. Em seguida foram filtradas e imersas por 5 minutos em anidrido acético 97% levemente acidificado com ácido sulfúrico, e posteriormente filtradas, lavadas com água até pH próximo de 7 e secas em estufa até massa constante. A reação proposta é descrita na equação 2:



3.4 Preparação dos Compósitos

3.4.1 Extrusão

Os compósitos foram processados em uma extrusora monorroscas, desenvolvida em um projeto de mestrado do programa de pós-graduação em química, com rosca de 25 mm de diâmetro e 70 cm de comprimento ($L/D=28$), com 3 zonas de aquecimento. As temperaturas de processamento foram de 110 °C na primeira zona, 165 °C na segunda e na terceira zona trabalhou-se com temperatura inferior a 200 °C. A velocidade de rotação foi de 40 rpm.

3.4.2 Injeção

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram preparados a partir dos compósitos extrudados e triturados. O processo foi realizado na Indústria de plásticos INGEPLAST (Santana Industrial de Plásticos Ltda - Sarandi-PR). Uma injetora Pavan Zanet 100 t com diâmetro de 42 mm, temperatura de injeção de 180 °C, pressão de injeção de 35 bar, pressão de recalque de 30 bar, foi utilizada na preparação dos corpos de prova. A notação adotada neste texto utilizada para as diferentes formulações dos compósitos injetados foi: PE e PEox para a matriz, e para as fibras utilizou-se S para o sisal e Sac para sisal acetilado, C para as cascas de arroz e Cac para as cascas acetiladas, os índices 5 e 10 indicam a porcentagem de fibras no compósito. Assim, como exemplo, a notação PEox/Sac10 significa um compósito obtido com 10% em massa de fibras de sisal acetilada numa matriz de polietileno oxidado.

3.5 Técnicas de Caracterização

3.5.1 Medidas de ângulo de contato com água

Nos polímeros não-oxidados e oxidados foram analisados os valores de ângulo de contato (avanço) com a água utilizando-se um equipamento marca TANTEC, modelo CAM-

Micro, fazendo-se pelo menos 4 medidas em cada amostra com 10 μL de água deionizada, em temperatura ambiente.

3.5.2 Análise de FTIR-HATR

A modificação química do PE e das fibras de sisal foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho com reflectância total atenuada horizontal, utilizando um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo Pike Miracle ATR, Digilab Scimitar Series, operando na região de 4000 a 400 cm^{-1} . A análise foi realizada na Indústria de Papéis Klabin – Telêmaco Borba-PR.

3.5.3 Análise de FTIR

A modificação química da superfície das cascas de arroz foi caracterizada através de espectroscopia na região do infravermelho, utilizando um equipamento com transformada de Fourier FTIR 8300, modelo Shimadzu, operando na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . A análise foi feita no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

3.5.4 Análise de RMN ^{13}C

Os espectros de RMN foram adquiridos em um espectrômetro Varian modelo Mercury Plus BB 300 MHz. Os espectros das fibras foram obtidos utilizando a técnica CP-MAS, tempo de contato de 1 ms e tempo de relaxamento de 3 s. Os espectros para as fibras modificadas foram obtidos utilizando a técnica MAS, com tempo relaxamento de 20 s.

3.5.5 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas nos polímeros, fibras e compósitos através de um equipamento SHIMADZU, modelo TGA-50, operando com taxa de aquecimento de 20 °C/min, da temperatura ambiente até aproximadamente 1000 °C, em um porta amostra de Platina, sob fluxo de nitrogênio gasoso de 20 mL/min.

3.5.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os termogramas de DSC foram obtidos para o PE e fibras. Os ensaios foram realizados em um equipamento SHIMADZU, modelo DSC50, sob atmosfera de argônio, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 25 a 500°C.

3.5.7 Microscopia eletrônica de varredura

As fibras, os polímeros pós-consumo e os compósitos foram analisados morfológicamente através de microscopia eletrônica de varredura utilizando um equipamento marca Shimadzu, modelo SS-550, acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva de raios-X (EDS).

Para a análise morfológica dos compósitos extrudados o material foi imerso em nitrogênio líquido por 10 minutos, em seguida fraturado e metalizados. A análise dos compósitos injetados foi feita nos corpos de prova submetidos aos ensaios de resistência ao impacto.

3.5.8 Análise das propriedades mecânicas dos compósitos

A caracterização mecânica foi feita através dos ensaios de resistência à tração e flexão e resistência ao impacto Izod. Os ensaios foram realizados no Instituto de Química da UNICAMP.

3.5.8.1 Resistência à tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios - EMIC DL 2000 com uma célula de carga de 5000 N, velocidade de garra de 50 mm/min, segundo a norma ASTM D - 790-00, método A. Para cada formulação realizou-se 8 ensaios.

3.5.8.2 Resistência à Flexão

No ensaio de flexão seguiu-se a norma ASTM D – 790-00, método A, modo 3 pontas. Foram realizados 8 ensaios para cada amostra, utilizando um equipamento EMIC DL 2000, uma célula de carga de 5000 N, com distância entre os suportes de 63 mm e velocidade de 20 mm/min.

3.5.8.3 Resistência ao Impacto Izo

Para os ensaios de Impacto os corpos de prova foram entalhados e os testes realizados segundo a norma ASTM D 256-00, método A. Foram realizados 5 ensaios para cada amostra em um equipamento EMIC –A1, com pêndulo de 5,4 J.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Planejamento Fatorial

Medidas de ângulo de contato com água são indicativas da modificação de superfície. A inserção de grupamentos polares pelo processo de oxidação na superfície de polímeros apolares faz com que o ângulo de contato diminua. Desta forma, ocorre uma mudança das suas características de hidrofobicidade. Na Figura 4.1 estão apresentados os valores de ângulo de contato para os filmes de polietileno. A partir destes valores de ângulo de contato e utilizando o programa de computador Design-expert[®] obteve-se os valores dos efeitos principais, de interação e a análise de variância (ANOVA). Através da ANOVA (Tabela 4.1) foi possível observar que apenas os efeitos principais A (Tempo), B (Temperatura), C (concentração) e o efeito de interação AC são estatisticamente significativos. Estes apresentaram valor P (teste F) menores que 0,05, o que significa que existe uma probabilidade menor que 5% de que a hipótese nula seja verdadeira. Os efeitos de interações BC e ABC não apresentaram nível de significância para o modelo. A significância destes efeitos também pode ser observada através da Figura 4.2, em que está presente o gráfico normal de probabilidade acumulada, onde os efeitos considerados significativos estão distantes da reta normal, não se distribuindo normalmente, como ocorre com os erros aleatórios^{67,68}. Os valores obtidos para os efeitos indicaram que variável C (concentração) foi a que mais influenciou no processo de oxidação do polietileno, seguida pela variável A (tempo); a variável B (temperatura) tem pouca influência. Desta forma, a condição ótima para a oxidação do polietileno foi (0,25 - 8 - 25).

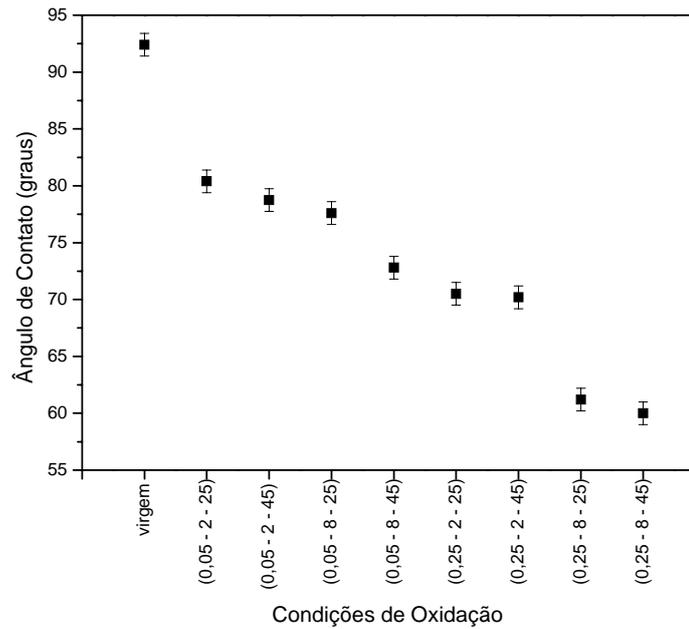


Figura 4.1. Medidas de ângulo de contato com água para o PE

Tabela 4.1. Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2^3

Fonte	Soma dos quadrados	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor-F	Valor-P
Modelo	1583,50	7	226,21	517,06	< 0,0001
A (Tempo)	338,00	1	338,00	772,57	< 0,0001
B (Temperatura)	40,50	1	40,50	92,57	< 0,0001
C (Concentração)	1128,12	1	1128,12	2578,57	< 0,0001
AB	12,50	1	12,50	28,57	< 0,0001
AC	35,13	1	55,13	126,00	< 0,0001
BC	6,12	1	6,12	14,00	0,0010
ABC	3,13	1	3,13	7,14	0,0133
Erro Puro	10,50	24	0,44		
Total	1594,00	31			

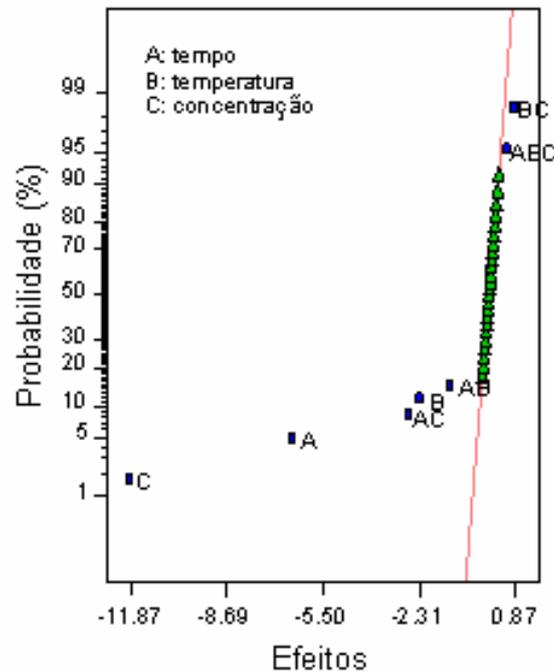


Figura 4.2. Gráfico normal dos efeitos para o fatorial 2^3 .

4.2 Caracterização dos Materiais

4.2.1 Medidas de ângulo de contato com água

A diminuição do ângulo de contato indicou que a superfície do PE tornou-se mais hidrofílico com o processo de oxidação, podendo assim acarretar um aumento na incorporação das fibras para a obtenção de compósitos. Para o PE o processo de oxidação fez com que o ângulo de contato da superfície do polímero diminuísse de 89,8 para 53,3 graus.

4.2.2 Análise Morfológica

Através das micrografias da superfície do PE e PEox (Figura 4.3) não foi possível observar mudanças significativas na morfologia do polímero com o processo de oxidação.

Entretanto, pode-se observar na Figura 4.4, (espectros de EDS relacionados às micrografias apresentadas na Figura 4.3) que para o PEox aparece um pico em 0,5 keV referente ao oxigênio inserido na superfície do polímero pelo processo de oxidação. Para o PE aparecem apenas os picos referentes ao carbono em 0,24 keV e ao ouro (oriundo do processo de metalização das amostras) em 2,13 keV.

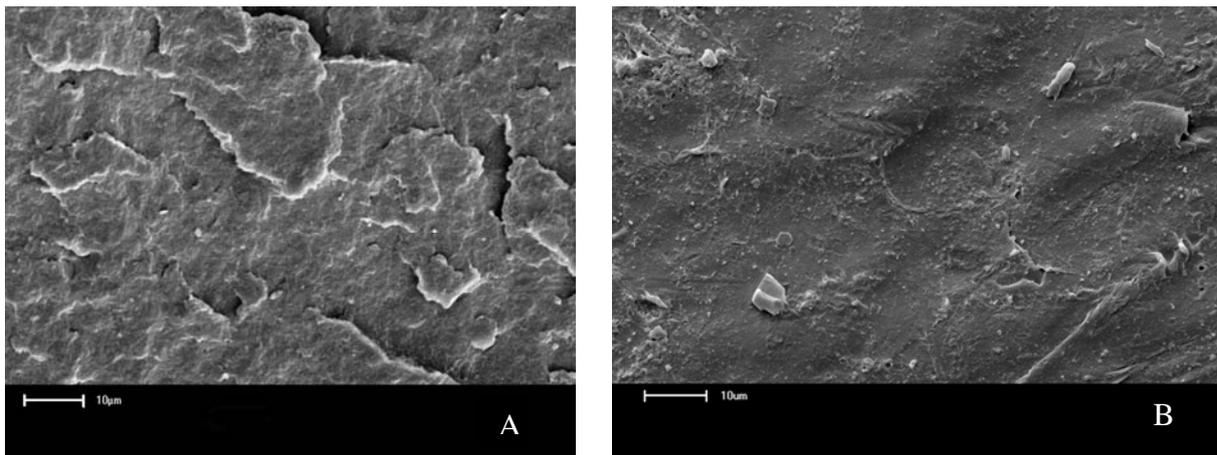


Figura 4.3. Micrografias do PE (A) e PEox (B).

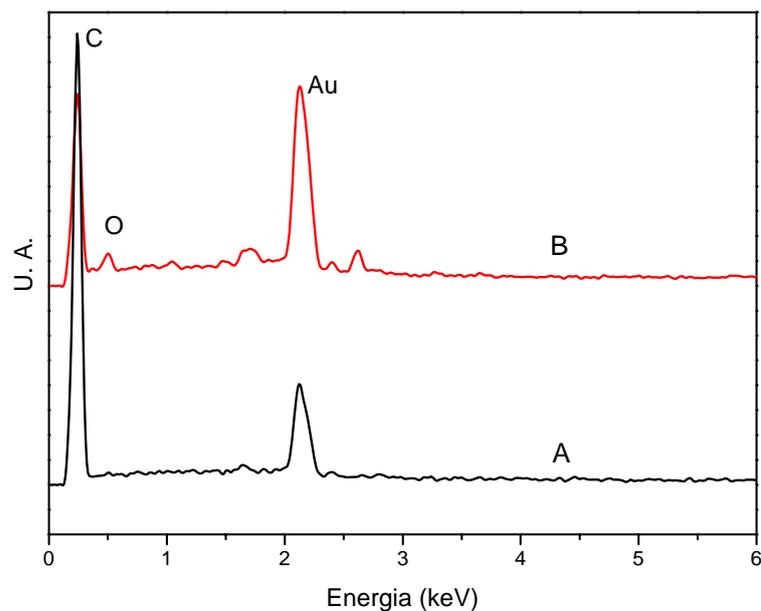


Figura 4.4. Espectro de EDS do PE (A) e PEox (B).

