

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química



***Fibra de Sisal: Mercerização, Acetilação e Aplicação
em Compósitos de Borracha de Pneu Triturado***

Maria Alice Martins

Orientadora: Inés Joeques

Tese de Doutorado

Junho / 2001

*Dedico este trabalho aos meus pais e aos meus amigos que sempre
estarão “do lado esquerdo do peito, dentro do coração mesmo
que o tempo e a distância digam não.....”*

*“O paraíso existe e é aqui.
O inferno existe e é aqui.
E consiste em não se saber que
aqui é o paraíso.”*

Jorge Luis Borges

AGRADEÇO



À Inés pela valiosa orientação que vai muito além deste trabalho. Obrigada pelas longas conversas, apoio e pela sua postura “Inesperada e Inesquecível” quando precisei.

À minha irmã e ao meu cunhado pelo apoio, carinho e amizade que tornam possíveis os meus sonhos.

Aos amigos de BH pelo carinho, pela grande amizade e principalmente por não me deixarem esquecer da alegria que existe nas pequenas coisas da vida.

Ao Euler e a Carla amigos tão especiais com quem divido o Xantanon, o ombro, as fofocas, os sonhos

Aos amigos Ricardo, Denise, Atílio, Vitor e Natália que tornaram mais doces estes anos aqui. Obrigada pelo carinho, pela alegria contagiante e claro, pelas cervejinhas....

À galera do laboratório de hoje e de ontem, Carol, Flávia, Paula, Adriana, Antonio, Andréa, Paulo, Kennedy, Willians, Dircilei, Nádia, Adriano, Ercília, Flávio, Ralpo, Peter, Alexandre, Jão, Ana Luísa, Maurício, Soraya, Fernando, Carolina, Rosemar, Maria Helena e ao meu “sobrinho” predileto César.

À Mariza, Eduardo, Inês, Cabral, Adriana, Paulo, Rodinei, Lurdinha, Luiz Mário, Jotinha, Peter, Skin e Vera amigos de tantos anos

À Kátia, Elza e Clarinha pela cumplicidade e amizade nos anos de república

À Elô, Ângela e Soninha profissionais maravilhosas que sempre me apoiaram inclusive, nos momentos de aperto.....

Ao Prof. Pedro K. Kiyohara, à Profª. Helena Souza Santos, à Profª. Marina Silveira e Profª. Teresa W. Campos pelos anos de estágio no LME-IFUSP, uma oportunidade que consolidou minha formação profissional. Obrigada pelas sugestões e principalmente pela valiosa orientação.

À Simone pela amizade, carinho e principalmente pela doce e fundamental presença em todos os momentos no LME-IFUSP.

Ao Sílvio pela grande ajuda no LME-IFUSP.

À Embrapa/CNPDia, na pessoa do Prof. Luiz H. C. Mattoso pelo fornecimento das fibras de sisal.

À Borcol Indústria de Borracha Ltda., na pessoa do Sr. José Carlos V. Motta pelo fornecimento da borracha de pneu.

À Indústria de Cimentos Votoran por fornecer o cimento CPI-S e à Adriana Fregonesi, por trazê-lo de Ourinhos.

À Nádia pela ajuda, inclusive de longe, durante este trabalho.

Ao Oscar, Andreia e Katlen do Laboratório de Processamento do Instituto de Química da UNICAMP pelo treinamento para utilização dos equipamentos e ajuda na execução dos ensaios de tração e no processamento das fibras.

À Melissa I. Alkschbirs pela ajuda na execução do ensaio de distribuição de tamanho das fibras de sisal.

À Denise e ao Prof. Volpe pelo profissionalismo ao me ceder a estufa num momento experimental tão complicado.

Ao Marcelo do Laboratório de Estruturas e Materiais de Construção da Faculdade de Engenharia Civil – UNICAMP pela realização dos ensaios de resistência à tração por compressão diametral.

Aos funcionários do Instituto de química que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

MARIA ALICE MARTINS

Súmula Curricular

Mestrado: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP / 1996
Faculdade de Engenharia Química
Título da Dissertação: Estudos de Relaxação em Filmes Poliméricos de PMMA, PC, PS com Propriedades Ópticas Não Lineares.

Graduação: Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG / 1990
Departamento de Engenharia Química
Curso: Engenharia Química

PUBLICAÇÕES

Maria Alice Martins, Inés Joeques

“Effect of Chemical Modifications on the Performance of Sisal Fibers Reinforced Tire Rubber Composites”

Trabalho aceito na International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies – AMPT’01

Que se realizará em Setembro de 2001 – Madri / Espanha

Maria Alice Martins, Inés Joeques

“A Preliminary Study on the Use of Sisal Fibers as a Reinforcement for Tire Rubber”

Third International Symposium on Natural Polymers and Composites – ISNaPol,

Maio de 2000 – São Pedro / S.P.

Maria Alice Martins, Inés Joeques, Pedro K. Kiyohara

“Morphological Characterization of Raw and Chemically Modified Sisal Fibers”

Acta Microscopica, Vol. 8, Supplement A, p. 329-330, 1999.

Flávio A. Rodrigues and Maria Alice Martins

“Thermal Decomposition of Rice Hull”

Acta Microscopica, Vol. 8, Supplement A, p. 327-328, 1999.

Maria Alice Martins e Inés Joeques

“Estudo da Influência do Tratamento Químico na Fibras de Sisal”

XIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT,
Dezembro de 1998, Curitiba-PR.

Maria Alice Martins e Edison Bittencourt

“Estudos de Relaxação Dielétrica em Filmes de PC, PS e PMMA com Propriedades Ópticas Não Lineares”.

Polímeros: Ciência e Tecnologia, Ano VI - Nº 04 - pág. 25-29, 1996.

Maria Alice Martins, Vicelma L. Cardoso, Edison Bittencourt

“Relaxação Molecular em Filmes Poliméricos com PONL”

XII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais – CBECIMAT,
Dezembro de 1996 - Águas de Lindóia / S.P.

Maria Alice Martins e Edison Bittencourt

“Dipolar Orientational Relaxation in Guest-Host Amorphous Polymers”

V European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials

Outubro de 1994 - Basel / Switzerland.

Maria Alice Martins, Vicelma L. Cardoso, Edison Bittencourt

“Dielectric Relaxation Study in Polycarbonate, Poly(methylmethacrylate) and Polystyrene Films Doped with Nonlinear Optical Organic Molecules”

II Ibero-American Polymer Symposium / IV Latin-American Polymer Symposium / VI International Macromolecular Colloquium, Vol. II, p. 930-932

Setembro de 1994 - Gramado / R.S.

Fibra de Sisal: Mercerização, Acetilação e Aplicação em Compósitos de Borracha de Pneu Triturado

Maria Alice Martins

Orientadora: Profª. Dra. Inés Joeques

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Palavras chave: fibra de sisal, borracha de pneu triturado, compósito, mercerização e acetilação.

RESUMO

Estudou-se a influência dos tratamentos de mercerização e de acetilação das fibras de sisal nas propriedades dos compósitos de borracha de pneu triturado/fibras curtas de sisal e cimento/fibras curtas de sisal. As fibras sem tratamento e as tratadas foram caracterizadas por MEV, análise gravimétrica, TGA, DSC, FTIR, FTIR-MIR, sorção de líquidos e ensaios mecânicos. Os compósitos, com as fibras curtas aleatoriamente distribuídas, foram caracterizados através de ensaios mecânicos, sorção de água e MEV.

O tratamento de mercerização promoveu a remoção de lignina e hemicelulose tanto da superfície quanto do interior destas e a exposição das fibrilas que compõem as fibras. A estabilidade térmica das fibras acetiladas aumentou de cerca de 200 °C para 250 °C, em relação às sem tratamento. Observou-se que as fibras acetiladas sorveram cerca de 20 % menos água que as demais. Não ocorreu variação significativa na resistência à tração das fibras após os diferentes tratamentos. Os compósitos com melhor desempenho foram os da borracha de granulometria de cerca de 320 µm com as fibras acetiladas (teor de 10%) e os da borracha de granulometria de cerca de 740 µm com as fibras acetiladas (teor de 5 %). Estes sorveram, respectivamente, 30 e 50 % menos água que os compósitos com as fibras sem tratamento, em 30 dias e apresentaram tensão na força máxima 30 e 25 % maior que os demais e deformação na ruptura de 60 e 75 %, respectivamente. O estudo por MEV dos compósitos mostrou que o tratamento de acetilação das fibras de sisal promoveu a formação de boa junta adesiva na interface borracha/fibra. A técnica de MEV foi adequada para a realização de um extenso estudo de caracterização da estrutura das fibras de sisal e dos compósitos. Ao todo, estes compósitos apresentaram desempenho com relação à resistência à tensão e sorção de água comparável a produtos comerciais que contêm borracha de pneu triturado. Os materiais obtidos possuem uma boa relação custo/benefício tornando promissora sua utilização.

Sisal Fibers: Mercerization, Acetylation and use in Tire Rubber Composites

Maria Alice Martins

Adviser: Inés Joeques

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Keywords: sisal fibers, tire rubber composites, sisal mercerization, sisal acetylation.

ABSTRACT

The effect of mercerization and acetylation on the performance of Brazilian sisal fibers in tire rubber composites and cement composites was studied. SEM, gravimetric analysis, TGA, DSC, FTIR, FTIR-MIR, liquid-sorption and mechanical properties were used to characterize the raw and the chemically modified fibers. Water sorption, mechanical properties and SEM were used to characterize the composites.

Results show that the mercerization treatment, which removes lignin and hemicellulose, improves the available (surface) area of the sisal fibers. Thermal stability of mercerized and acetylated fibers improves (from 200 °C to 250 °C) in relation to the raw sisal fibers. Water sorption by the acetylated fibers is roughly 20 % smaller than for the mercerized and raw fibers. Tensile strength is unchanged after the chemical treatments. Water sorption in composites of tire rubber and raw fibers and composites of tire rubber and mercerized fibers is similar. Smaller water sorption was obtained for tire rubber (320 µm)/10% acetylated sisal and tire rubber (740 µm)/5% acetylated sisal composites. The addition of fibers enhanced the modulus elastic and this increase is dependent on fiber load. The above composites show 30 % and 25 % increase in the tensile strength, respectively. SEM was extensively used to characterize the fibers and the composites. Fracture surface specimens of the above composites showed that the adhesion between fiber and rubber was enhanced; a strong fiber-matrix interface was developed for these composites. At least these two composites show cost/benefit relations comparable with those of tire rubber composites existing in the market.

SUMÁRIO

1 - Introdução

1.1 - O Sisal	1
1.2 - Reutilização e Reciclagem de Pneus	6
1.2.1 - Compósitos de Borracha / Fibras Vegetais	8
1.3 - Materiais a Base de Cimento	10
1.3.1 - Materiais Cimentosos Reforçados por Fibras	11

2 - Objetivos	13
----------------------------	----

3 - Experimental

3.1 - Materiais	15
3.2 - Métodos	
3.2.1 - Rota Experimental	18
3.2.2 - Lavagem das Fibras de Sisal	19
3.2.3 - Mercerização das Fibras de Sisal	19
3.2.4 - Acetilação das Fibras de Sisal	20
3.2.5 - Determinação da Densidade das Fibras de Sisal por Picnometria de Hélio	21
3.2.6 - Determinação do Diâmetro das Fibras de Sisal	21
3.2.7 - Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) das Fibras de Sisal	22
3.2.8 - Análise termogravimétrica (TGA) das Fibras de Sisal	22
3.2.9 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) das Fibras de Sisal	22
3.2.10 - Sorção de Líquido pelas Fibras de Sisal	23
3.2.11 - Ensaio Mecânicos das Fibras de Sisal	23
3.2.12 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Fibras de Sisal	24
3.2.13 - Processamento e Distribuição de comprimento das Fibras de sisal	25
3.2.14 - Análise Granulométrica da Borracha de Pneu Triturado	25
3.2.15 - Microscopia Eletrônica de Varredura da Borracha de Pneu Triturado	26

3.2.16 - Microanálise por Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva em MEV da Borracha de Pneu Triturado	26
3.2.17 - Processamento da Borracha de Pneu Triturado	26
3.2.18 - Confecção dos Compósitos de Borracha de Pneu Triturado / Fibras de Sisal	27
3.2.19 - Ensaios Mecânicos dos Compósitos de Borracha de Pneu Triturado / Fibras de Sisal	28
3.2.20 - Sorção de Água nos Compósitos de Borracha de Pneu Triturado / Fibras de Sisal	28
3.2.21 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos Compósitos de Borracha de Pneu Triturado / Fibras de Sisal	29
3.2.22 - Confecção dos Compósitos de Cimento / Fibras de Sisal	29
3.2.23 - Cura dos Compósitos de Cimento / Fibras de Sisal	30
3.2.24 - Sorção de Água por Imersão nos Compósitos de Cimento / Fibras de Sisal	31
3.2.25 - Ensaios Mecânicos dos Compósitos de Cimento / Fibras de Sisal	31
3.2.26 - Microscopia Ótica dos Compósitos de Cimento / Fibras de Sisal	31

4 - Resultados

4.1 - Caracterização das Fibras de Sisal Sem Tratamento	33
4.1.1 - Espectroscopia no Infravermelho	34
4.1.2 - Análises Térmicas	36
4.1.3 - Densidade e Diâmetro	38
4.1.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura	39
4.2 - Caracterização das Fibras de Sisal Tratadas	
4.2.1 - Ensaios gravimétricos	55
4.2.2 - Espectroscopia no Infravermelho	56
4.2.3 - Análises Térmicas	58
4.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura	62
4.3 - Caracterização do Desempenho das Fibras de Sisal	
4.3.1 - Sorção de Líquido	81
4.3.2 - Ensaios Mecânicos	82

4.4 - Aplicação em Compósitos

4.4.1 - Distribuição de Comprimento das Fibras de Sisal	83
4.4.2 - Caracterização da Borracha de Pneu	
4.4.2.1 - Análise Granulométrica da Borracha de Pneu Triturado	84
4.4.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise por Espectroscopia de Raios- X por Energia Dispersiva em MEV da Borracha de Pneu Triturado	85
4.4.3 - Caracterização dos Compósitos de Borracha de Pneu Triturado / Fibras de Sisal	
4.4.3.1 - Sorção de Água	94
4.4.3.2 - Ensaios Mecânicos	101
4.4.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura	106
4.4.4 - Caracterização dos Compósitos de Cimento / Fibras de Sisal	
4.4.4.1 - Sorção de Água por Imersão	123
4.4.4.2 - Ensaios Mecânicos	125
4.4.4.3 - Microscopia Ótica	127

5 - Discussão

5.1 - Desempenho dos Compósitos de Borracha de Pneu Triturado/Fibras de Sisal	133
5.2 - Desempenho dos Compósitos de Borracha de Pneu Triturado/Fibras de Sisal em Função do Comprimento e Teor das Fibras	134
5.3 - Sorção de Água pelos Compósitos Borracha de Pneu Triturado/Fibras de Sisal	139
5.4 - Perspectiva de Utilização de Compósitos com Borracha de Pneu Triturado/Fibras de Sisal	143

6 - Conclusões	147
----------------------	-----

7 - Referências	115
-----------------------	-----

8 - Anexos	161
------------------	-----

1 - INTRODUÇÃO

1.1. - O 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 henequém [1]. No Brasil, as primeiras mudas de *Agave sisalana Perrine* foram introduzidas na Bahia em 1903 [1, 2], sendo esta a única espécie do gênero *Agave* comercialmente cultivada no Brasil [3]. A fibra de sisal está entre as fibras vegetais mais utilizadas mundialmente [4].

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 manufaturados, gerando divisas na ordem de 102 milhões de dólares [1].

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 renda [4]. O estado da Bahia responde por 86,7% da produção, com uma área de cultivo de 147 mil ha., e a Paraíba por 11,1% com 100 mil ha. Os 2,2% restantes estão distribuídos entre os Estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Pernambuco [1, 5].

Na *Agave sisalana*, Figura 1, o primeiro corte é realizado com aproximadamente 36 meses após a data do plantio, são colhidas de 50 a 70 folhas. Nos cortes subsequentes, executados anualmente, podem ser retiradas cerca de 30 folhas e usualmente são deixadas de 7 a 9 folhas na planta. O ciclo produtivo da planta dura em média de 8 a 10 anos, com produção média de 180 a 250 folhas/ciclo [<http://www.cnpa.embrapa.br/sisalcolheita.html> – Abril/2001]. As fibras são extraídas das 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 [6,7]. O beneficiamento das fibras compreende as etapas de desfibramento, lavagem, secagem, batimento e enfardamento [5].

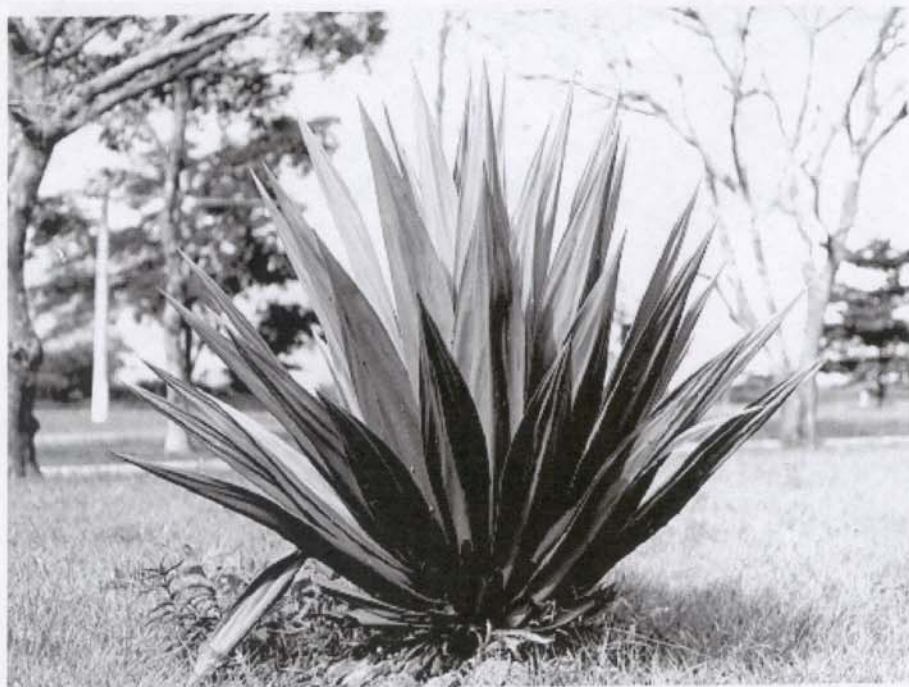


Figura 1 - A planta de sisal [8].

O transporte das folhas cortadas para o local de desfibramento geralmente é feito por asininos (jumentos). O desfibramento da folha do sisal é a operação mais complexa e de maior custo do beneficiamento. As folhas devem ser desfiadas dentro de 24 horas, pois a partir daí elas começam a murchar. A máquina, denominada "Motor de agave" ou "Máquina Paraíba" é, até hoje, a principal desfibradora dos sisais no Brasil, embora apresente baixa capacidade operacional (em torno de 150 a 200 kg de fibra seca em um turno de 10 horas/dia), produza grande desperdício de fibras (em média 20 a 30% da fibra contida na folha), além de necessitar de um número elevado de pessoas. Após o desfibramento, a fibra obtida é transportada por meio de padiola ou no dorso de animais,

para tanques com água limpa, onde é imersa por um período de 8 a 12 horas (geralmente à noite), para limpeza dos resíduos da mucilagem péctica e da seiva clorofílica, agregados à fibra. Em seguida as fibras são levadas para secagem e clareamento, ao sol, em varais ou estaleiros por um período de 8 a 10 horas [<http://www.cnpa.embrapa.br/sisalcolheita.html> – abril/2001].

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 da 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 celulose, estofados e na indústria automobilística. Após o batimento, as fibras são selecionadas por tipo ou classe. O Ministério da Agricultura estabeleceu a seguinte classificação para as fibras de sisal com objetivo de homogeneizar a comercialização [<http://agridata.mg.gov.br/legislação> – Abril/2001]: Extra longa para fibras acima de 111 cm.; Longa para fibras de 91 a 110 cm; Média para fibras de 71 a 90 cm; Curta para fibras de 60 a 70 cm. e é considerado refugo a fibra menor que 60 cm. Depois de serem escovadas e classificadas, as fibras são enfardadas para o transporte até a indústria [<http://www.cnpa.embrapa.br/sisalcolheita.html> – abril/2001].

As fibras de sisal são constituídas de fibrilas ou fibras elementares que tem de 1,5 a 4 mm de comprimento, diâmetro de 10 a 30 μm , e a espessura da parede celular varia de 6 a 9 μm [9]. A parede celular é constituída de várias camadas, que diferem umas das outras em relação à sua estrutura e composição química. A Figura 2 mostra a estruturação da parede celular da fibra celulósica onde se pode observar a parede primária, as camadas S_1 , S_2 e S_3 que constituem a parede secundária, a lamela média e o lúmen da fibra. 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 dispõe em regiões amorfas e cristalinas. A parede primária é fina com 0,1 a 0,2 μm , consistindo de celulose, hemicelulose, pectinas e proteínas e é completamente embebida em lignina. As microfibrilas de celulose formam

uma rede irregular na parte externa da 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 S_1 e S_3 contêm cerca de 3 a 4 lamelas e as microfibrilas formam espirais para a direita e para a esquerda. A camada S_2 forma a principal porção da parede celular e pode conter de 30 a 150 lamelas e o ângulo das microfibrilas varia de 10 a 30 graus [10, 11].

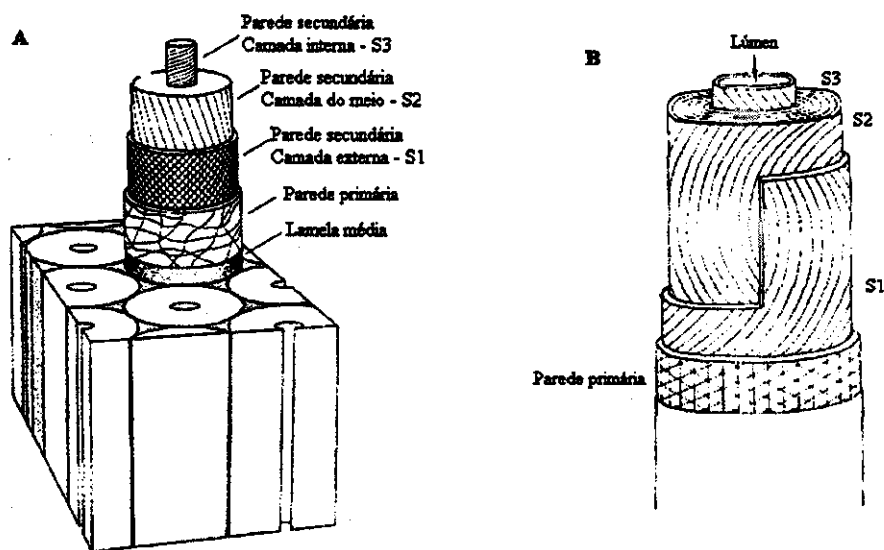


Figura 2 - Estrutura de uma fibra de madeira (A) e de uma fibra de algodão (B) mostrando a orientação das microfibrilas e a espessura das diferentes camadas [11].

A fibra industrializada é convertida em cordas, barbante, tapetes, sacos, bolsas, chapéus, vassouras, bem como no 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 cereais [http:www.cnpa.embrapa.br/sisalcolheita.html – Abril/2001].

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 compósitos [12-18].

Na década de 80, Mukherjee e colaboradores [19] estudaram as propriedades mecânicas das fibras de sisal através de ensaios de tensão-deformação variando a velocidade dos ensaios, o diâmetro e o comprimento das fibras. Observaram que a velocidade e o comprimento das fibras utilizados nos ensaios influencia nas propriedades mecânicas e a variação do diâmetro das fibras não influenciou de forma significativa. As propriedades estruturais e térmicas das fibras de sisal foram investigadas por Chand e colaboradores [20-22]. Os resultados mostraram que as fibras estudadas apresentavam módulo de Young de 10,00 GPa, resistência a tração de 445,00 MPa e deformação à 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 epóxi [8, 23, 24], polipropileno [25, 26] e polietileno [27]. Selzer [26] estudou o comportamento mecânico do compósito polipropileno/fibras de sisal submetido a diferentes condições ambientais (NaOH, HCl e água fervendo), verificando que a água foi o meio mais agressivo. Joseph e colaboradores [27] investigaram as propriedades do compósito polietileno/fibras de sisal, submetendo as fibras a diferentes tratamentos químicos com cardanol (resina da casca do cajueiro), isocianato, permanganato, peróxido 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 (baixo custo, fontes renováveis, baixa abrasividade), é promissora devido ao desempenho mecânico obtido pelos compósitos em relação aos com fibras sintéticas como, por exemplo, a de vidro [28-30]. Entretanto, para a utilização destes compósitos, mesmo na área não estrutural, propriedades como a durabilidade do material e homogeneidade da produção precisam ser otimizados.

1.2 - Reutilização e Reciclagem de Pneus

O problema de acúmulo de resíduos sólidos tornou-se um grave problema nas últimas décadas. O mercado brasileiro gera cerca de 450.000 toneladas anuais de resíduos plásticos industriais, agrícolas e urbanos. Desse total aproximadamente 200.000 toneladas são recicladas [31]. O Brasil produz cerca de 32 milhões de pneus por ano. Quase um terço dessa produção é exportada para 85 países e o restante roda nos veículos nacionais. Apesar do alto índice de recauchutagem no país, que prolonga a vida dos pneus em 40%, grande parte deles, já desgastados pelo uso, são descartados em lixões, na beira de rios e estradas e nos quintais das casas. Cerca de 10 a 15 milhões de pneus são descartados anualmente no Brasil [31]. Atualmente existem 2 bilhões de pneus acumulados na América do Norte e este número cresce anualmente em 300 milhões. Os Estados Unidos contribuem com 250 milhões por ano e destes somente 15% são reutilizados, os 85% restantes vão para depósitos de pneus [32, 33].

A ocorrência de incêndios nos depósitos de pneus é muito comum e, devido a sua composição, grandes quantidades de fumaça negra constituída de hidrocarbonetos aromáticos e dioxinas dentre outros compostos são produzidas e lançadas ao ar. Além da fumaça e dos gases tóxicos, a queima dos pneus gera grande quantidade de óleos que penetram e contaminam solos e lençóis de água. O acúmulo de pneus usados a céu aberto gera focos de procriação de mosquitos, tornando-se também um grave problema para a saúde pública [34].

Inicialmente, os pneus eram feitos exclusivamente de borracha natural e a recuperação desse material era uma prática comum nas indústrias de borracha. O desenvolvimento de elastômeros sintéticos para substituir a borracha natural tornou o processo de recuperação muito mais difícil. Atualmente, pneu é um compósito constituído de vários componentes, que são desenvolvidos e combinados visando atender as necessidades para qual o pneu será utilizado. Dentre os componentes estão borracha natural e sintética, antioxidantes, auxiliares de processamento, aceleradores, materiais para reticulação, cargas, sílica, fibras, dentre outros [35]. Esta composição complexa dificulta e torna caro o seu processo de recuperação. Um dos elástomeros mais utilizados na confecção dos pneus é o SBR (estireno-butadieno copolímero), contendo 25%, em massa de estireno. São usadas também o poli (cis-isopreno), que é a borracha natural, poli (cis-isopreno)

sintéticos e poli (cis-butadieno). A Tabela 1 apresenta um exemplo de composição de borracha de pneus [31].

Tabela 1 – Exemplo de composição de borracha de pneu, porcentagem utilizada e finalidade da adição [31].

Componente	Porcentagem (% massa)	Composição / Finalidade
SBR	62,1	$[-CH_2-CH=CH-CH_2- \text{ran } -CH_2-CH(Ph)-]_n$
Negro de fumo	31,0	Aumentar a resistência à abrasão, dissipar calor.
Óleo modificado	1,9	Mistura de hidrocarbonetos aromáticos / amolecer a borracha, dar trabalhabilidade
Óxido de Zinco	1,9	Controlar processo de vulcanização, modificar propriedades físicas da borracha.
Ácido esteárico	1,2	Controlar processo de vulcanização, modificar propriedades físicas da borracha.
Enxofre	1,1	Fazer a reticulação entre as cadeias poliméricas, prevenir excessivas deformações a altas temperaturas.
Aceleradores	0,7	Composto organo-enxofre / catalisar a vulcanização

Vários métodos são utilizados para o aproveitamento dos pneus usados [31, 34, 36, 37]:

- * Recauchutagem, pneus recauchutados são usados em aeronaves, tratores e caminhões, mas o mesmo não é observado para pneus de carros de passeio. Segundo CEMPRE – compromisso empresarial para a reciclagem, a recauchutagem atinge 70 % da frota de transporte no Brasil;

- * Queima direta, a queima para geração de energia é considerada uma das melhores alternativas para se reutilizar pneus e vem sendo utilizado na fabricação de cimento, cada pneu contém a energia de 9,5 litros de petróleo;

- * Reciclagem química, que pode ter como métodos: a Pirólise, a Gaseificação e a Hidrogenação;

- * O pneu inteiro pode ser utilizado em quebra-mares, drenagem de gases em aterros sanitários, pára-choques de diques, no controle de erosão de solos, em brinquedos para

áreas de lazer, etc. No entanto, estas aplicações podem ser trabalhosas e tem um poder limitado para a solução do problema de descarte de pneus usados;

- * Método criogênico: é um método de reciclagem onde a borracha é resfriada abaixo da temperatura de transição vítrea e sofre posterior trituração mecânica. É um método caro devido ao custo da utilização de nitrogênio líquido;

- * E a reutilização, onde através de um processamento mecânico, o pneu é triturado para ser então reutilizado. Esse processo envolve as etapas de: coleta dos pneus usados e transporte até um depósito apropriado; transporte de pequenas quantidades para oficina de trituração; destalonagem, corte dos pneus o mais próximo possível de carcaça utilizando uma máquina especial; desbandagem, eliminação da banda de rolamento; trituração; peneiramento, separação dos diferentes tamanhos de partículas; separação magnética dos metais. Sendo, portanto, um método simples e de baixo custo [34].

Uma das maneiras de aproveitar a borracha de pneu granulada é misturá-la ao asfalto que se utiliza nas estradas. A borracha, neste caso, aumenta a flexibilidade do asfalto e a temperatura na qual esse material amolece, aumentando sua durabilidade. Outros exemplos de utilização desse material são: tapetes de carro, piso, gaxetas de vedação, fixadores de motores, solas de sapato, entre outros e, como adição em concreto [31-33, 38-41]. Mesmo com todas essas formas de se reaproveitar os pneus usados, cerca de 75% dos pneus são descartados em aterros, 20% são recauchutados e apenas 5% são recuperados, queimados, fracionados, etc. [36, 42].

1.2.1 – Compósitos de Borracha / Fibras Vegetais

A literatura relata apenas um trabalho onde a borracha de pneu é utilizada como matriz para materiais compósitos. Este trabalho foi realizado por Song e colaboradores [43] que investigaram a superfície de fratura dos compósitos de borracha de pneu triturado/fibras de madeira usando como agente de acoplamento a resina difenilmetanodiiisocianato (MDI). Observaram que as propriedades mecânicas dos compósitos melhoram com o aumento do teor de fibra e do agente de acoplamento e que há a formação de junta adesiva entre as fibras e a borracha de pneu. A utilização da borracha de pneu triturado como matriz ainda é muito pouco explorada, apesar da grande quantidade deste material disponível.

O desempenho de compósitos de borracha reforçados com fibras, além das características da fibra vegetal, depende também da compatibilização entre a fibra hidrofílica e a borracha hidrofóbica. Neste caso, a adesão fibra/matriz pode ser aumentada pela adição de grupos polares na matriz polimérica (apolar), pela adição de grupos monoméricos (semelhante a matriz) à superfície da fibra ou pelo uso de agentes de acoplamento. Um dos parâmetros mais importantes em materiais compósitos é a interface entre o reforço e a matriz. A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito. A região interfacial é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início de falhas, comprometendo o desempenho do compósito. Portanto, além das propriedades individuais de cada componente do compósito, a interface deve ser a mais adequada possível para otimizar a combinação das propriedades envolvidas [44].

Kumar e colaboradores [45- 46] utilizaram fibra de sisal como reforço para a borracha de estireno butadieno. As fibras não sofreram qualquer tratamento químico e foram usados como agentes de acoplamento o resorcinol e o hexametilenoctetramina. As propriedades mecânicas foram analisadas em função do comprimento, orientação e concentração de fibra na matriz. O melhor desempenho dos compósitos foi obtido com a adição dos agentes de acoplamento, usando as fibras na orientação longitudinal com relação ao processamento, com o comprimento de 6 mm, e teor de 35% (o maior testado).

Gatenholm [47] mostrou que elastômeros termoplásticos, tal como o copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno funcionalizado com anidrido maleico (SEBS-MA), tem uma eficiência marcante na compatibilização entre fibras vegetais e polímeros apolares. Estes compatibilizantes se ligam quimicamente com fibras lignocelulósicas aumentando a transferência de carga da matriz polimérica para a fibra e consequentemente aumentam o seu efeito reforçante. O copolímero estireno-etileno/butileno-estireno funcionalizado com anidrido maleico (SEBS-MA) também foi utilizado por Oksman e colaboradores [48, 49] para melhorar a adesão entre polietileno / madeira.

Flink e colaboradores [51] demonstraram que uma boa adesão pode ser conseguida entre fibras de celulose e borracha natural pela preparação de compósitos mistos destas fibras com negro-de-fumo com um sistema de vulcanização apropriado. Trabalhos com borracha natural reforçada com fibra de coco [52, 53] e com fibra de palmeira [54-56]

mostram que a modificação da superfície da fibra e a utilização de acoplamento levam a um aumento no desempenho mecânico dos compósitos devido a maior adesão fibra/matriz.