A análise microscópica para as fibras foi feita em diferentes amostras. Neste texto estão apresentadas as mais representativas.

Na Figura 4.5 são apresentadas as micrografias para a fibra de sisal sem tratamento. **A** superfície da fibra e a presença das células do parênquima envolvendo a fibra (Figura 4.5A). Estas células são resíduos oriundos da etapa de desfibramento, no processo de beneficiamento das fibras. Na superfície de fratura da fibra de sisal (Figura 4.5B) pode ser observado que o sisal é formado por um feixe de fibrilas. De acordo com a literatura estas fibrilas são envolvidas por uma substância intercelular constituída principalmente de lignina. Após o tratamento alcalino ocorre a retirada da lignina e também da hemicelulose, bem como a remoção de impurezas, substâncias graxas e das células do parênquima. Desta forma, ocorre uma exposição da estrutura fibrilar, conforme Figura 4.6A, o que resulta num aumento da área efetiva de contato da fibra. Assim, os grupos OH da celulose também são expostos facilitando a formação do acetato de celulose quando as fibras são acetiladas¹¹. Para as fibras acetiladas (Figura 4.6B) não foi possível evidenciar mudanças morfológicas, comparativamente às fibras mercerizadas.

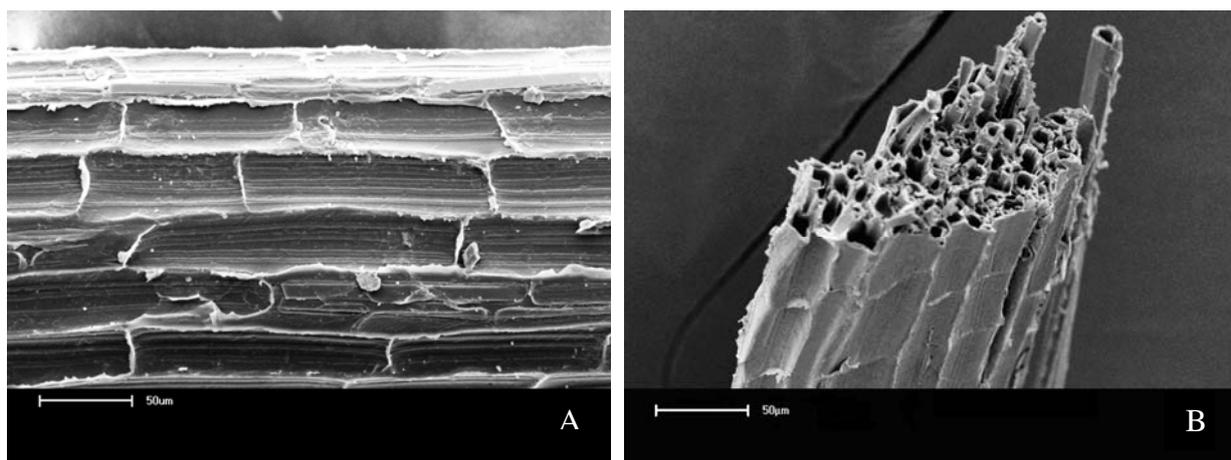


Figura 4.5. Micrografias da fibra de sisal (A), e superfície de fratura (B).

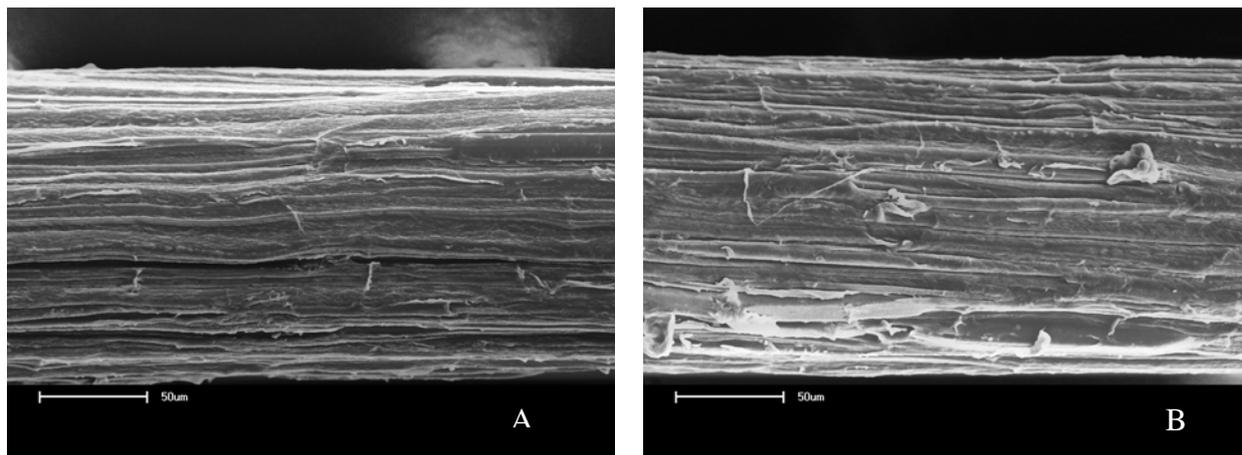


Figura 4.6. Micrografia do sisal mercerizado (A), e sisal acetilado (B).

Na micrografia da casca de arroz, Figura 4.5, observa-se que as morfologias das camadas externa e interna são distintas. A camada externa é composta principalmente de silício, conforme ilustrado nos espectros de EDS (Figura 4.7). Para a camada externa da casca foi observado que o pico referente ao silício é mais intenso quando comparado ao espectro da parte interna (a relação foi feita utilizando como base o pico referente ao ouro). De acordo com a literatura, a sílica existe na parte externa da casca e forma uma membrana de celulose-silício, que é uma camada protetora contra o ataque de cupins e outros microorganismos⁶². A parte interna da casca é composta principalmente de celulose.

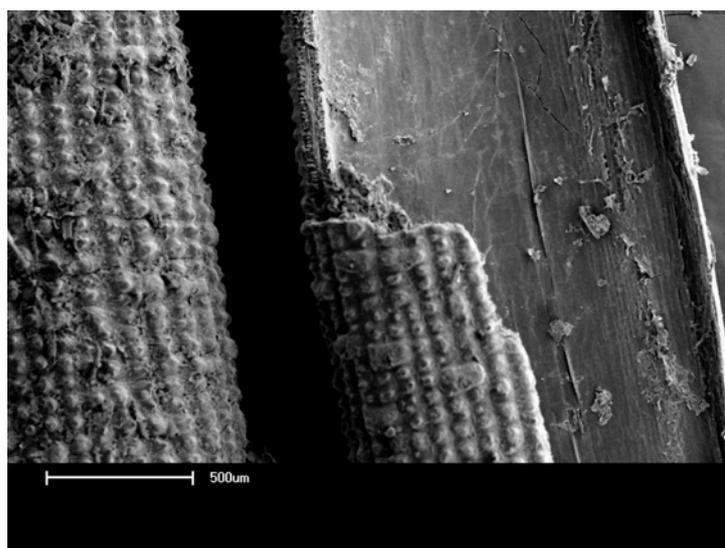


Figura 4.7. Micrografia da casca de arroz

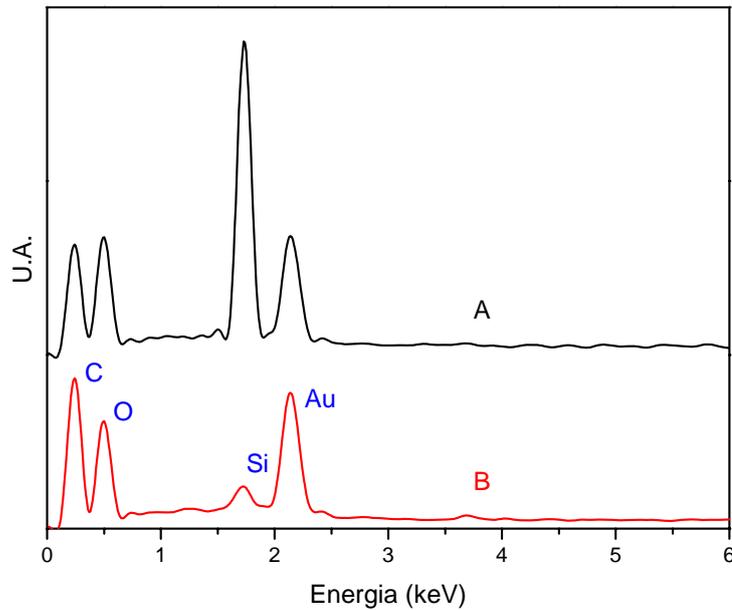


Figura 4.8. Espectro de EDS da parte externa (A), e parte interna (B) da casca de arroz.

A presença da camada protetora faz com que o tratamento alcalino ocorra de forma diferente nas partes interna e externa da casca. Na parte externa da casca (figura 4.9) o tratamento alcalino retirou apenas as impurezas provenientes do processo de beneficiamento. Na parte interna ocorre a retirada de lignina e hemicelulose, o que pode ser evidenciado pela exposição das fibrilas conforme observado na Figura 4.10. Para as cascas acetiladas (Figura 4.11) não foi possível evidenciar mudanças morfológicas.

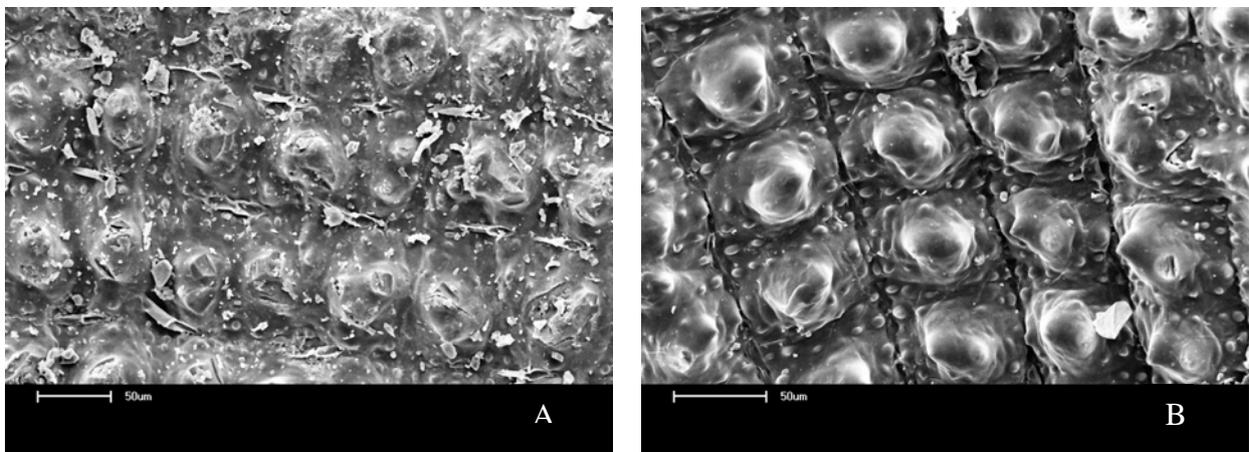


Figura 4.9. Micrografias da casca (A), e casca mercerizada (B) (parte externa).

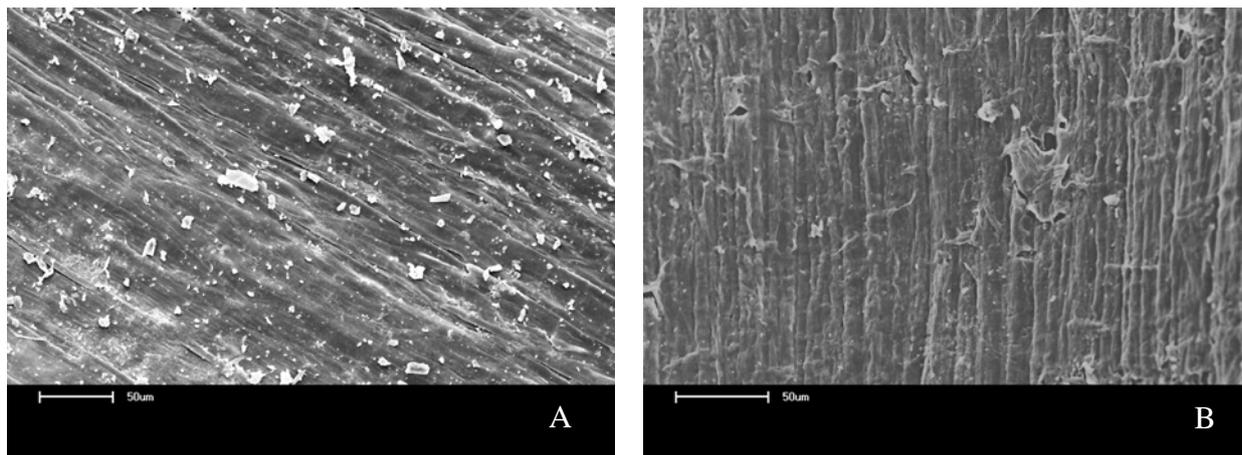


Figura 4.10. Micrografias da casca (A), e casca mercerizada (B) (parte interna).

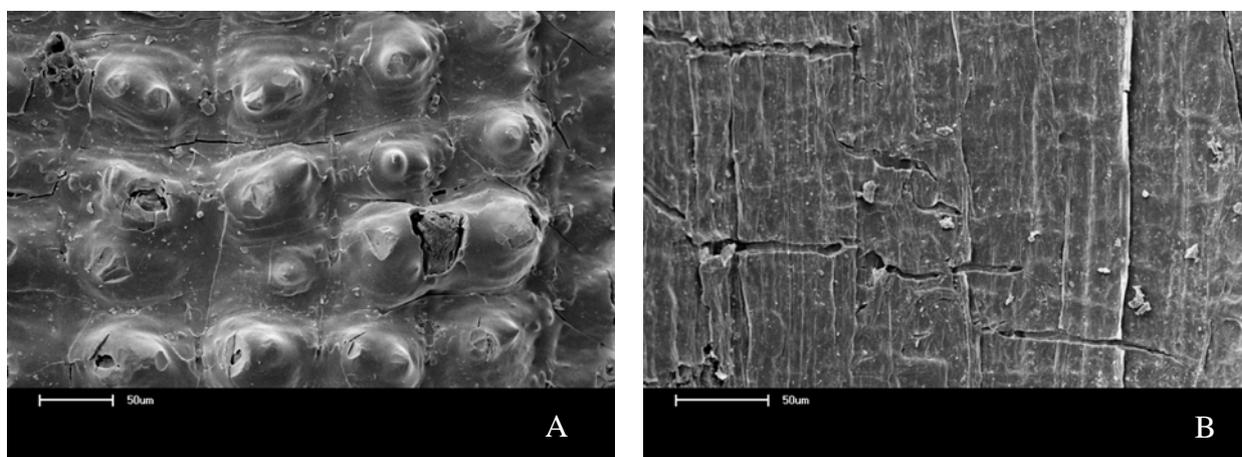


Figura 4.11. Micrografias da casca acetilada parte externa (A), e parte interna (B).

4.2.3 Análise FTIR

A técnica de FTIR-HATR possibilitou a caracterização da modificação química da superfície do polietileno e das fibras de sisal. Na Figura 4.12 estão os espectros FTIR-HATR para os PE e PEox. Os picos característicos deste polímero são: estiramento simétrico C – H do CH₂ em 2840 cm⁻¹, estiramento assimétrico C – H do CH₂ em 2920cm⁻¹, deformação C – H do CH₂ em 1470 cm⁻¹ ⁶⁹. Pode-se perceber que para o PEox o processo de oxidação gerou na superfície do polímero grupamentos característicos deste processo, como o C=O

com absorção relativa ao seu modo de estiramento a 1730cm^{-1} , e o C-O com picos característicos em 1035 e 1090cm^{-1} .

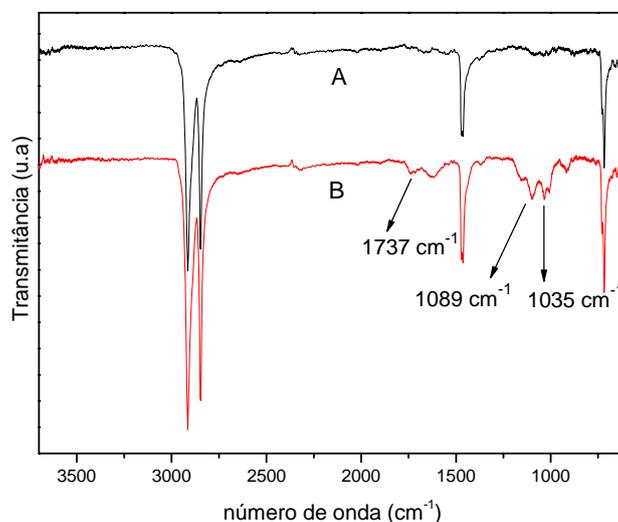


Figura 4.12. Espectro de FTIR-HATR do PE (A), e PEox (B).

Através dos espectros de FTIR-HATR das fibras de sisal tratadas e não tratadas (Figura 4.13) foi possível observar a modificação química da superfície das fibras. A comparação entre o espectro das fibras tratadas com NaOH (Figura 4.13B) e o espectro das fibras sem tratamento (Figura 4.13A) revela que houve no primeiro o desaparecimento das bandas em 1730 e 1240cm^{-1} atribuídas principalmente a modos de vibração de grupamentos C=O e C-O presentes na lignina e na hemicelulose, que foram removidos durante a mercerização²⁴. Para a casca de arroz foi observado o mesmo comportamento, ou seja, o tratamento com hidróxido retira lignina e hemicelulose das cascas, o que pode ser confirmado com o desaparecimento da banda em 1735cm^{-1} (Figura 4.14B)^{24,68}. O aparecimento das bandas nas regiões de 1740cm^{-1} e 1240cm^{-1} no espectro do sisal acetilado (4.13C) e da casca de arroz acetilada (Figura 4.14C), foi atribuído aos estiramentos dos grupamentos C=O e C-O, respectivamente, originados pela inserção do acetato nas fibras através da reação de acetilação, indicando que a superfície da fibra foi quimicamente modificada.

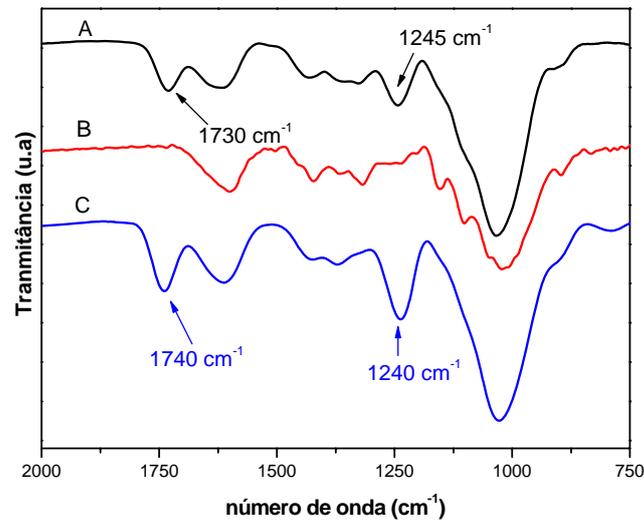


Figura 4.13. Espectro de FTIR-HATR do sisal (A), sisal mercerizado (B), e sisal acetilado (C).

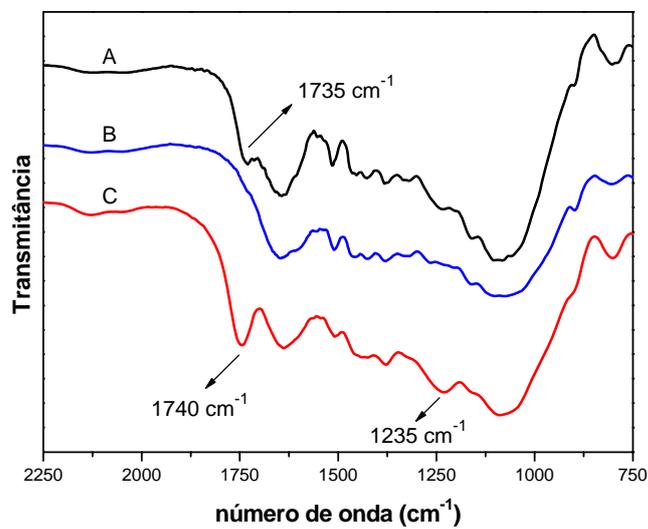


Figura 4.14. Espectro de FTIR da casca (A), casca mercerizada (B), e casca acetilada (C).

4.2.4. Análise de RMN ^{13}C

Os espectros de RMN ^{13}C das fibras estão apresentados nas Figuras 4.15 (sisal) e 4.16 (cascas). Os sinais presentes entre 60 e 110 ppm foram correlacionados com carbonos da celulose. O sinal de 60 a 70 ppm refere-se ao C6, de 70 a 80 ppm ao C2, C3 e C5, de 80 a 90 ppm ao C4, e de 98 a 110 ppm ao C1 (a estrutura e a atribuição dos carbonos da celulose está apresentada na Figura 2.7). Entre 80 a 90 ppm aparecem dois sinais referentes ao C4, em 84 ppm referente ao C4 da celulose altamente ordenada e em 89 ao C4 da celulose amorfa. Os sinais que aparecem em ~21 e ~174 ppm referem-se aos carbonos metílicos e carboxílicos, respectivamente, do grupo acetila da hemicelulose. Os sinais menos intensos que aparecem em 56 ppm, de 130 a 138 ppm e de 156 a 159 ppm são atribuídos aos carbonos da lignina. Nos espectros das fibras mercerizadas pode ser visto que os sinais em ~21 e ~174 ppm desaparecem, o que indica a remoção de hemicelulose com o tratamento alcalino. Para os espectros das fibras acetiladas, os sinais observados em 21 e 174 ppm são relacionados aos carbonos dos grupos metílicos e carboxílicos, respectivamente, provenientes da reação de acetilação⁷⁰.

Para a determinação do grau de acetilação nas fibras foram feitas deconvoluções nos espectros de RMN determinando a área de cada pico, conforme Figuras 4.17 (sisal) e 4.18 (cascas). Para os cálculos utilizou-se como referência o pico relativo ao C1 e o pico relativo ao grupo metílico da acetila, em 21 ppm. O grau de acetilação determinado para o sisal foi de 30%, e para a casca de arroz 20%. O menor valor encontrado para a casca ocorre provavelmente devido a presença da camada de sílica.

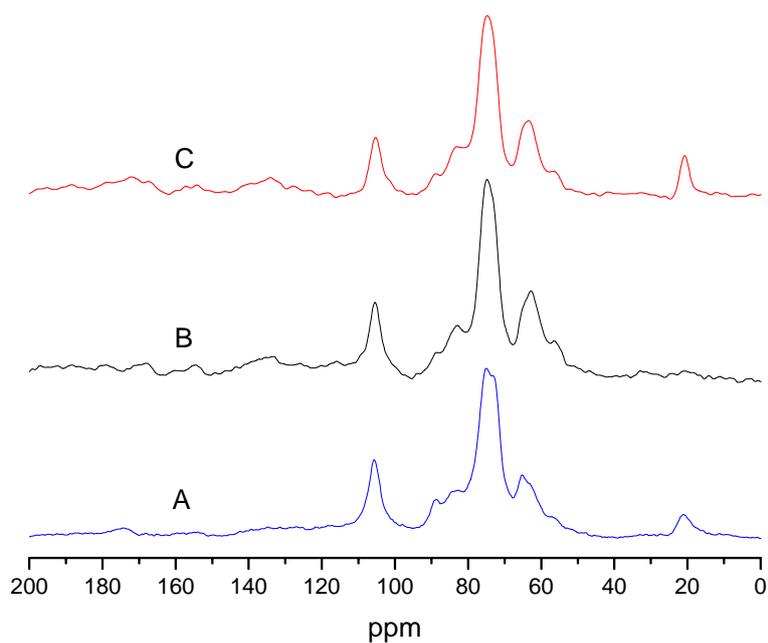


Figura 4.15. Espectro de RMN ^{13}C CP MAS do sisal (A), e espectro de RMN ^{13}C MAS do sisal mercerizado (B), e sisal acetilado (C).

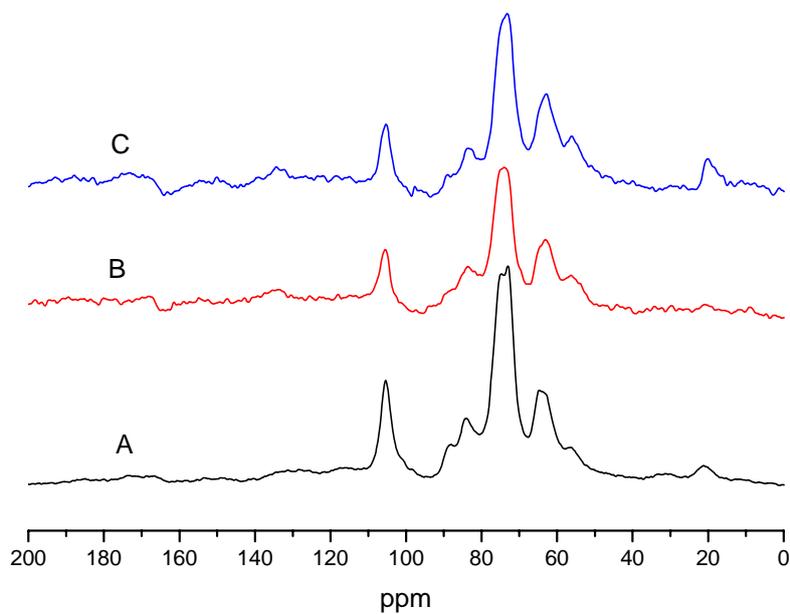


Figura 4.16. Espectro de RMN ^{13}C CP MAS da casca (A), e espectro de RMN ^{13}C MAS da casca mercerizada (B), e casca acetilada (C).

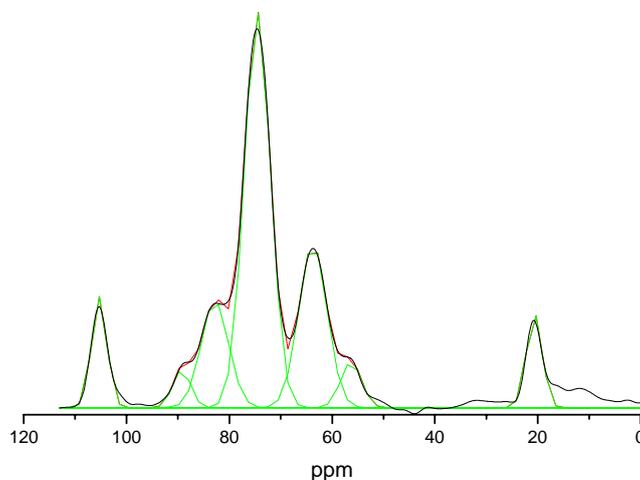


Figura 4.17. Deconvolução do espectro de RMN ^{13}C MAS do sisal acetilado.

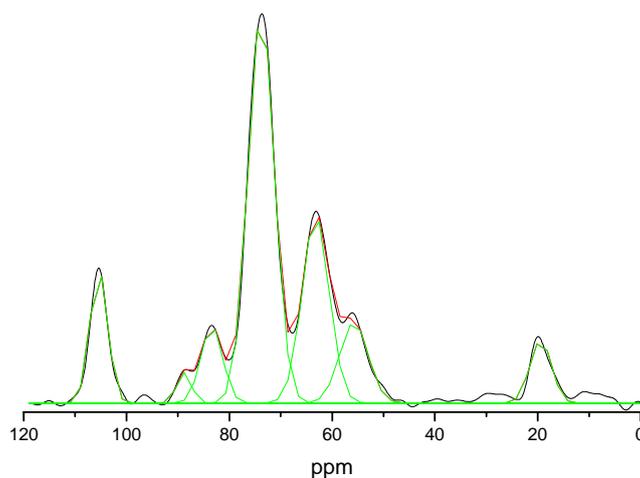


Figura 4.18. Deconvolução do espectro de RMN ^{13}C MAS da casca acetilada.

4.2.5 Análise Térmica

A técnica de análise termogravimétrica para materiais poliméricos pode fornecer indícios sobre o quanto o bulk do polímero foi modificado pelo processo de oxidação. Isto se deve ao fato que o processo de oxidação faz com que o polímero sofra uma prévia degradação, que pode fazer com que este perca massa a temperaturas mais baixas que o

esperado para um polímero virgem. Este fato estará diretamente associado ao grau de oxidação do material, mas também é função direta da espessura do filme do polímero analisado. A Figura 4.19 apresenta os termogramas do PE e do PEox. Pode se observar que houve somente pequenas alterações nos termogramas do polímero oxidado em comparação ao polímero não modificado, indicando que o bulk do polietileno é pouco degradado pelo tratamento químico realizado. É importante frisar que a espessura média do PE utilizado é de 1,5 mm.