O comportamento de compósitos de borracha natural e fibras de sisal foi estudado por Varghese e colaboradores [57, 58]. Os compósitos foram processados em uma calandra utilizando várias formulações e tratamentos. Observou-se que a acetilação das fibras de sisal melhora o desempenho dos compósitos devido a melhoria da adesão fibra-borracha. Além disso, esta adesão pôde ser aumentada com a utilização de agentes compatibilizantes (hexametilenotetramina e resorcinol) na formulação do compósito.

1.3 - Materiais a Base de Cimento

Cimento é um material finamente pulverizado, que sozinho não é aglomerante, mas desenvolve propriedades ligantes, como resultado da hidratação. Um cimento é chamado hidráulico quando os produtos de hidratação são estáveis em meio aquoso. O cimento hidráulico mais utilizado para fazer concreto é o cimento Portland, que consiste essencialmente de silicatos de cálcio hidráulicos. Os silicatos de cálcio hidratados, formados pela hidratação do cimento Portland, são os principais responsáveis pela sua característica adesiva e são estáveis em meios aquosos. A importância do cimento está no fato de que os produtos de sua hidratação formam uma massa compacta, capaz de unir pedras e demais agregados, resultando em estruturas de resistência mecânica e durabilidade suficientes para serem utilizadas em construções [59, 60].

Define-se argamassa como um material formado por cimento, água e agregado fino e pasta como o material formado por cimento e água. O concreto além dos componentes citados acima possui agregado graúdo e eventualmente aditivos. O agregado graúdo possui diâmetro médio maior que 4,75 mm, enquanto o agregado fino possui diâmetro médio menor que 4,75 mm (ASTM C 33-74) [59].

Grandes avanços têm sido conseguidos para melhorar as propriedades mecânicas e durabilidade dos materiais a base de cimento. As pesquisas sobre a utilização de novos materiais em concreto para melhorar suas propriedades são bastante amplas, porém, na maioria dos casos, os materiais utilizados são de alto custo o que inviabiliza o seu uso na construção civil. No entanto, a utilização de novos materiais em concreto permite avaliar o

efeito da composição e das mudanças microestruturais nas propriedades mecânicas e durabilidade desse material [31, 61].

1.3.1 - Materiais cimentosos reforçados com fibras vegetais

A função principal das fibras é a de ser reforço mecânico da matriz, sendo normalmente o seu volume em relação ao volume da matriz, bem menor, mesmo para fibras com resistência mecânica inferior à da matriz. No caso particular da indústria da construção civil, as matrizes mais empregadas são frágeis, geralmente pastas, argamassas e concretos, e em menor escala, a cal e o gesso. Com a adição de fibras nestas matrizes é possível melhorar as suas propriedades mecânicas, como resistência à tração, à flexão e ao impacto. O maior benefício obtido por reforçar uma matriz frágil com fibras é alterar o seu comportamento após a fissuração [62, 63].

O estudo sistemático de fibras naturais com a finalidade de reforço de matrizes começou na Inglaterra em 1970. No Brasil o trabalho pioneiro cabe ao CEPED (Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Camaçari/Bahia) que iniciou o trabalho na década de 80 [3].

Agopyan [64], em seu trabalho sobre o emprego de fibras vegetais como reforço de materiais cimentosos, relaciona 19 fibras potencialmente úteis para a construção civil. A partir de critérios de propriedades mecânicas, características físicas, relação entre comprimento e diâmetro, possibilidade de cultivo no Brasil, custos, e durabilidade no ambiente natural, selecionou 7 fibras como as mais adequadas. São elas: o sisal, coco, bambu, papel jornal, juta, malva e piaçava.

A pesquisa nesta área compreende tanto o estudo de materiais cimentosos reforçados com estas fibras [65-69], como também já foram testadas diversas outras fibras vegetais como, por exemplo, a fibra de banana [70] e a de palmeira [71].

As pesquisas no Brasil e no exterior tem se concentrado nas fibras de coco e de sisal, devido a sua disponibilidade e baixo custo. Além de que para o reforço de materiais para a construção podem ser empregadas fibras de menor comprimento, normalmente rejeitadas pelas indústrias de amarras, estofados e tecelagens, tradicionais consumidoras destas fibras [64].

2 - OBJETIVOS

Analisando os trabalhos realizados na área de materiais compósitos reforçados com fibras vegetais observa-se que a utilização destas em diferentes matrizes, mesmo sem qualquer tratamento, leva à melhoria do desempenho dos compósitos. Com o tratamento físico e/ou químico das fibras vegetais há um aumento significativo da possibilidade de utilização deste material. O interesse no desenvolvimento de um tratamento químico eficiente, economicamente viável e que proporcione uma boa adesão fibra/matriz tem sido alvo de pesquisa de vários grupos [9, 44, 56, 72-74].

A fibra de sisal foi escolhida como tema de estudo para este projeto devido às suas características físico-químicas, ao aspecto ecológico, por ser um material renovável e biodegradável e principalmente devido à grande implicação sócio-econômica que esta cultura representa para o Brasil. Novas aplicações para a borracha triturada proveniente de pneus usados, cujo descarte é um grave problema social e o grande interesse da indústria da construção civil em viabilizar o uso das fibras vegetais em materiais cimentosos originaram então este trabalho. A primeira etapa do trabalho foi investigar e estabelecer um tratamento com procedimento simples e de baixo custo para as fibras de sisal. Este tratamento deve levar a mudanças morfológicas nas fibras tornando-as menos hidrofílicas e mais compatíveis com as matrizes de borracha e cimento. Dentre os tratamentos já aplicados em fibras vegetais foram selecionados os tratamentos de mercerização e de acetilação.

Desta forma o objetivo deste trabalho foi estudar a influência dos tratamentos de mercerização e de acetilação das fibras de sisal nas propriedades dos compósitos de borracha de pneu triturado/fibras de sisal e cimento/fibras de sisal. O trabalho foi desenvolvido dentro das seguintes etapas:

- Caracterizar a variedade de fibra de sisal fornecida pela Embrapa;
- Aplicar os tratamentos de mercerização (com NaOH) e de acetilação nas fibras;
- Caracterizar as fibras tratadas;
- Investigar uma metodologia para processamento da borracha de pneu triturado;
- Confeccionar e caracterizar os compósitos de borracha de pneu triturado/fibras de sisal;
- Confeccionar e caracterizar os compósitos cimento/fibras de sisal.

3 - Experimental

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 – Fibras de sisal, da variedade *Agave sisalana*, provenientes de Campina Grande/PB. As amostras são do primeiro ano de colheita e foram fornecidas pela Embrapa/CNPDA.

As fibras de sisal utilizadas neste trabalho são o resíduo do beneficiamento, ou seja, aquelas que se quebraram neste processo tornando-se inadequadas para utilização em indústrias como as de amarras, estofados e tecelagens. Na etapa final do beneficiamento, onde as fibras são escovadas e classificadas, as fibras curtas e emaranhadas são rejeitadas sendo separadas das demais.

O Centro Nacional de Pesquisa do Algodão (Embrapa/CNPA), situado em Campina Grande / PB, é o responsável pelo desenvolvimento agrônomo de 14 variedades de sisal. O estudo tem como objetivo investigar a influência da variedade e das condições de cultivo nas propriedades das fibras de sisal, visando identificar e selecionar as condições que forneçam produtos com melhor qualidade para aplicação industrial e elevar a produtividade desta cultura, que atualmente está na faixa de 800 a 2000 kg/hectare [9]. A fibra utilizada neste trabalho está entre as 14 variedades estudadas.

Martin e colaboradores [75] estudaram as 14 variedades desenvolvidas pela EMBRAPA e realizaram análises da composição química desta variedade de sisal. Os resultados obtidos foram: celulose: $75,20 \pm 0,30\%$; hemicelulose: $13,87 \pm 0,09\%$; lignina: $7,98 \pm 0,05\%$; cinzas: $0,87 \pm 0,01\%$. Dentro das 14 variedades, a utilizada neste trabalho é uma das cinco com maior teor de celulose, de hemicelulose e menor teor de lignina e cinzas. Através das análises por difração de raios-X obteve-se o valor do índice de cristalinidade igual a 0,70, o terceiro maior entre as 14 variedades. Concluiu-se também que a forma polimórfica da celulose é a do tipo I.

3.1.2 - Borracha triturada de pneus usados, fornecida pela Borcol Indústria de Borrachas Ltda., na forma de grânulos. A Borcol processa pneus de caminhões e ônibus de procedência variada. Foram fornecidas borrachas com 3 granulometrias diferentes, designadas borrachas A, B e C. A borracha de maior granulometria, denominada de C, deixou de ser produzida pela empresa no decorrer deste trabalho. Desta forma não foi possível a realização de todos os ensaios com os compósitos da borracha C / fibras de sisal.

Na indústria, durante o processo de moagem das lascas de pneu, a borracha moída passa por separadores magnéticos que retêm as partículas metálicas. Aspiradores distribuídos na linha de moagem retiram grande parte das fibras presentes no pneu moído. As diversas frações granulométricas são separadas no decorrer do processo de moagem.

Esta borracha foi caracterizada no trabalho de tese de Segre [31]. Foram realizados ensaios de micro espectroscopia no infravermelho, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica e determinação da densidade e do teor de inorgânicos. A caracterização por micro espectroscopia no infravermelho indicou que as partículas de borracha de pneu triturado apresentam maior teor de borracha natural e de SBR. As análises por calorimetria diferencial de varredura mostraram um comportamento diferente para cada amostra. A Borcol processa pneus de diferentes fabricantes e cada fabricante utiliza uma formulação de borracha diferente. Desta forma, cada amostra utilizada na análise (com cerca de 10 mg) pode ter características diferentes, influenciando no resultado obtido para a duplicata.

A análise termogravimétrica mostra uma perda de massa a partir de aproximadamente 230 °C, e em 450 °C já ocorreu uma perda de massa de aproximadamente 60 %, que corresponde à liberação dos óleos voláteis do pneu. O teor de inorgânicos obtido após calcinação a 1000 °C por 2 horas, foi de 3,4 % [31]. A densidade dos grânulos de borracha foi determinada pelo método de picnometria tradicional em hexano a 20 °C, o valor obtido foi de $1,152 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$ [76].

3.1.3 - Cimento Portland CP I-S fornecido pela empresa Votoran. Segundo norma ABNT EB-1/ NBR 5.732 é definido como Cimento Portland Comum com Adição e pode conter de 95 a 100 % de clínquer e sulfatos de cálcio podendo se adicionar, durante a moagem, de 0 a 5 % de materiais pozolânicos.

De acordo com a ficha técnica do fabricante, de outubro de 2000, o cimento portland CP I-S é apresentado como Cimento Portland tradicional, fabricado de acordo com as especificações fixadas pela norma técnica brasileira – NBR 5.732/91. E contém na sua composição média: $18,39 \pm 0,24\%$ de SiO_2 ; $4,60 \pm 0,11\%$ de Al_2O_3 ; $2,74 \pm 0,03\%$ de Fe_2O_3 ; $60,23 \pm 0,45\%$ de CaO ; $6,13 \pm 0,24\%$ de MgO ; $1,30 \pm 0,13\%$ de K_2O ; $0,1 \pm 0,02\%$ de Na_2O ; $3,16 \pm 0,15\%$ de SO_3 ; $0,68 \pm 0,21\%$ de resíduo insolúvel e $3,00 \pm 0,49\%$ de perda ao fogo e massa específica igual a $3,14 \text{ g/cm}^3$.

3.1.4 - Cimento Portland CP II-E-32 da marca Votoran. É o Cimento Portland Composto com Escória, fabricado de acordo com as especificações fixadas pela norma técnica brasileira – EB-2138/NBR 11.578/91 e pode conter de 56 a 94 % de clínquer e sulfatos de cálcio podendo se adicionar, durante a moagem, de 0 a 10 % de materiais pozolânicos e de 6 a 34 % de escória granulada. É o cimento mais utilizado comercialmente no Brasil

De acordo com a ficha técnica do fabricante, de novembro de 2000, o cimento CP II E-32 contém na composição: 71 % de clínquer, 15 % de escória granulada de alto forno, 10 % de calcário e 4 % de gesso.

3.1.5 – Areia lavada comercial, número zero, comprada em um depósito de material de construção em Barão Geraldo – Campinas/S.P.

3.1.6 – Desmoldante para borracha, marca Silimax, 100 % silicone produzido pela Macspray Indústria e Comércio de Aerossóis Ltda.

3.1.7 - Reagentes, grau analítico: hidróxido de sódio, ácido acético glacial, anidrido acético, ácido sulfúrico.

3.2 – MÉTODOS

3.2.1 – Rota Experimental

A figura 3 apresenta um diagrama de blocos esquematizando a rota experimental desenvolvida neste trabalho.

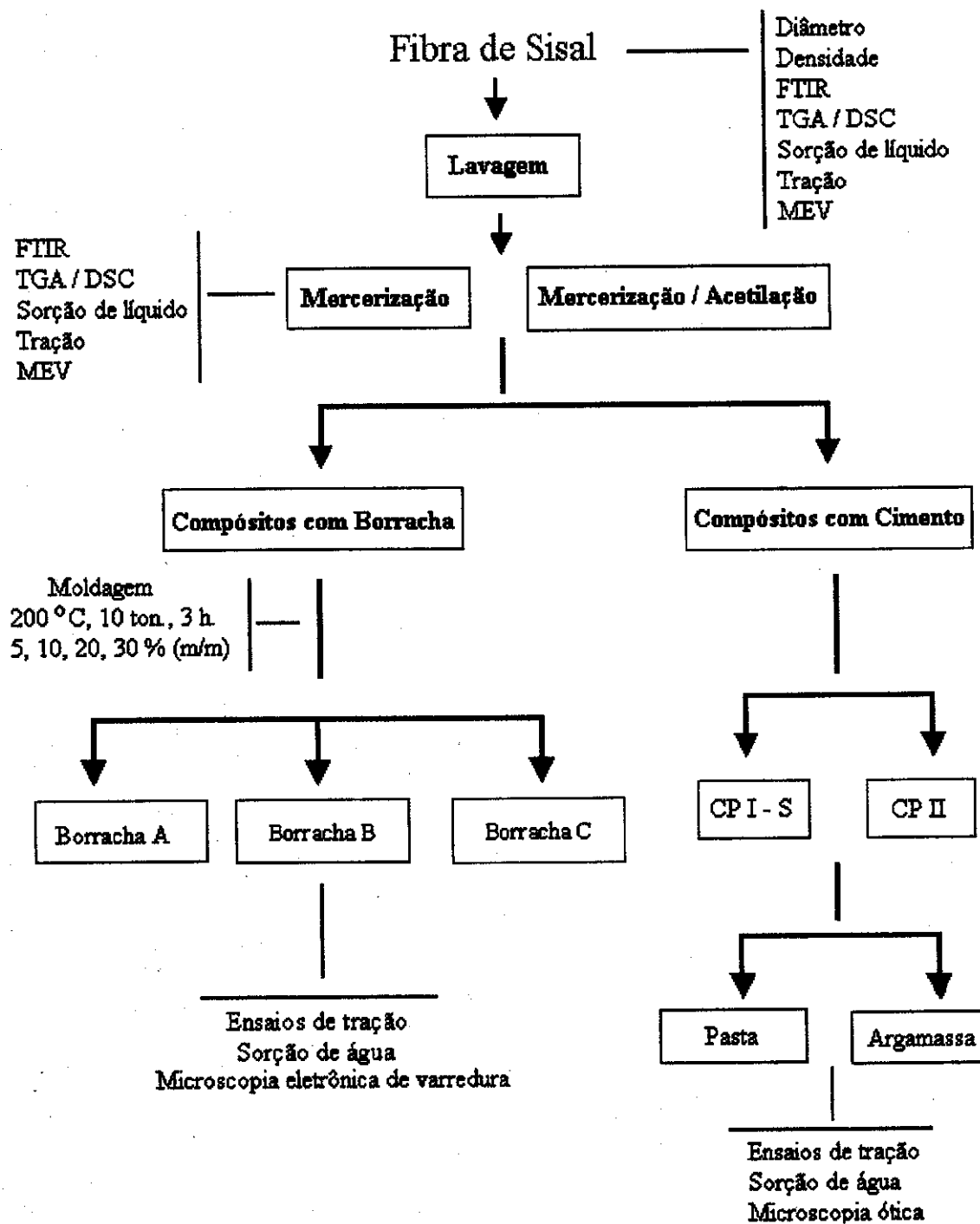


Figura 3 – Rota experimental desenvolvida neste trabalho.

3.2.2 - Lavagem das Fibras de Sisal

Na primeira etapa do tratamento amostras das fibras de sisal foram lavadas com água destilada, à temperatura de 80 ± 2 °C por 1 hora [8]. A massa inicial de fibra utilizada para cada ensaio foi de 50,0 g. Após serem lavadas, as fibras foram secas em estufa durante 3 horas à temperatura de aproximadamente 100 °C. As fibras foram pesadas antes e depois da lavagem, usando balança analítica com sensibilidade de 0,0001 g. Experimentos foram realizados em triplicata.

3.2.3 - Mercerização das Fibras de Sisal

Amostras das fibras lavadas foram tratadas com solução de NaOH nas concentrações de 5 % e 10 %, nas temperaturas ambiente, 50 e 80 °C e tempos de 1, 3 e 5 horas. Foi usado o volume de 1 litro de solução para cada ensaio. Neste volume as fibras ficam completamente imersas. Para cada ensaio foram utilizadas amostras com massa inicial conhecida. Para execução da etapa de lavagem e desta etapa foi construído um reator de vidro que permitiu o controle visual do ensaio e o controle da temperatura. A figura 4 apresenta um esquema do sistema utilizado para as etapas de lavagem e mercerização das fibras de sisal.

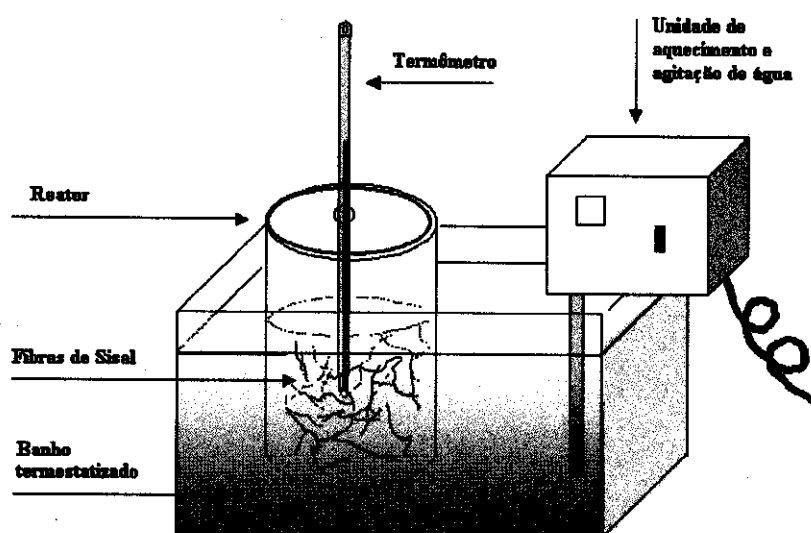
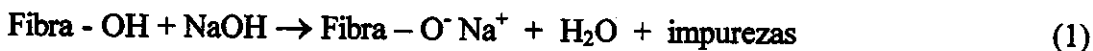


Figura 4 – Esquema do sistema montado para as etapas de lavagem e mercerização das fibras de sisal

Após o tratamento alcalino, as fibras foram lavadas em água corrente até pH entre 6 e 7. Em seguida, na etapa de secagem, as fibras foram submetidas à secagem em estufa por 3 horas a 100 ± 5 °C. O tempo de 3 horas para secagem das fibras, nas duas etapas, foi determinado através de ensaios, onde as fibras foram pesadas de 30 em 30 minutos até massa constante. A literatura relata a utilização de forno de microondas para secagem [77] e em tratamento de acetilação de madeira [78]. Foi feita secagem das fibras em microondas (Microondas da marca Prosdócimo, modelo EM3700TB) nas seguintes condições: potência média alta (750 W) e tempo de cerca de 15 minutos. As fibras de sisal foram analisadas morfológicamente através de microscopia eletrônica de varredura e observou-se que a secagem no forno microondas não ocasionava nenhum dano à fibra em relação à secagem na estufa, sendo esse método adotado para todos os ensaios. As fibras secas foram pesadas antes e depois de cada etapa, usando balança analítica com sensibilidade de 0,0001 g. Os experimentos foram feitos em triplicata. De acordo com a literatura, a reação de fibras lignocelulósicas com o NaOH pode ser representada pela equação 1 [79, 80]:

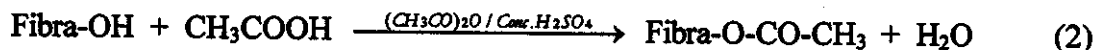


3.2.4 - Acetilação das Fibras de Sisal

Amostras das fibras de sisal após terem sido submetidas às etapas de lavagem e mercerização foram imersas em ácido acético glacial por 1 hora, à temperatura ambiente. Em seguida foram filtradas e imersas por 5 minutos em cerca de 50 mL de anidrido acético 97 % adicionado de 2 gotas de ácido sulfúrico [81], filtradas, lavadas com água até pH de aproximadamente 7 e secas no forno microondas em potência média alta, por 15 minutos. As fibras que sofreram o tratamento de mercerização seguido de acetilação foram denominadas fibras acetiladas.

Foram realizados ensaios com os reagentes em diferentes concentrações e utilizando-os mais de uma vez. As concentrações utilizadas foram: ácido acético glacial 99,7%, solução de ácido acético 50% e 10% v/v; anidrido acético 97%, solução de anidrido

acético 50% e 10% v/v. A equação 2 representa a reação de acetilação de fibras lignocelulósicas sem tratamento [79, 80] :



3.2.5 - Determinação da Densidade das Fibras de Sisal por Picnometria de Hélio

As amostras da fibra de sisal sem tratamento foram pesadas diretamente no porta-amostra do parelho, que possui volume conhecido e calibrado. Após a colocação do porta-amostra na câmara do aparelho (que possui as mesmas dimensões do porta amostra) esta foi preenchida com gás hélio até atingir uma pressão P_1 . Através de uma válvula, expande-se o gás contido no porta-amostra para outra câmara evacuada e também de volume conhecido e calibrado, obtendo-se um valor de pressão P_2 , que depende da amostra. O volume da amostra foi calculado, de acordo com o manual do fabricante, segundo a equação 3:

$$V_{\text{amostra}} = V_{\text{porta-amostra}} - \frac{V_{\text{expansão}}}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (3)$$

A densidade é então calculada dividindo-se a massa do corpo de prova pelo volume médio obtido da decuplicata de medida. Foram realizados ensaios com decuplicata de amostra e decuplicata de medida em cada amostra. Cada amostra continha 50 fibras com 40 cm de comprimento cada uma. Foi utilizado um picnômetro de hélio marca Micromeritics, modelo 1305. Este equipamento não foi previamente calibrado.

3.2.6 - Determinação do Diâmetro das Fibras de Sisal

O diâmetro foi medido usando um micrômetro, marca Mitutoyo. Foram utilizadas 100 fibras sem tratamento. Este equipamento foi previamente aferido para o ensaio na oficina de mecânica fina do Instituto de Química da UNICAMP.

Uma outra forma para se determinar o diâmetro das fibras é calculá-lo a partir do valor de densidade medido por picnometria de hélio. Para este cálculo foi considerado que a fibra possui a forma cilíndrica e que não há variação do diâmetro ao longo dela.

3.2.7 - Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) das Fibras de Sisal

Foram obtidos espectros na região do infravermelho das amostras das fibras de sisal sem tratamento, das mercerizadas e das acetiladas. Para a análise por Infravermelho com Transformada de Fourier foram confeccionadas pastilhas de KBr, da marca Aldrich, e utilizado o espectrofotômetro da marca Bomem Hartmann and Braun – series MB - Modelo B100. Os ensaios de Espectroscopia na região do Infravermelho por Múltipla Refletância Interna (MIR) foram realizados no CPqD - Telebrás utilizando um espectrofotômetro Nicolet Magna FTIR 550, modelo BD 18385, com o dispositivo de Múltipla Refletância Interna (MIR) de cristal de KR5.

3.2.8 - Análise Termogravimétrica (TGA) das Fibras de Sisal

Os ensaios de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) foram realizados com as fibras sem tratamento, com as tratadas com diferentes tratamentos de mercerização e nas acetiladas. Foram realizados ensaios preliminares utilizando taxas de aquecimento de 3, 10 e 50° C/min. Foram então estabelecidas como condições para o ensaio: taxa de aquecimento de 3 °C/min, atmosfera de argônio, faixa de temperatura 25 a 900 °C. Os ensaios foram realizados no equipamento da marca TA Instruments 5100, módulo TGA 2050. Os ensaios foram realizados em duplicata e pela mesma técnica (Cássia R. Rigoletto), este procedimento foi necessário devido a não reprodutibilidade dos primeiros resultados obtidos.

3.2.9 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) das Fibras de Sisal

Os termogramas de DSC foram obtidos para as fibras sem tratamento, com diferentes tratamentos de mercerização e para as fibras acetiladas. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de argônio, taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de 25 – 500 °C, utilizando o equipamento marca TA Instruments 2100, módulo DSC 2910. Ensaios foram realizados em duplicata e pela mesma técnica (Cássia R. Rigoletto), este procedimento foi necessário devido a não reprodutibilidade dos primeiros resultados obtidos.

3.2.10 - Sorção de Líquido pelas Fibras de Sisal

Amostras de 1 grama das fibras de sisal sem tratamento, das mercerizadas e das acetiladas foram imersas em água destilada e em água de cimento, à temperatura ambiente (26 ± 2 °C). A água de cimento foi obtida misturando-se água e cimento até atingir um pH em torno de 13. A mistura ficou sob agitação por 24 horas, à temperatura ambiente, sendo o pH final igual a 12,8 [82, 83].

Anotada a massa inicial, as fibras foram imersas, e após um tempo determinado foram retiradas, ligeiramente enxugadas com papel absorvente e pesadas, este procedimento foi repetido durante 7 dias. Com o objetivo de evitar perda do material, as fibras foram imersas na água de cimento, dentro de um porta-fibra feito com a parte superior de um funil de buchner de polipropileno. Este ensaio foi feito usando balança analítica com sensibilidade de 0,0001 g. Experimentos realizados em triplicata.

3.2.11 - Ensaios Mecânicos das Fibras de Sisal

Os ensaios de tração das fibras foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio – Emic DL 2000, utilizando o programa M-Test versão 1.0. As condições utilizadas foram: velocidade de deslocamento das garras igual a: 2,0 mm/min, célula de carga de 50 N, comprimento da fibra igual a 5,0 cm. Este equipamento é periodicamente aferido.

Utilizou-se uma adaptação da norma ASTM D 3379 [84], para executar o ensaio, pois as fibras de sisal não se adaptaram às garras testadas. Esta norma é adequada para fibras com módulo de Young superior a 21 GPa e estabelece que o comprimento da fibra para o ensaio deve ser 2000 vezes o seu diâmetro. Para a fibra utilizada este comprimento seria de 23 cm o que inviabilizaria o ensaio uma vez que estas são amostra com fibras curtas. Para este trabalho foi definido o comprimento de 5 cm para o ensaio de tração baseado no trabalho de Kulkarni e colaboradores [85] que investigaram o comportamento mecânico da fibra de coco com diferentes comprimentos e verificaram que o melhor comprimento para os ensaios de tração está entre 4,5 e 5,5 cm.

As fibras de sisal foram coladas com adesivo epóxi ultra forte da marca Araldite®, em um retângulo de cartolina contendo uma janela central de 5 cm de comprimento e 2,0 cm de largura. Após 24 horas, tempo necessário para garantir a secagem do adesivo, foram levadas para condicionamento por 48 horas a temperatura de 25 ± 2 °C e umidade relativa

do ar de 50 ± 5 %. Pelo menos 50 fibras de cada amostra foram submetidas ao ensaio de tração.

3.2.12 - Microscopia Eletrônica de Varredura das Fibras de Sisal

A caracterização através de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP.

No estudo por de microscopia eletrônica de varredura (MEV) analisamos as mudanças morfológicas das fibras de sisal com os tratamentos realizados, a superfície de fratura e a superfície transversal das fibras de sisal.

Para análise das mudanças morfológicas das fibras de sisal foram confeccionadas amostras da superfície das fibras sem tratamento, das mercerizadas e das acetiladas. As fibras foram colocadas no porta-amostra usando fita adesiva dupla face e circundadas com cola de prata.

Para a análise da superfície de fratura, amostras das fibras sem tratamento, das mercerizadas e das acetiladas foram imersas em nitrogênio líquido por 15 minutos e em seguida fraturadas. Secas à temperatura ambiente e colocadas no porta-amostra usando fita de cobre.

Para a análise da superfície transversal das fibras sem tratamento foi realizado um procedimento de fixação química, de desidratação e inclusão. As fibras foram cortadas com lâmina de aço da marca Gillette (± 1 cm). Na etapa de fixação primária foram colocadas em solução de glutaraldeído 2,5 % por 3 horas a temperatura ambiente, em seguida lavadas com uma solução de cacodilato de sódio por 2 horas. Para fixação secundária, foram imersas em tetróxido de ósmio 1 % por 1 hora, lavadas em água destilada rapidamente. Desidratadas com álcool etílico 50 % por 30 minutos (2x), 70 % por 30 minutos (2x), 95 % por 30 minutos (2x), 100 % por 10 minutos (3x). Para as etapas de infiltração e inclusão da resina, primeiramente as fibras foram colocadas em solução álcool/ óxido de propileno (1/1) por 5 minutos, em óxido de propileno 100 % por 5 minutos (2x) e em óxido de propileno/ resina Spurr® (1/1) por 24 horas. E na etapa final foram transferidas para resina Spurr® 100 % por 24 horas [86-89]. A resina deve ser preparada durante o período de fixação química e desidratação.

A inclusão foi feita em resina Spurr® Sigma Aldrich (formulação padrão, endurecimento lento, 0,2 g de catalisador) com a utilização de rotor de acrílico (3 rpm) a temperatura de 25 °C e umidade relativa do ar de 45 %.

Em seguida foram colocadas em moldes identificados e curadas por 24 horas a 70 °C. Os blocos contendo as fibras foram cortados transversalmente com navalha de vidro em um ultramicrotômo, marca Sorvall Porter-Blum MT2-B. Os blocos contendo as fibras foram colocados no porta-amostra usando fita adesiva dupla face, e circundadas com cola de prata para observação no MEV.

Após a preparação das amostras, nos três casos descritos acima, foi feita a deposição de ouro pelo método de "Sputtering", utilizando um equipamento Sputter Edward S, modelo 150 B. As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio de varredura da marca Jeol, modelo JSM 840 A, operando a 25 kV na modalidade de SEI (elétrons secundários).

3.2.13 - Processamento e Distribuição de Comprimento das Fibras de Sisal

As fibras foram processadas utilizando um moinho de facas da marca Rone, modelo NFA 1533, durante 5 minutos. Antes de colocá-las no moinho foi necessário cortá-las, utilizando uma tesoura, em parte com aproximadamente 10 cm. Isto foi feito por medida de segurança, para evitar a possibilidade de travar o moinho.

Para a determinação da distribuição de tamanho obtida no processamento de moagem das fibras foram fotografadas 8 amostras, contendo no total cerca de 1000 fragmentos de fibras. A distribuição de tamanho das fibras foi determinada através de análise das imagens utilizando o programa Image-Pro Plus® 3.0, da empresa Media Cybernetics®.

3.2.14 - Análise Granulométrica da Borracha de Pneu Triturado

A análise das 3 diferentes granulometrias da borracha de pneu triturado foi realizada em um agitador de peneiras para análise granulométrica, marca Bertel, com uma massa de 50 g de borracha. O ensaio foi realizado usando peneiras do tipo Tyler, com tempo de 2 horas.

3.2.15 - Microscopia Eletrônica de Varredura da Borracha de Pneu Triturado

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP.

Os grânulos de borracha foram colocados no porta-amostra usando fita adesiva dupla face, a amostra foi circundada com cola de prata. Após a preparação das amostras foi feita a deposição de ouro pelo método de "Sputtering", utilizando-se um equipamento Sputter Edward S, modelo 150 B. As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio de varredura da marca Jeol, modelo JSM 840 A, operando a 25 kV na modalidade de SEI (elétrons secundários).

3.2.16 - Microanálise por Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva da Borracha de Pneu Triturado em MEV

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP.

As amostras de borracha foram colocadas no porta-amostra de alumínio usando fita adesiva dupla face. Após a preparação das amostras foi feita a deposição de carbono, utilizando-se um equipamento Kinney Vacuum, modelo KSE-2. As microanálises por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) foram feitas em um equipamento marca Link AN10 / 55S acoplado ao microscópio de varredura da marca Jeol, modelo JSM 840 A.

3.2.17 - Processamento da Borracha de Pneu Triturado

A determinação de uma metodologia para o processamento da borracha de pneu como matriz para materiais compósitos não está estabelecida na literatura, logo foi necessário realizar ensaios preliminares para estabelecer as condições do processamento. A escolha do processamento para a borracha por moldagem sob pressão com aquecimento foi baseada no trabalho de Song e colaboradores [43], único trabalho descrito na literatura onde a borracha de pneus usados é usada como matriz.

A utilização dos ensaios micro tensão para avaliação das propriedades mecânicas foi escolhida por que avalia as propriedades de resistência à tensão e alongação e utiliza pouco material na confecção dos corpos de prova.

As condições para o processamento da borracha de pneu triturado foram determinadas através de ensaios de tração da borracha segundo a norma ASTM D 1708-95 [90]. Os corpos de prova, só com borracha, foram moldados em uma prensa hidráulica, da marca Marconi, modelo MA 098/A, às temperaturas de 150, 180, 200 °C e 230 °C; força de 5000 e 10000 kgf e tempos de 30, 90, 180, 360 minutos, com três tipos de borracha. Os resultados da análise termogravimétrica da borracha [31] mostraram que a partir de 230 °C inicia-se um processo de degradação, sendo então esta a temperatura máxima testada para o processamento deste material.

Para obtenção dos corpos de prova foi utilizado um molde do tipo macho/fêmea em alumínio com as seguintes dimensões: 11 cm de comprimento, 9 cm de largura, 2,4 cm de espessura. Antes de se colocar a borracha no molde, este era previamente untado com o desmoldante. O molde com a amostra foi colocado na prensa 30 minutos antes da pressão ser aplicada para atingir a temperatura do ensaio.

3.2.18 - Confecção dos Compósitos de Borracha de Pneu Triturado/ Fibras de Sisal

Após os ensaios de tração com os corpos de prova constituídos de borracha foram estabelecidas as seguintes condições de processamento para os compósitos: a temperatura de 200 °C, tempo de 3 horas, e força de 10000 kgf. Nestas condições a pressão obtida no ensaio foi de aproximadamente 417 MPa. Foram confeccionados compósitos com as borrachas A, B e C e teores de 5, 10, 20 e 30 % de fibras. O teor de fibra foi calculado em porcentagem massa / massa em relação à massa total do compósito. O teor máximo de fibras qual se obteve uma boa mistura das fibras com os grânulos de borracha e boa processabilidade dos compósitos, foi de 30 % de fibra em massa.

A escolha de compósitos com fibras curtas e distribuição do tipo aleatória das fibras na matriz foi determinada pelo tipo de amostra fornecido pela Embrapa. Como a amostra

era o resíduo do beneficiamento, as fibras possuíam comprimentos variados inviabilizando uma distribuição do tipo contínua das fibras nos compósitos.

Para obtenção dos corpos de prova foi confeccionado um molde do tipo macho/fêmea, em alumínio, com as seguintes dimensões: 16 cm de comprimento, 15 cm de largura, 3,2 cm de espessura. A borracha de pneu triturado e as fibras de sisal foram misturadas manualmente até se obter uma mistura homogênea e colocadas no molde previamente untado com o desmoldante. O molde com a amostra foi colocado na prensa 30 minutos antes da pressão ser aplicada para estabilizar na temperatura de 200 °C.

3.2.19 - Ensaios Mecânicos dos Compósitos de Borracha de Pneu Triturado/Fibras de Sisal

Os ensaios de resistência à tração dos compósitos foram realizados em uma Máquina de Ensaio Universal – Emic DL 2000, utilizando o programa M-Test, versão 1.0, segundo a norma ASTM D 412-92 [91], com as seguintes condições: velocidade de deslocamento das garras igual a 10 mm/min, célula de carga de 50 N. Os corpos de prova foram condicionados por 48 horas a temperatura de 25 ± 2 °C e umidade relativa de $50 \pm 5\%$. Ensaios em quintuplicata.

3.2.20 - Sorção de Água nos Compósitos de Borracha de Pneu Triturado / Fibras de Sisal

O teor de líquido sorvido foi determinado pesando-se os corpos de prova antes e depois de imersos em água de torneira, a temperatura ambiente segundo a norma ASTM D 570-95 – adaptada. Nesta norma são estabelecidas dimensões para os corpos de prova de 7,6 cm de comprimento 2,5 cm, de largura e 0,3 cm de espessura e que os corpos de prova devem ser imersos em água destilada [92]. A adaptação da norma consistiu na utilização de corpos de prova de dimensões retangulares com 6,7 cm de comprimento, 1,8 cm de largura e 0,3 cm de espessura e imersos em água de torneira. Os corpos de prova utilizados neste ensaio e nos ensaios mecânicos foram retirados do mesmo compósito. Os ensaios foram realizados usando balança analítica com sensibilidade de 0,0001 g. Experimentos em triplicata.

3.2.21 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos Compósitos de Borracha de Pneu Triturado / Fibras de Sisal

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP.

Para a análise da adesão fibra/matriz, os corpos de prova, com 5 cm de comprimento, 1 cm de largura e 0,3 cm de espessura, foram imersos em nitrogênio líquido por 15 minutos e em seguida fraturados. Os corpos de prova fraturados foram secos a temperatura ambiente e presos no porta-amostra através de fita dupla fase, sendo então circundados por cola de prata. Após a preparação das amostras é feita a deposição de ouro pelo método de "Sputtering", utilizando-se um equipamento Sputter Edward S, modelo 150 B. As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio de varredura da marca Jeol, modelo JSM 840 A, operando a 25 kV na modalidade de SEI (elétrons secundários).

3.2.22 - Confeção dos Compósitos de Cimento / Fibras de Sisal

Corpos de prova do tipo pasta (cimento e água) e do tipo argamassa (cimento, areia e água) foram confeccionados com o cimento CP I-S utilizando fibra sem tratamento e fibra mercerizada.

Com o cimento CP II-E-32 foram confeccionados corpos de prova do tipo pasta e argamassa com fibra sem tratamento, fibra mercerizada e com fibra acetilada.

Em todos os casos foram confeccionados corpos de prova sem fibra.

A relação água / cimento utilizada para a confecção da pasta foi de 0,30 para o CP II-E-32 e de 0,35 para o CP I-S. Para a confecção da argamassa a relação água / cimento foi de 0,40 para o CP II-E-32 e de 0,45 para o CP I-S.

Em todos os casos foi utilizado um teor de fibra igual a 2 % em massa em relação à massa total, cimento e água para a pasta e cimento, água e areia para a argamassa. Na confecção da argamassa foi utilizando a relação de 1:1 entre o cimento e a areia.

O processamento dos corpos de prova foi feito através de mistura manual e a água foi sempre o último componente a ser adicionado à mistura. Após a mistura dos componentes estes foram colocados em moldes, onde permaneceram por 24 horas à

temperatura ambiente. Foram utilizados como moldes recipientes cilíndricos de isopor comercialmente utilizados para latas de cerveja.

Para a confecção dos corpos de prova foi feito um controle granulométrico da areia e do cimento, para a areia foi utilizada uma peneira, do tipo Tyler, de 20 mesh e para o cimento uma peneira, do tipo Tyler, de 100 mesh. Este procedimento foi realizado para o cimento com o objetivo de eliminar grânulos resultantes da hidratação do cimento.

3.2.23 - Cura dos Compósitos de Cimento / Fibras de Sisal

Após um período de 24 horas nos moldes, à temperatura ambiente (26 ± 2 °C), os corpos de prova foram desmoldados. Para a etapa de cura, período igual a 28 dias, os corpos de prova foram colocados em câmaras com temperatura igual a 25 ± 2 °C e umidade relativa do ar igual a 100 %. A umidade e a temperatura das câmaras foram medidas a cada 2 dias e a média dos 28 dias calculada. Para esta medida foi utilizado um medidor de temperatura e umidade da marca Tecnal. A figura 5 apresenta um esquema do sistema utilizado para esse procedimento de cura dos corpos de prova.

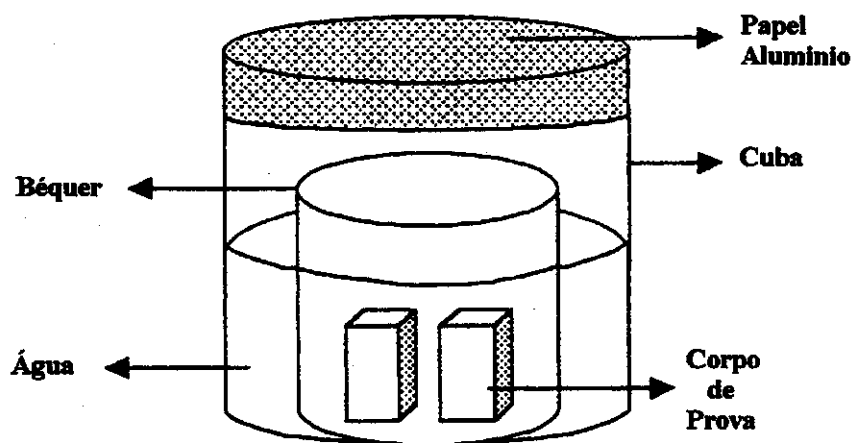


Figura 5 – Esquema do sistema montado para a cura dos corpos de prova [31].

3.2.24 - Sorção de Água por Imersão nos Compósitos de Cimento / Fibras de Sisal

Os corpos de prova, cimento/fibras de sisal, com geometria cilíndrica (diâmetro de 6,5 cm e altura de 5,5 cm) foram utilizados para os ensaios de sorção de água. Após o período de cura, os corpos de prova foram secos em estufa a 60 ± 5 °C até peso constante. Anotada a massa inicial, os corpos de prova foram imersos em água à temperatura ambiente. Após 24 horas foram retirados da água, ligeiramente enxugados com papel absorvente, e pesados. Este procedimento foi repetido durante 7 dias. A diferença entre a massa final e a massa inicial dos corpos de prova forneceu o percentual de líquido absorvido. Os ensaios foram realizados usando balança semi-analítica com sensibilidade de 0,01 g. Os ensaios foram feitos em triplicata.

3.2.25 - Ensaios Mecânicos dos Compósitos de Cimento / Fibras de Sisal

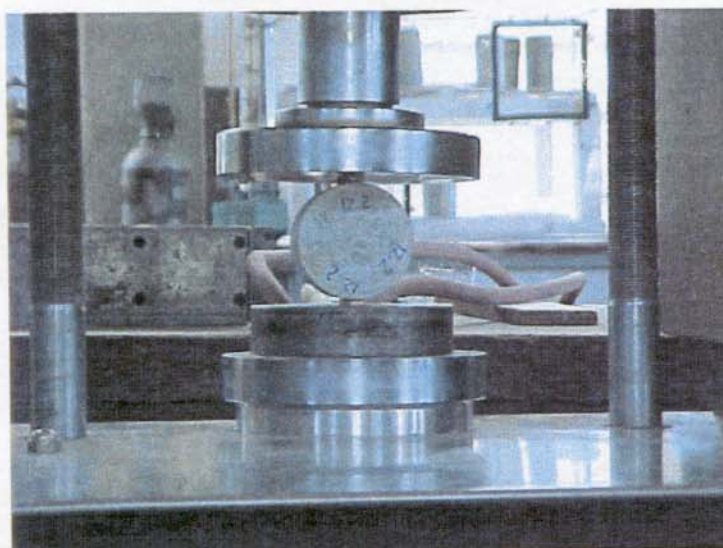
Os ensaios de determinação da resistência à tração por compressão diametral dos compósitos foram realizados no Laboratório de Estruturas e Materiais de Construção da Faculdade de Engenharia Civil – UNICAMP. Foi utilizada uma máquina para ensaios de compressão e tração com capacidade de 150 kN, marcaVersa Tester, modelo CT 746 da Soiltest, Inc. Os corpos de prova utilizados nestes ensaios foram aqueles confeccionados e utilizados nos ensaios de sorção de água. Após os ensaios de sorção de água os corpos de prova foram mantidos em uma capela à temperatura e umidade ambiente, os ensaios de compressão diametral foram realizados 3 meses após a confecção dos corpos de prova. Os ensaios foram realizados em triplicata, segundo a norma NBR 7222 - 94 [93]. A figura 6 apresenta a sequência de execução dos ensaios.

3.2.26 – Microscopia Ótica dos Compósitos de Cimento/Fibras de Sisal

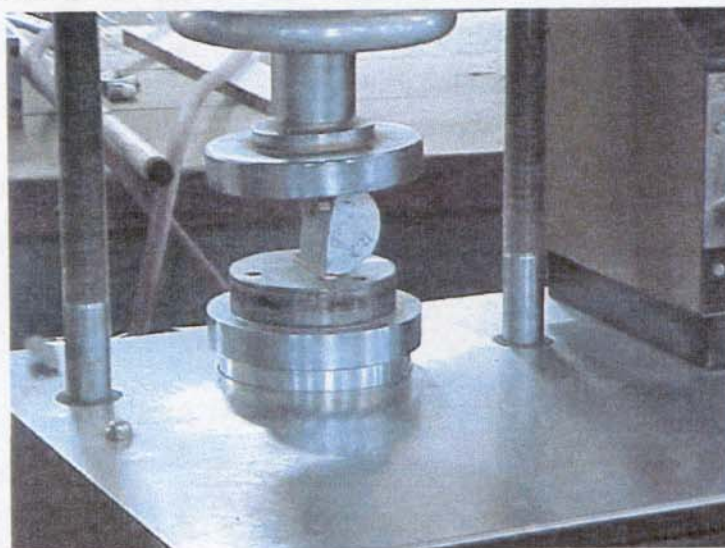
Para a observação no microscópio, as superfícies de fratura dos compósitos obtidas nos ensaios de resistência à tração por compressão diametral, foram colocadas em lâminas de vidro. As observações foram feitas com iluminação de luz branca e campo claro (iluminação superior e inferior). Os ensaios foram realizados em um Estéreo-Microscópio Leica MZ 12.5 e registradas em filme fotográfico Kodak TMAX asa 100.



A



B



C

Figura 6 – Seqüência de execução dos ensaios de determinação de resistência à tração por compressão diametral. (a) máquina utilizada para os ensaios, marca Versa Tester, (b) corpo de prova antes do ensaio. (c) corpo de prova após o ensaio.

4 - RESULTADOS

4.1 - Caracterização das Fibras de Sisal Sem Tratamento

As fibras de sisal, variedade *Agave Sisalana*, utilizadas neste trabalho estão sendo pesquisadas pela Embrapa e suas principais propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas não foram ainda determinadas. Na primeira etapa do trabalho foi realizada a caracterização das fibras de sisal utilizadas, e os resultados obtidos foram usados como controle para se avaliar as mudanças na morfologia e nas propriedades das fibras após os tratamentos realizados.

Foi realizado um extenso estudo através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que permitiu visualizar as mudanças ocorridas nos materiais. Esta técnica é largamente usada para caracterização de fibras naturais e materiais compósitos [94-97]. Este estudo teve como objetivo avaliar morfolologicamente esta variedade de fibra de sisal. Analisou-se também a influência dos tratamentos de mercerização e acetilação na morfologia das fibras. A técnica de microscopia eletrônica de varredura é particularmente adequada para o estudo das fibras de sisal, pois as fibras satisfazem aos requisitos básicos para a análise que são [98]: ter dimensões compatíveis com a câmara do equipamento (usualmente até 1 cm³), estar seca e limpa, estar bem preservada na três dimensões que serão analisadas pelo feixe, ser estável ao feixe e ao vácuo, e poder ser bem fixada ao suporte por intermédio de um adesivo condutor.

Para caracterizar os principais grupos químicos presentes nesta variedade de fibra de sisal foram realizadas análises por espectroscopia no infravermelho (FTIR). A caracterização dos grupos funcionais presentes na superfície destas fibras foi feita através de análises por espectroscopia na região do infravermelho de múltipla refletância interna (MIR). A técnica de FTIR foi utilizada também para acompanhar as mudanças dos grupos funcionais presentes nas fibras com os tratamentos realizados. A manipulação das fibras de sisal na preparação das amostras para a caracterização por FTIR é relativamente simples o que torna esta técnica adequada para este fim.

A estabilidade térmica das fibras de sisal antes e após a mercerização e a acetilação foi avaliada através de análises termogravimétrica e ensaios de calorimetria diferencial de

varredura. Através destes ensaios estudou-se a variação na estabilidade térmica com os tratamentos e determinou-se a temperatura adequada para as fibras no processamento dos compósitos. Estas técnicas são comumente utilizadas para avaliar as propriedades térmicas de fibras vegetais e suas possíveis aplicações em materiais compósitos [99-102].

4.1.1- Espectroscopia no Infravermelho

Os estudos já realizados para a caracterização de fibras vegetais através de FTIR mostram que as principais bandas de absorção são de grupos químicos dos principais componentes de materiais lignocelulósicos, ou seja, lignina, hemicelulose e a celulose [8, 75, 81, 103-106]. A lignina é definida como um composto polifenólico que contém em sua estrutura grupos éter ($R-O-R_1$) e acetato ($RCOOR_1$), onde provavelmente R e R_1 são grupos metil, aril, isopropil ou fenol. E a hemicelulose é um polímero composto de diferentes açúcares [8, 10].

A Figura 7 apresenta o espectro para a fibra de sisal sem tratamento. As atribuições para as principais bandas observadas no espectro de acordo com a literatura são [8, 10, 103-106]: a banda de absorção em cerca de 3400 cm^{-1} , característica de estiramento OH e pontes de hidrogênio intermolecular, a banda em aproximadamente 2900 cm^{-1} atribuída a estiramento CH de hidrocarbonetos saturados, a banda em aproximadamente 1740 cm^{-1} característica de estiramento C=O de éster, presente na lignina e hemicelulose e a banda em aproximadamente 1240 cm^{-1} , característica de deformação angular de CH.

O espectro na região do infravermelho obtido utilizando-se múltipla refletância interna (MIR), Figura 8, mostra uma forte banda de absorção em aproximadamente 1600 cm^{-1} e uma em aproximadamente 1050 cm^{-1} característica de estiramento C=O do anel aromático em fenóis e de C-O e C-C em álcoois, respectivamente. Vê-se também a existência de uma banda de absorção em 2850 e em 2930 cm^{-1} características de estiramento e deformação de grupos metilas. A análise das bandas para o sisal sem tratamento mostra maior presença de lignina na superfície das fibras através da existência de grupos fenólicos e acetatos, característicos da estrutura da lignina.

Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados em literatura [8, 79, 107, 108] como pode ser visto nas Figuras 9 e 10 que apresentam um espectro obtido na caracterização da fibra de coco [103] e um espectro da celulose [107], respectivamente.

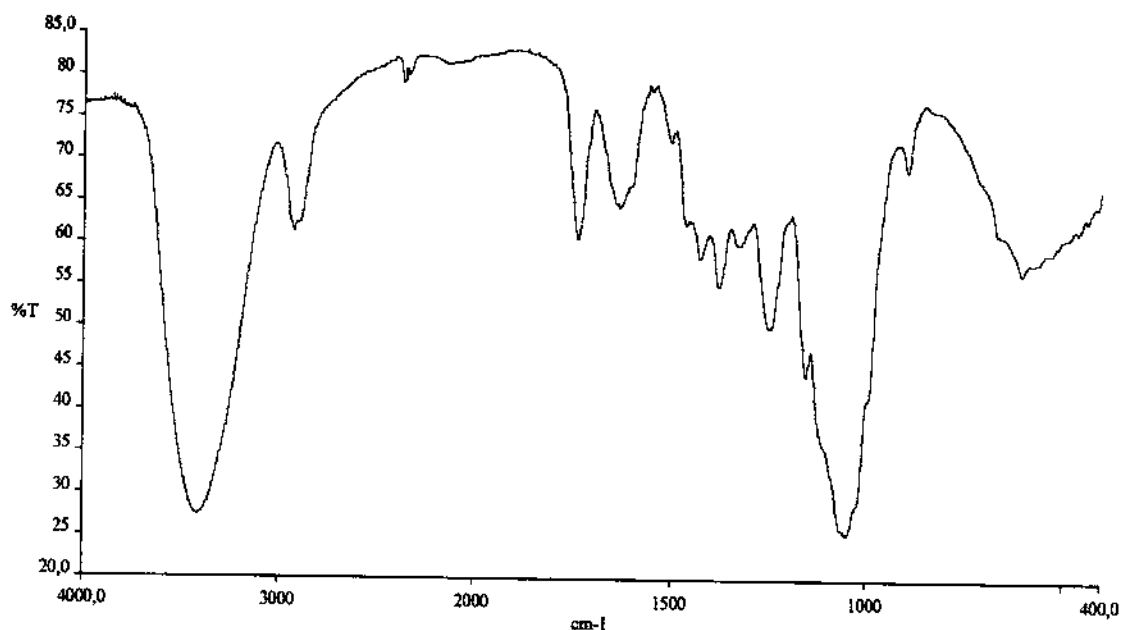


Figura 7– Espectro na região do infravermelho (FTIR) para as fibras de sisal sem tratamento. Pastilha de KBr.

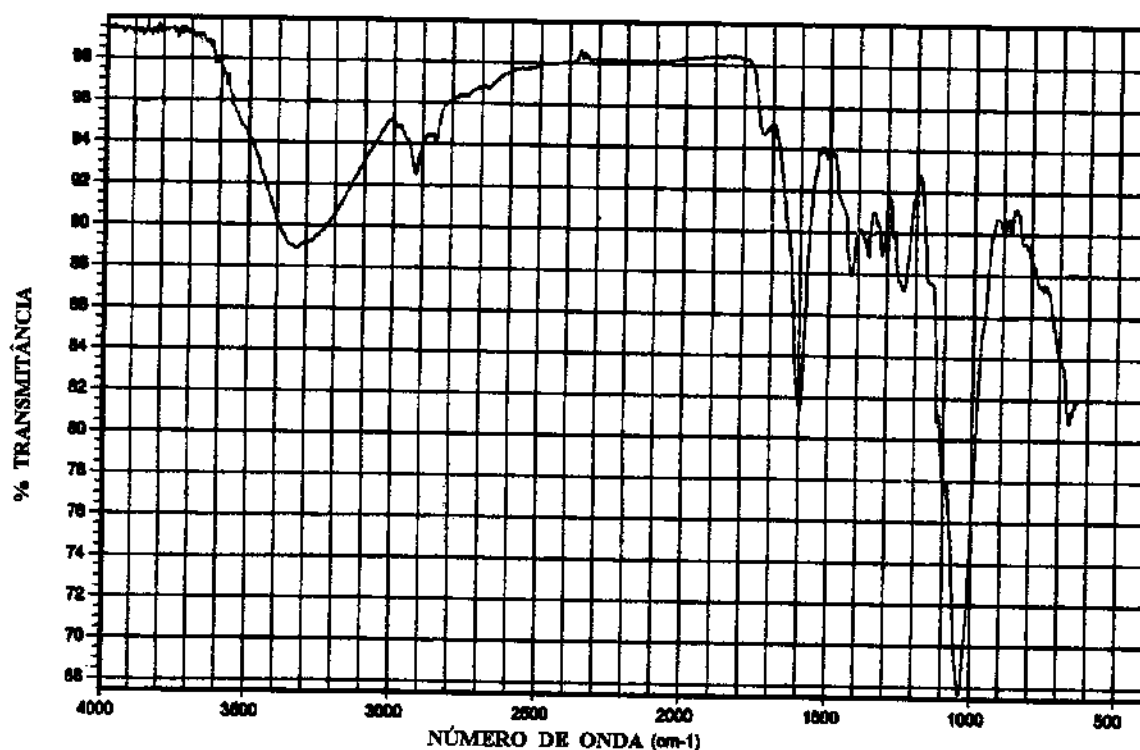


Figura 8 – Espectro na região do infravermelho de múltipla refletância interna (FTIR-MIR) para as fibras de sisal sem tratamento. Espectro digitalizado através de “scanner”.



Figura 9 – Espectro na região do infravermelho (FTIR) para a fibra de coco [103]. Pastilha de KBr.

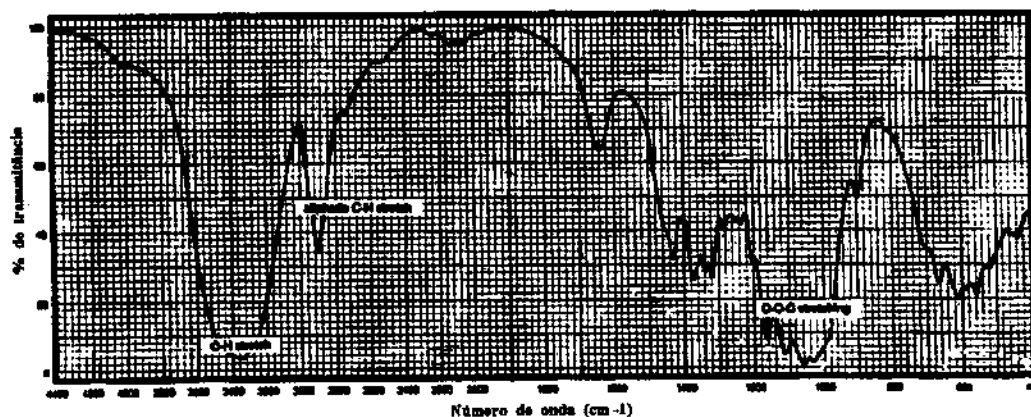


Figura 10 – Espectro na região do infravermelho (FTIR) para a celulose [107]. Pastilha de KBr.

4.1.2 – Análises Térmicas

A Figura 11 apresenta os resultados das análises termogravimétricas (TGA) e das termogravimétricas diferenciais (DTG) para as fibras de sisal sem tratamento. A curva de TGA mostra três processos de perda de massa, uma pequena variação de massa (aproximadamente 4%) entre 50 e 100 °C devido à remoção de umidade. O segundo que ocorre com uma variação acentuada a partir de aproximadamente de 240 °C é devido a decomposição da hemicelulose, lignina e ligações da celulose. E a terceira variação de massa ocorre a partir de aproximadamente 350 °C, devido à decomposição final da celulose e dos resíduos [21,103, 109].

Na análise por DTG observamos que ocorre um pico inicial entre 50 e 100 °C que corresponde à eliminação de água nas amostras e que após este pico as fibras de sisal sem tratamento apresentam uma degradação em três etapas. Um primeiro pico em cerca de 270 °C relacionado à depolimerização da hemicelulose e lignina, um segundo pico em 342 °C (perda de massa de cerca de 70%) atribuído a decomposição da celulose e um pequeno pico em 566 °C (perda de massa de aproximadamente 20%) que pode ser atribuído a degradação dos resíduos [110, 111].

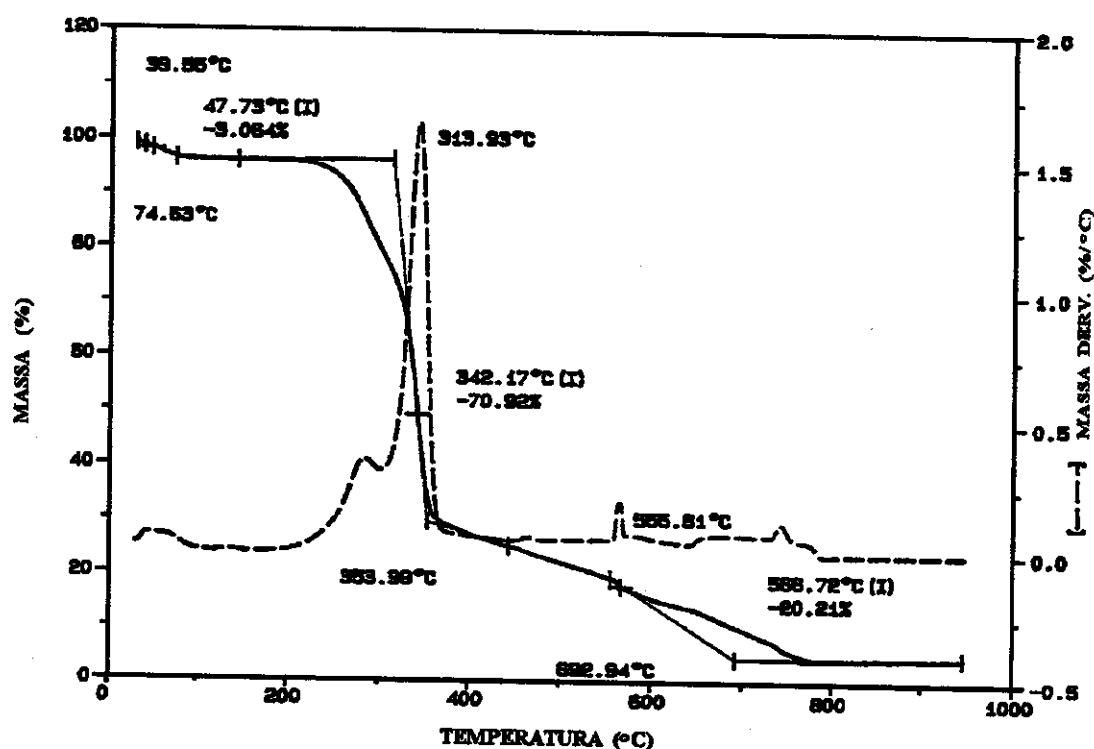


Figura 11 – Curvas de TGA e DTG para as fibras de sisal sem tratamento. As condições para os ensaios: taxa de aquecimento de 3 °C/min, atmosfera de argônio, faixa de temperatura de 25 a 900 °C. Ensaios em duplicata.

A Figura 12 apresenta os resultados da análise calorimetria diferencial de varredura (DSC) para as fibras de sisal sem tratamento. Vê-se que as fibras de sisal apresentam três transições ou picos. Um pico endotérmico em aproximadamente 96 °C que é atribuído à remoção de água das fibras. Apresenta também dois picos exotérmicos. O primeiro é em aproximadamente 279 °C atribuído à degradação da lignina e hemicelulose, o segundo pico

exotérmico ocorre na temperatura de cerca de 344 °C e pode ser atribuído à degradação da celulose [21, 105, 106, 108].

Estes resultados mostram que as fibras de sisal possuem boa estabilidade térmica em temperaturas de até cerca de 200 °C. Os resultados dos ensaios de TGA e DSC estão de acordo com os encontrados na literatura para decomposição térmica de fibras vegetais [21, 109-111].

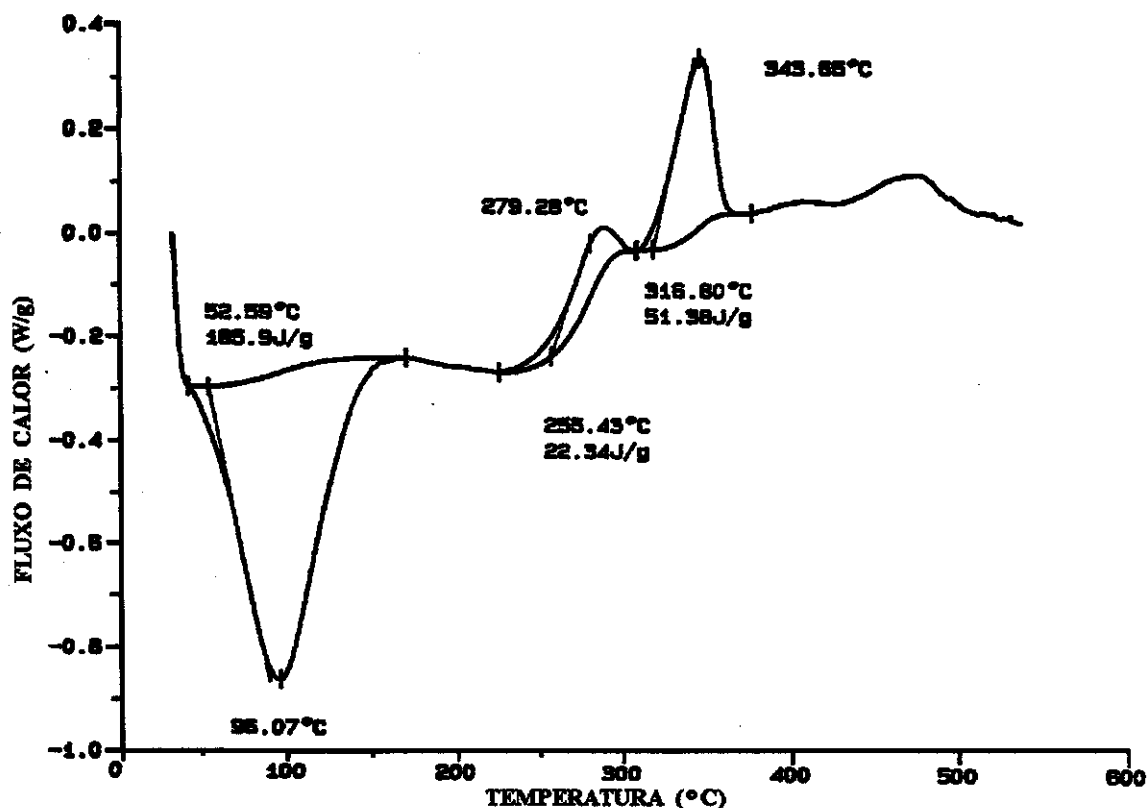


Figura 12 – Curva de DSC para as fibras de sisal sem tratamento. As condições para o ensaio: atmosfera de argônio, taxa de aquecimento de 10 °C/min, faixa de temperatura de 25 a 500 °C. Ensaios em duplicata.

4.1.3 – Densidade e Diâmetro

A densidade das fibras de sisal foi medida através de ensaios de picnometria de hélio e a partir deste dado foi calculado o diâmetro médio. Os ensaios foram realizados com decuplicata de amostra e de medida. O valor obtido para a densidade média foi de $1,26 \pm 0,03$ g/cm³. Para o cálculo do diâmetro foi considerado que as fibras têm geometria

cilíndrica e que não há variação de diâmetro ao longo dela. O valor obtido no cálculo para o diâmetro aparente médio é de $200 \pm 8 \mu\text{m}$.

Um outro método utilizado para a determinação do diâmetro foi através de medidas usando um micrômetro. O resultado para o diâmetro médio obtido por este método foi de $114 \pm 40 \mu\text{m}$, foram medidas 100 fibras. O valor obtido utilizando-se o micrômetro é mais próximo do real, pois o material utilizado é resíduo do beneficiamento das fibras e há uma grande variação de dimensões entre as fibras e ao longo de uma mesma fibra. Desta forma este valor foi o utilizado para os ensaios mecânicos.

4.1.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 13 e 14 mostram a superfície longitudinal de fibras sem tratamento, e nelas podemos observar as células do parênquima envolvendo a fibra. Estas células são resíduos provenientes da etapa de desfibramento do processo de beneficiamento das fibras [9]. A micrografia apresentada na Figura 14 mostra exemplo de uma fibra de sisal na qual os vasos condutores estão presentes, observamos a existência de resíduos do beneficiamento e células do parênquima na superfície da fibra e dos vasos condutores. Estudos realizados por Joseph e colaboradores [27, 112] e por Varghese e colaboradores [56] mostram que os resíduos presentes na superfície das fibras vegetais diminuem a adesão quando estas fibras são utilizadas em materiais compósitos.