A Figura 4.20 mostra o resultado da análise de DSC para o polietileno pós-consumo. O pico endotérmico em aproximadamente 130 °C é atribuído à fusão do PE. Um segundo pico em 165 °C é referente à fusão do PP, que foi encontrado como contaminante nas amostras de PE. Essa contaminação deve-se ao processo de separação por densidades utilizado nas indústrias de reciclagem, pois o PE e o PP apresentam densidades muito próximas.

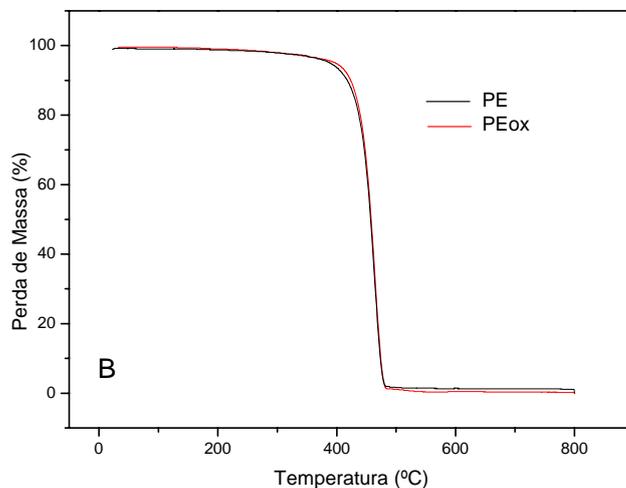


Figura 4.19. Termogramas do PE e PEox.

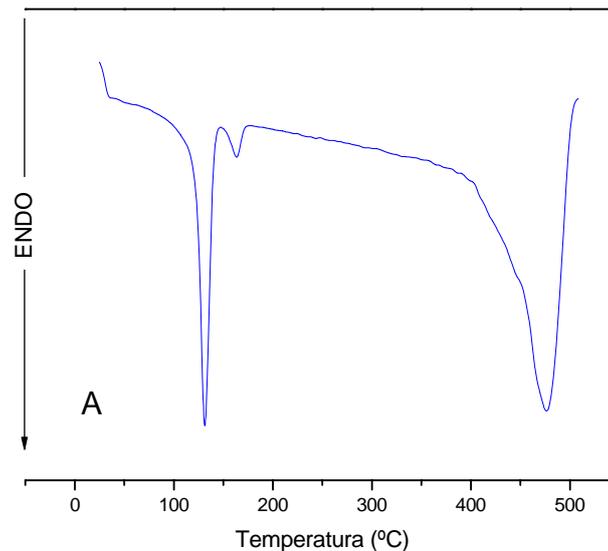


Figura 4.20. Curva de DSC do PE

Após a realização de várias análises térmicas para as fibras lignocelulósicas, constatou-se que os resultados obtidos não eram coincidentes, fato este já descrito também na literatura¹¹. Além disso, os resultados de DSC e TGA não podem ser comparados completamente, ou seja, há diferenças nas temperaturas onde ocorrem fenômenos idênticos em ambas as técnicas. Isto se deve principalmente à diferença entre os recipientes de análise das técnicas, resultando numa diferença no transporte de massa⁷¹. Desta forma, neste texto será apresentada uma descrição geral dos resultados de TGA e DSC para as cascas de arroz e fibras de sisal.

As Figuras 4.21A e 4.22A apresentam as curvas de DSC para as fibras de sisal e casca de arroz, respectivamente. O pico endotérmico presente a temperaturas menores que 100 °C é referente à evaporação de água. Os outros picos que aparecem entre 150 e 500°C referem-se à degradação de hemicelulose, lignina e celulose⁷¹⁻⁷³.

A perda de massa relativa à degradação térmica para as fibras de sisal e cascas de arroz pode ser observada nas curvas de TGA, Figuras 4.21B e 4.22B, respectivamente. A perda de massa inicial entre 60 e 200 °C é atribuída à degradação de lignina. A segunda perda de massa em torno de 325 °C é devido à despolimerização térmica da hemicelulose e a quebra das

ligações glicosídicas da celulose^{72,73}. As curvas de TGA indicam uma maior estabilidade térmica do sisal acetilado, aumento de 30 °C na temperatura máxima de perda de massa, comportamento que pode ser atribuído ao aumento da massa molar do sisal com a inserção dos grupos carbonílicos provenientes da reação da acetilação, bem como a uma mudança nas interações do tipo ligação de hidrogênio entre os grupamentos glicosídicos. Para a casca de arroz as curvas de TGA indicam que a quantidade de resíduo diminui com os tratamentos de mercerização e acetilação, o que pode ser explicado pela remoção parcial de sílica durante essas etapas.

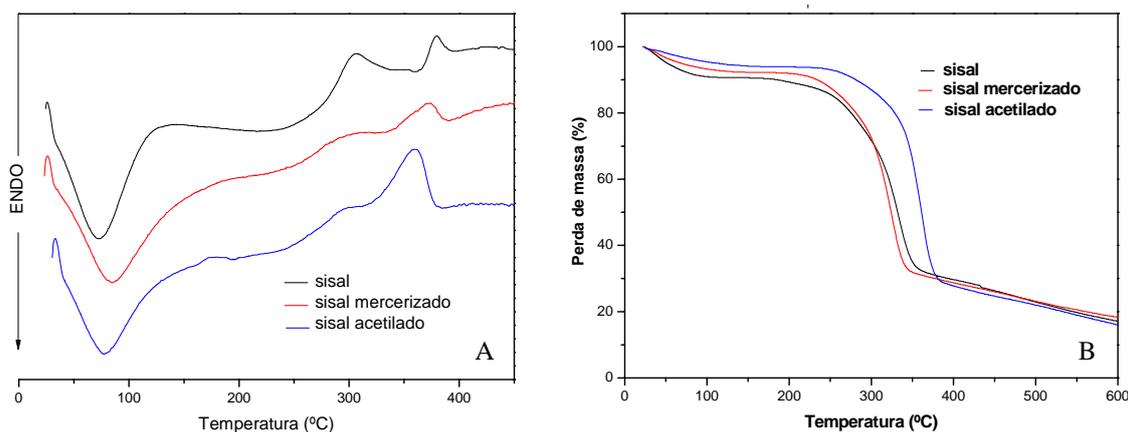


Figura 4.21. Análises Térmicas para o sisal, sisal mercerizado e sisal acetilado: A) Curvas de DSC e B) Curvas de TGA.

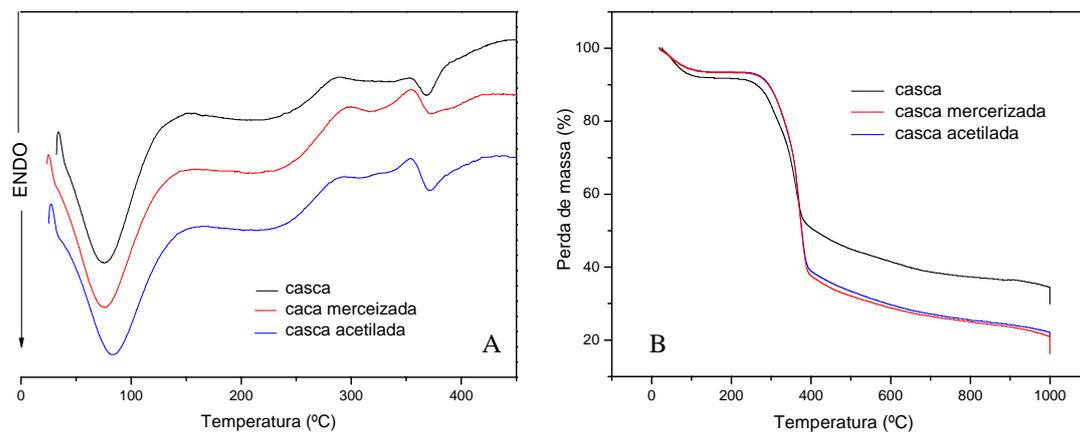


Figura 4.22. Análises Térmicas para a casca, casca mercerizada e casca acetilada: A) Curvas de DSC, e B) Curvas de TGA.

4.3 Caracterização dos Compósitos

4.3.1 Análise morfológica dos Compósitos Extrudados

A técnica de MEV possibilitou analisar a adesão entre matriz e reforço nos compósitos extrudados. A Figura 4.23 apresenta a micrografia para o compósito preparado a partir de material não modificado, onde pode ser observada a não aderência entre a fibra de sisal e a matriz polimérica em todas as regiões. Uma maior adesão entre as fases ocorre nos compósitos preparados com um dos materiais modificados. Na Figura 4.24 observa-se uma grande adesão entre o sisal acetilado e o PE, em todas as regiões do compósito. A modificação do polímero também aumenta a adesão entre os materiais (Figura 4.25A), entretanto esse comportamento não é homogêneo, sendo que o compósito apresenta também regiões de não aderência (Figura 4.25B). Esse comportamento diferenciado pode ser explicado pelo fato de que a interação da fibra com a superfície do polímero oxidado é provavelmente favorecida, no entanto, durante o processo de extrusão ocorre o amolecimento do polímero ocorrendo um aumento na mobilidade das cadeias deste, e assim, ao final do

processo de extrusão as fibras podem estar em contato não somente com a parte do polímero oxidada, mas também com partes que não foram oxidadas. Nos compósitos preparados a partir de reforço e matriz modificados, o mesmo comportamento foi observado. A Figura 4.26A apresenta uma região de adesão entre o Sac e PEox, onde a matriz envolve completamente a fibra. Mas, em outra região do compósito (Figura 4.26B), a matriz e o reforço apresentam não adesão. Como o processo de modificação química de um dos materiais tem o intuito de tornar suas propriedades de superfície mais próximas do outro, quando a modificação é feita nos dois materiais, um efeito contrário pode ocorrer. Desta maneira, regiões de pouca adesão matriz/reforço foram observadas para o compósito PEox/Sac. A adesão dos materiais ocorre provavelmente quando o sisal acetilado não está em contato com o polímero oxidado.

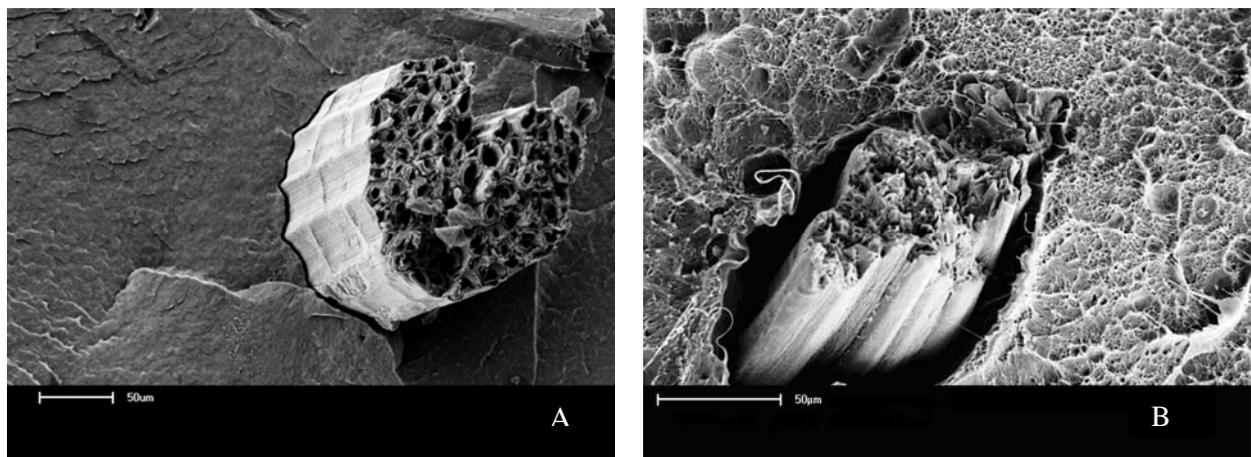


Figura 4.23. Micrografia do compósito PE/S em diferentes regiões.

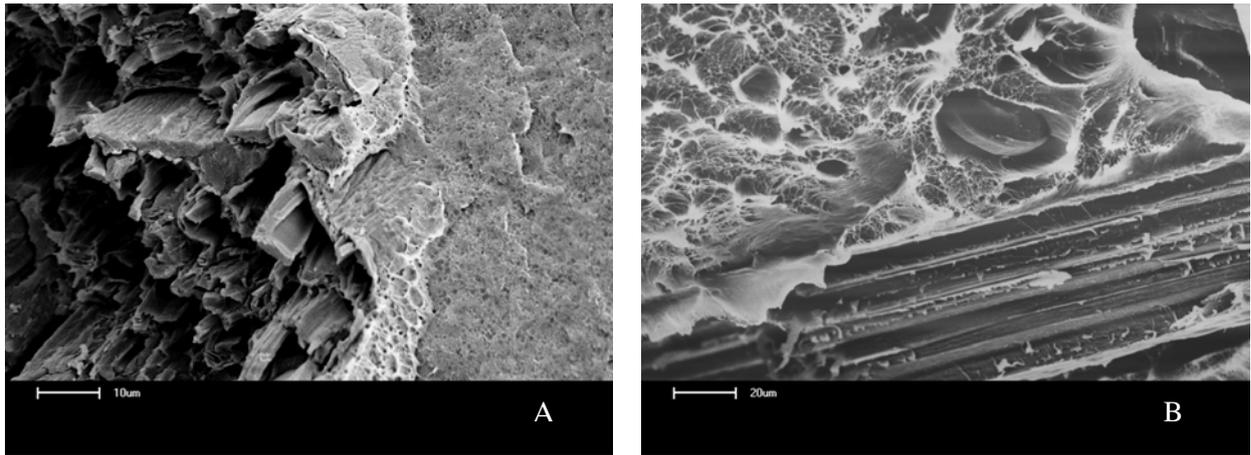


Figura 4.24. Micrografia do compósito PE/Sac em diferentes regiões.

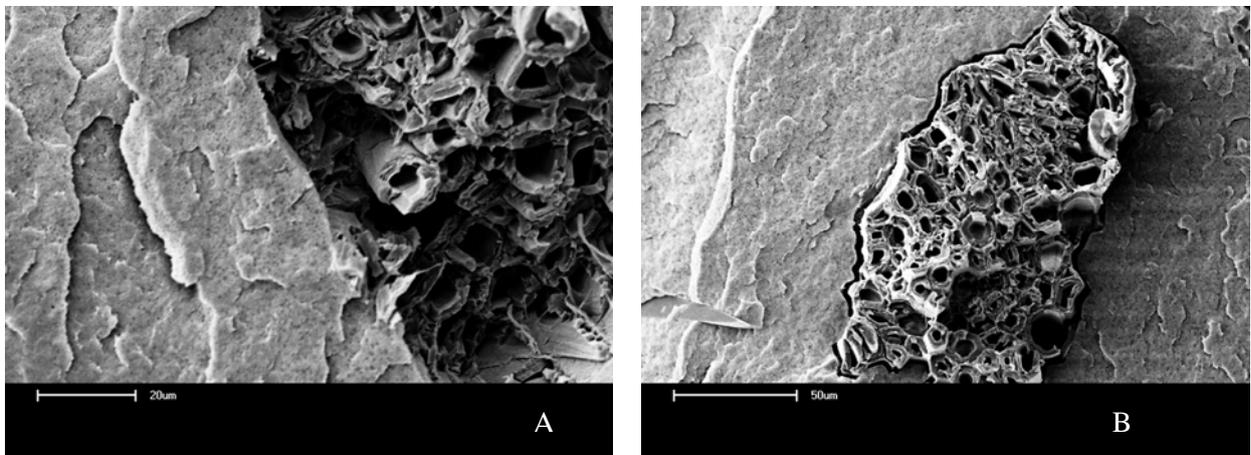


Figura 4.25. Micrografia do copósito PEox/S em diferentes regiões.

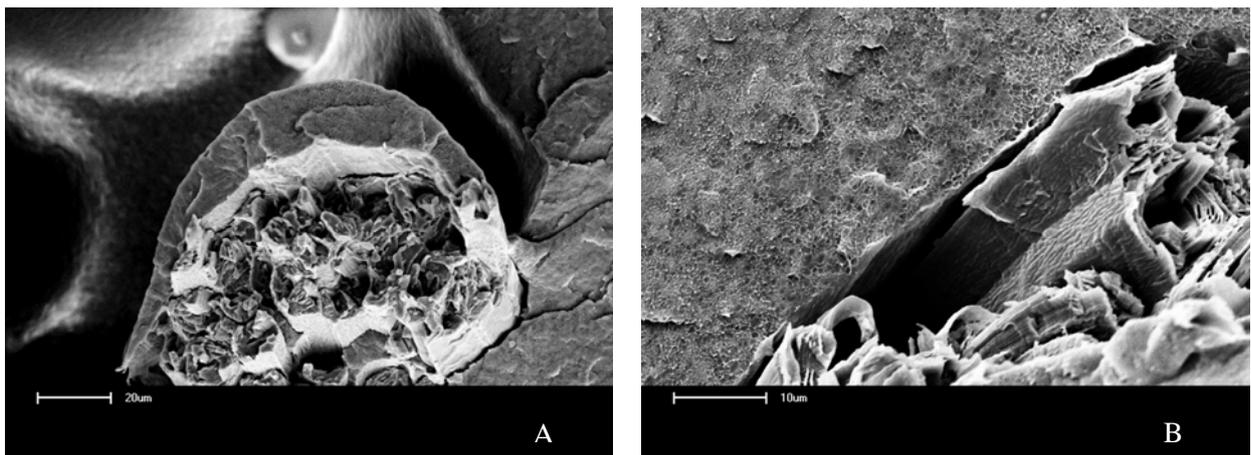


Figura 4.26. Micrografia do compósito PEox/Sac em diferentes regiões.

Nos compósitos preparados com cascas de arroz, foi observado um comportamento similar aos preparados com sisal. A Figura 4.27 ilustra o compósito preparado com os materiais não modificados, onde não ocorre aderência entre a casca de arroz e a matriz de PE. O compósito preparado a partir de PEox e cascas de arroz apresentou, como no compósito PEox/S, regiões de adesão entre matriz e reforço (Figura 4.28A) e regiões onde matriz e reforço não aderem entre si (Figura 4.28B). Na Figura 4.29A pode se perceber uma grande adesão entre as fases, quando a matriz está em contato com a parte interna da casca. Inversamente, quando o contato ocorre com a parte externa da casca, a camada de sílica impede que ocorra uma adesão matriz/reforço, sendo que este comportamento foi observado em muitas fibras analisadas (Figura 4.29B). Quando os dois materiais são modificados ocorre adesão entre as fases (Figura 4.30A), entretanto, essa adesão não foi satisfatória, pois em algumas regiões observou-se que há o desprendimento da casca da matriz com o processo de fratura do compósito (Figura 4.30B).

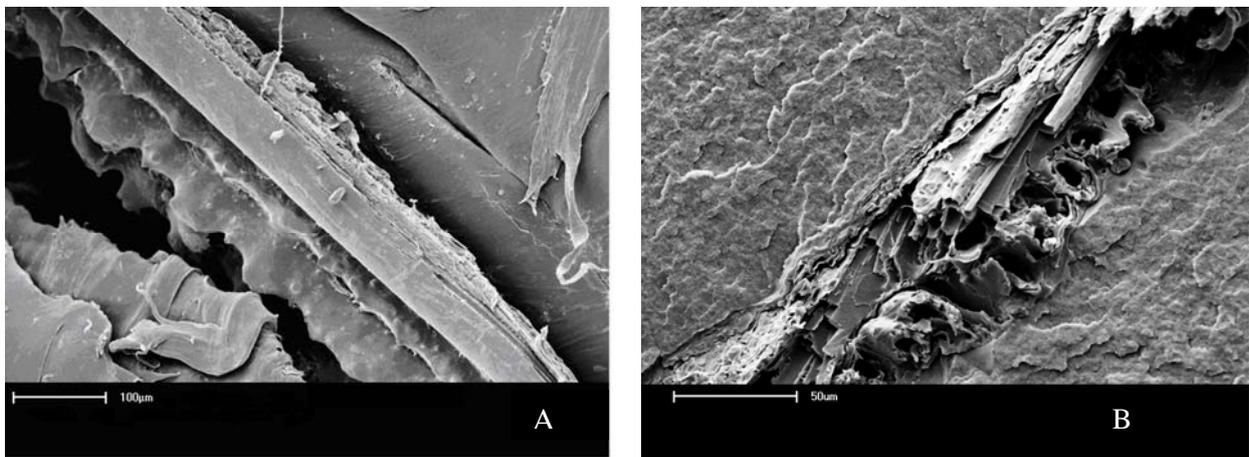


Figura 4.27. Micrografia do compósito PE/C em diferentes regiões

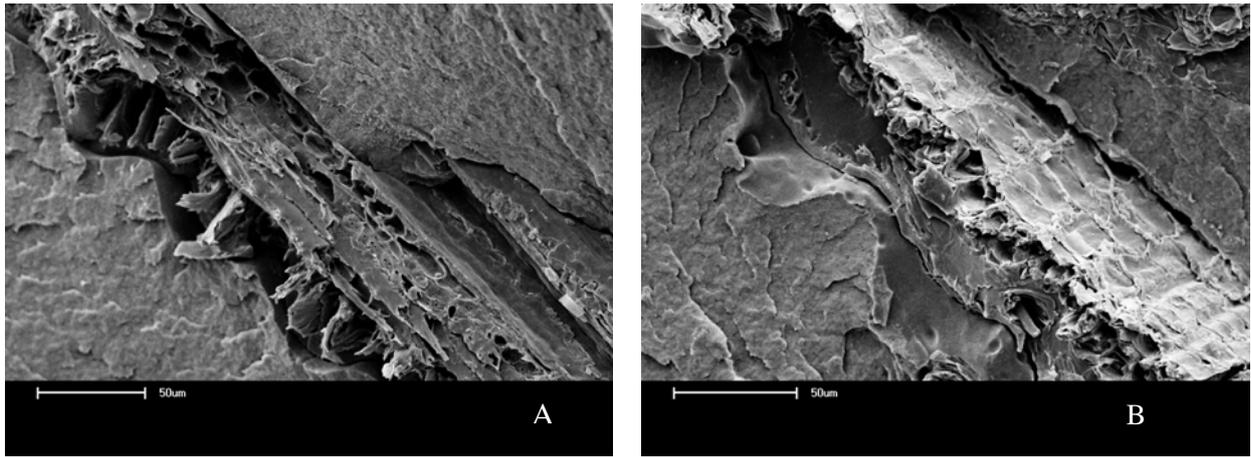


Figura 4.28. Micrografia do compósito PEox/C em diferentes regiões.

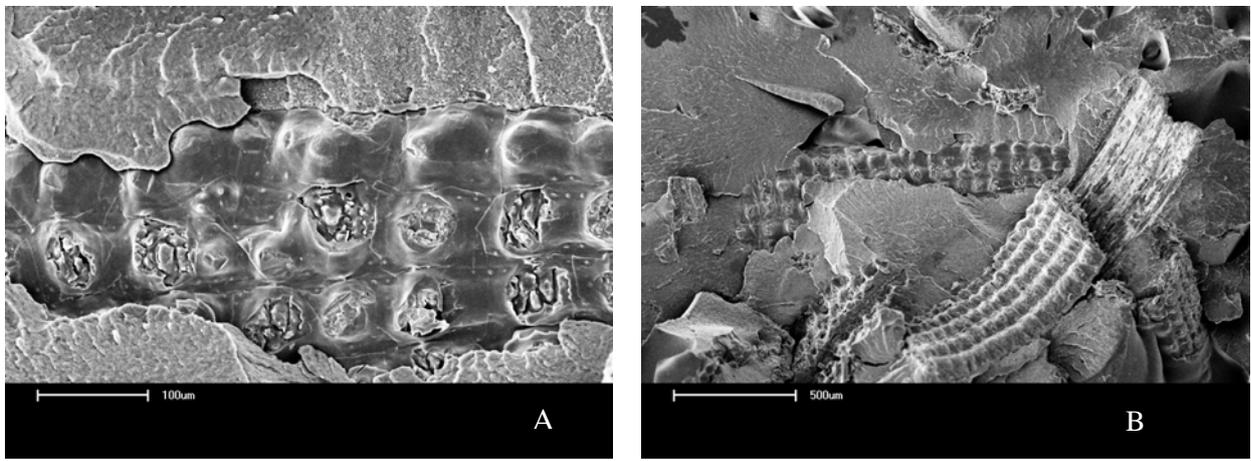


Figura 4.29. Micrografia do compósito PE/Cac em diferentes regiões.

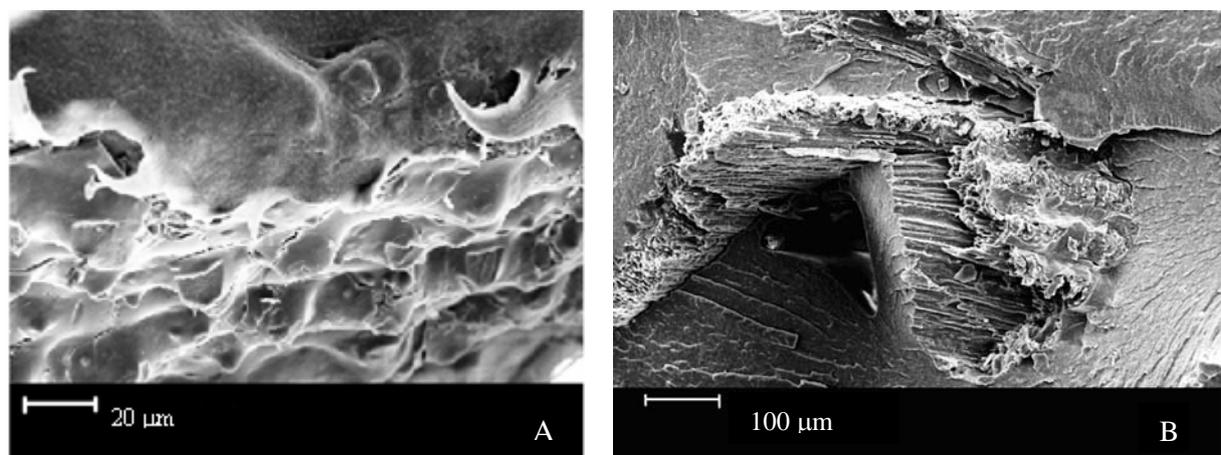


Figura 4.30. Micrografia do compósito PEox/Cac em diferentes regiões.

4.3.2 Análise Mecânica

4.3.2.1 Resistência à tração

Nas Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 estão apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de resistência a tração para os materiais compósitos. Na Figura 4.31 tem-se os valores para a tensão na ruptura. Um decréscimo mínimo nesses valores ocorre com a adição das fibras naturais, e esse decréscimo é mais evidente quando um dos materiais sofreu modificação. Nos resultados obtidos para a variação do alongamento na ruptura (%) (Figura 4.32) o mesmo comportamento pode ser observado, sendo que uma diminuição mais drástica foi observada para os compósitos preparados com cascas de arroz, ou seja, a adição dos materiais fibrosos faz com que haja um aumento na rigidez dos compósitos comparativamente ao polímero puro. Como consequência deste resultado, os valores de módulo de elasticidade (Figura 4.33) têm aumento significativo para os compósitos quando comparado com a matriz pura. Um maior valor de módulo de elasticidade (aumento de 18,05 %) é encontrado para o compósito com 10 % de fibra de sisal acetilada. Assim, pode-se inferir que tanto a quantidade de fibras quanto o processo de modificação destas contribuem no aumento do valor do módulo de elasticidade.

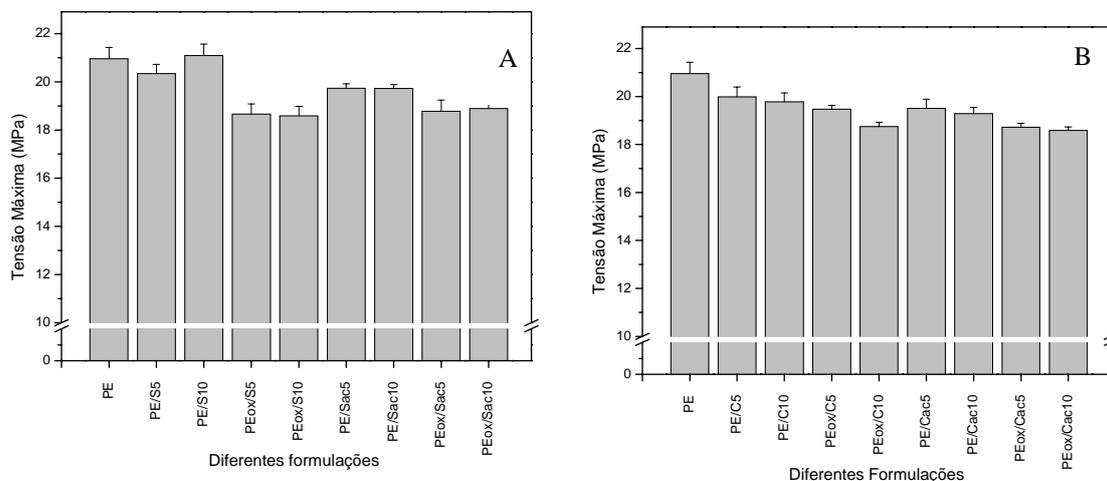


Figura 4.31. Tensão na ruptura para os compósitos preparados com: A) fibras de sisal e B) cascas de arroz.