Nas folhas de sisal existem três tipos de fibras: as mecânicas que se localizam na parte periférica da folha em três ou quatro fileiras. São fibras finas, raramente de seção circular e usualmente em forma de ferradura ou elipse. Normalmente não estão associadas com tecidos condutores e são de grande importância comercial, visto que raramente se dividem durante o beneficiamento [2, 113]. As denominadas fitas que ocorrem na linha mediana das folhas e aleatoriamente no tecido. As fibras do tipo fita protegem os vasos condutores de água e seiva (xilema e floema) e freqüentemente se rompem durante o beneficiamento [9]. Apresentam forma de lua crescente e forma parte da fibra comercial, pois são as fibras mais longas da folha [2, 113]. E as fibras do tipo xilema, localizam-se também na linha média das folhas, na posição oposta ao xilema do feixe vascular e em corte transversal tem a forma de lua crescente irregular [2].

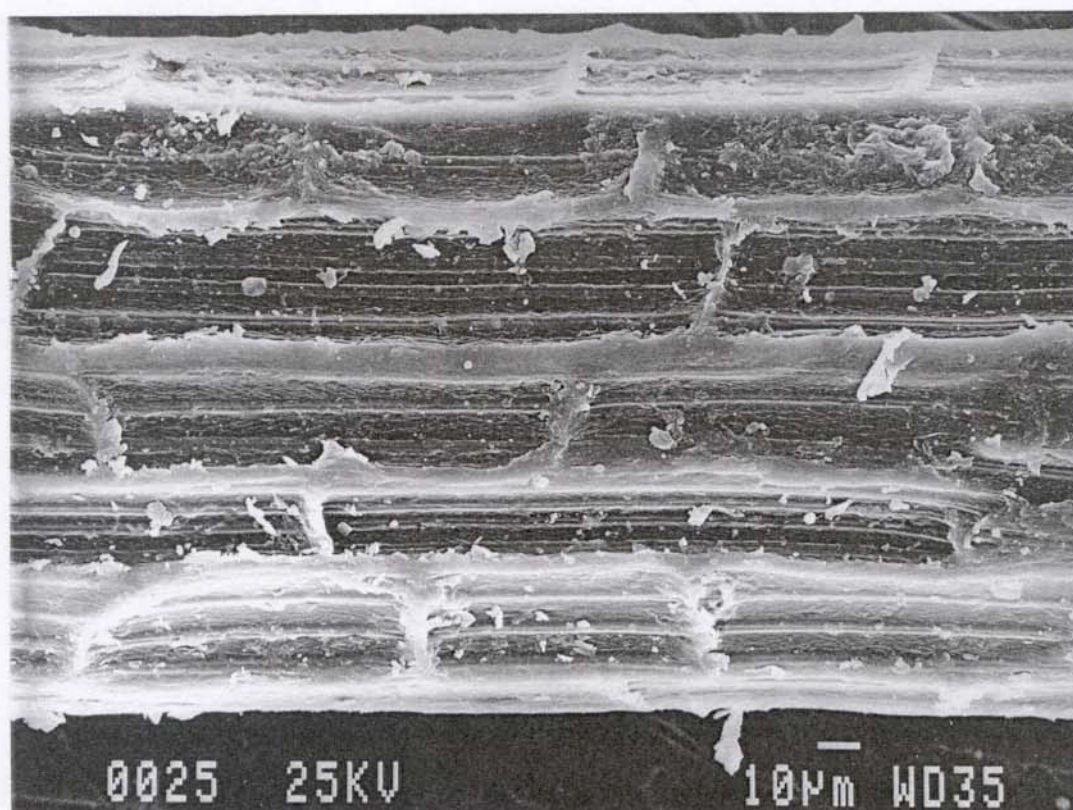


Figura 13 – Micrografia obtida por MEV da superfície de uma fibra de sisal sem tratamento.

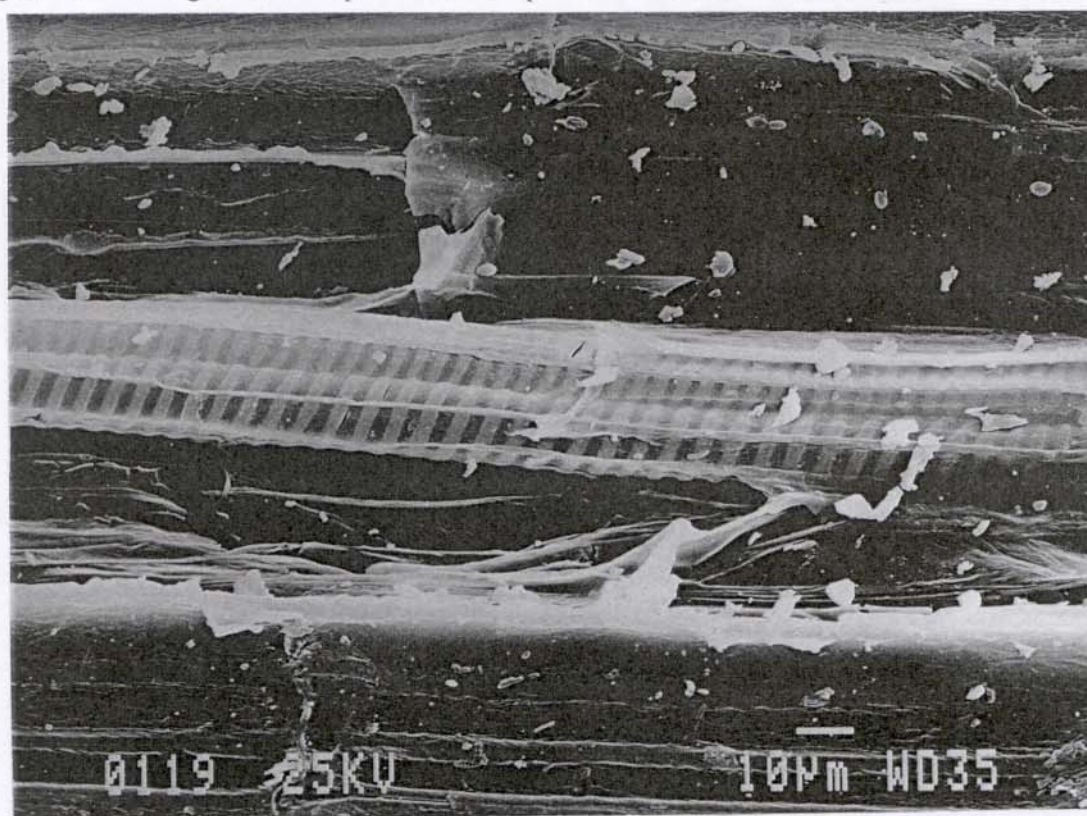


Figura 14 – Micrografia obtida por MEV da superfície de uma fibra de sisal sem tratamento onde os vasos condutores estão presentes.

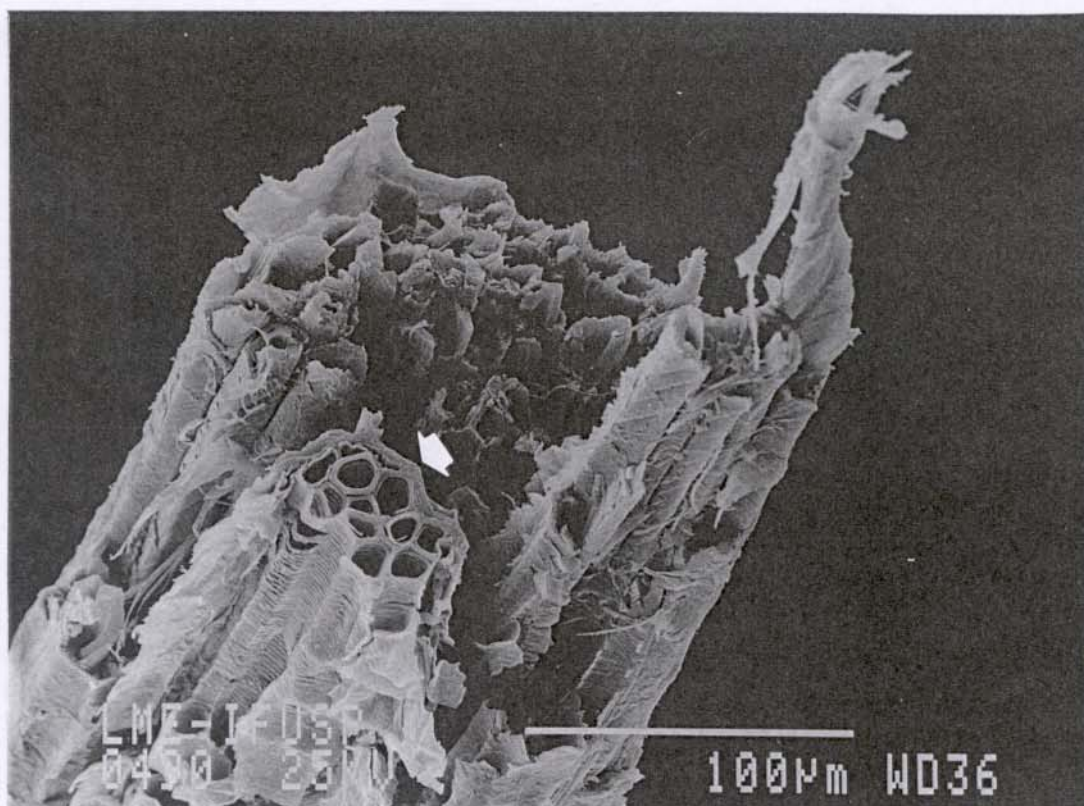


Figura 15 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de uma fibra de sisal sem tratamento onde os vasos condutores estão presentes. Fratura em nitrogênio líquido.

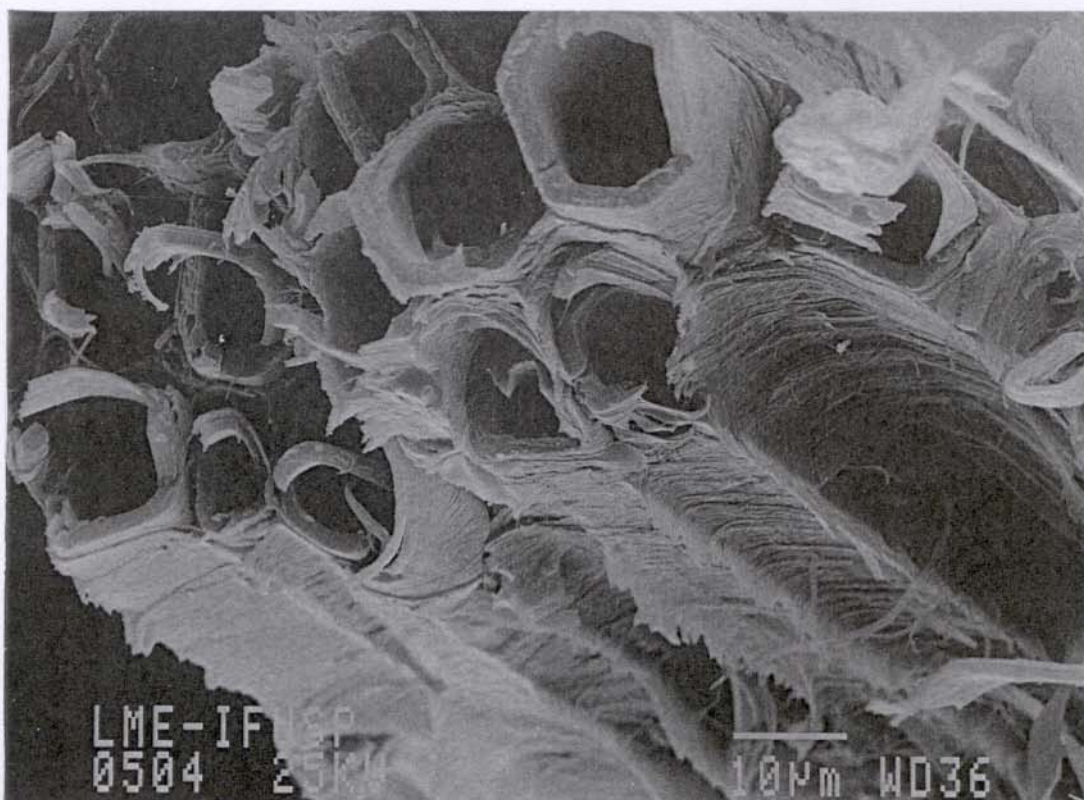


Figura 16 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de uma fibra de sisal sem tratamento. Fratura em nitrogênio líquido.

A Figura 15 apresenta a superfície de fratura de uma fibra de sisal onde podemos observar as fibrilas e os vasos condutores. As superfícies transversais das fibras de sisal sem tratamento fraturadas em nitrogênio líquido apresentadas nas Figuras 15 e 16 permitem observar que as fibras são constituídas por um feixe de fibrilas unidas entre si. De acordo com a literatura as fibrilas estão unidas por uma substância intercelular constituída principalmente de lignina [9, 10].

A variação nos diâmetros e nas geometrias dos lumens, cavidade na parte central, das fibrilas que constituem as fibras de sisal pode ser vista nas Figuras 17 e 18. Na Figura 17 vê-se uma fibrila cujo diâmetro do lúmen é grande (cerca de 15 μm) quando comparado com a largura da parede celular (cerca de 3 μm) e que possui geometria poligonal. Na Figura 18 vemos um exemplo de uma fibrila onde o lúmen tem diâmetro ligeiramente menor que a espessura da parede e geometria circular.

As Figuras 19 e 20 mostram em detalhes os vasos condutores presentes na fibra de sisal da Figura 15. São vasos condutores do tipo helicoidais. Os vasos condutores geralmente possuem paredes finas e grandes lumens adequados à sua função de transporte dentro da planta. As células do tecido condutor são de vários tipos, mas podem ser reunidos em dois grupos, que recebem o nome genérico de lenho ou xilema e líber ou floema. A deposição de uma parede celular secundária de lignina pode dar diferentes aspectos aos vasos condutores, que são então definidos como espiralados ou helicoidais, anelados, escalariformes, reticulados e pontuados [114].

As Figuras 21-23 apresentam micrografias representativas das diversas formas da seção transversal das fibras de sisal utilizadas neste trabalho, estas fibras foram fixadas quimicamente, desidratadas e incluídas em resina Spurr®. Como são utilizadas as fibras provenientes do resíduo do processo de beneficiamento ocorre uma grande variação na sua geometria e no diâmetro destas fibras. A micrografia mostrada na Figura 21 apresenta uma fibra de sisal sem tratamento do tipo xilema. As micrografias das Figuras 22 e 23 mostram fibras de sisal sem tratamento do tipo mecânica e do tipo fita com geometria transversal em forma de elipse e de lua crescente, respectivamente.

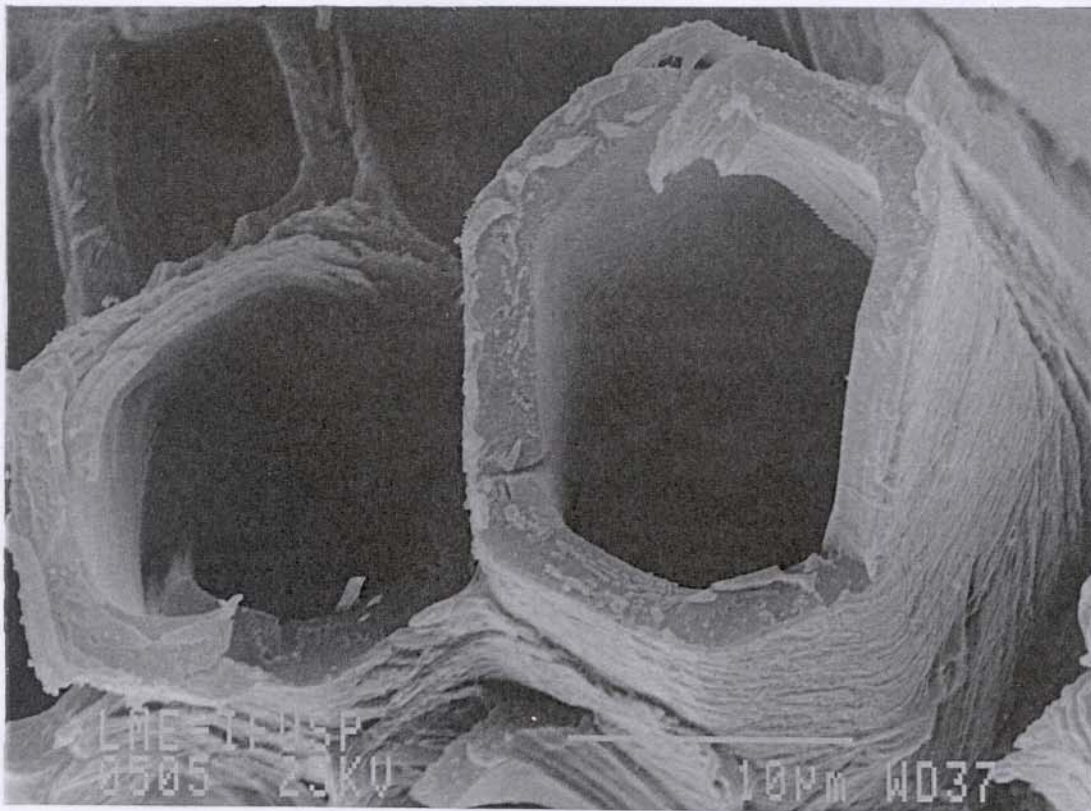


Figura 17 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de uma fibrila que constitui uma fibra de sisal sem tratamento. Fratura em nitrogênio líquido.

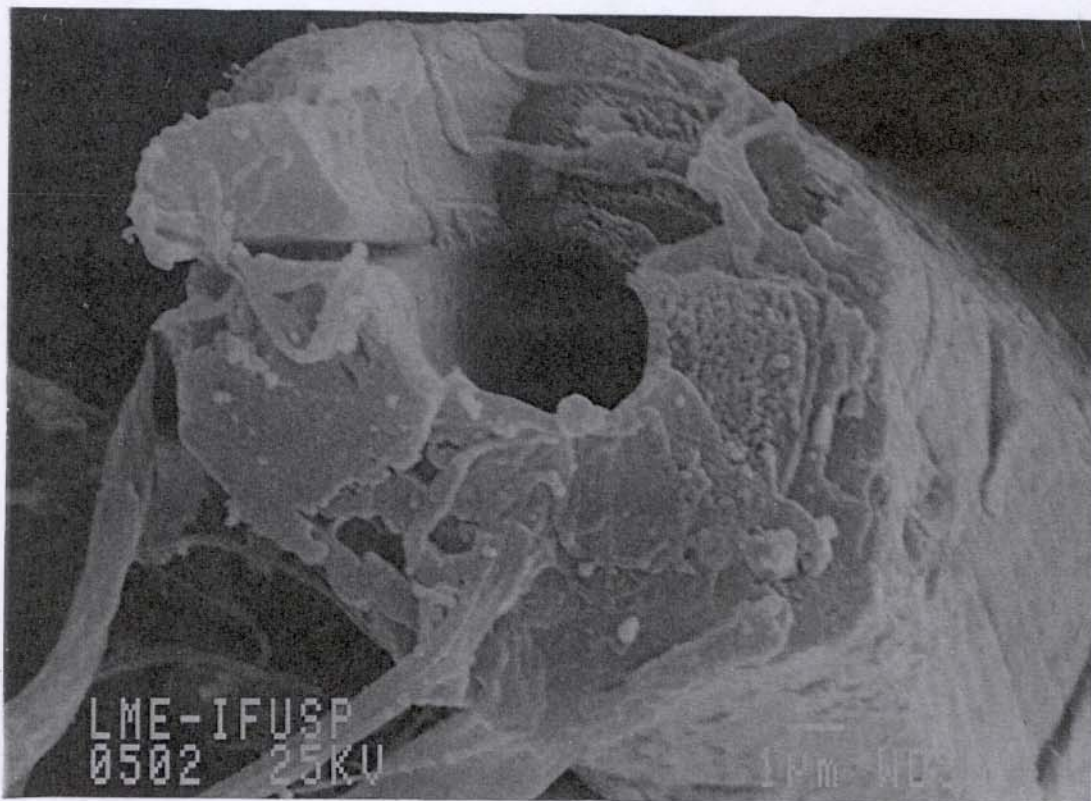


Figura 18 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de uma fibrila que constitui uma fibra de sisal sem tratamento. Fratura em nitrogênio líquido.

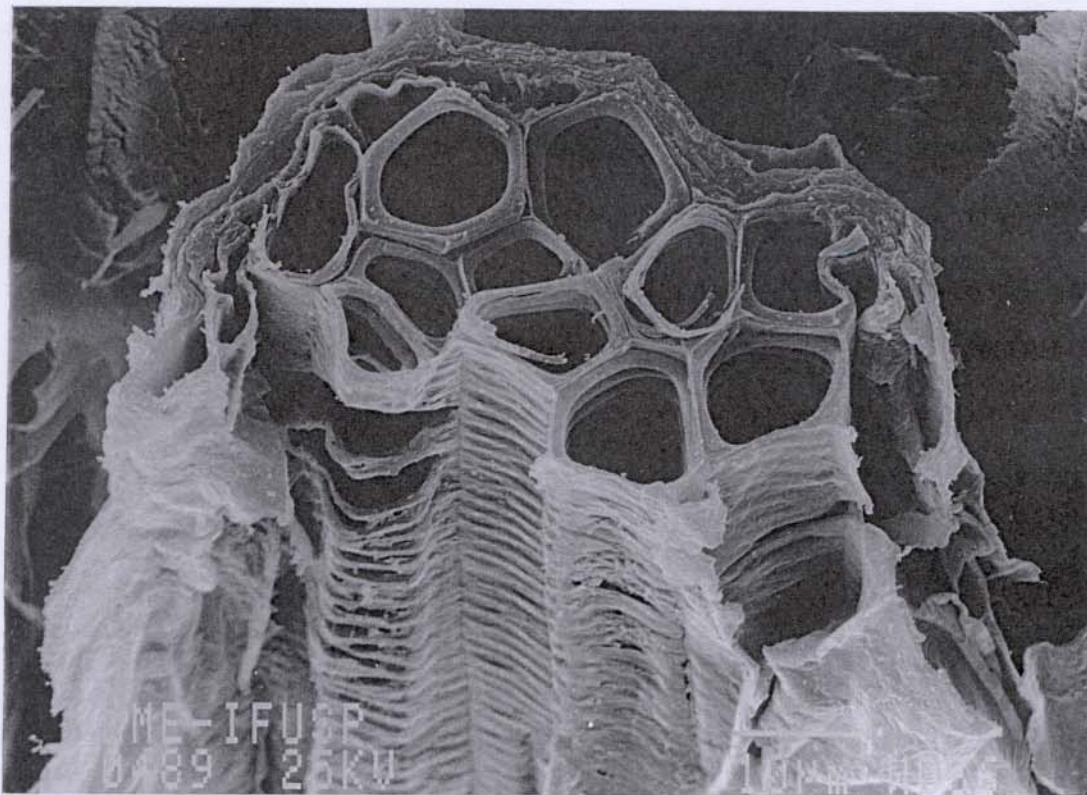


Figura 19 – Micrografia obtida por MEV da superfície do feixe de vasos condutores da fibra de sisal sem tratamento da Figura 15. Fratura em nitrogênio líquido.



Figura 20 – Micrografia mostrando em detalhe uma região dos vasos condutores da Figura 19.

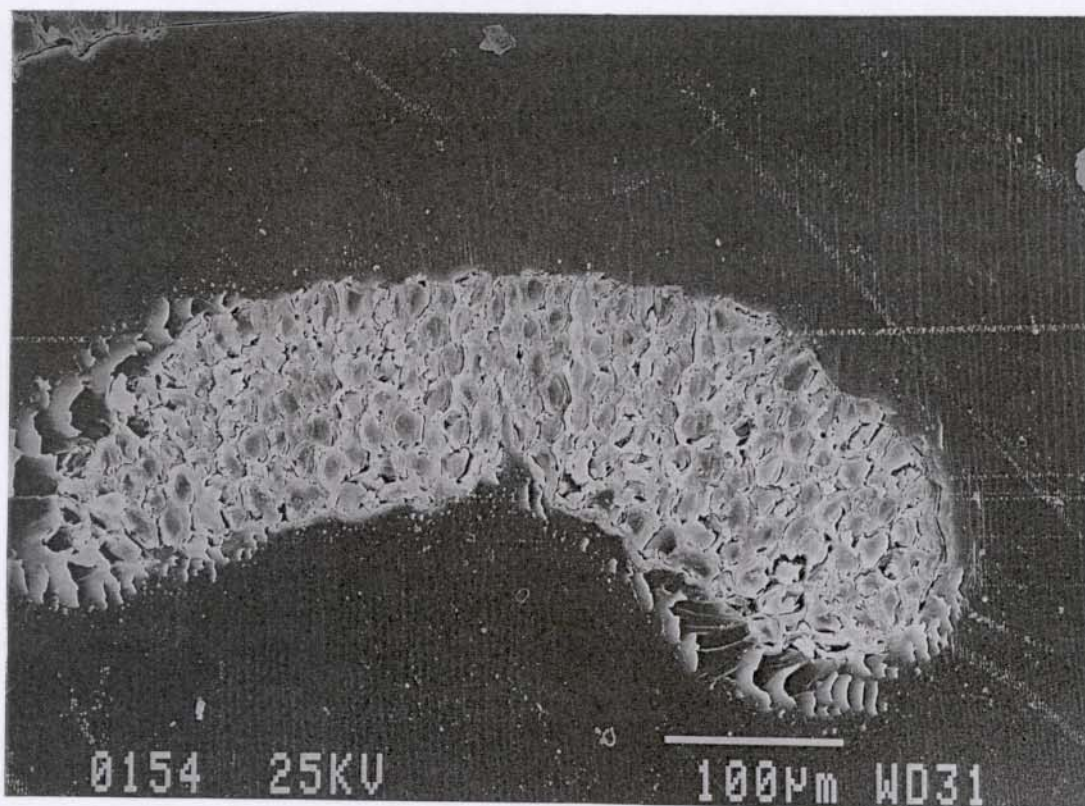


Figura 21 - Micrografia obtida por MEV de um corte transversal de uma fibra de sisal sem tratamento do tipo xilema.

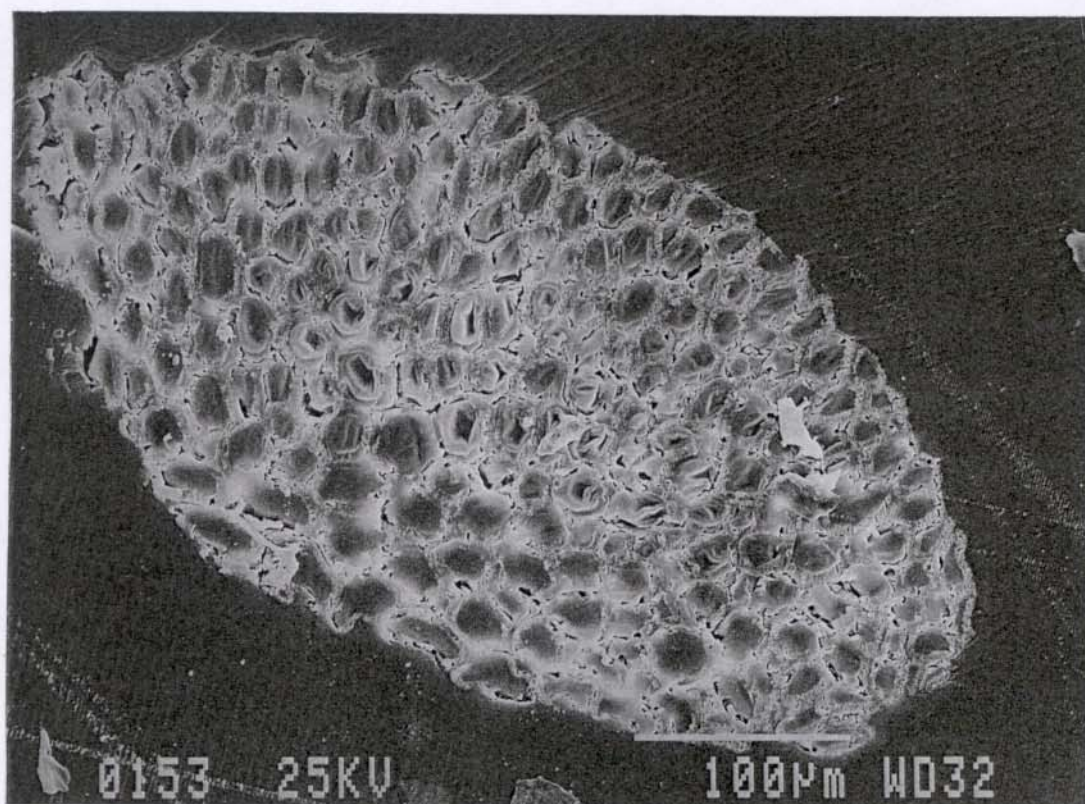


Figura 22 - Micrografia obtida por MEV de um corte transversal de fibras de sisal sem tratamento do tipo mecânica em forma de elipse.

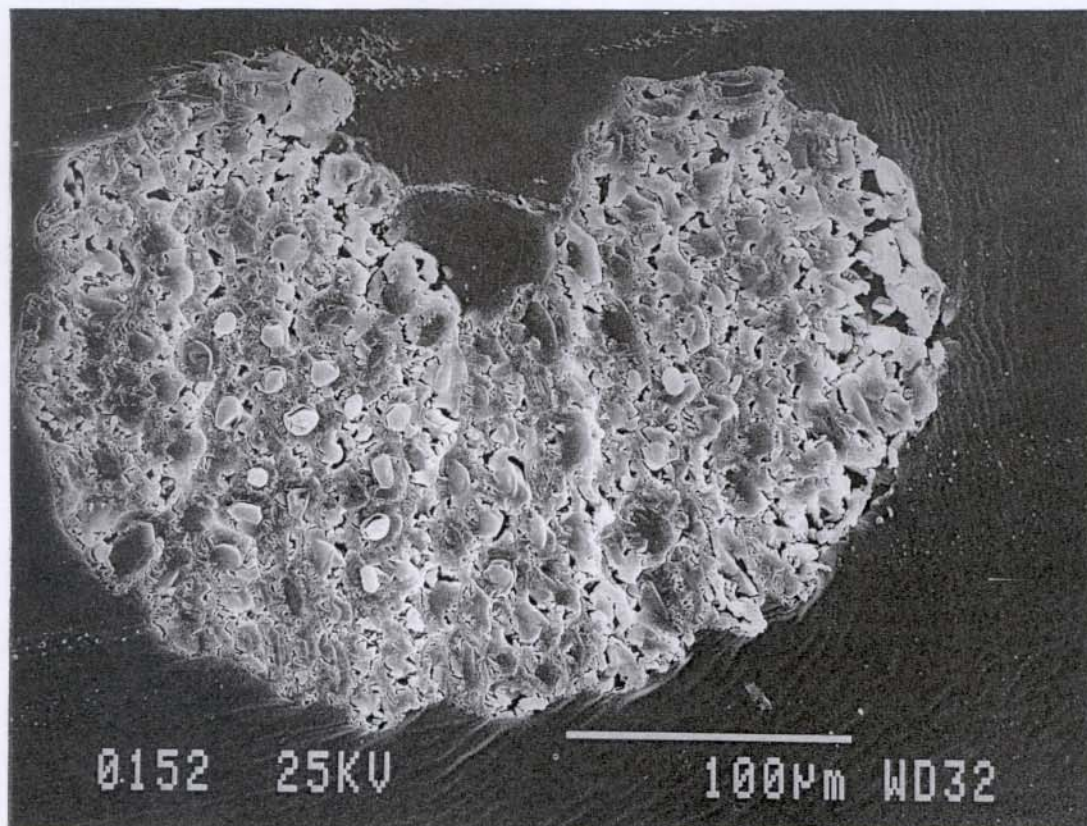


Figura 23 - Micrografia obtida por MEV de um corte transversal de fibras de sisal sem tratamento do tipo fita em forma de lua crescente.

4.2 – Caracterização das Fibras de Sisal Tratadas

4.2.1 – Ensaios Gravimétricos

Os ensaios gravimétricos foram realizados para se avaliar a influência da lavagem das fibras e dos tratamentos de mercerização na massa das fibras de sisal. A etapa de lavagem tem como objetivo eliminar da superfície das fibras sujeiras provenientes do beneficiamento. Foi utilizada uma massa inicial de 50,0 g em todas as amostras. Os resultados dos ensaios gravimétricos para esta etapa mostram uma perda média de $5,8 \pm 0,6$ gramas, isto é, $11,5 \pm 1,2$ % em massa.

As porcentagens de perda de massa média em relação à massa inicial de 50,0 g, para os tratamentos com 5 % NaOH e 10 % são apresentadas na Tabela 2. Todas as fibras submetidas aos tratamentos de mercerização foram antes lavadas. Os resultados dos ensaios gravimétricos mostram que para o tratamento com NaOH a 5 % ocorre uma perda de massa média de $11,2 \pm 1,6$ gramas, cerca de $22,3 \pm 2,6$ % em massa e para o tratamento com NaOH a 10 % a perda de massa média é de $13,3 \pm 2,7$ gramas, cerca de $26,6 \pm 5,3$ % em massa. Os resultados mostraram também que a perda de massa não varia significativamente com o tempo a uma dada temperatura e que aumenta de forma mais acentuada com a temperatura para um dado tempo.

A perda de massa ocorrida pode ser atribuída à remoção de lignina, hemicelulose, e das substâncias solúveis em água, presentes nas fibras de sisal, concordando com os dados da literatura [8, 10].

Tabela 2 – Porcentagem de perda de massa das fibras de sisal após os tratamentos com solução aquosa de NaOH 5 e 10 %. Massa inicial de 50,0 g. Triplicata de amostra.

	5 % NaOH			10 % NaOH		
	Temperatura Ambiente	50 °C	80 °C	Temperatura Ambiente	50 °C	80 °C
1 hora	20 ± 2	20 ± 2	25 ± 1	21 ± 1	22 ± 1	31 ± 2
3 horas	19 ± 1	23 ± 3	26 ± 1	22 ± 1	25 ± 1	32 ± 3
5 horas	21 ± 1	22 ± 1	26 ± 8	24 ± 3	28 ± 1	36 ± 1

4.2.2 – Espectroscopia no Infravermelho

A figura 24 mostra os espectros na região do infravermelho (FTIR) para as fibras de sisal sem tratamento, tratadas com NaOH 5 % e 10 %, para os tempos de 1 e 5 horas e temperaturas ambiente e 80 °C. Os espectros para as demais condições de tratamento apresentaram resultados semelhantes. Nestes espectros observamos as bandas de absorção em aproximadamente 1735 cm^{-1} atribuída ao estiramento da carbonila de éster e a banda em aproximadamente 1240 cm^{-1} atribuída à deformação angular de CH [8, 115] presentes nas fibras sem tratamentos, não estão presentes nas fibras submetidas aos tratamentos de mercerização. Estas mudanças indicam a remoção de lignina e hemicelulose da fibra [8,10]. Os mesmos resultados foram obtidos para todas as condições de mercerização aplicadas. Os ensaios com espectroscopia na região do infravermelho de múltipla refletância interna mostraram a remoção de grupos característicos (bandas em 1250 cm^{-1} e em 1735 cm^{-1}) da lignina e hemicelulose da superfície das fibras.

Comparando os espectros das fibras sem tratamento e das fibras mercerizadas, observamos que não há diferença significativa entre os tratamentos com diferentes concentrações de NaOH, em diferentes tempos e temperaturas.

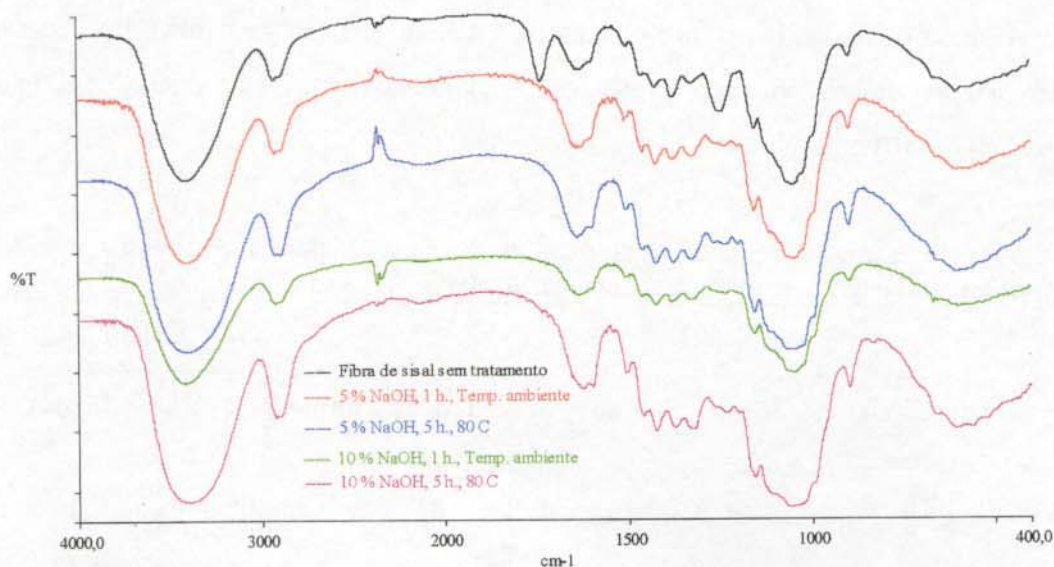


Figura 24 – Espectros na região do infravermelho (FTIR) para as fibras de sisal sem tratamento e para as mercerizadas. Pastilha de KBr.

Para a caracterização das fibras acetiladas foram obtidos espectros na região do infravermelho (FTIR) das fibras apenas acetiladas e das mercerizadas e acetiladas, (figura 25). Observamos que, em todos os casos, as fibras após o tratamento de acetilação apresentam bandas em 1240 e 1740 cm^{-1} correspondentes ao grupo acetil [116].

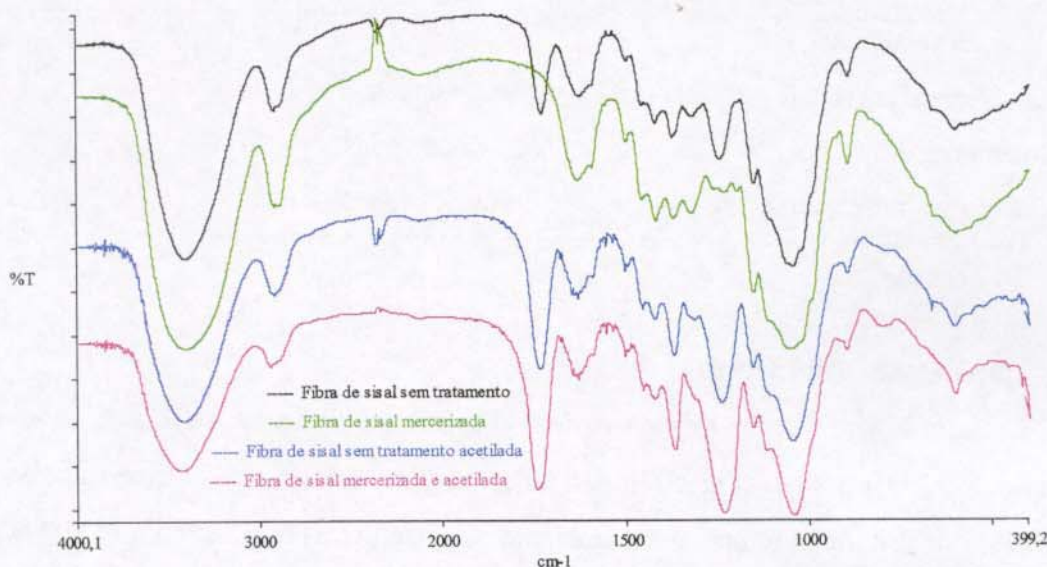


Figura 25 – Espectros na região do infravermelho (FTIR) para as fibras de sisal sem tratamento e para as acetiladas. Pastilha de KBr.

Com o objetivo de determinar um procedimento mais econômico para a acetilação foram realizados ensaios com os reagentes em diferentes concentrações e utilizando-os mais de uma vez. As concentrações utilizadas foram: ácido acético glacial 99,7%, solução de ácido acético 50% e 10% v/v; anidrido acético 97%, solução de anidrido acético 50% e 10% v/v. O grau de acetilação com os diferentes tratamentos foi calculado fazendo-se a razão entre as alturas dos picos em aproximadamente 1370 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} . Estes picos foram selecionados por que estão presentes em todos os espectros das fibras de sisal, independente do tratamento aplicado. O processo de acetilação da fibra ocorreu para todos os procedimentos usados. A Tabela 3 mostra os resultados para os ensaios utilizando ácido acético glacial 99,7% e anidrido acético 97% novos e já utilizados uma vez. Os resultados mostram que a utilização dos reagentes mais de uma vez influencia de forma significativa no grau de acetilação, reduzindo a acetilação em mais de 50 %. O procedimento que apresentou maior grau de acetilação foi o de mercerização com NaOH 5 % por 5 horas a

temperatura de 80 °C e posterior acetilação. A utilização dos reagentes nas concentrações de 50 e 10 % v/v levou a um grau de acetilação inferior a 2.

Tabela 3 – Grau de acetilação para as fibras de sisal, ensaio utilizando ácido acético glacial 99,7% e anidrido acético 97% novos e já utilizados uma vez.

Tratamentos	Grau de acetilação
Fibras apenas acetilada	2,3
Fibras mercerizadas (NaOH 5 %, 5 horas, 80 °C) e acetiladas	4,7
Fibras mercerizadas (NaOH 10 %, 5 horas e 80 °C) e acetiladas	3,3
Fibras mercerizadas e acetiladas, reagentes já utilizados (NaOH 5 %)	2,2

4.2.3 – Análises Térmicas

A Figura 26 apresenta as curvas de TGA para as fibras de sisal sem tratamento, tratadas com NaOH 5%, 1 hora e temperatura ambiente, 50 °C, e 80 °C, e tratadas com NaOH 5%, por 3 horas a temperatura ambiente. Os resultados mostraram que as fibras de sisal têm três processos de perda de massa, independente do tratamento aplicado. Da mesma forma como descrito para as fibras sem tratamento estes processos estão relacionados com a remoção de água da fibra, com a decomposição da lignina e hemicelulose e por último com a decomposição da celulose. Observamos também que o tratamento de mercerização proporciona maior estabilidade térmica à fibra.

Os resultados para o tratamento de acetilação são mostrados na figura 27. As fibras mercerizadas e em seguida acetiladas apresentam maior estabilidade térmica que as fibras sem tratamento. As fibras apenas acetiladas apresentam estabilidade térmica semelhante às sem tratamento. A variação de massa mais acentuada é a partir de cerca de 200 °C para as fibras sem tratamento, a partir de aproximadamente 250 °C para as mercerizadas e para as fibras acetiladas é a partir de cerca de 280 °C. Destes resultados temos que na utilização das fibras de sisal mercerizadas e acetiladas em materiais compósitos pode ser utilizado uma temperatura de processamento de aproximadamente 250 °C.

A análise dos resultados de termogravimetria diferencial (DTG), figura 28, mostra que ocorre uma mudança no processo de decomposição das fibras de sisal após os

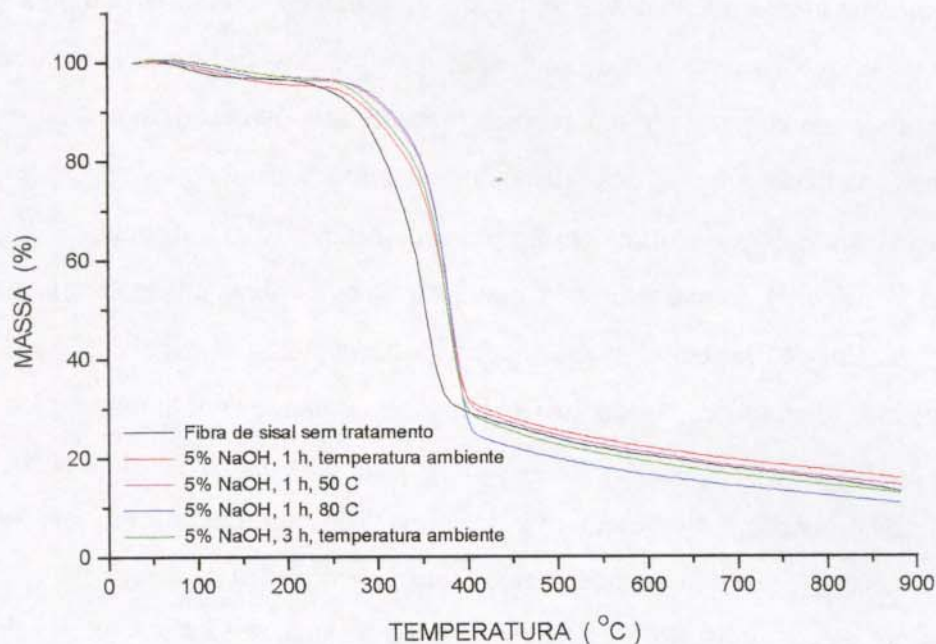


Figura 26 – Curvas de TGA para as fibras de sisal sem tratamento, tratadas com NaOH 5%, 1 hora e temperatura ambiente, 50 °C, e 80 °C, e tratadas com NaOH 5%, 3 horas e temperatura ambiente. Duplicata de amostra.

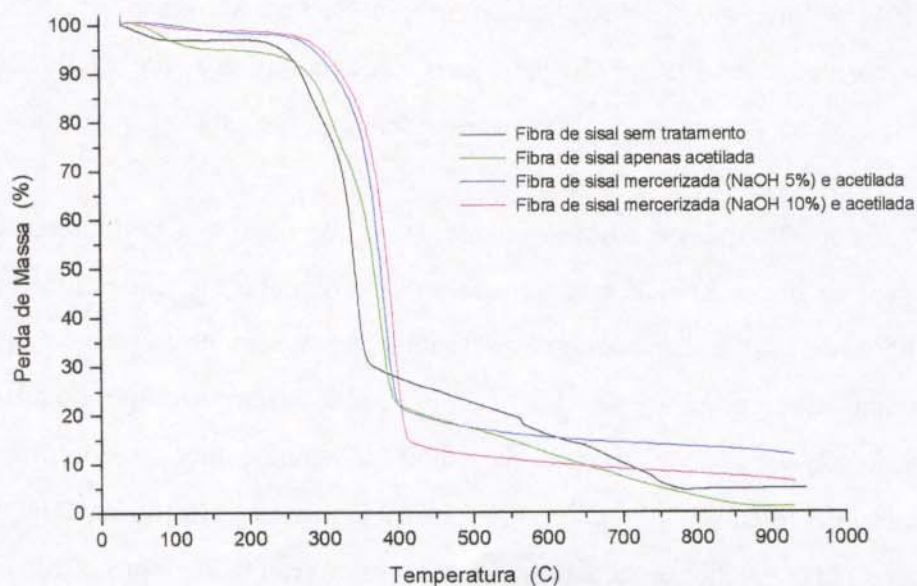


Figura 27 – Curvas de TGA para as fibras de sisal sem tratamento, tratadas com NaOH 5%, 1 hora e temperatura ambiente, para as sem tratamento acetiladas, para as tratadas com NaOH 5%, 5 horas, 80 °C e acetiladas, e para as tratadas com NaOH 10%, 5 horas, 80 °C e acetiladas. Duplicata de amostra.

tratamentos de mercerização e de acetilação. Em todos os casos ocorre um pico inicial entre 50 e 100 °C que corresponde à eliminação de água nas amostras. Para as fibras após o tratamento de mercerização a decomposição apresentou duas etapas, correspondentes a um pico em aproximadamente 360 °C atribuído à decomposição da celulose (perda de massa de aproximadamente 68%) e outro em aproximadamente 515 °C atribuído à degradação dos resíduos, com perda de massa de cerca de 25%. Para as fibras apenas acetiladas o processo de degradação ocorre em 2 etapas, correspondentes a um pico em cerca de 320 °C relacionado à depolimerização da hemicelulose e lignina e um segundo pico em 375 °C (perda de massa de cerca de 90%) atribuído a decomposição da celulose. As fibras mercerizadas e acetiladas apresentam a decomposição em uma única etapa, que é atribuída à decomposição da celulose. Observamos que ocorreu uma mudança na posição do pico relacionado à decomposição da celulose com os tratamentos aplicados nas fibras de sisal, figura 28. As fibras sem tratamento apresentam pico a uma temperatura de cerca de 342 °C, figura 11, as mercerizadas em aproximadamente 358 °C, as fibras apenas acetiladas em 375 °C, as fibras mercerizadas com NaOH 5% 5 horas, 80 °C e acetiladas têm este pico aproximadamente 380 °C (perda de massa de cerca de 85%) e as fibras mercerizadas com NaOH 10% 5 horas, 80 °C e acetiladas têm este pico em aproximadamente 390 °C (perda de massa de cerca de 90%). Não foi observado decomposição de resíduos para as fibras submetidas ao tratamento de acetilação. Resultados semelhantes estão relatados na literatura [110, 111].

A figura 29 apresenta os resultados da análise calorimetria diferencial de varredura (DSC) para as fibras de sisal sem tratamento em comparação com as mercerizadas. Vê-se que as fibras de sisal sem tratamento apresentam três transições ou picos, enquanto as fibras mercerizadas apresentam apenas dois. Um pico endotérmico em aproximadamente 100 °C que é atribuído à remoção de água das fibras, o segundo pico é exotérmico e ocorre na temperatura de cerca de 360 °C e pode ser atribuído à degradação da celulose [105, 109]. Os resultados para as fibras acetiladas não mostraram resultados reprodutíveis.

Estes resultados mostram que a estabilidade térmica das fibras de sisal aumenta com os tratamentos de mercerização e de acetilação e que estes tratamentos promovem uma mudança no processo de decomposição das fibras.

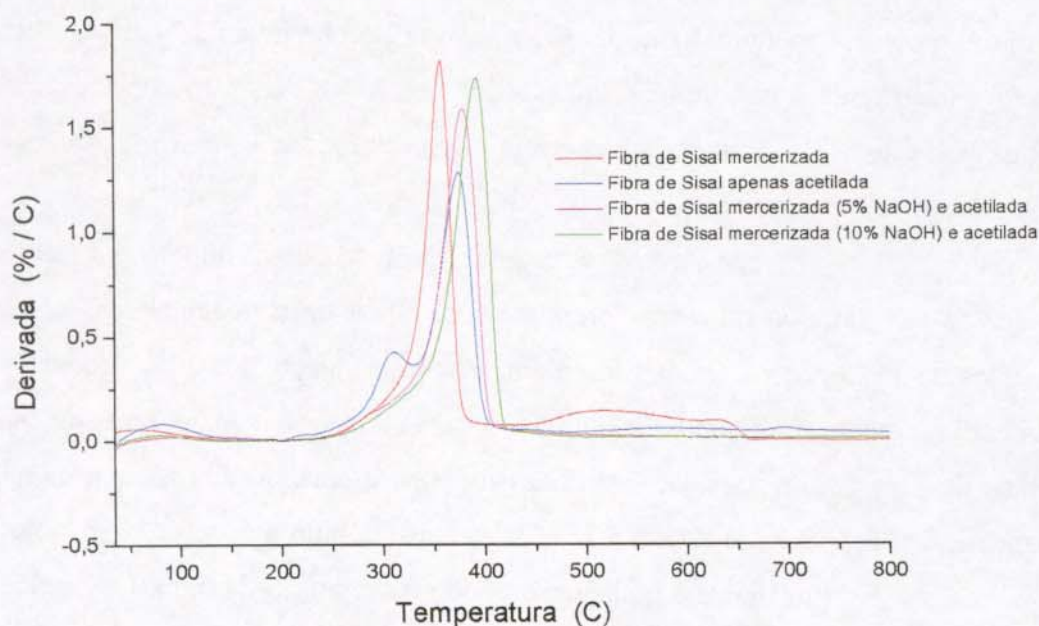


Figura 28 – Curvas de DTG para as fibras de sisal mercerizadas (NaOH 5%, 5 horas a 80 °C), para as sem tratamento acetiladas, para as tratadas com NaOH 5%, 5 horas, 80 °C e acetiladas, e para as tratadas com NaOH 10%, 5 horas, 80 °C e acetiladas. Duplicata de amostra.

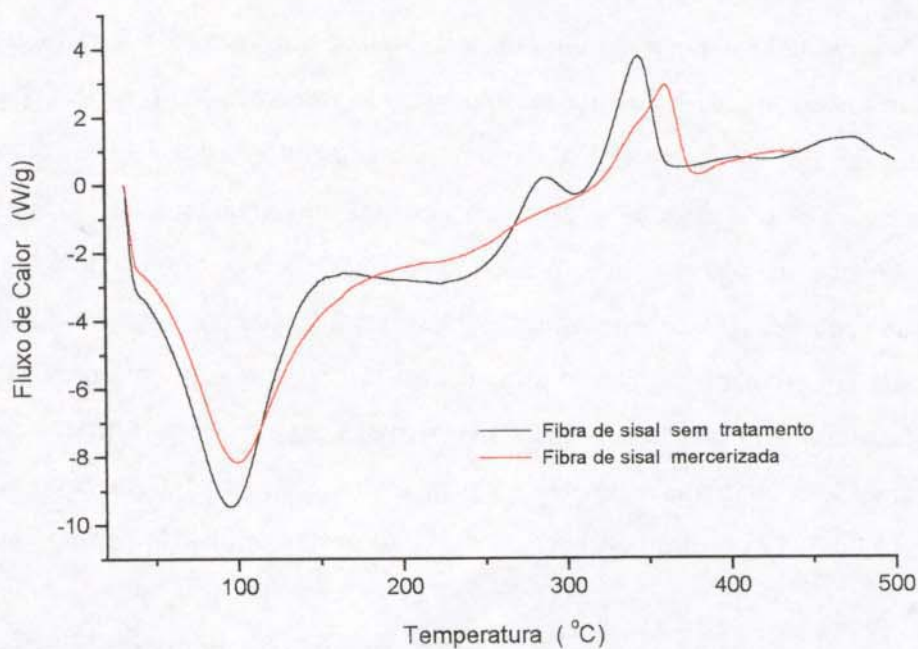


Figura 29 – Curvas de DSC para as fibras sem tratamento e para as mercerizadas (NaOH 5% por 5 horas a 80 °C). Duplicata de amostra.

4.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram obtidas ao todo cerca de 300 micrografias das fibras de sisal. O critério de escolha das micrografias para a apresentação dos resultados de microscopia eletrônica de varredura nesta tese foi selecionar as representativas das mudanças morfológicas ocorridas com os tratamentos realizados.

As figuras 30 e 31 apresentam micrografias representativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície longitudinal de fibras de sisal submetidas a diferentes tratamentos de mercerização (NaOH 5% a temperatura ambiente por 5 horas e NaOH 10% a temperatura ambiente durante 3 horas). Observamos que ocorre uma mudança na superfície da fibra com a remoção de células do parênquima. As fibrilas que compõem a fibra apresentam contornos mais definidos, o que resulta num aumento da área efetiva de contato da fibra. Esta mudança é também resultado da remoção da lignina e hemicelulose, substâncias que mantinham estas fibrilas unidas. Através do estudo realizado utilizando a técnica de MEV observamos que o tratamento de mercerização realizado não remove completamente as células do parênquima da superfície das fibras. Para concentração de NaOH igual a 10%, observamos em alguns casos, que ocorreu separação entre as fibrilas que compõem as fibras de sisal.

Na figura 32 é mostrada uma fibra de sisal apenas acetilada, e nas figuras 33 e 34 as fibras foram submetidas a condições diferentes de mercerização (NaOH 5% a temperatura ambiente durante 1 hora e NaOH 5% a temperatura de 50 °C durante 3 horas, respectivamente) e acetiladas. Vê-se que ocorreu uma mudança na morfologia das fibras que adquiriram um aspecto “plastificado” após a acetilação, com a deposição de poliacetato sobre sua superfície, e que este aspecto “plastificado” é menos acentuado nas fibras apenas acetiladas. Observamos também que as células do parênquima presentes na superfície das fibras de sisal sem tratamento (Figura 13) permanecem nas fibras apenas acetiladas, Figura 32. A superfície das fibras submetidas ao tratamento de mercerização seguido de acetilação (Figuras 33 e 34) mostra que ocorreu a remoção destas células do parênquima da superfície da fibra

A figura 35 mostra uma micrografia representativa do que foi observado quando a fibra de sisal foi submetida a mercerização com NaOH 5% a temperatura ambiente durante 1 hora. Observamos que os tratamentos de mercerização modificam a superfície dos vasos condutores presentes nas fibras.

O tratamento de mercerização removeu os resíduos do beneficiamento e a mercerização seguida de acetilação deixou a superfície dos vasos condutores com o mesmo aspecto “plastificado” observado na superfície das fibras, figuras 36 e 37. Na figura 36 as fibras foram mercerizadas com NaOH 5% a temperatura de 80 °C durante 5 horas e acetiladas e na figura 37 as fibras foram mercerizadas com NaOH 10% a temperatura de 50 °C durante 3 horas e acetiladas.

As figuras 38 e 39 mostram micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de fibras de sisal tratadas com NaOH 10% a temperatura de 80 °C durante 1 hora e com NaOH 5% a temperatura de 80 °C durante 5 horas e acetilada, respectivamente. Podemos observar as mudanças morfológicas ocorridas nas fibras devido aos tratamentos aplicados e que apesar da remoção de lignina e hemicelulose as fibrilas permanecem unidas formando a fibra.

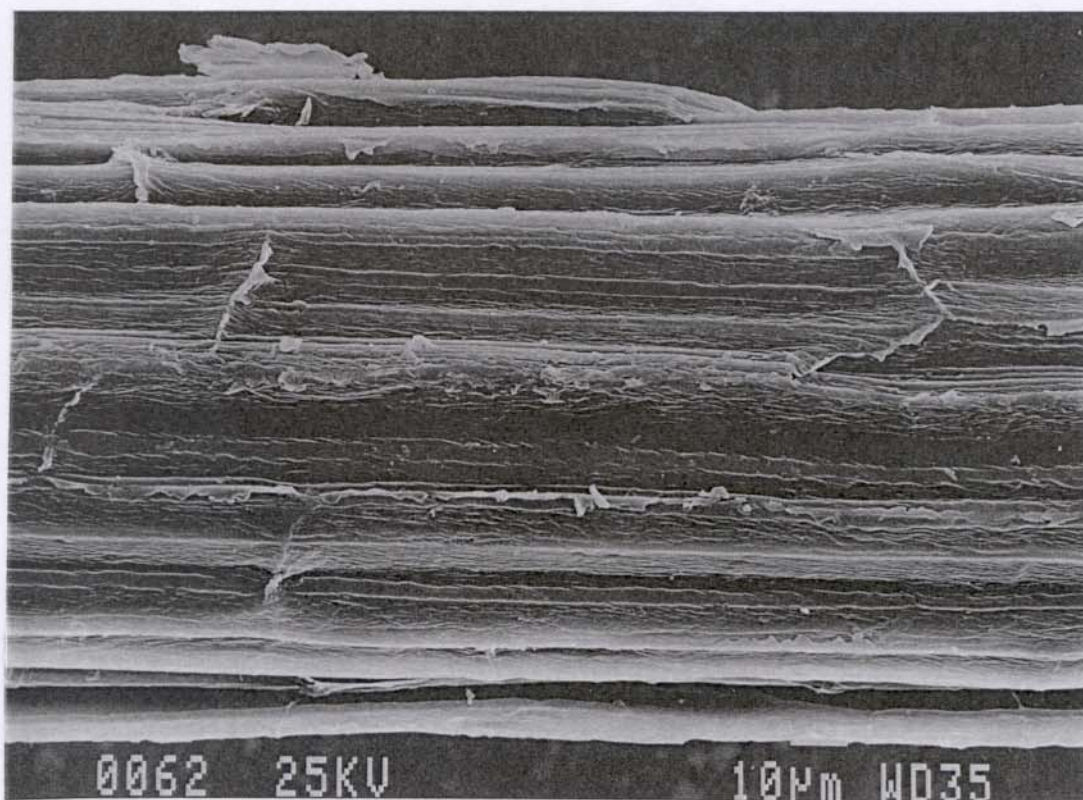


Figura 30 – Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de sisal tratada com NaOH 5% a temperatura ambiente por 5 horas.

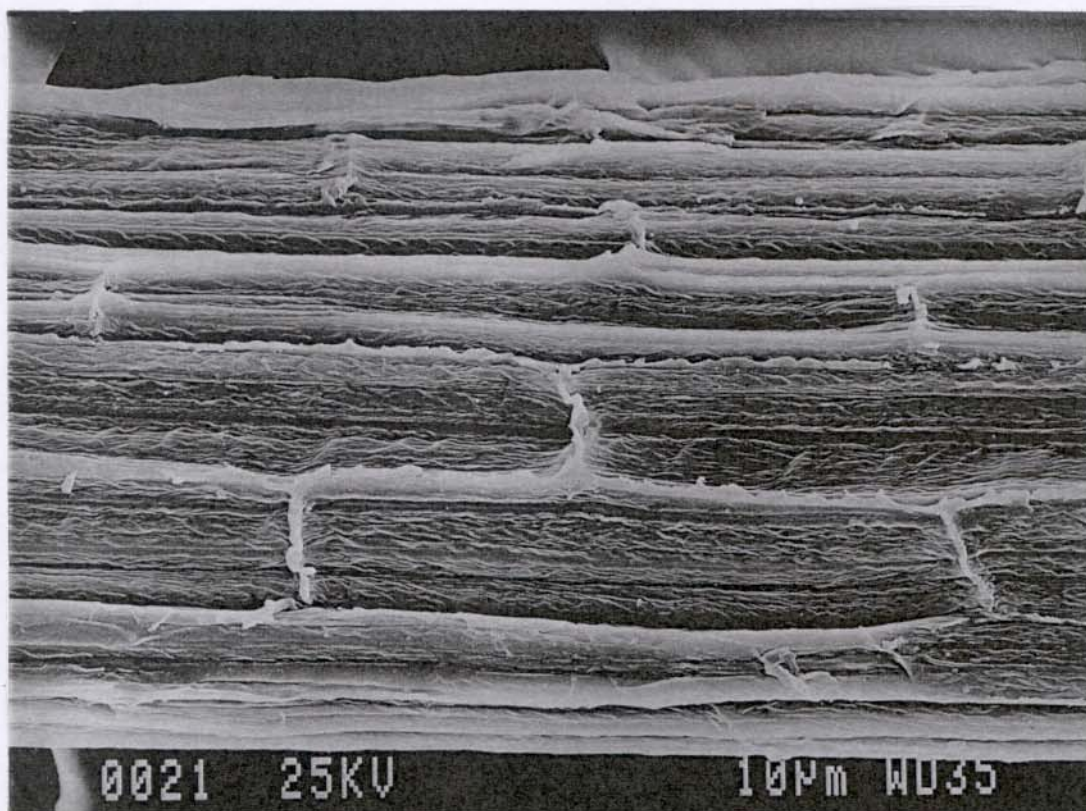


Figura 31 – Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de sisal tratada com NaOH 10% a temperatura ambiente durante 3 horas.

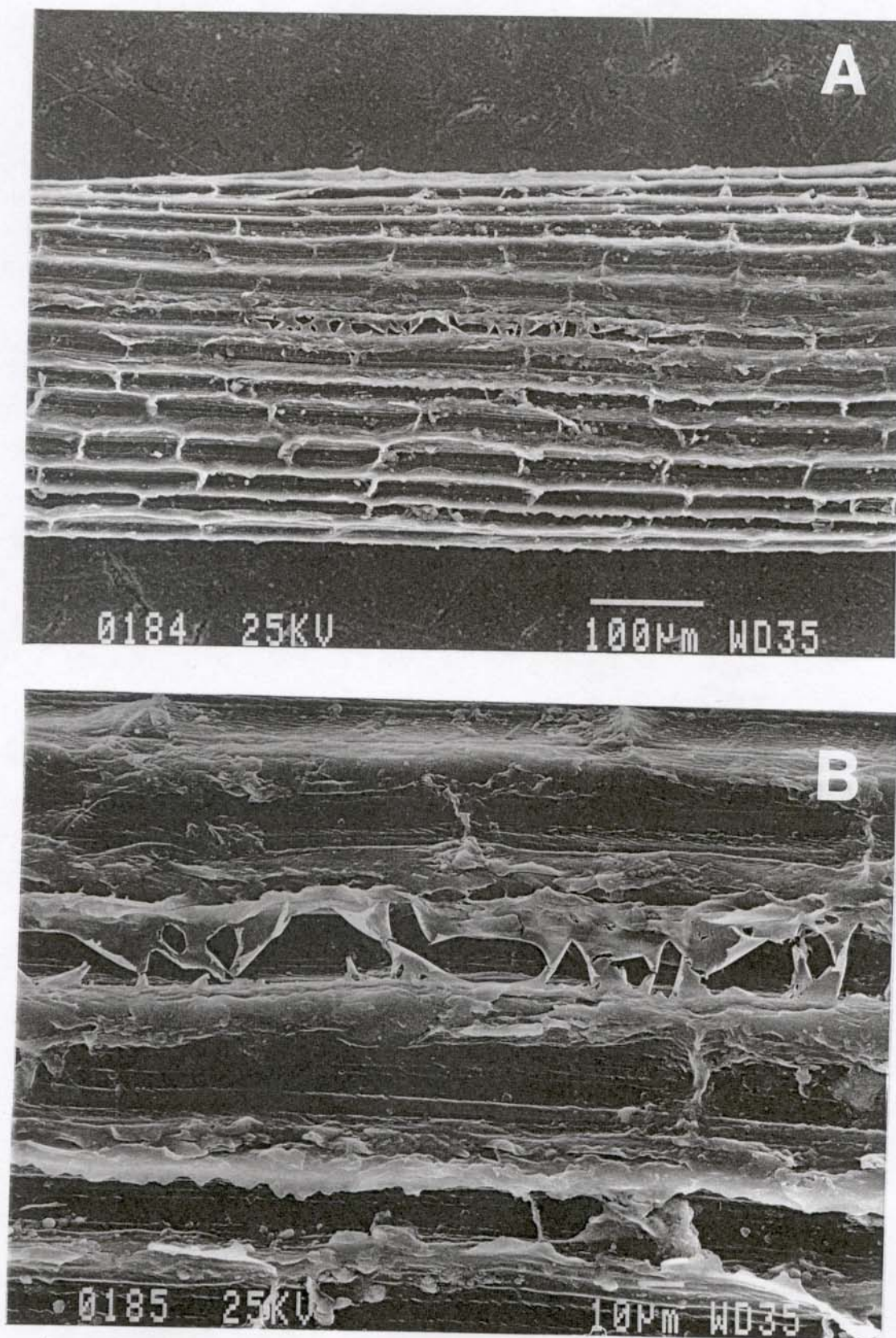


Figura 32 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de sisal apenas acetilada. (b) Micrografia mostrando em detalhe uma parte da superfície da fibra mostrada em (a).