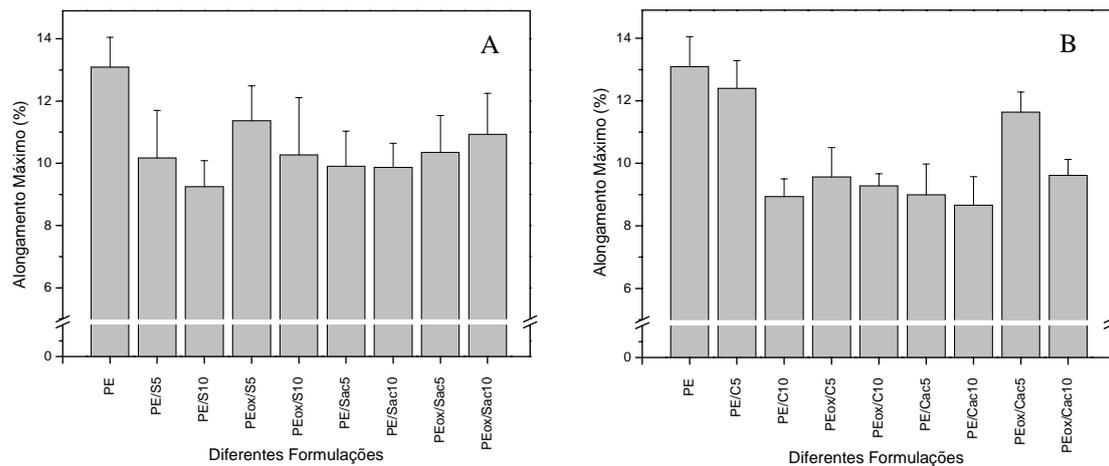


Figura 4.32. Alongamento na ruptura para os compósitos preparados com: A) fibras de sisal e B) cascas de arroz.

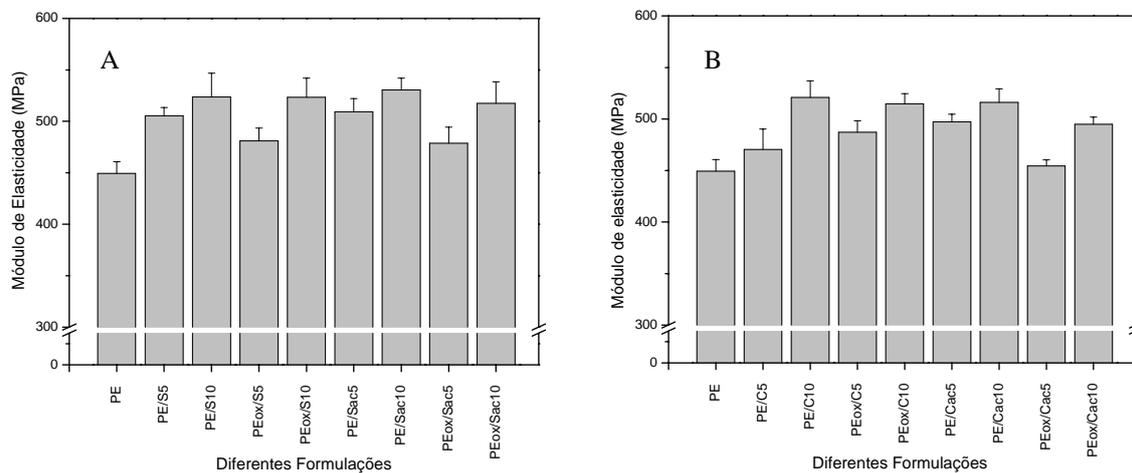


Figura 4.33. Módulo de elasticidade para os compósitos preparados com: A) fibras de sisal e B) cascas de arroz.

4.3.2.2 Resistência à Flexão

Os resultados de tensão na flexão estão apresentados na Figura 4.34. Um aumento na resistência à flexão é observado com a inserção de fibras na matriz polimérica. Esse aumento foi observado em todas as formulações, no entanto, ocorreu uma tendência de estes valores de tensão de ruptura sejam maiores nas amostras que apresentaram a maior quantidade de material de reforço (fibra e casca). No entanto, houve uma tendência nos compósitos onde a

matriz ou o reforço foi modificado quimicamente, de diminuição nos valores de tensão máxima, comparativamente aos compósitos preparados com os materiais sem modificar, sendo que os menores valores destas medidas foram obtidos para os compósitos preparados com os dois materiais modificados.

Pode ser observado na Figura 4.35 que o aumento do módulo de flexão está diretamente relacionado com a quantidade de fibra na matriz, pois um aumento de 33,64% do módulo ocorre no compósito com 5% de fibras de sisal acetilada, e quando a quantidade de fibra aumenta de 5% para 10% este acréscimo é de 66,85%. Resultados semelhantes foram observados para os compósitos preparados com casca de arroz acetilada 5 e 10%, 20,03% e 57,61%, respectivamente. Os melhores resultados nestes ensaios foram obtidos para os compósitos preparados com fibras modificadas.

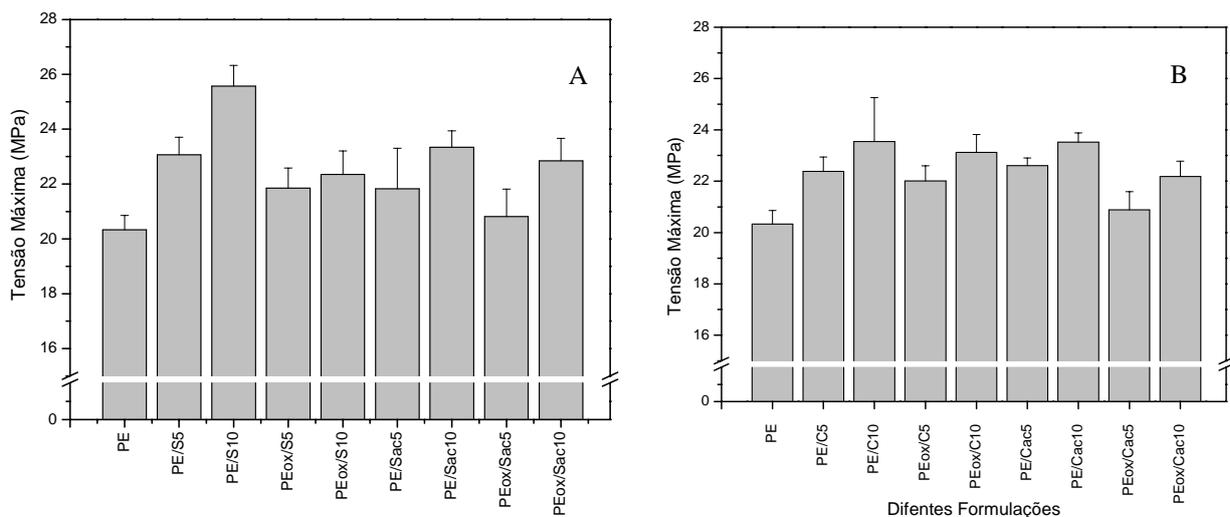


Figura 4.34. Tensão máxima na flexão para os compósitos preparados com: A) fibras de sisal e B) cascas de arroz.

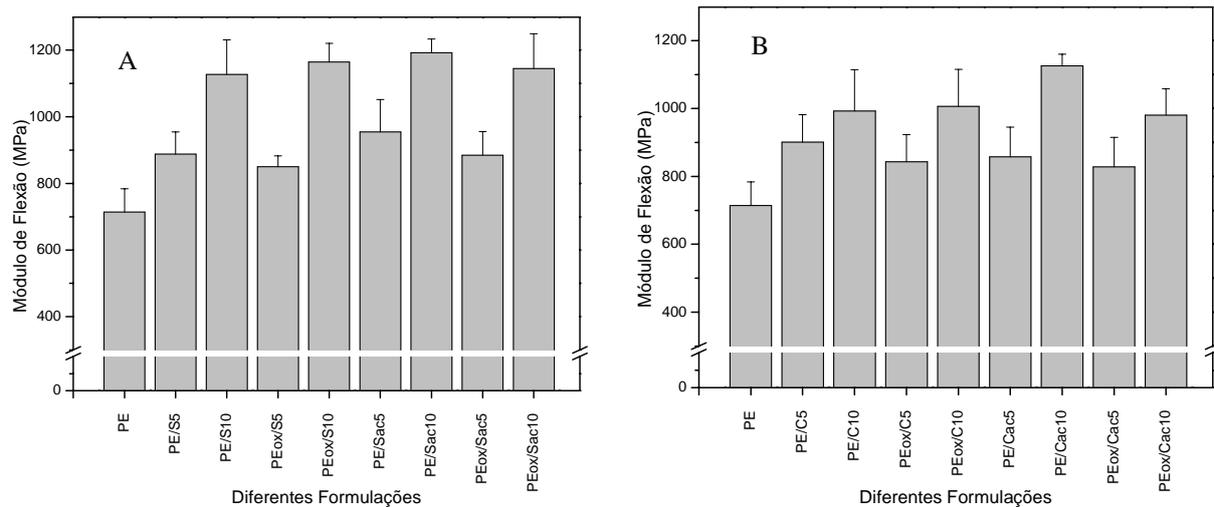


Figura 4.35. Módulo de flexão para os compósitos preparados com: A) fibras de sisal e B) cascas de arroz.

4.3.2.3 Resistência ao Impacto

A inserção de fibras naturais em materiais poliméricos faz com que aumente a sua rigidez e como conseqüência ocorreu um aumento na sua resistência ao impacto, pois as fibras adicionadas absorvem a energia do impacto. Na Figura 4.36A pode-se observar uma tendência ao aumento na resistência ao impacto com o aumento da quantidade de sisal, em relação ao polímero puro. No entanto, esta mesma tendência não foi notada nos compósitos preparados com a adição das cascas de arroz como reforço apresentando assim uma tendência de diminuição destes valores (Figura 4.36B). As amostras que apresentaram um maior aumento na resistência ao impacto foram aquelas preparadas com 10% de fibra de sisal acetilada ou casca de arroz acetilada, 39,13% e 34,78%, respectivamente. Para os compósitos preparados a partir do polímero oxidado, um decréscimo da resistência, em alguns casos, foi observado.

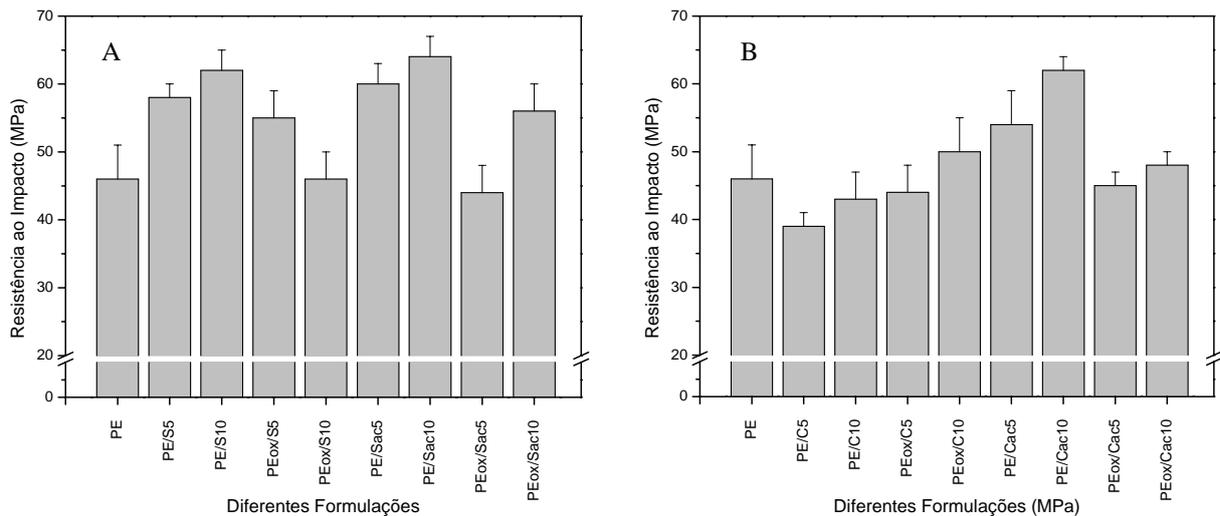


Figura 4.36. Resistência ao impacto para os compósitos preparados com: A) fibras de sisal e B) cascas de arroz.

4.3.3. Análise Térmica

A análise térmica foi obtida para o PE e compósitos injetados. A estabilidade térmica do PE diminui com os processos de extrusão e injeção. A temperatura na qual a velocidade de perda de massa é máxima para o PE é de 464 °C, enquanto que para o PE extrudado e injetado essa temperatura diminui para 404 °C, conforme Figura 4.37. Entretanto, nos compósitos a temperatura na qual a velocidade de perda de massa é máxima mostrou-se cerca de 10 °C acima do PE injetado (Figura 4.38). Uma explicação para tal fato pode estar relacionada ao processo de degradação do sisal, que ocorre em aproximadamente 300 °C, onde os subprodutos da degradação da biomassa poderiam estabilizar termicamente a matriz polimérica. Assim, a perda de massa referente à degradação do PE, nos compósitos, ocorre entre 412 °C e 415 °C.