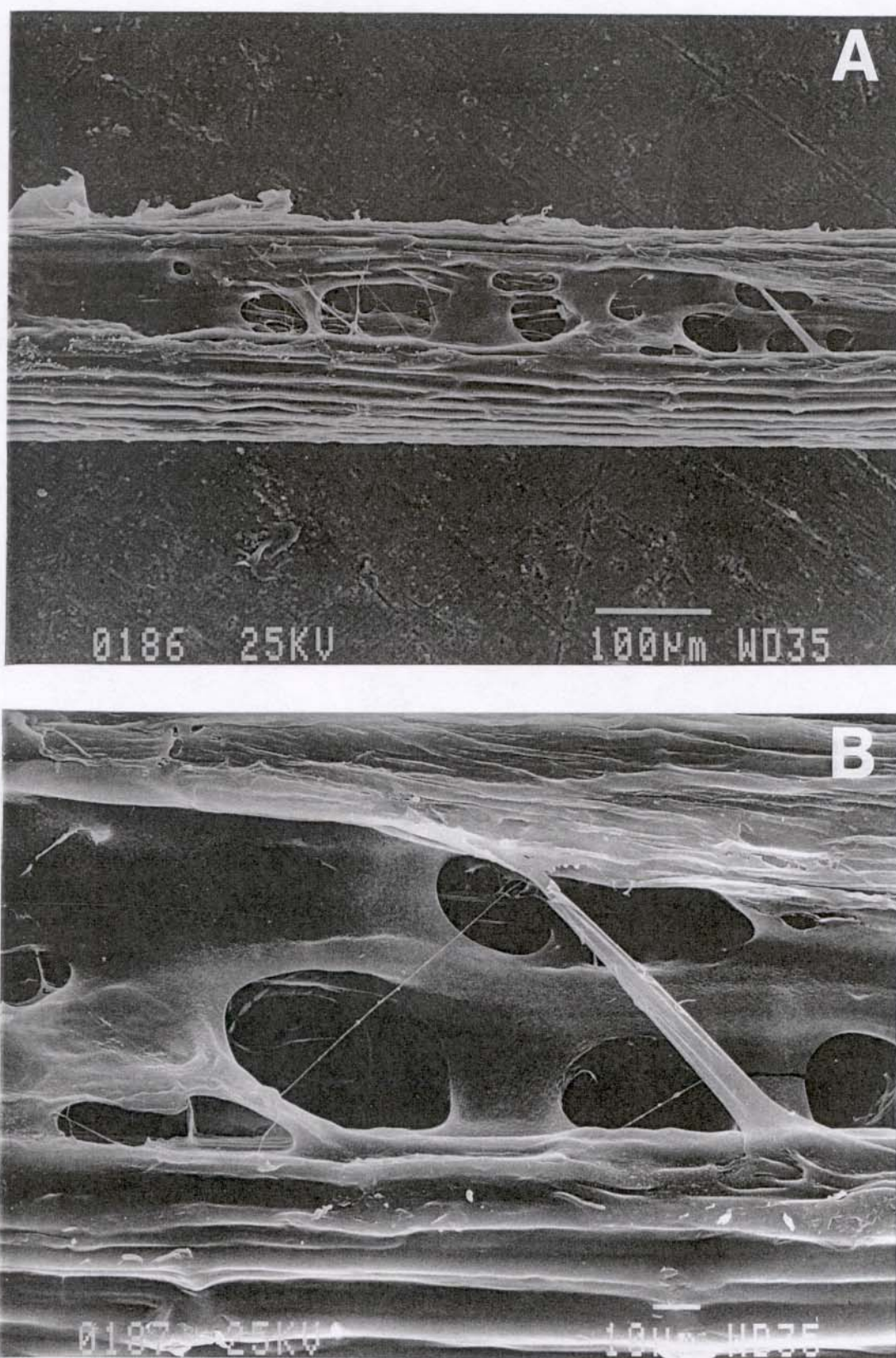


Figura 33 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de sisal tratada com NaOH 5% a temperatura ambiente durante 1 hora e acetilada. (b) Micrografia mostrando em detalhe uma parte da superfície da fibra mostrada em (a).

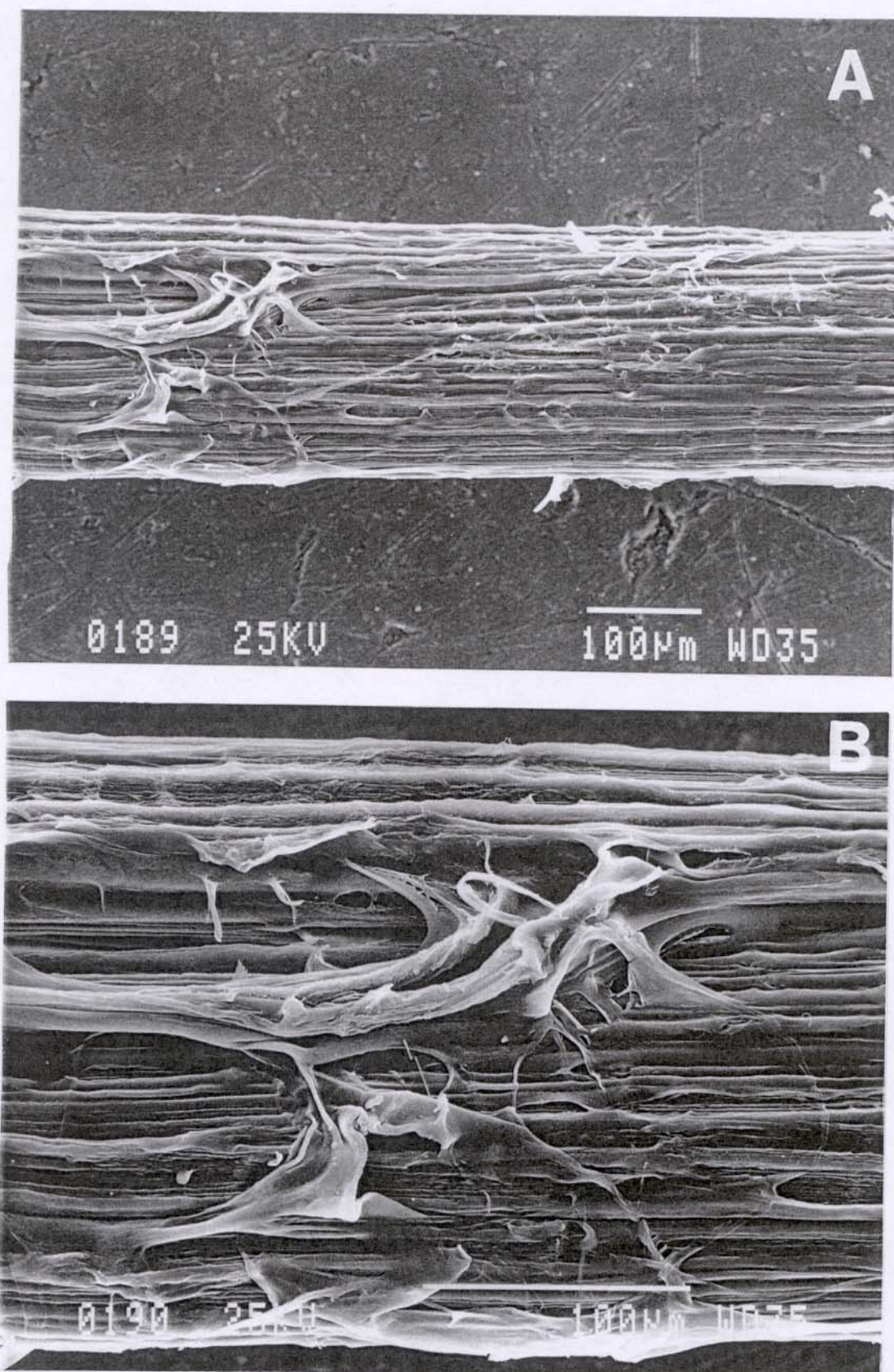


Figura 34 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de sisal tratada com NaOH 5% a temperatura de 50 °C durante 3 horas e acetilada. (b) Micrografia mostrando em detalhe uma parte da superfície da fibra mostrada em (a).

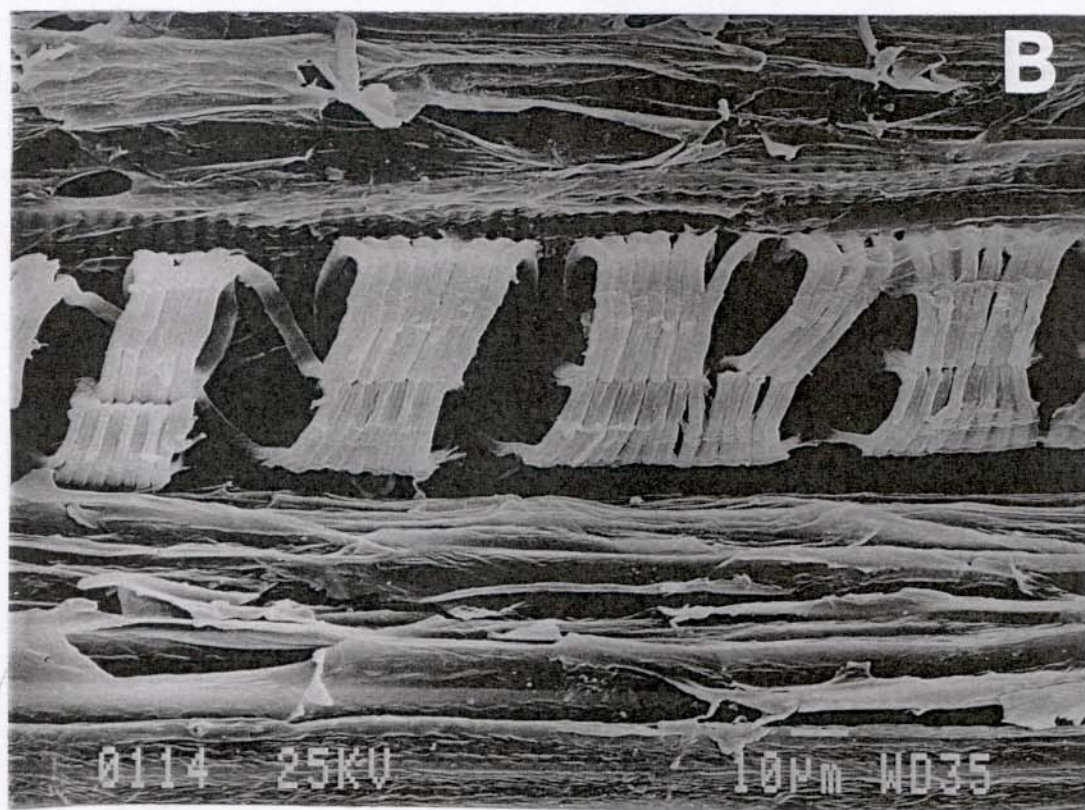
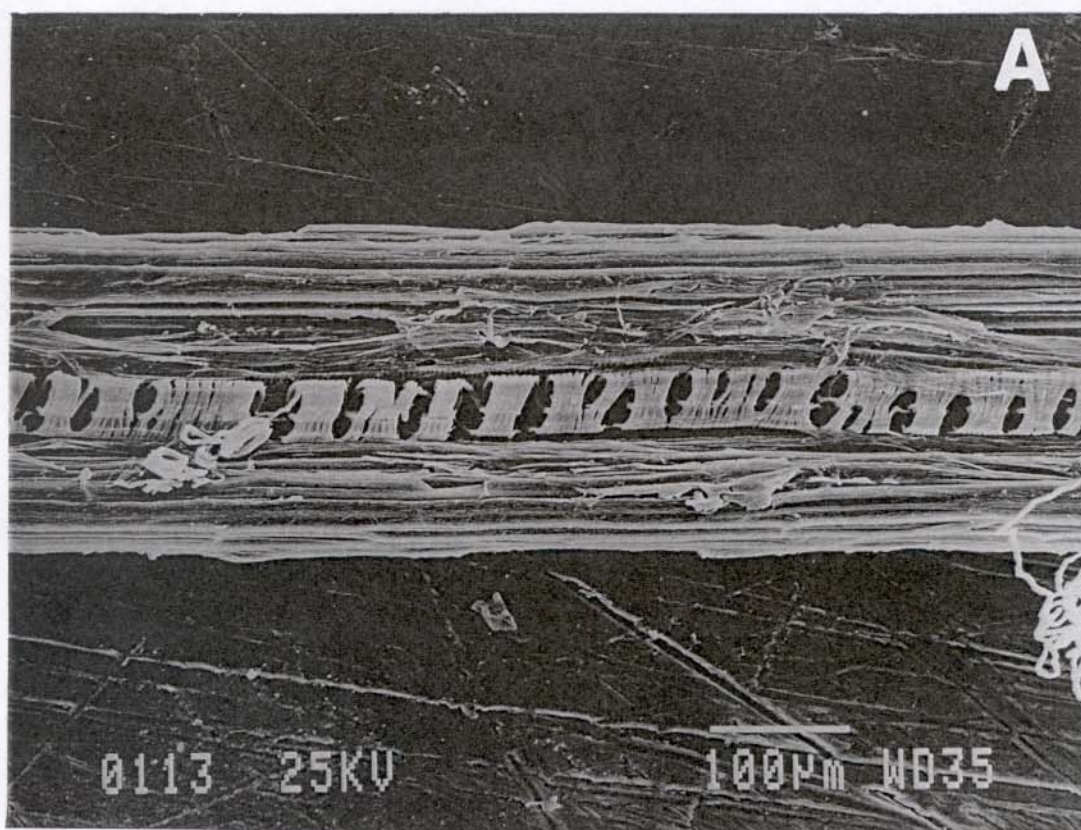


Figura 35 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de sisal tratada com NaOH 5% a temperatura ambiente durante 1 hora onde os vasos condutores estão presentes. (b) Micrografia mostrando em detalhe uma parte da superfície da fibra mostrada em (a).

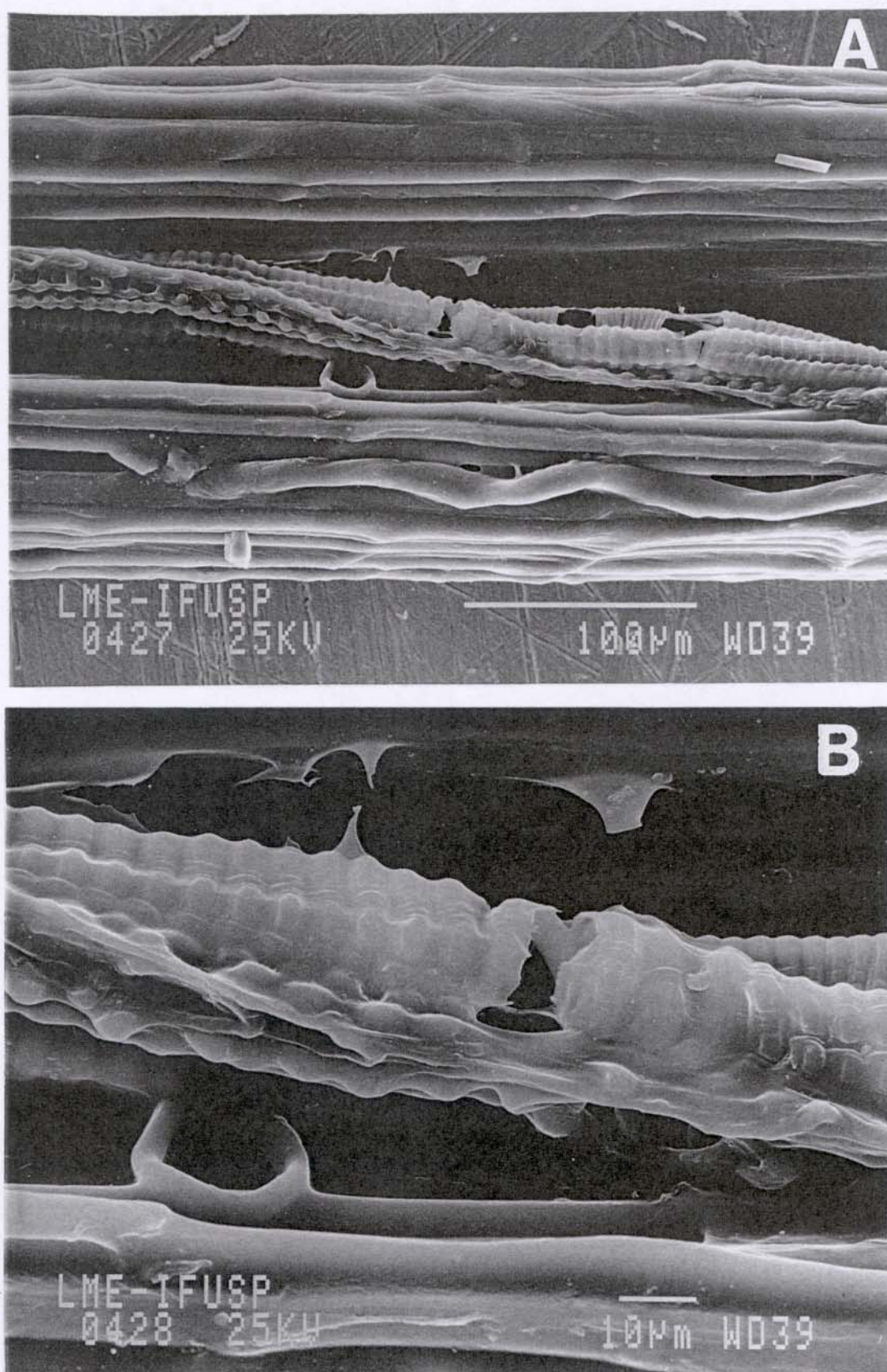


Figura 36 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de sisal tratada com NaOH 5% a temperatura de 80 °C durante 5 horas e acetilada, onde os vasos condutores estão presentes. (b) Micrografia mostrando em detalhe uma parte da superfície da fibra mostrada em (a).

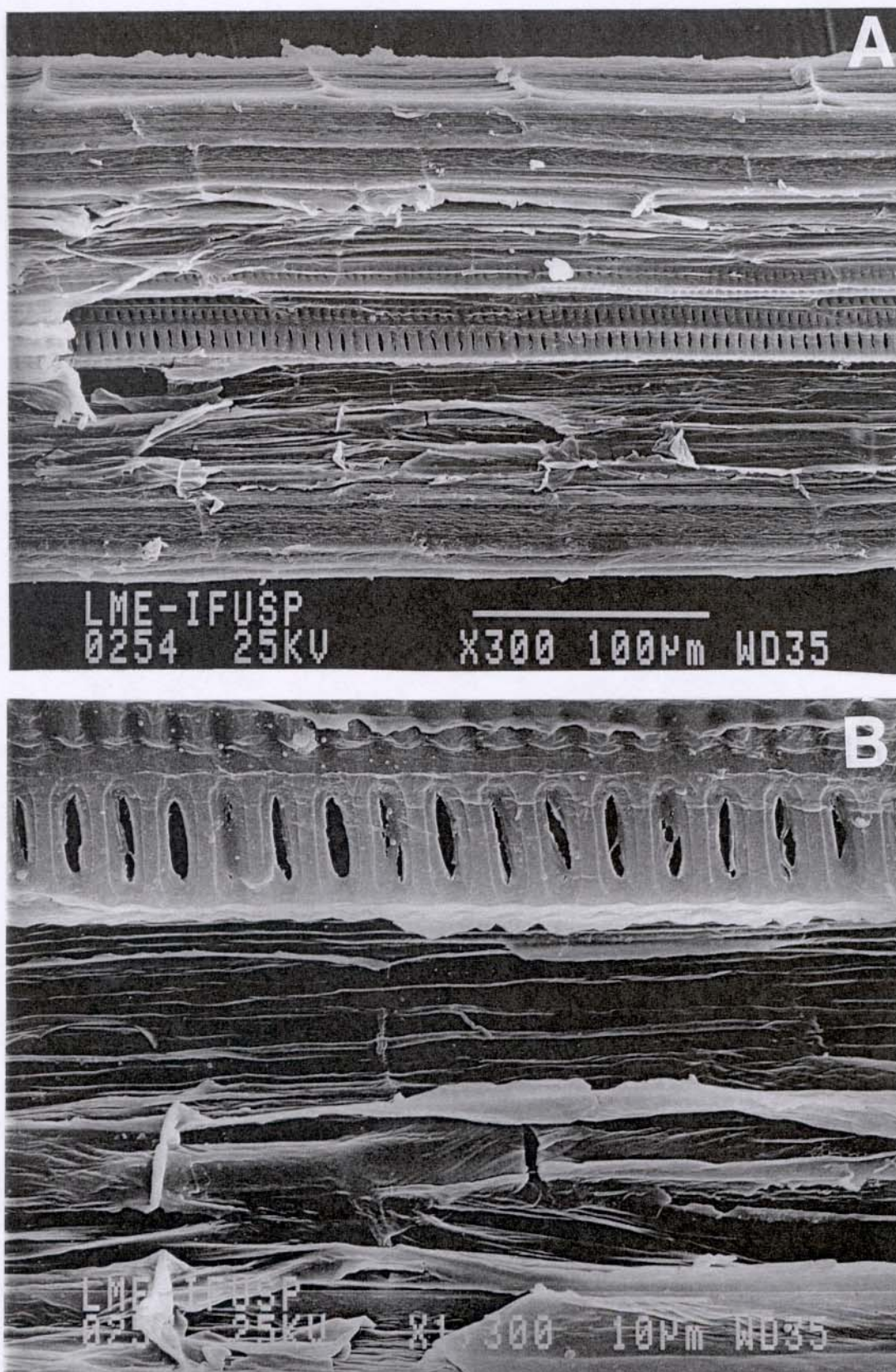


Figura 37 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de sisal tratada com NaOH 10% a temperatura de 50 °C durante 3 horas e acetilada, onde os vasos condutores estão presentes. (b) Micrografia mostrando em detalhe uma parte da superfície da fibra mostrada em (a).

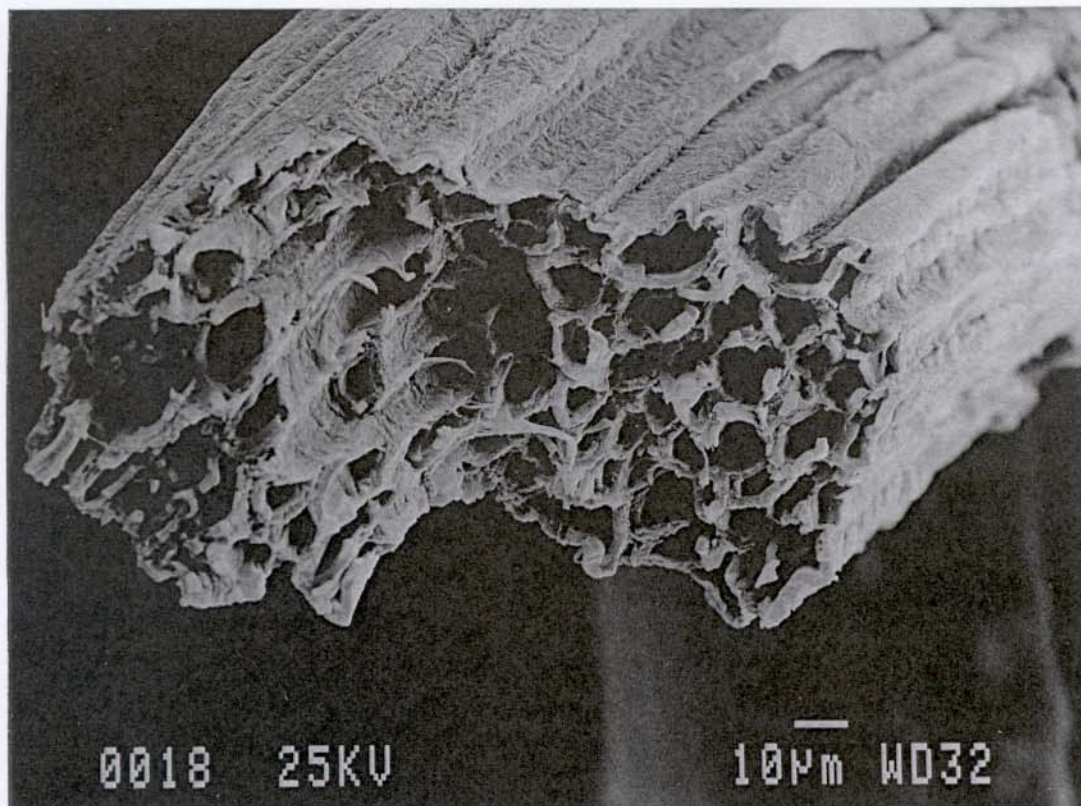


Figura 38 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de uma fibra de sisal tratada com NaOH 10% a temperatura de 80 °C durante 1 hora.

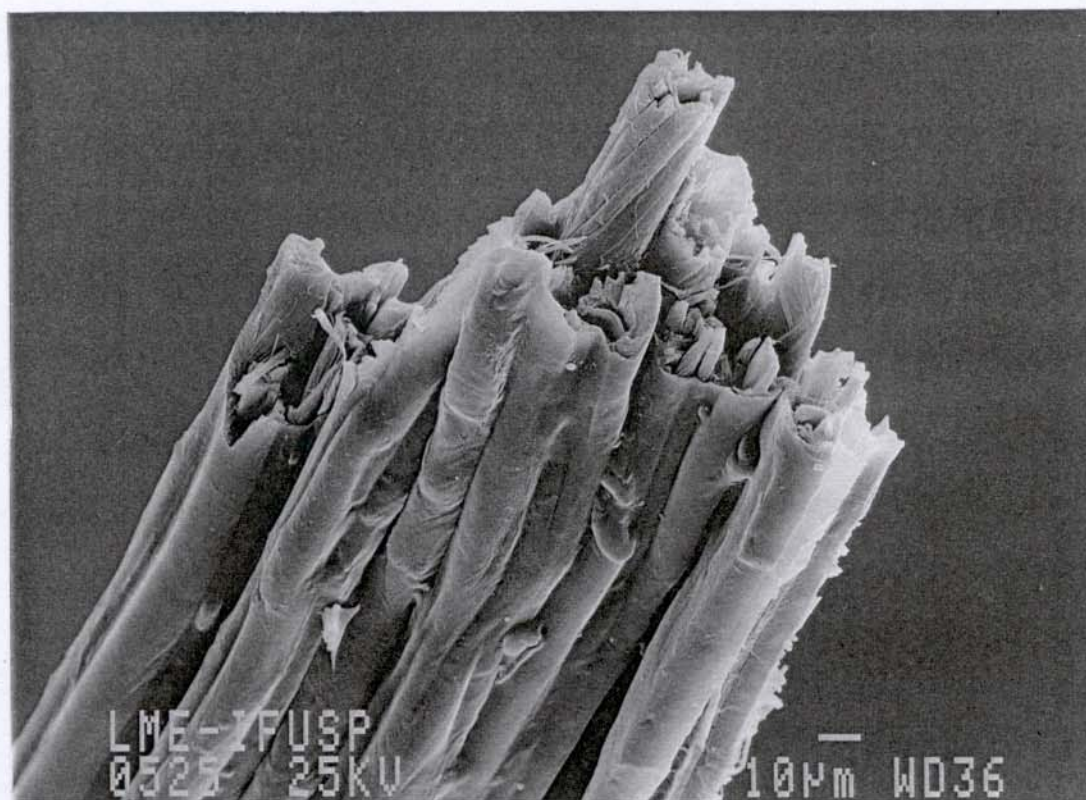


Figura 39 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de uma fibra de sisal tratada com NaOH 5% a temperatura de 80 °C durante 5 horas e acetilada.

4.3 – Caracterização do Desempenho das Fibras de Sisal

4.3.1 – Sorção de Líquido

Os ensaios de sorção de água têm como objetivo avaliar mudança de hidrofilicidade nas fibras de sisal decorrentes dos tratamentos aplicados. O caráter hidrofílico das fibras de sisal é uma característica que está diretamente relacionada com a possibilidade de utilização destas fibras em materiais compósitos [26, 72, 117, 118].

Os ensaios com a solução de cimento têm como objetivo estudar a variação de massa das fibras com diferentes tratamentos em contato com o cimento e a viabilidade de uso neste material. A sorção de água e a degradação das fibras vegetais na matriz de cimento são os principais problemas para sua utilização. As propriedades mecânicas dos compósitos a base de cimento estão diretamente relacionadas à porosidade da matriz. A sorção de água pelas fibras leva à formação de uma alta porosidade na matriz próxima à interface e, conseqüentemente, levam a um menor desempenho dos compósitos [3, 83, 119, 120].

A Figura 40 apresenta o gráfico dos ensaios de sorção de líquido, água e água de cimento, pelas fibras de sisal. Estes ensaios mostraram que as fibras sem tratamento e as mercerizadas sorvem cerca de $80 \pm 10\%$ de sua massa em 1 minuto e que após 60 minutos este valor permanece constante para a sorção de água e para a sorção de água de cimento. Estudos realizados por Toledo Filho e colaboradores [121] e por Savastano e colaboradores [119] para fibras de sisal sem tratamento mostraram resultados semelhantes aos obtidos. Vemos também que não há diferença significativa entre as fibras sem tratamento e as mercerizadas, nem entre os valores para sorção em água e em solução de cimento para ensaios realizados durante 7 dias.

As fibras de sisal acetiladas sorveram cerca de $65 \pm 5\%$ de sua massa tanto em água quanto em água de cimento, estes resultados permaneceram constantes nos ensaios realizados durante 7 dias. A partir destes resultados observamos que há uma redução na sorção destas fibras em relação às demais, ou seja, que o tratamento de mercerização seguido de acetilação tornou-as mais hidrofóbicas.

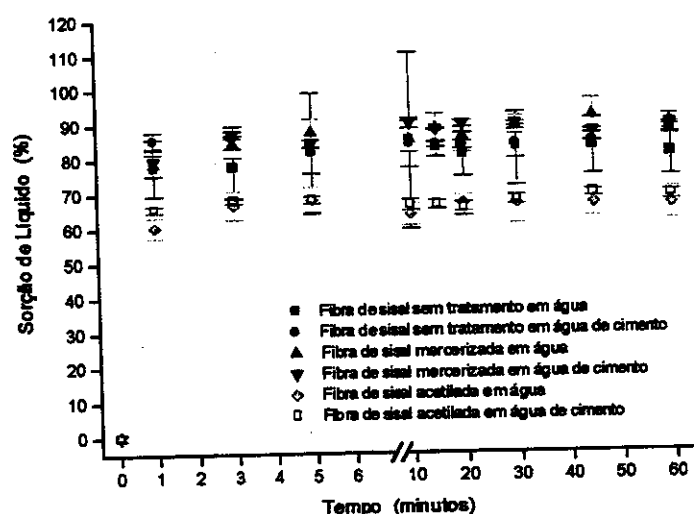


Figura 40 – Sorção de líquido (água e água de cimento), porcentagem da massa inicial, em função do tempo (minutos) para as fibras de sisal sem tratamento, para as fibras mercerizadas e para as fibras e acetiladas. Triplicata de amostra.

4.3.2 – Ensaios Mecânicos

Para se determinar as mudanças na resistência mecânica das fibras de sisal devido aos tratamentos foram realizados ensaios de tração. A Tabela 4 apresenta os resultados dos ensaios de tração para as fibras sem tratamento, para as mercerizadas e para as fibras acetiladas. Os resultados mostram que não há variação significativa nas propriedades mecânicas das fibras com os diferentes tratamentos.

Tabela 4 - Resultados para o módulo (10 GPa), elongação na ruptura (%) e para a resistência na ruptura (GPa) para as fibras de sisal sem tratamento, para as submetidas a dois tratamentos de mercerização e para as acetiladas. Médias de pelo menos 50 fibras.

	Módulo (10 GPa)	Elongação na Ruptura (%)	Resistência na Ruptura (GPa)
Fibra Sem Tratamento	5 ± 2	4 ± 2	$1,3 \pm 0,6$
Fibra Mercerizada (5 % NaOH, 5 h, 80 °C)	5 ± 2	3 ± 1	$1,1 \pm 0,5$
Fibra Mercerizada (10 % NaOH, 5 h, 80 °C)	5 ± 2	3 ± 1	$1,1 \pm 0,4$
Fibra Mercerizada (5% NaOH, 5 h, 80°C) e acetilada	4 ± 2	3 ± 1	$1,0 \pm 0,4$

4.4 - Aplicação em Compósitos

4.4.1 - Distribuição de Comprimento das Fibras de Sisal

Para o processamento dos compósitos, antes de serem adicionadas às matrizes de borracha de pneu triturado e as de cimento, as fibras de sisal foram cortadas (cerca de 10 cm) e processadas em um moinho de facas por 5 minutos.

O ensaio de distribuição de comprimento foi realizado para se determinar o comprimento das fibras utilizadas na confecção dos compósitos. O gráfico da porcentagem em função do comprimento das fibras, Figura 41, mostra que cerca de 71 % dos fragmentos de fibras utilizadas possuem comprimento de aproximadamente 1,6 mm.

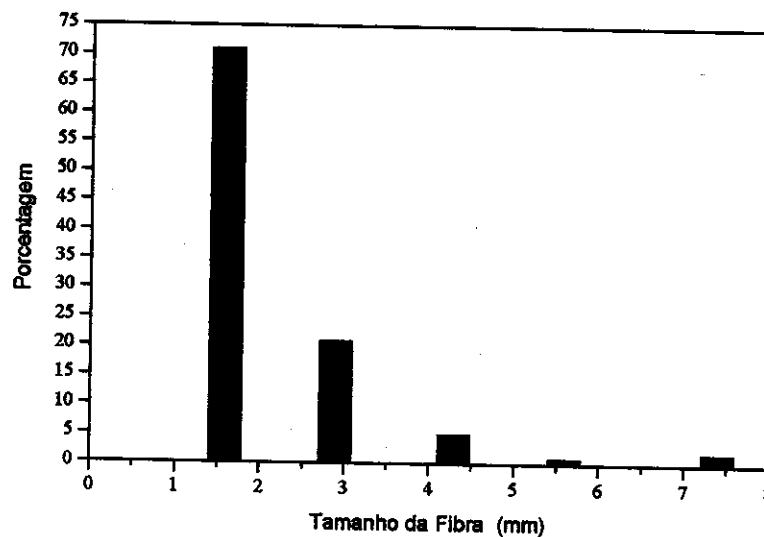


Figura 41 - Distribuição de comprimento das fibras de sisal utilizadas na confecção dos compósitos.

4.4.2 – Caracterização da Borracha de Pneu Triturado

4.4.2.1 - Análise granulométrica da borracha de pneu triturado

Os ensaios de análise granulométrica das foram realizados com o objetivo de caracterizar as borrachas A, B e C. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos, observamos que as três amostras de borracha de pneu triturado possuem tamanhos de partículas distintos e que a borracha com distribuição granulométrica mais homogênea é a borracha A com cerca de 76 % de partículas com tamanho de aproximadamente 322 μm . A borracha B possui cerca de 52 % das partículas com tamanho de cerca de 740 μm , enquanto que a borracha C possui cerca de 65 % de partículas com tamanho de aproximadamente 1190 μm . Atualmente a empresa Borcol só produz as borrachas A e B, granulometrias de 322 μm e 740 μm , respectivamente.

Tabela 5 - Tamanho médio de partícula das borrachas A, B e C.

Borracha A			Borracha B			Borracha C		
Peneira (mesh)	% Retida	Tamanho da partícula (μm)	Peneira (mesh)	% Retida	Tamanho da partícula (μm)	Peneira (mesh)	% Retida	Tamanho da partícula (μm)
48	76.4	322	24	52.4	740	16	65.4	1190
60	9.2	250	28	11.8	640	20	10.4	8540
80	11.7	177	35	18.6	505	24	11.4	740
100	2.2	149	42	2.0	395	28	3.4	640
Fundo	0.5	-	Fundo	15.2	-	Fundo	9.4	-

4.4.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura da borracha de pneu triturado e microanálise por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva em MEV da borracha de pneu triturado

Amostras dos grânulos das borrachas de pneu A, B e C foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 42 mostra micrografias representativas dos resultados obtidos para as partículas de borracha, onde podemos observar que há uma grande variação granulométrica dentro de uma mesma amostra. Os grânulos têm forma irregular, com arestas pronunciadas e ocorrem aglomerados onde partículas menores estão aderidas às maiores. Resultados semelhantes foram observados por Segre [31].

A Figura 43 mostra a existência de fios (indicado pela seta) entre os grânulos de borracha de pneu triturado, isto foi observado nas três granulometrias utilizadas. Os fios são cilíndricos, apresentam a superfície lisa e homogênea e um diâmetro de aproximadamente 30 μm . A Figura 44 apresenta um exemplo da borracha de pneu triturado, borracha B, após ser moldada a 200 °C, por 3 horas e força de 10 Kgf onde as setas mostram em destaque a presença de fios. Através da análise dos fios antes e depois da confecção dos compósitos observamos que nas condições definidas para o processamento não ocorre o processamento dos fios, estes permanecem morfológicamente inalterados.

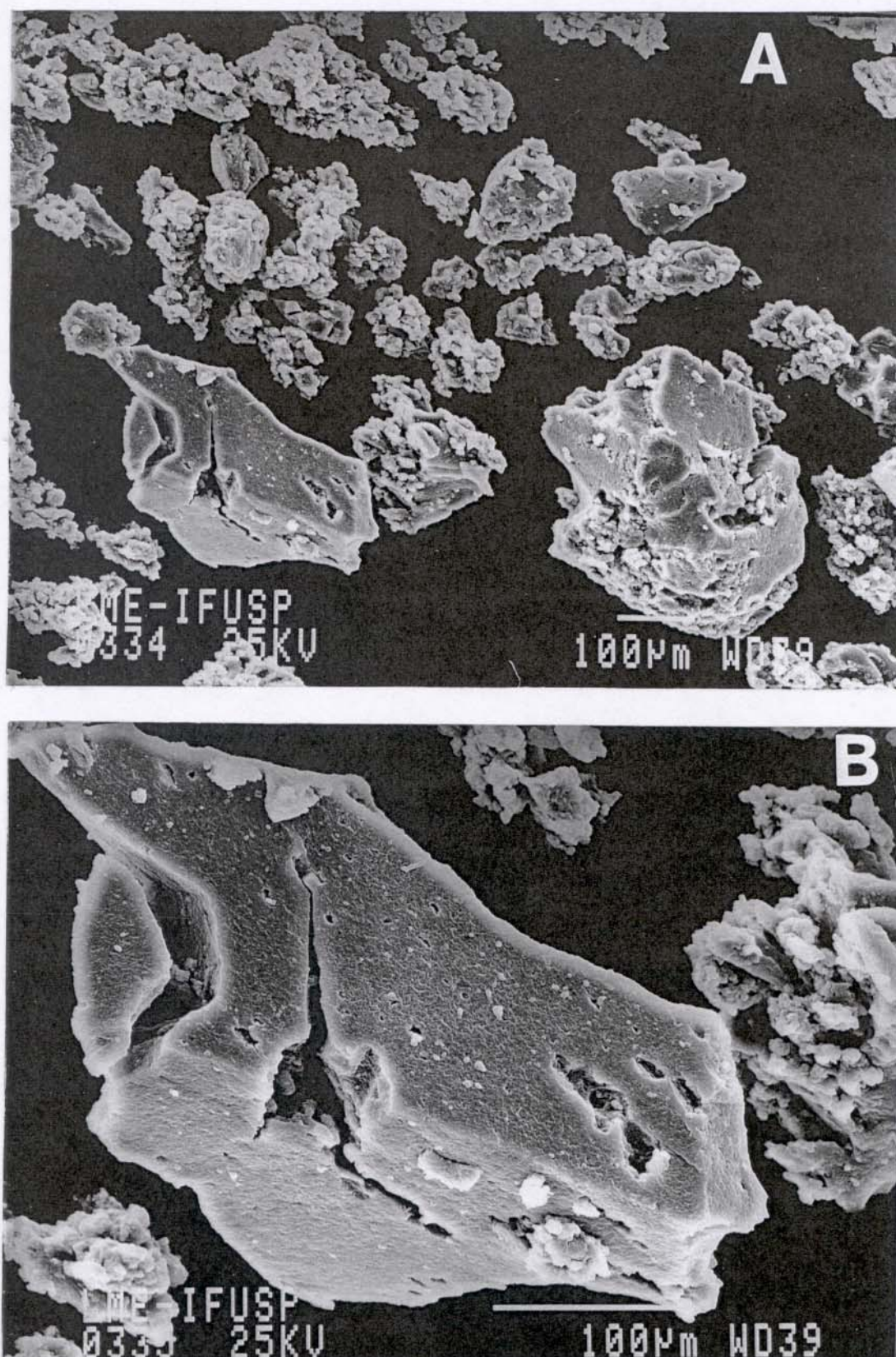


Figura 42 – (a) Micrografia obtida por MEV de partículas de borracha de pneu, borracha A. (b) Uma das partículas de borracha em detalhe.

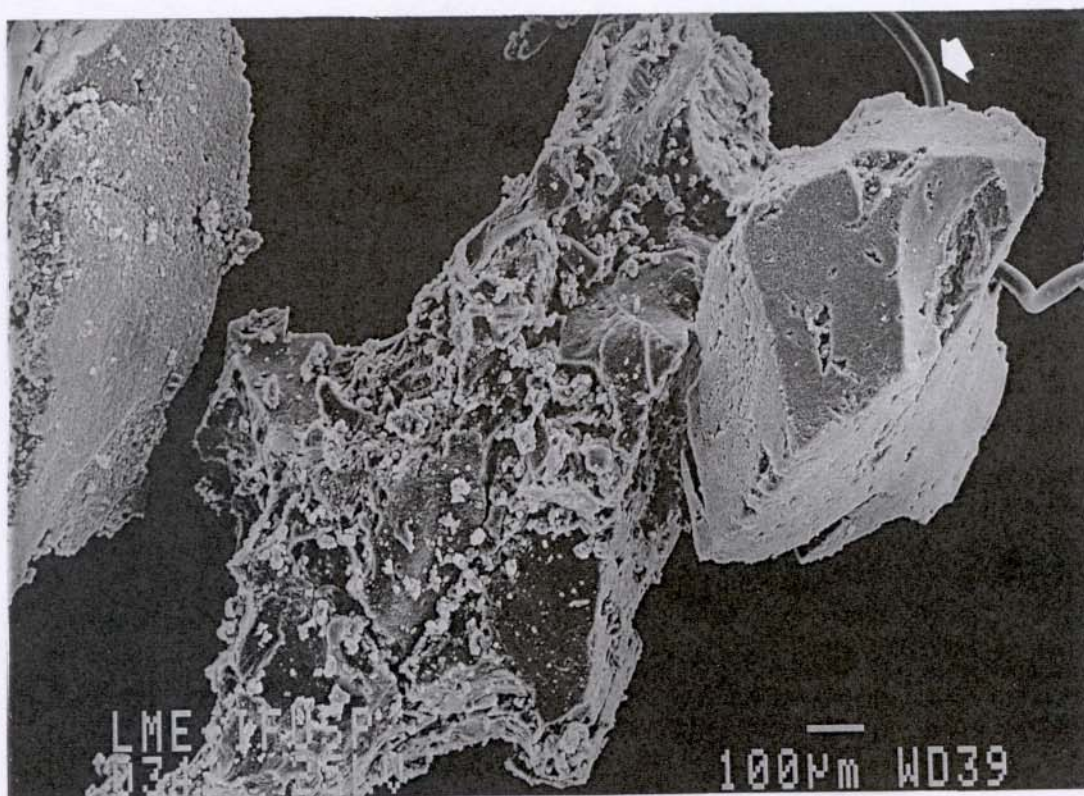


Figura 43 – Micrografia obtida por MEV de partículas de borracha de pneu, borracha C. A seta mostra a presença de um fio.



Figura 44 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da borracha de pneu triturado, borracha B, moldada a 200 °C, por 3 horas e força de 10 Kgf onde as setas mostram presença de fios.

Para caracterizar os grânulos de borracha e os fios observados através da microscopia eletrônica de varredura foi usada a técnica de microanálise por espectroscopia de raios - X por energia dispersiva no microscópio eletrônico de varredura. Os resultados são apresentados na Figura 45. Os espectros mostram que os grânulos e os fios contêm principalmente enxofre, contêm também em menor quantidade zinco e silício. O alumínio que aparece nos espectros é devido provavelmente ao porta amostra utilizado. Estes resultados indicam que os grânulos e fios possuem basicamente a mesma constituição e a partir destes resultados concluímos que os fios são resíduos provavelmente poliméricos e não metálicos provenientes dos pneus. As observações visuais e através de microscopia ótica mostraram que os fios são translúcidos e não negros como os grânulos e que quando em contato com o fogo se comportam como material polimérico. O enxofre que foi detectado na microanálise para os fios pode ser atribuído a resíduos de borracha na superfície dos fios ou próximo deles.

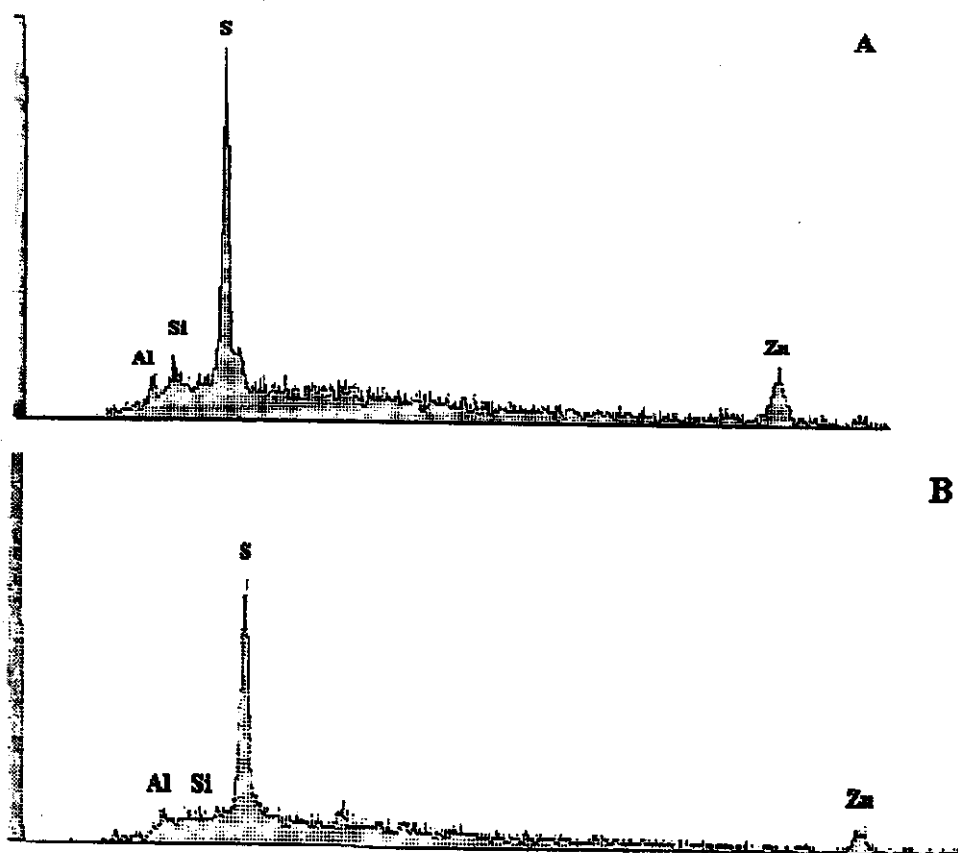


Figura 45 – (a) Espectro da microanálise por espectroscopia de raios - X por energia dispersiva em MEV de partículas de borracha de pneu. (b) Espectro da microanálise por espectroscopia de raios - X por energia dispersiva em MEV dos fios.

Com o objetivo de se caracterizar o polímero que constituía os fios presentes no meio dos grânulos de borracha de pneu triturado foram realizados ensaios por espectroscopia no infravermelho, pastilha de KBr. A Figura 46 apresenta o espectro obtido. A análise dos resultados com relação à literatura [107, 122] mostrou que os fios são constituídos por náilon, provavelmente náilon 6. O náilon é um material usado na confecção de uma das partes do pneu. Dependendo da marca é usado para a confecção da carcaça ou da cintura, Figura 47. A carcaça é a parte resistente do pneu, e é constituída de poliéster, náilon ou aço. Retém o ar sob pressão que suporta o peso total do veículo. Nos pneus radiais as cinturas complementam sua resistência. A cintura representa o feixe de cintas (lonas estabilizadoras) que são dimensionadas para suportar cargas em movimento. Garantem a área de contato necessária entre o pneu e o solo, proporcionando dirigibilidade ao veículo [35, <http://www.binno.com/manual/pneu.htm>, <http://www.pirelli.com.br/pr/pneumatici/infotek/udp02.htm> – Abril/2001].

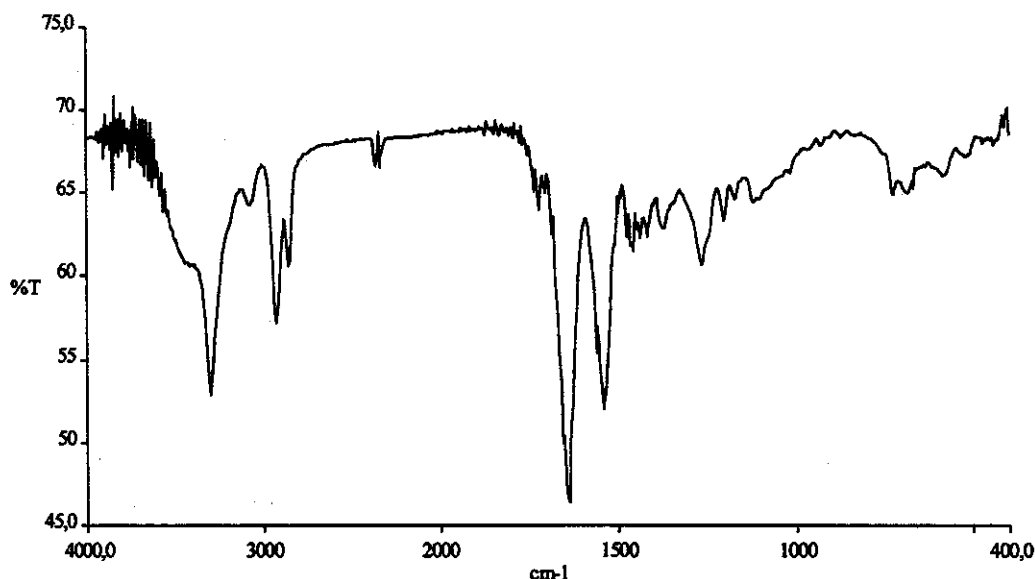


Figura 46 – Espectro na região do infravermelho (FTIR) do fio polimérico. Pastilha de KBr.

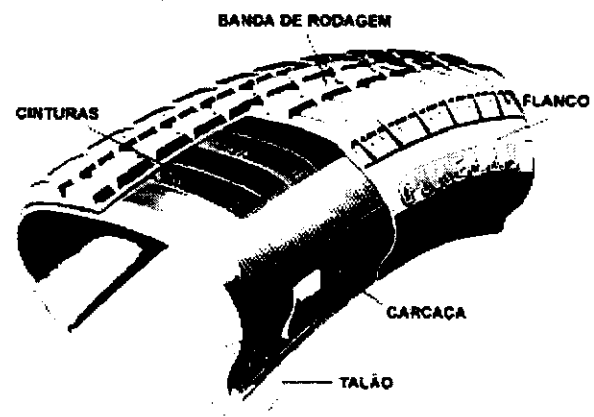


Figura 47 – Esquema de um pneu da marca Pirelli,.

4.4.3 – Caracterização dos compósitos de borracha de pneu triturado / fibra de sisal

4.4.3.1 – Sorção de Água

Foram realizados ensaios de sorção de água por imersão para caracterizar os compósitos obtidos com relação à porosidade e avaliar a influência da adição das fibras de sisal na matriz de borracha.

As Figuras 48 e 49 mostram as curvas de sorção de água (%) em função do tempo (dias) para compósitos com a borracha A e as fibras de sisal sem tratamento e tratadas com teores de fibra na matriz de 5 e 10 % respectivamente. Os resultados mostram que o perfil das curvas de sorção de água é o mesmo para a matriz de borracha sem fibras e para os compósitos.

Entre os compósitos com borracha A / fibras mercerizadas, teor de fibra igual a 5%, não há diferença na sorção de água, independente das condições de mercerização. Os compósitos que mais sorvem água são os com as fibras sem tratamento e os com as fibras acetiladas. Quando o teor de fibra é igual a 10 % vemos que os compósitos com as fibras acetiladas são os que apresentam melhor desempenho, ou seja, sorvem menos água durante todo o ensaio. Os compósitos com 10 % de fibras acetiladas sorveram cerca de 150 % em relação à borracha enquanto os outros sistemas sorveram cerca de 270% em relação à matriz de borracha em 30 dias. Observamos que não há diferença no desempenho entre os compósitos com as fibras sem tratamento e os com as fibras mercerizadas, independentemente do tratamento de mercerização.

Os compósitos com as fibras sem tratamento e com as fibras tratadas nos teores de 20 e 30 % de fibra na matriz de borracha A, não apresentaram diferença no comportamento com relação à sorção de água. Os compósitos com teor de fibra igual a 20 % sorveram cerca de 330 % em relação à borracha em 30 dias e os cujo teor de fibra era de 30 % sorveram cerca de 370 % em 30 dias em relação à matriz de borracha.

As Figuras 50 e 51 mostram a sorção de água (%) em função do tempo (dias) para compósitos com a borracha B e as fibras de sisal sem tratamento e tratadas com teores de fibra na matriz de 5 e 10 %, respectivamente. Os resultados mostram que o perfil das curvas de sorção de água é o mesmo para a borracha e para os compósitos.

Para os compósitos com teor de fibra igual a 5%, os com as fibras mercerizadas e acetiladas são os que sorvem menos água, Figura 50, cerca de 150 % em relação à borracha em 30 dias. Os compósitos com as fibras mercerizadas sorvem cerca de 200 % em relação à borracha e não há diferença na sorção entre eles independente das condições de mercerização aplicadas nas fibras. Os compósitos que mais sorvem água em relação à borracha em 30 dias, são os com as fibras sem tratamento, cerca de 450 %. Quando o teor de fibra é igual a 10 % vemos que não há diferença significativa até o 10º dia no desempenho entre os compósitos com as fibras sem tratamento e os com as tratadas, independente do tratamento. A partir do 10º dia os compósitos com as fibras mercerizadas (NaOH 5%, por 5 horas a temperatura de 80 °C) são os que sorvem menos água, cerca de 340 % em 30 dias em relação à borracha. Os compósitos com as fibras sem tratamento sorvem cerca de 440 % em 30 dias. Os compósitos com as fibras submetidas aos outros tratamentos de mercerização e os com as fibras acetiladas não apresentam diferença no desempenho com relação à sorção de água, a partir do 10º dia, e sorveram cerca de 390 % em 30 dias.

Para o teor de fibra na matriz igual a 20 %, os compósitos com as fibras mercerizadas apresentaram comportamento semelhante e sorveram aproximadamente 450 % em 30 dias em relação à borracha. Os compósitos com as fibras sem tratamento e os com as mercerizadas e acetiladas sorveram cerca de 550 % em 30 dias e apresentaram o mesmo comportamento em todo o ensaio.

Os compósitos com as fibras sem tratamento e com as fibras tratadas com teor de 30 % de fibra na matriz não apresentaram diferença no comportamento de sorção de água durante todo o ensaio, sorveram cerca de 650 % em 30 dias em relação à matriz de borracha.

As Figuras 52 e 53 mostram a sorção de água (%) em função do tempo (dias) para compósitos com a borracha C e as fibras de sisal sem tratamento e tratadas com teores de fibra na matriz de 5 e 10 %, respectivamente. O perfil das curvas de sorção de água é o mesmo para a matriz de borracha C e para os compósitos.

Na Figura 52 apresentamos a sorção de água para os compósitos com teor de fibra igual a 5%, observamos que os compósitos com as fibras mercerizadas e acetiladas são os que sorvem menos água, cerca de 180 % em relação à matriz de borracha em 30 dias. Não

há diferença na sorção de água entre os compósitos com as fibras mercerizadas independente das condições de mercerização e os com as fibras sem tratamento, ambos sorveram cerca de 220 % em relação à matriz de borracha em 30 dias. Quando o teor de fibra é igual a 10 %, Figura 53, vemos que os compósitos com as fibras mercerizadas (NaOH 5%, por 1 hora a temperatura ambiente) são os que sorvem menos água, cerca de 290 % em 30 dias em relação à borracha. Os compósitos com as fibras submetidas aos outros tratamentos de mercerização e os com as fibras acetiladas não apresentam diferença significativa no desempenho com relação à sorção de água, em 30 dias sorveram cerca de 380 % em relação à matriz de borracha.

Na Figura 54 são apresentadas a sorção de água (%) em função do tempo (dias) para compósitos com as fibras sem tratamento, com as mercerizadas e com as mercerizadas e acetiladas com diferentes teores de fibras na matriz. Observamos que o perfil das curvas de sorção de água é o mesmo em todos os caso, independentemente do tratamento aplicado nas fibras de sisal e do teor das fibras na matriz e que o aumento na sorção de água pelos compósitos é proporcional ao aumento do teor de fibras de sisal na matriz.

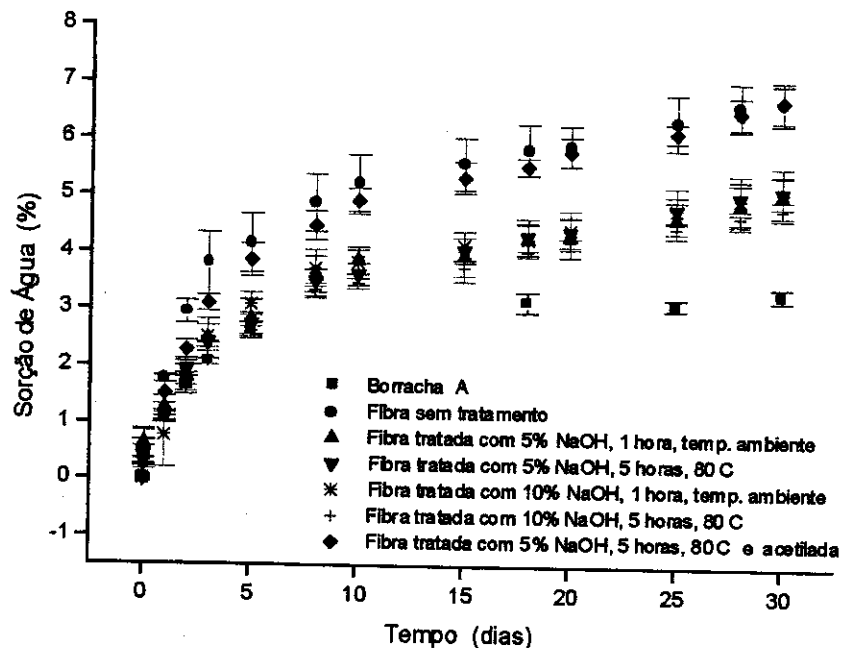


Figura 48 – Sorção de água (porcentagem da massa inicial) em função do tempo (dias) para os compósitos com a borracha A / fibras de sisal sem tratamento e tratadas. Teor de fibra igual a 5%. Triplicata de amostra.

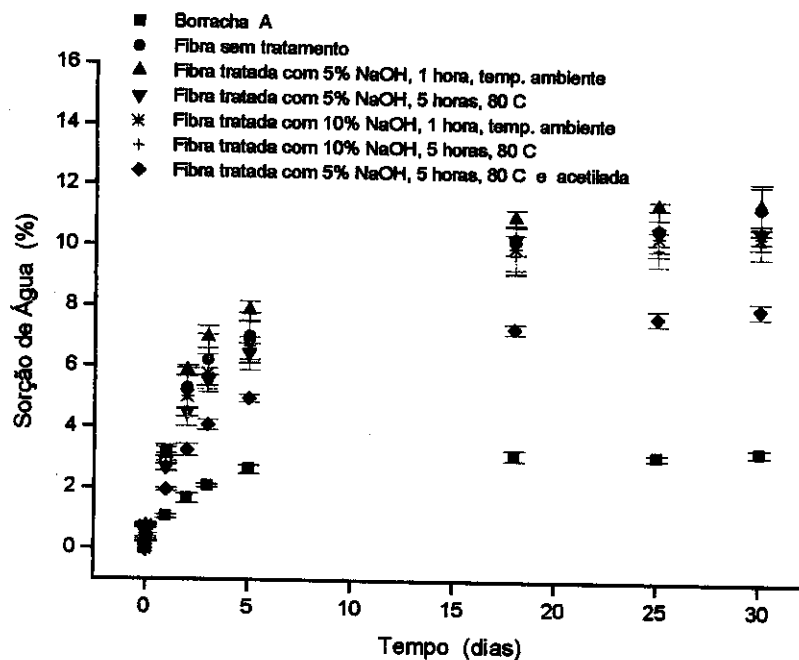


Figura 49 – Sorção de água (porcentagem da massa inicial) em função do tempo (dias) para os compósitos com a borracha A / fibras de sisal sem tratamento e tratadas. Teor de fibra igual a 10%. Triplicata de amostra.

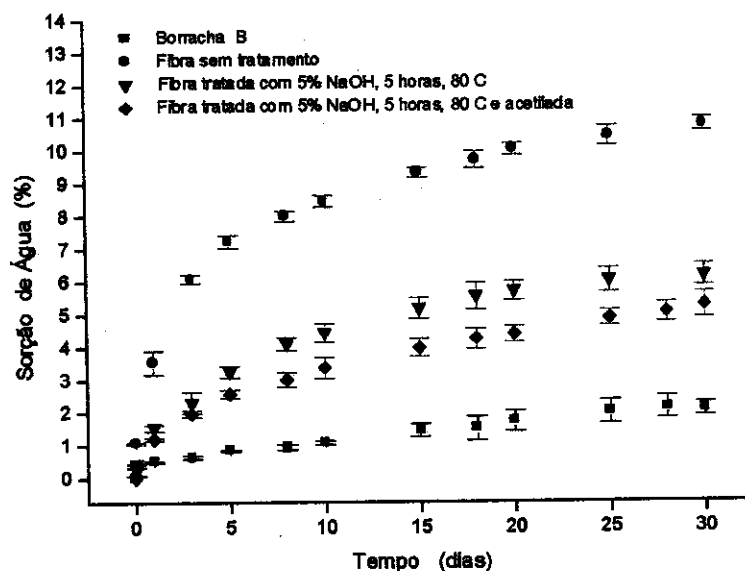


Figura 50 – Sorção de água (porcentagem da massa inicial) em função do tempo (dias) para os compósitos com a borracha B / fibras de sisal sem tratamento e tratadas. Teor de fibra igual a 5%. Triplicata de amostra.

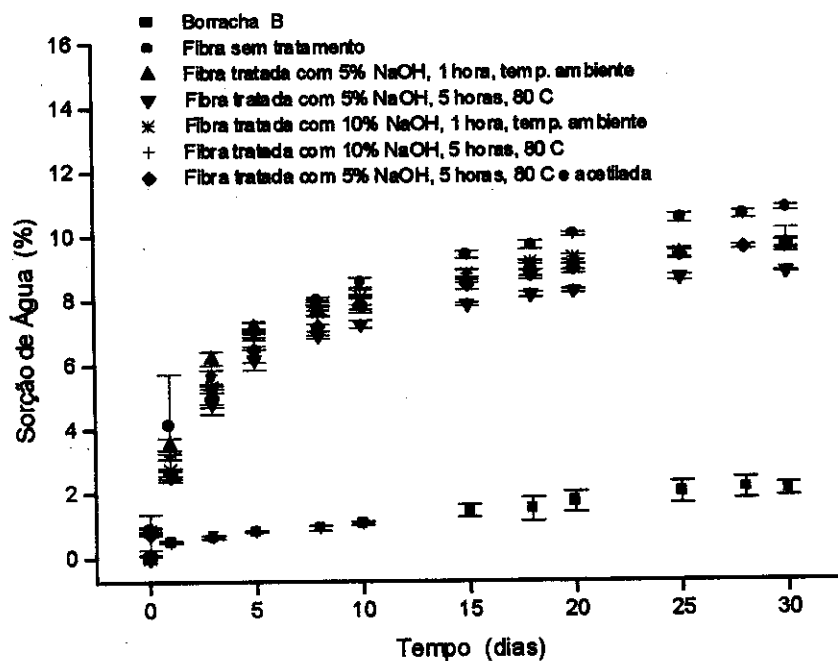


Figura 51 – Sorção de água (porcentagem da massa inicial) em função do tempo (dias) para os compósitos com a borracha B / fibras de sisal sem tratamento e tratadas. Teor de fibra igual a 10%. Triplicata de amostra

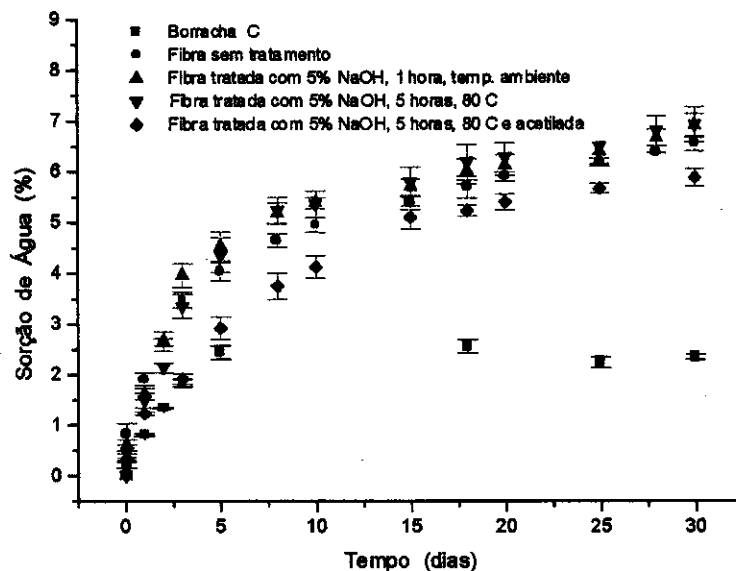


Figura 52 – Sorção de água (porcentagem da massa inicial) em função do tempo (dias) para os compósitos com a borracha C / fibras de sisal sem tratamento e tratadas. Teor de fibra igual a 5%. Triplicata de amostra

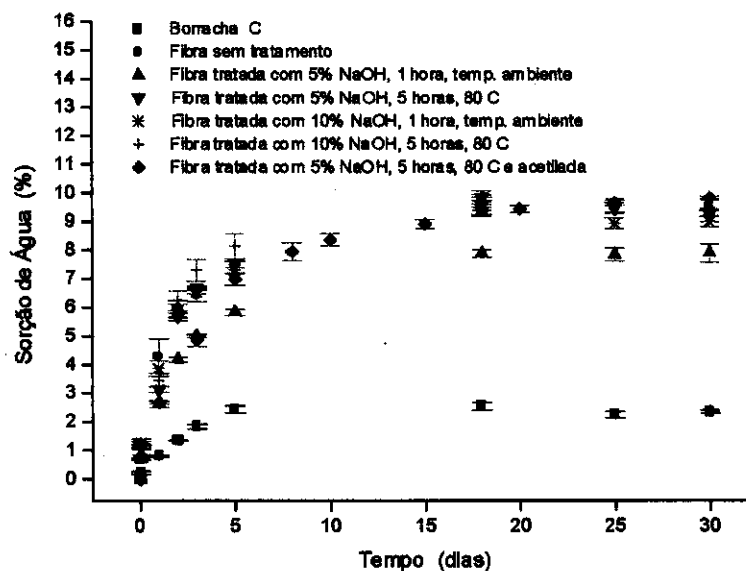


Figura 53 – Sorção de água (porcentagem da massa inicial) em função do tempo (dias) para os compósitos com a borracha C / fibras de sisal sem tratamento e tratadas. Teor de fibra igual a 10%. Triplicata de amostra

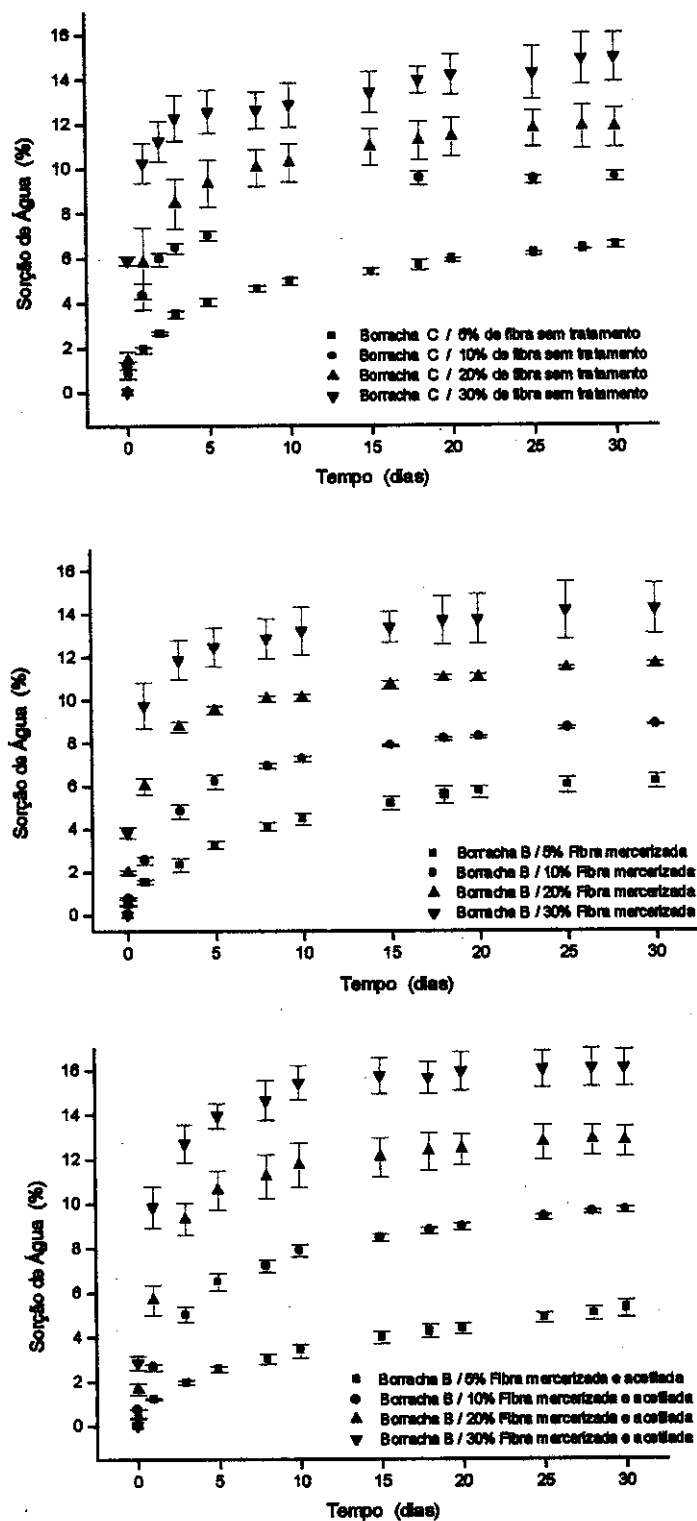


Figura 54 – Sorção de água (%) em função do tempo (dias) para os compósitos com a borracha C / fibras de sisal em tratamento, borracha B / fibras de sisal mercerizadas e borracha B / fibras de sisal acetiladas, para diferentes teores de fibras. Triplicata de amostra.