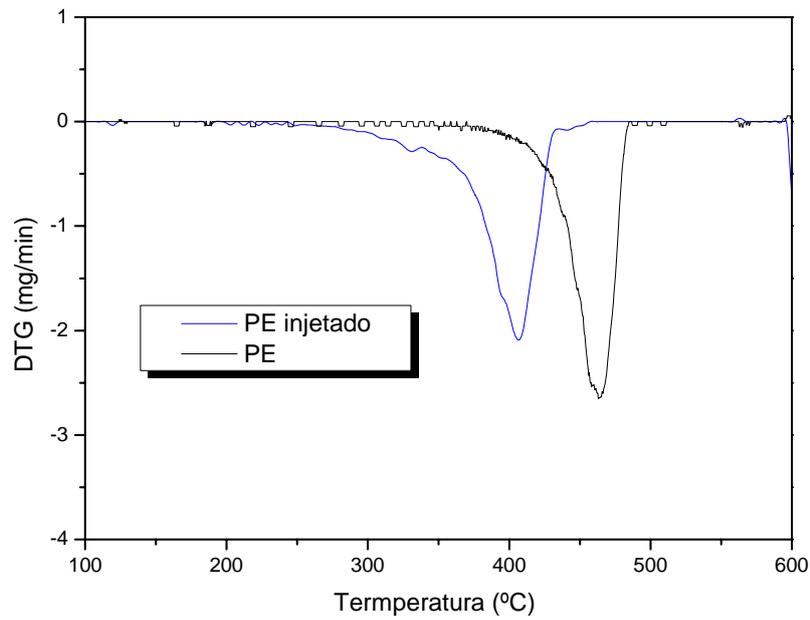


Figura 4.37. Curvas de DTG do PE e PE injetado

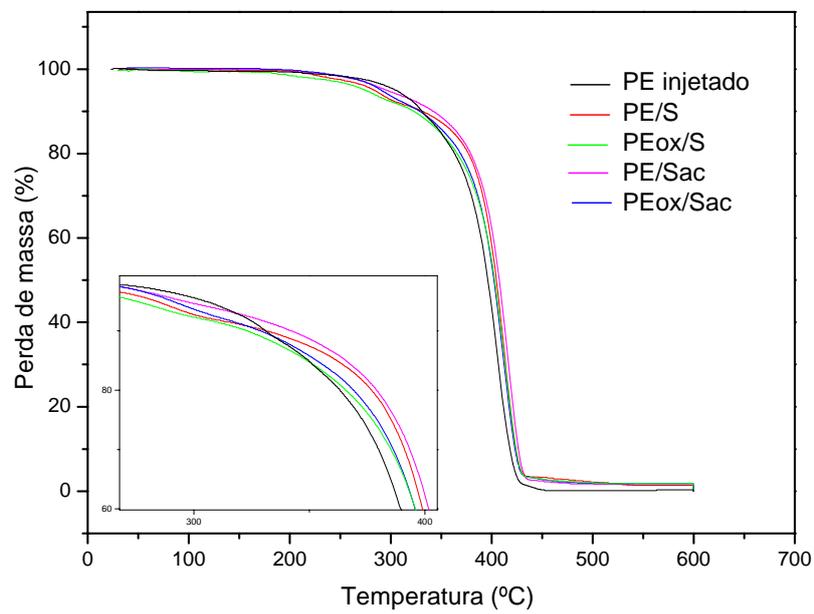


Figura 4.38. Termogramas dos compósitos preparados com 10% de sisal

Os termogramas para os compósitos preparados com cascas de arroz estão apresentados na Figura 4.39. A primeira perda de massa que ocorre aproximadamente entre 200 e 300 °C é atribuída à degradação térmica da casca de arroz. O segundo processo de perda de massa que se inicia em aproximadamente 300 °C refere-se à degradação do matriz polimérica. Os compósitos preparados com matriz polimérica não modificada uma maior estabilidade térmica do que o PE injetado, com temperatura na qual a velocidade de perda de massa é máxima cerca de 10 °C acima do PE injetado. Por outro lado, os compósitos preparados a partir da matriz modificada começaram a degradar em temperaturas inferiores ao PE injetado, o que indica que ocorreu um processo maior de degradação do material oxidado com os processos de extrusão e injeção.

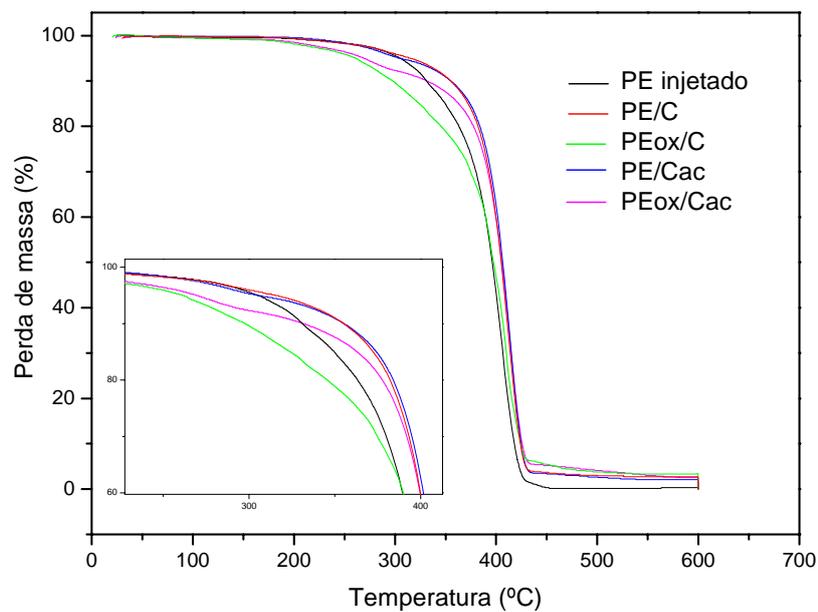


Figura 4.39. Termogramas dos compósitos preparados com 10% e cascas de arroz.

4.3.4. Análise Morfológica dos Compósitos Injetados

As micrografias dos compósitos injetados foram obtidas na região de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de resistência ao impacto. A Figura 4.40 apresenta as micrografias dos compósitos preparados com sisal. Com a adição de fibras os compósitos apresentaram propriedades mecânicas diferenciadas em todas as formulações. O melhor desempenho mecânico foi obtido para o compósito PE/Sac, onde ocorreu uma maior compatibilidade com conseqüente maior adesão entre as fases, como pode ser observado na Figura 4.40C. Os compósitos preparados a partir da matriz modificada (PEox/S e PEox/Sac) apresentaram muitos defeitos e regiões de incompatibilidade, conforme Figuras 4.40B e 4.40D. Como conseqüência deste resultado, desempenho mecânico inferior foi observado para esses compósitos.

A Figura 4.41 apresenta as micrografias dos compósitos preparados com cascas de arroz. Nos compósito preparado a partir da matriz modificada pode ser observada uma superfície de fratura relativamente lisa, o que indica uma fratura frágil, as micrografias também indicam defeitos e regiões de incompatibilidade. Desta forma, propriedades de resistência mecânica menores obtidas para os compósitos PEox/C e PEox/Cac podem ser justificadas por esta menor aderência entre matriz e reforço. O melhor desempenho mecânico foi obtido para o compósito PE/Cac, onde ocorreu maior adesão entre as fases.

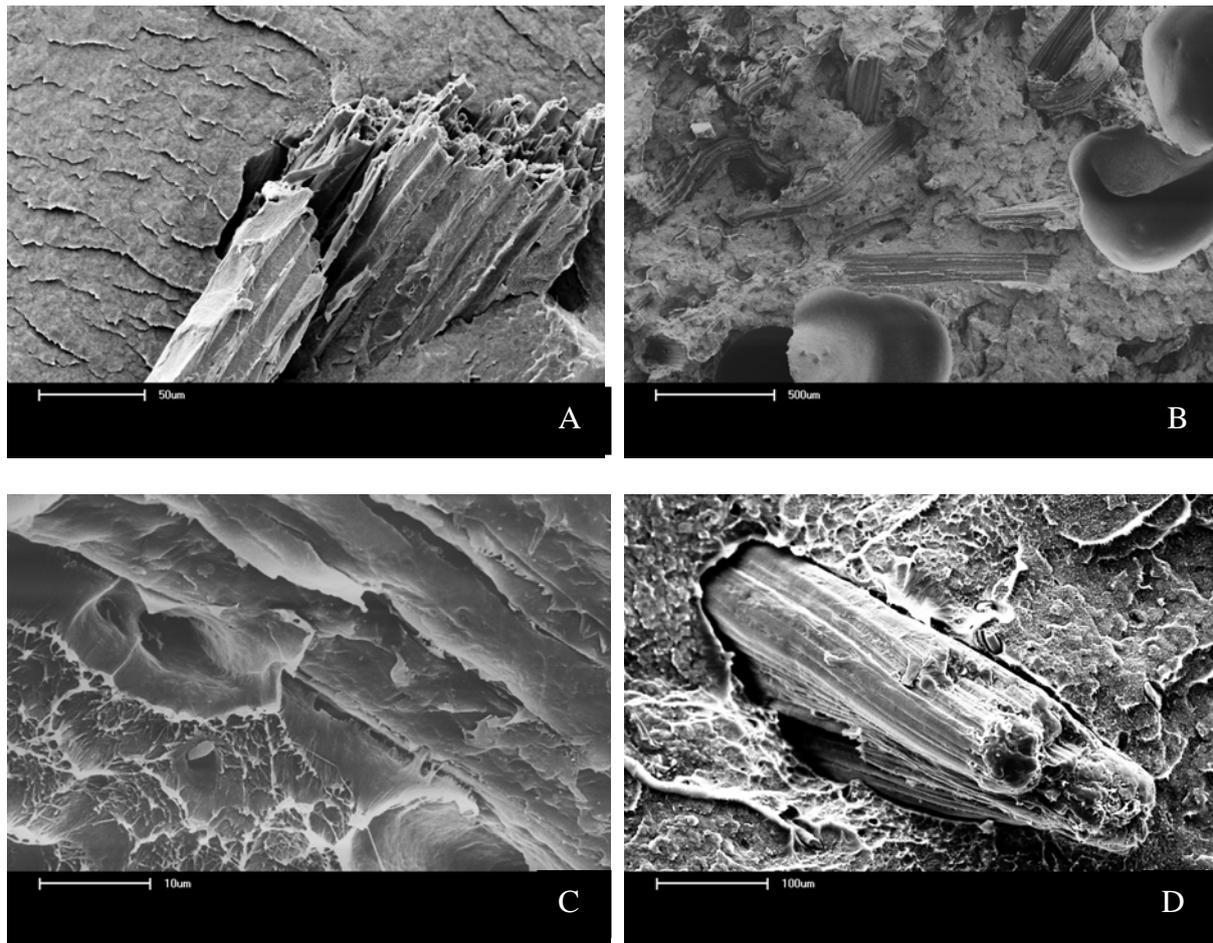


Figura 4.40. Micrografias dos Compósitos: (A) PE/S, (B) PEox/S, (C) PE/Sac, e (D) PEox/Sac.

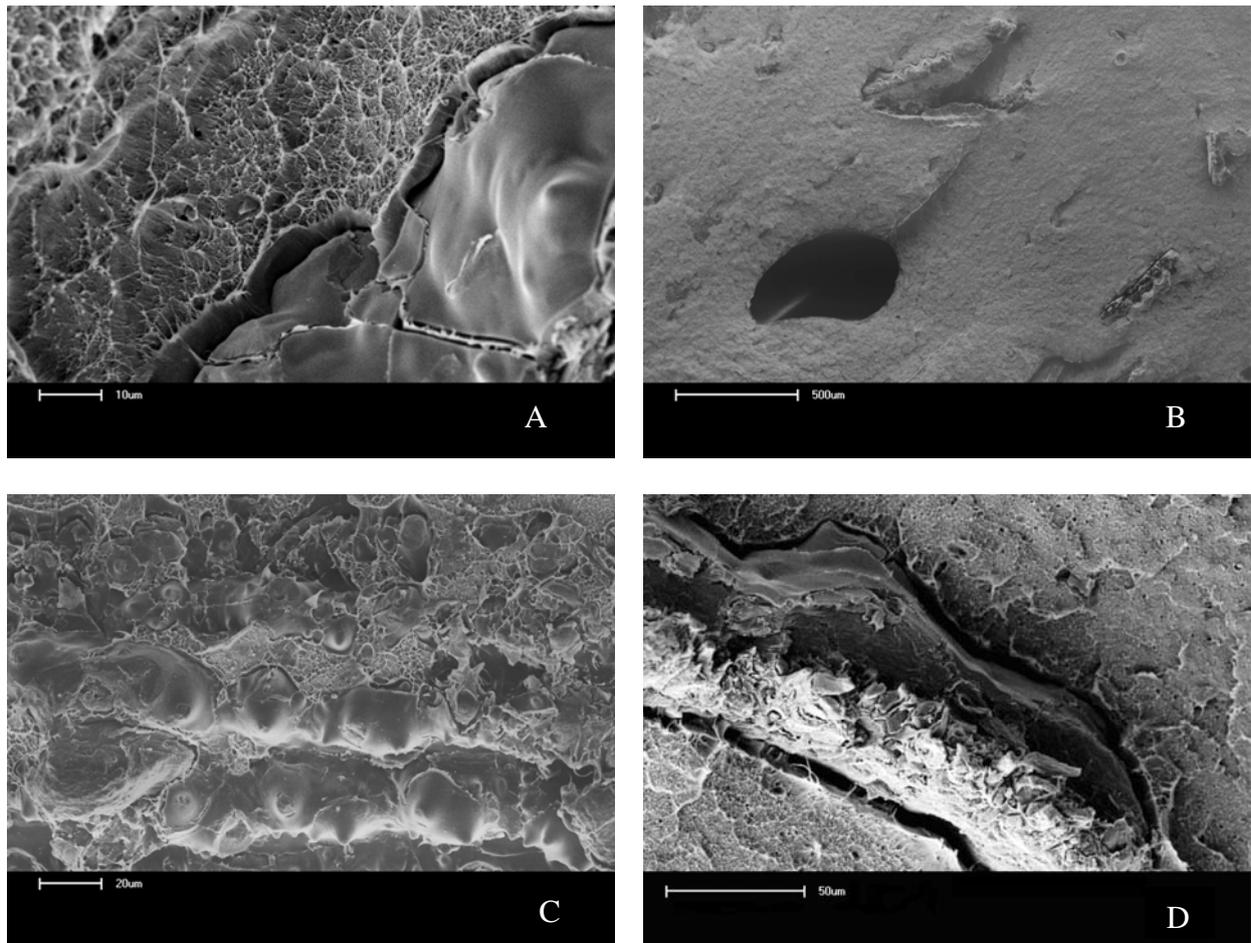


Figura 4.41. Micrografias dos Compósitos: (A) PE/C, (B) PEox/C, (C) PE/Cac, e (D) PEox/Cac.

5. CONCLUSÕES

- A modificação química dos polímeros através do processo de oxidação possibilita a obtenção de material hidrofílico.
- Foi possível fazer a modificação do sisal e das cascas de arroz através da acetilação, aumentando assim a sua hidrofobicidade. A acetilação nas fibras lignocelulósicas é facilitada pela exposição dos grupamentos OH através do tratamento alcalino. A acetilação é mais efetiva para o sisal quando comparada a acetilação das cascas de arroz.
- Para os compósitos preparados com sisal e a partir da casca de arroz, a modificação química de um dos materiais é suficiente para melhorar a compatibilidade entre eles. Entretanto, compósitos preparados com matriz modificada apresentam regiões de incompatibilidade, o que não ocorre em compósitos preparados com fibras modificadas.
- Os compósitos apresentaram maior estabilidade térmica do que o polímero processado.
- As análises mecânicas indicaram a obtenção de um material mais rígido com a adição das fibras. Desta forma, os compósitos apresentaram maiores valores de módulo de elasticidade e flexão e maior resistência à flexão e ao impacto, quando comparados com a matriz.
- A quantidade de material de reforço (fibras) no compósito é um fator significativo nas propriedades mecânicas, principalmente nos valores de módulo de elasticidade e flexão.

- Os compósitos preparados com fibras de sisal apresentaram melhor desempenho mecânico do que os preparados com cascas de arroz. E o melhor resultado foi obtido para o compósito preparado com 10% de sisal acetilado.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram preparados compósitos utilizando polietileno pós-consumo reforçado com fibras de sisal e casca de arroz. Ambas as fibras apresentaram potencial para a aplicação em materiais compósitos, possibilitando a obtenção de materiais com propriedades mecânicas diferenciadas.

As fibras utilizadas apresentam baixo custo. Assim, a preparação dos compósitos possibilitou não somente a obtenção de materiais mais resistentes, mas também um material com um aspecto econômico positivo. É importante ressaltar que os compósitos que obtiveram melhores resultados foram os preparados a partir de matriz não modificada e reforço modificado, o que é economicamente positivo, visto que o custo do processo de modificação das fibras (componente em menor porcentagem) foi menor do que do polímero (componente em maior porcentagem).

Os compósitos com fibras de sisal apresentaram melhor desempenho mecânico quando comparados aos com cascas de arroz. Entretanto, as cascas de arroz apresentam maior disponibilidade e facilidade no manuseio. Uma alternativa para melhorar o desempenho mecânico dos compósitos preparados com cascas de arroz é o aumento da quantidade de reforço nos compósitos, e também a utilização de outros agentes de acoplamento como os silanos.

A preocupação com o impacto ambiental causado pelo desenvolvimento de materiais plásticos torna o estudo de materiais compósitos, utilizando matrizes de polímeros pós-consumo, bastante atraente. Desta forma, o compósito desenvolvido nesse trabalho pode ser uma alternativa para reutilização do polietileno. Para trabalhos futuros uma boa sugestão é o estudo de compósito com matriz de outros polímeros pós-consumo de grande uso comercial como: polipropileno, poliestireno e PET.

REFERÊNCIAS

- [1] BERTIN, S. ROBIN, J.-J. Study and characterization of virgin and recycled LDOE/PP blends. **European Polymer Journal**, v.38, p. 2255-2264, 2002.
- [2] PIVA, A. M., WIEBECK, H. **Reciclagem do Plástico**. São Paulo: Artliber editora, 2004.
- [3] ALMEIDA, A., CALADO, V., BARRETO, D., ALMEIDA, J. R. Acetilação de Fibra de Bucha (*Luffa cylindrica*), **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v 15, p. 59-62, 2005.
- [4] PANTHAPULAKKAL, S. LAW, S., SAIN, M. Enhancement of processability of rice husk filled high-density polyethylene composite profiles **Journal of thermoplastic Composite Materials**, v 18, p. 445-458, 2005.
- [5] BLEDZKI, A. K., GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. **Prog. Polym. Sci**, v 24, p 221-274, 1999.
- [6] WOLLERDORFER, M., BADER, H., Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers. **Industrial Crops and Products**, v.8, p. 105-112, 1998.
- [7] MORASSI, J.O. Fibras naturais: aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística. Embrapa. Local: Mercedes Benz do Brazil, p.1259-1262,1994
- [8] KIM, H., S., YANG, H. S., KIM, H. J., PARK, H. J. Thermogravimetric analysis of rice husk flour thermoplastic polymer composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 395, 2004.
- [9] HEINZ, S. S. **Aproveitamento de resíduos da rizicultura (casca do arroz) em compósitos a base de polipropileno**. Dissertação (Mestrado), USP, São Paulo, 2004.
- [10] FOLETTO, E. L., HOFFMANN, R., HOFFMANN, R. S., PORTUGAL, U. L., Jahn, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Quím. Nova**, v 28, n 6, p 1055-1060, 2005.
- [11] MARTINES, M. A. **Fibras de Sisal: Mercerização, Acetilação e Aplicação em Compósitos de Borrocha de Pneu Triturado**. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- [12] <<http://www.compam.com.br/oquereciclagem.htm>> acesso em: 03 nov. 2005.
- [13] <http://www.compam.com.br/re_plastico.htm> acesso em: 03 nov. 2005.
- [14] “Perspectivas em reciclagem, caracterização e processamento - uma contribuição das comissões técnicas da ABPol” **Polímeros**, v.14, n.2, 2004

- [15] SPINACÉ M. A., DEPAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v.28, n.1, p.65-72, 2005.
- [16] BAKER, A. M. M., **Moderns Plastics Handbook**. Disponível em: <www.digitalengineeringlibrary.com>
- [17] Handbook of Materials. Disponível em: <www.digitalengineeringlibrary.com>
- [18] CRAWFORD, R. J., Croy, J. **Plastics Engineering**. 3rd ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1998.
- [19] BRYDSON, J. A. **Plastics Material**. 7th ed. Butterworth Heinemann, 1999.
- [20] PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades**. Curitiba-PR: Ed. Hemus, 2000.
- [21] KENNETH, N D.; KORFIATIS G. P.; EZELDIN, A. S.: **Fibre-Reinforced Cementitious Composites**. Material for Civil & Highway Engineers. Third Edition. New Jersey. p. 182-192, 1994.
- [22] ROWEL, R.M., SANANDI, A.R., CAULFIELD, D.R., JACOBSON, R.J. Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problemas and Opportunities. **Lignocellulosic-Plastics Composites**, p. 23-50.
- [23] SALAZAR, R. F. S., SILVA, G. L. P., SILVA, M.L.C.P., Estudo da Composição da Palha de Milho para Posterior Utilização como Suporte na Preparação de Compósitos. VI SIMPÓSIO BRASILEIRO E ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 2003, **Anais...** Campinas: UNICAMP. 2003. P. 01-06.
- [24] LU, X., ZHANG, M. Q., RONG, M. Z., SHI, G., YANG, G. C. Self-reinforced melt processable composites of sisal. **Composites science and technology**, v 63, p 177-176, 2003.
- [25] VALENCIANO, M. C. M., **Durabilidade de compósitos cimentícios com materiais lignocelulósicos**. Tese (Doutorado), UNICAMP, Campinas, 2004.
- [26] REDONDO, S. U. A. **Avaliação do potencial do uso de fibras de eucalyptus como reforço alternativo em compósitos de silicona**. Tese (Doutorado), UNICAMP, Campinas, 2003.
- [27] FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions**, Berlim: Walter de Gruyter, 1984.
- [28] YOUNG, R.A.; ROWELL, R.M., **Cellulose - Structure, Modification and Hydrolysis**, New York: John Wiley and Sons, 1986.
- [29] LEHNINGER, A.L. **Princípios de Bioquímica**. São Paulo: Sarvier editora, 1991.
- [30] TAIZ, L., ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.

- [31] LACERDA, R. S. **Teores de lignina estimados através do método espectrofotométrico “lignina solúvel em brometo de acetila” de alguns cultivares de aveia.** Dissertação (Mestrado), Pirassununga-SP, 2001.
- [32] OASHI, M. C. G. **Estudo da Cadeia Produtiva como Subsídio para Pesquisa e Desenvolvimento do Agronegócio do Sisal na Paraíba.** Tese (Doutorado), UFSC, São Carlos – SP, 1999.
- [33] MEDINA, J.C. **O Sisal.** Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo, São Paulo, 1954.
- [34] LOPEZ, O.H., **Utilização de Fibras Vegetais no Fibro-Cimento e no Concreto-Fibra,** CEPED-Camaçari/BA, p. 5-68, 1982.
- [35] NOTHENBERG, M. Cresce o interesse pelo uso de Fibras Naturais. **Plástico Moderno,** v. 263, p. 6-15, 1996.
- [36] TSUNECHIRO, A. Receita Agrícola Brasileira: Houve Queda na Safra 1994/95. **Informações Econômicas,** v. 25, p. 88-92, 1995.
- [37] <http://www.cnpa.embrapa.br> acesso em: 29 out. 2005.
- [38] AGUIAR, O. Área Ocupada pelas Lavouras. **Aspectos Gerais de Agropecuária do Nordeste,** Ed. Sudene, v. 3, p. 39-66, 1984.
- [39] HARRIS, M (edit.). **Handbook of Textile Fibers.** Harris Research Laboratories Inc. Washington, D.C., 1954.
- [40] BARKAKATY, B.C. Some Structural Aspects of Sisal Fibers. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 20, p. 2921-2940, 1976.
- [41] BARKAKATY, B.C. Polymer Deposition in Sisal Fibers: A Structural Investigation. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 24, p. 269-283, 1979.
- [42] EL-NAGGAR, A.M.; EL-HOSAMY, M.B.; ZAHRAN, A.H.; ZOHDY, M.H. Surface Morphology/Mechanical/Dyeability Properties of Radiation-Graft Sisal Fibers, **American Dyestuff Report,** v. 81, p.4044, 1992.
- [43] SABAA, M.W.; MIKHAEL, M.O.; EIKHOLY, S.S.; ELSABEE, M.Z.M. Chemically Induced Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Sisal Fibers. **Cellulose Chemistry and Technology,** v. 29, p.671-682, 1995.
- [44] SINGH, B.; VERMA, A; GUPTA M. Studies on Adsorptive Interaction Between Natural Fiber and Coupling Agents. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 70, p. 1847-1858, 1998.
- [45] COSTA, F.H.M.M.; D'ALMEIDA, J.R.M. Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of Sisal and Jute Fiber Composites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering,** v. 38, p.1081-1094, 1999.

- [46] IANNACE S.; ALI, R.; NICOLAIS, L. Effect of Processing Conditions on Dimensions of Sisal Fibers in Thermoplastic Biodegradable Composites, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, p.1084-1091, 2001.
- [47] MUKHERJEE, P.S.; SATYANARAYANA, K.O. Structure and Properties of Some Vegetable Fibres - Part 1: Sisal Fibre. **Journal of Materials Science**, v.19, p.3925-3934, 1984.
- [48] CHAND, N.; JOSHI, S.K. Temperature Dependence of Dielectric Behavior of Sisal Fibre. **Journal of Materials Science Letters**, v.13, p.156-158, 1994.
- [49] CHAND, N.; SOOD, S.; SINGH, D.; Rohatgi, P.K., Structural and Thermal Studies on Sisal Fibre. **Journal of Thermal Analysis**, v.32, p.595-599, 1987.
- [50] CHAND, N.; HASHMI, S.A.R. Mechanical Properties of Sisal Fibre at Elevated Temperatures. **Journal of Materials Science**, v.28, p.6724-6728, 1993.
- [51] PAULA, C.M.S.S. **Estudo da Influência do Tratamento Químico de Fibras de Sisal na Resistência Mecânica de Compósitos Sisal/Epóxi**. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, Campinas, 1996.
- [52] ALMEIDA, J.R.M. Fibre-Matrix Interface and Natural Fibre Composites. **Journal of Materials Science Letters**, v.2, p.578-580, 1991.
- [53] SATYANARAYANA, K.G.; SUKUMARAN K.; MUKHERJEE, P.S.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, S.G.K. Natural Fibre-Polymer Composites, **Cement and Concrete Composite**, v. 12, p.117-136, 1990.
- [54] FELIX, J.M.; GATENHOLM, P. The Nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, p.609-620, 1991.
- [55] SELZER, R. Environmental Influences on the Bending Properties of Sisal Fiber Reinforced Polymer Composites. **Advanced Composites Letters**, v. 4, p.87-90, 1995.
- [56] JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. Effect of Chemical Treatment on the Tensile Properties of Short Sisal Fibre-Reinforced Polyethylene Composites. **Polymer**, v. 37, p.5139-5149, 1996.
- [57] VARGHESE, S.; KURIAKOSE, B.; THOMAS, S. Short Sisal Fibre Reinforced Natural Rubber Composites: High-Energy Radiation, Thermal and Ozone Degradation, **Polymer Degradation and Stability**, v.44, p55-61, 1994.
- [58] JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C.; BRAHMAKUMAR, M., Tensile Properties of Short Sisal Fiber-Reinforced Polyethylene Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.47, p.1731-1739, 1993.
- [59] CASTANO, V.M.; MARTINEZ L.; SANCHEZ, H.; ARITA, I, Preparation and Characterization of a Natural Fiber-Polymer Resin Composite. **Materials Letters**, v. 15, p.108-112, 1992.

- [60] SILVEIRA, A.; FERREIRA, A. A.; DALMOLIN, D. C. C. A cinza da casca de arroz como adição mineral. In: WORKSHOP RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL, 1996, São Paulo. **Anais...** São Paulo: [s.n.], 1996. p. 39-45.
- [61] <<http://www.ibge.gov.br>> acesso em: 12 mar. 2007.
- [62] NDAZI, B. S., KARLSSON, S., TESHAI, J.V., NYAHUMWA, C.W. Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. **Composites: Part A**, in press, 2006.
- [63] CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [64] MELANI, A. P. S. **Avaliação físico-mecânica de tijolos de solo cimento e de solo-cal adicionados de casca de arroz**. Dissertação (Mestrado), UNICAMP, Campinas, 2005.
- [65] SREEKALA, MS; KUMARAN, MG; THOMAS, S. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, p.821-835, 1997.
- [66] KUMAR, RP; THOMAS, S. **Science and Engineering of Composite Materials**, v.8, p.311-326, 1999.
- [67] BOX G.E.P., HUNTER W.G., HUNTER J.S., **Statistic for Experiments: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building**, New York: Wiley, , 1987.
- [68] MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of Experiments**, 6. ed., New York: Wiley, 1997.
- [69] BOWER D.I., MADDAMS, W.F., **The Vibrational Spectroscopy of Polymers**, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, 1989.
- [70] MARTINS, M.A., FORATO, L.A., MATTOSO, L.H.C., COLNAGO, L.A. A Solid State ¹³C resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 127-133, 2006.
- [71] SONOBE, T., PIPATMANOMAI, S., WORASUWANNARAK, N. Parolysis Characteristics of Thai-agricultural Residues of Rice Straw, Rice Husk, and Corn cob by TG_MS Technique and Kinetic Analysis. In: THE 2nd JOINT INTERNATIONAL CONFERENCE ON "SUSTAINABLE ENERGY AND ENVIRONTE" (see 2006)", Bangkok, Thailand. **Anais...** C-044 (P).
- [72] JOSEPH. P.V., JOSEPH, K., PILLAI, C.K.S., PRASAD, V.S., GROENINCKX, G., SARKISSOVA, M. The thermal and crystallization studies of short sisal fibre

reinforced polypropylene composites. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, v 34, p 253-266, 2003.

[73] MANIKANDAN, K. C., THOMAS, S., GROENINCKX, G. Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres. **Composites Science and technology**, v 61, p 2519-2529, 2001.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)