4.4.3.2 - Ensaios Mecânicos

Ensaios de resistência à tração foram realizados para avaliar a resistência mecânica dos compósitos de borracha de pneu triturado e fibras de sisal.

As Figuras 55-57 apresentam os gráficos de módulo elástico (MPa), tensão na força máxima (MPa) e de deformação na ruptura (%), em função do conteúdo de fibra na matriz (porcentagem massa/massa) para as borrachas A, B e C, respectivamente. Quintuplicata de amostra.

Os resultados mostram que o módulo elástico aumenta com a adição das fibras de sisal na matriz e com o aumento do teor desta, Figura 55. Em todos os casos, não há diferença significativa no valor do módulo entre os compósitos com as fibras de sisal submetidas a diferentes tratamentos num determinado teor de fibra. Os compósitos com as fibras sem tratamento têm um aumento de cerca de 150% no valor do módulo quando o teor de fibra vai de 5 para 30% para a borracha A. Para a borracha B este aumento é de cerca de 160% e para a borracha C é de aproximadamente 300%. Vemos que ocorre um aumento de cerca de 300 % no módulo para os compósitos com as fibras mercerizadas e acetiladas quando o teor vai de 5 para 30% para as três granulometrias de borracha utilizadas. O aumento do teor das fibras de sisal nos compósitos influencia o módulo elástico de forma bem mais acentuada que os tratamentos de mercerização e o tratamento de mercerização seguido de acetilação aplicados nas fibras.

Para os compósitos com a borracha A, a tensão na força máxima apresenta um pequeno aumento para os teores de 20 e 30% de fibras com os tratamentos mais severos de mercerização, Figura 56. Os compósitos com as fibras mercerizadas e acetiladas com teor de fibra igual a 5% apresentam comportamento semelhante aos demais, mas o aumento para 10% no teor de fibra leva a um aumento de cerca de 30 %, em relação à matriz de borracha, no valor da tensão na força máxima.

Os compósitos com a borracha B e as fibras de sisal mercerizadas e acetiladas com o teor de 5% mostram um desempenho aproximadamente 25 % maior em relação à matriz só com borracha em relação à tensão na força máxima. Os compósitos com a borracha B, teores de 10 e 20 % não apresentam diferenças significativas nos valores de tensão na força máxima, independente do tratamento aplicado às fibras. Os compósitos com as fibras sem tratamento e as mercerizadas e acetiladas com teor de 30% apresentam desempenho inferior aos demais.

Para os compósitos com a borracha C os resultados mostram que não ocorreram diferenças significativas nos valores de tensão na força máxima com o aumento do teor de fibra e nem com os tratamentos aplicados às fibras. Para o teor igual a 30 % os compósitos com as fibras sem tratamento e as mercerizadas e acetiladas, mostram uma tendência a apresentar um desempenho inferior aos demais.

A Figura 57 mostra os gráficos de deformação na ruptura (%) em função do teor de fibras de sisal na matriz (porcentagem massa/massa) para as borrachas A, B e C. A análise dos resultados do desempenho dos compósitos em relação à deformação na ruptura para as borrachas nas três granulometrias mostra que ocorre uma diminuição desta propriedade com a adição das fibras de sisal e com o aumento do teor destas na matriz, independentemente dos tratamentos químicos aplicados nas fibras. Este comportamento só não é observado para três sistemas, para os compósitos com a borracha A com teor de 10 % de fibras de sisal mercerizadas e acetiladas que mostram um aumento de cerca de 14 % no desempenho, em relação à borracha sem fibra. Os compósitos de borracha B com 5% de fibras de sisal mercerizadas e acetiladas mostram um aumento no desempenho de aproximadamente 17 % e os compósitos com a borracha C e fibras de sisal mercerizadas com 5 % NaOH, por 1 hora, a temperatura ambiente num teor igual a 10 % onde o aumento no desempenho foi de cerca de 14 %, em relação à borracha sem fibra.

Gráficos de tensão - deformação da borracha A sem fibras, dos compósitos com a borracha A com 5 e 10 % de fibras sem tratamento, compósitos com a borracha A com 10 % de fibras mercerizadas (5% NaOH, 5h a 80 °C), e compósitos com a borracha A com 5 e 10 % de fibras de sisal mercerizadas e acetiladas são mostrados anexos.

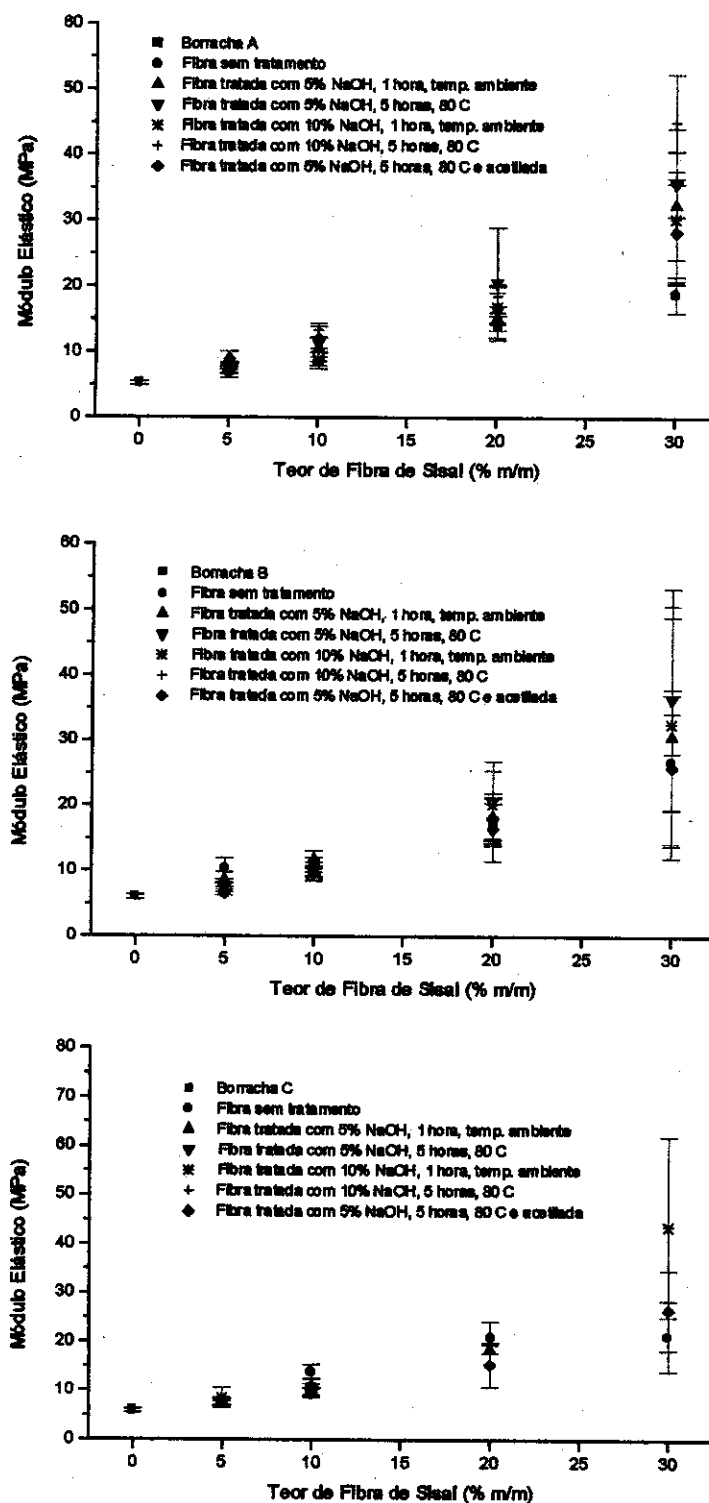


Figura 55 – Módulo elástico (MPa) em função do teor de fibras de sisal (porcentagem massa/massa) para os compósitos com as borrachas A, B e C e as fibras de sisal sem tratamento e as tratadas. Quintuplicata de amostra.

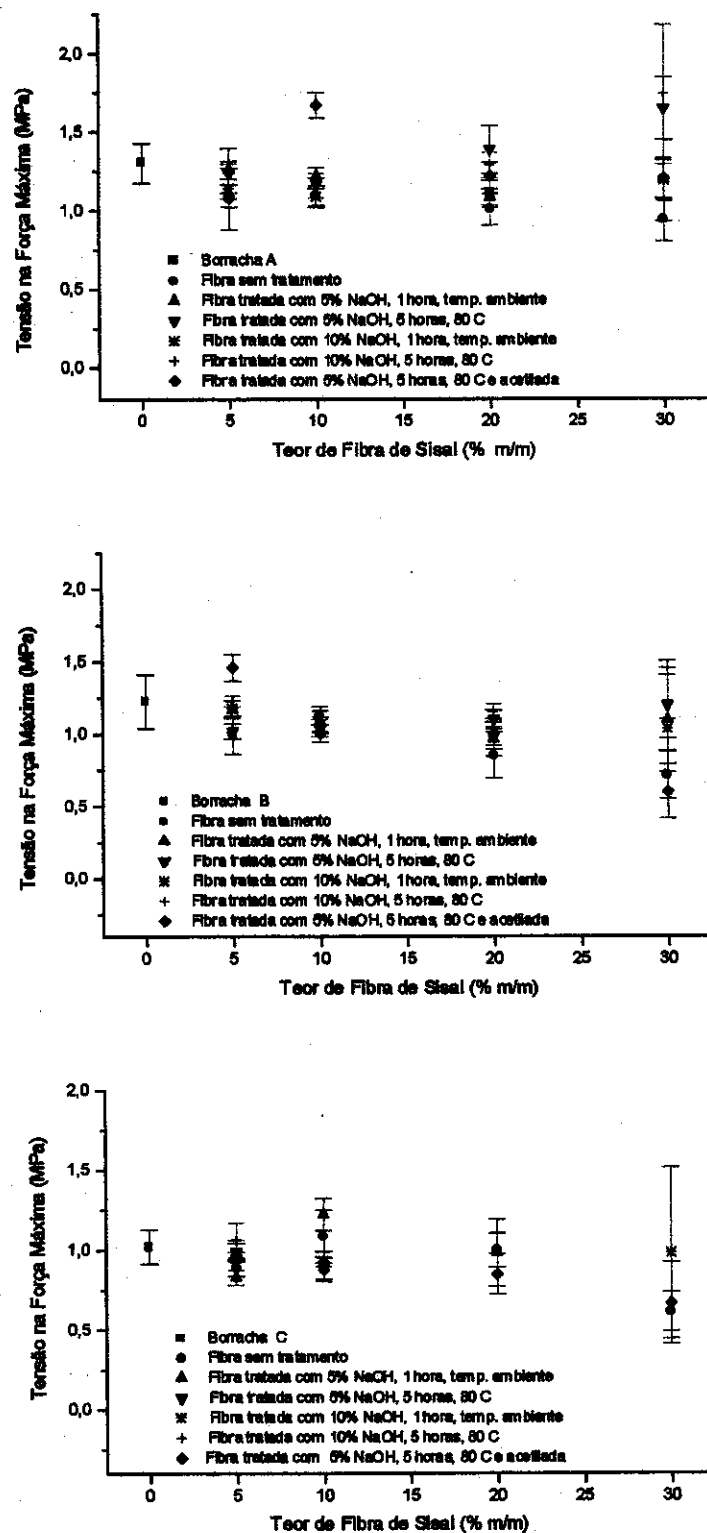


Figura 56 – Tensão na força máxima (MPa) em função do teor de fibras de sisal (porcentagem massa/massa) para os compósitos com as borrachas A, B e C e as fibras de sisal sem tratamento e as tratadas. Quintuplicata de amostra.

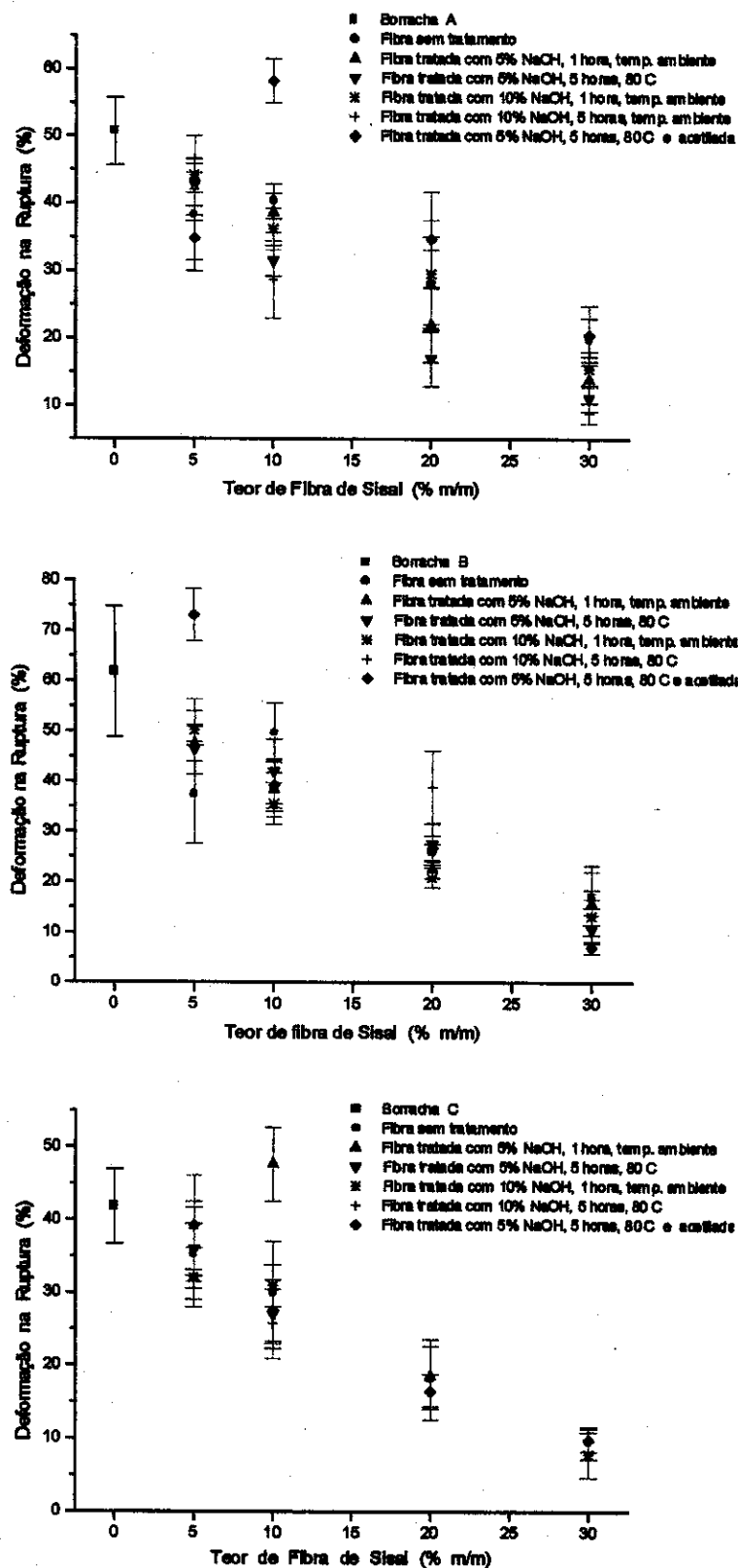


Figura 57 – Deformação na ruptura (%) em função do teor de fibra de sisal (porcentagem massa/massa) para os compósitos com as borrachas A, B e C e as fibras de sisal sem tratamento e as tratadas. Quintuplicata de amostra.

4.4.3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para se estudar a influência dos tratamentos químicos nas fibras de sisal com relação à adesão fibra/matriz de borracha de pneu triturado. Esta técnica permite a visualização da interface fibra/matriz e uma avaliação da estrutura microscópica do material obtido. Foram obtidas ao todo cerca de 300 micrografias dos compósitos. O critério de escolha das micrografias para a apresentação dos resultados de microscopia eletrônica de varredura nesta tese foi selecionar as micrografias representativas das mudanças ocorridas na interface com os tratamentos realizados nas fibras de sisal.

As Figuras 58-59 mostram micrografias representativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura (fratura em nitrogênio líquido) dos compósitos com as fibras de sisal sem tratamento na borracha A e na borracha B, teor de fibras igual a 10%. Observamos que a interface entre a fibra e a matriz apresenta falhas e, portanto não ocorre uma boa adesão. As Figuras 60-62 mostram micrografias representativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura (fratura em nitrogênio líquido) dos compósitos com as fibras de sisal mercerizadas (NaOH 5%, 5 horas, 80 °C) nas borrachas A, B e C, respectivamente. Na micrografia mostrada na Figura 60, vemos a existência de um buraco na matriz de onde foi arrancada uma fibra de sisal durante a fratura, as fibras estão distribuídas aleatoriamente na matriz e observamos também a presença dos fios de náilon. As Figuras 61 e 62 mostram que os compósitos com as fibras após o tratamento de mercerização apresentam menos falhas na interface fibra / matriz e que ocorre a formação de uma junta adesiva. As Figuras 63 e 64 mostram a superfície de fratura de compósitos com a borracha B e as fibras mercerizadas com NaOH 10%, 5 horas, 80 °C e com NaOH 5%, 5 horas, 80 °C, e acetiladas, respectivamente. Observamos que o tratamento de acetilação das fibras leva a formação de uma boa junta adesiva e que as fraturas ocorrem sem o arrancamento das fibras, ou seja, sem a formação de buracos e que o tratamento aplicado às fibras do compósito mostrado na Figura 57 é mais eficiente para promover a formação de junta adesiva na interface fibra/matriz.

A análise por MEV mostrou que ocorre a formação de junta adesiva na interface fibra/matriz de compósitos com as fibras acetiladas, com as mercerizadas e também com as sem tratamento. Considerando compósito com formação de junta adesiva quando há junta adesiva em alguma parte da interface fibra/matriz e compósito sem junta adesiva quando



Figura 58 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do compósito de borracha A / fibras de sisal sem tratamento. Fratura em nitrogênio líquido.

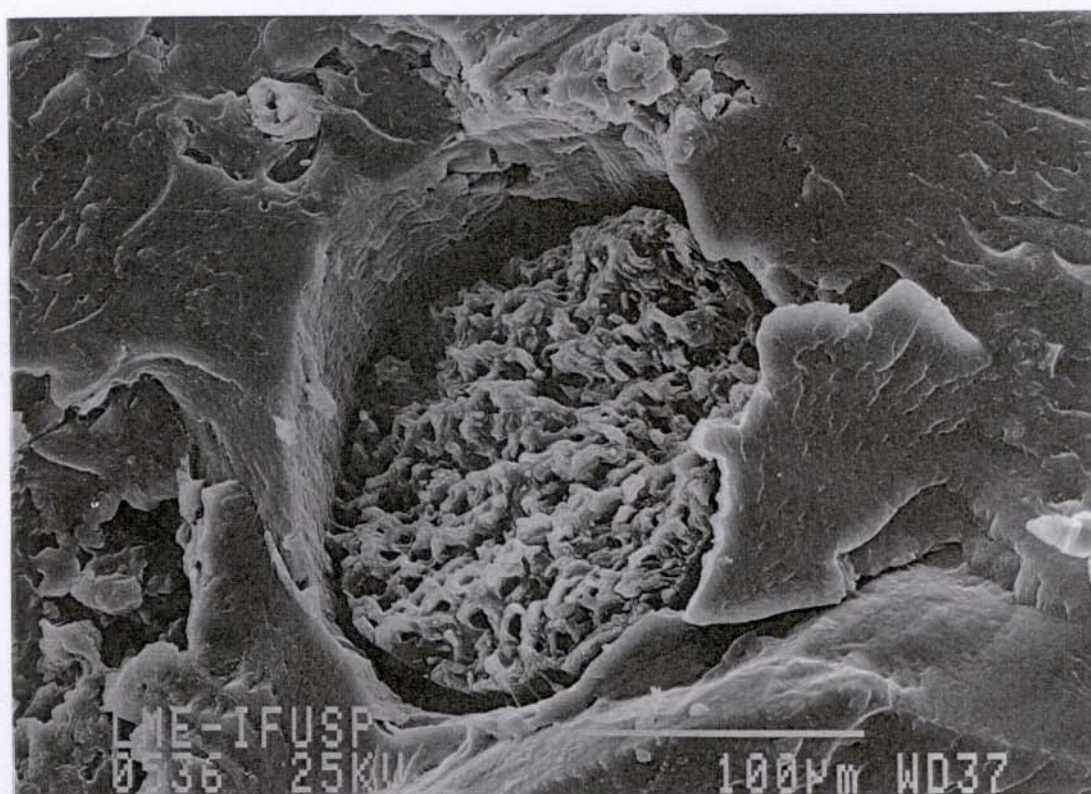


Figura 59 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do compósito de borracha B / fibras de sisal sem tratamento. Fratura em nitrogênio líquido.

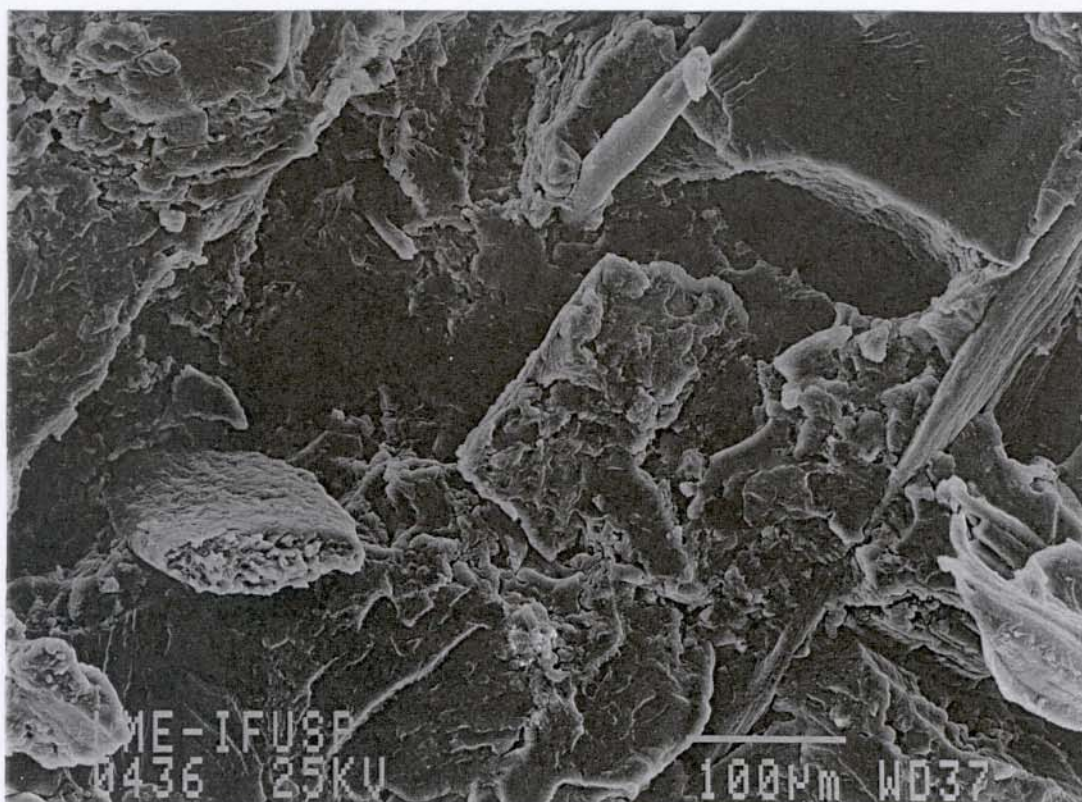


Figura 60 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do compósito de borracha A / fibras de sisal mercerizada. Fratura em nitrogênio líquido.

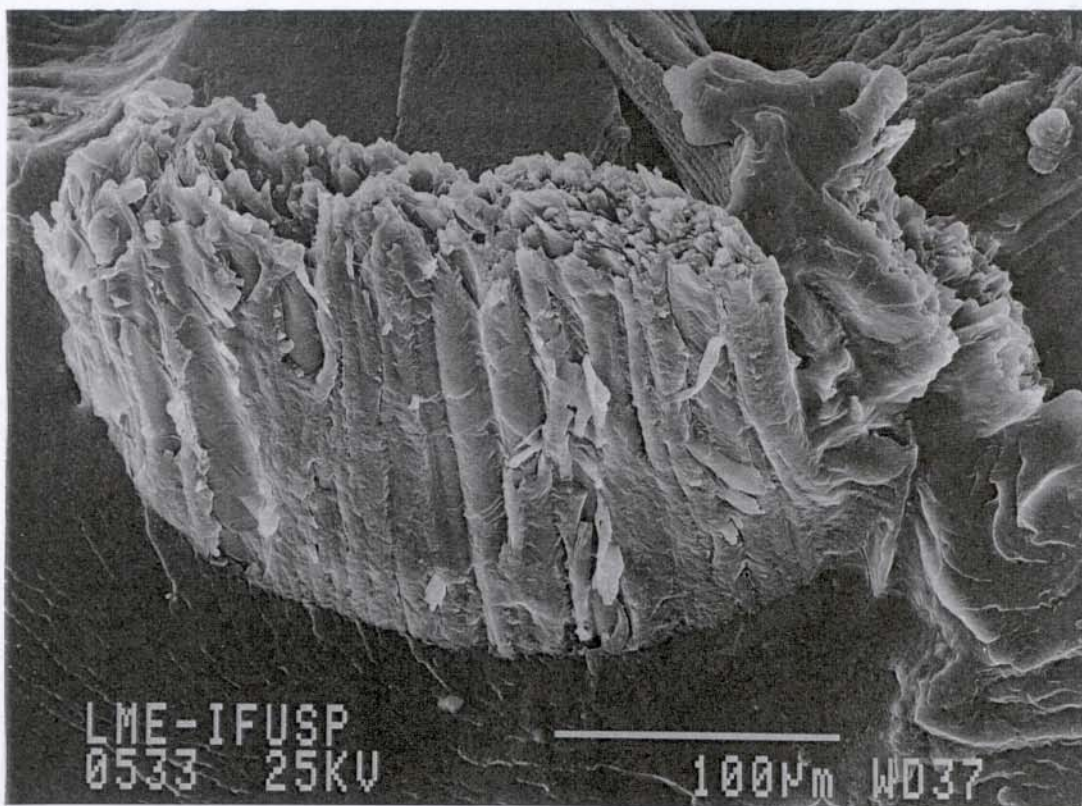


Figura 61 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do compósito de borracha B / fibras de sisal mercerizada. Fratura em nitrogênio líquido.

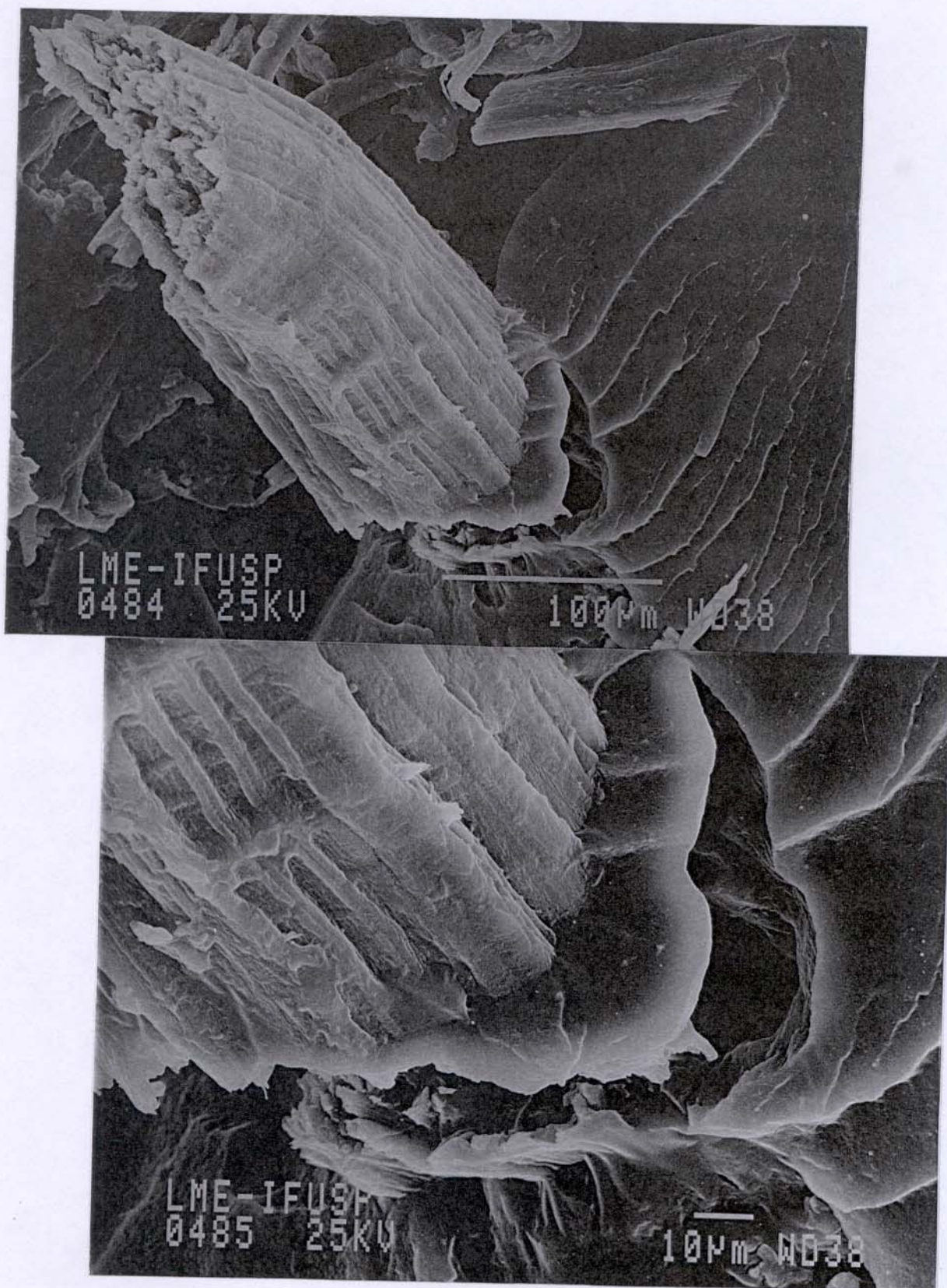


Figura 62 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do composto de borracha C / fibras de sisal mercerizada. Fratura em nitrogênio líquido.

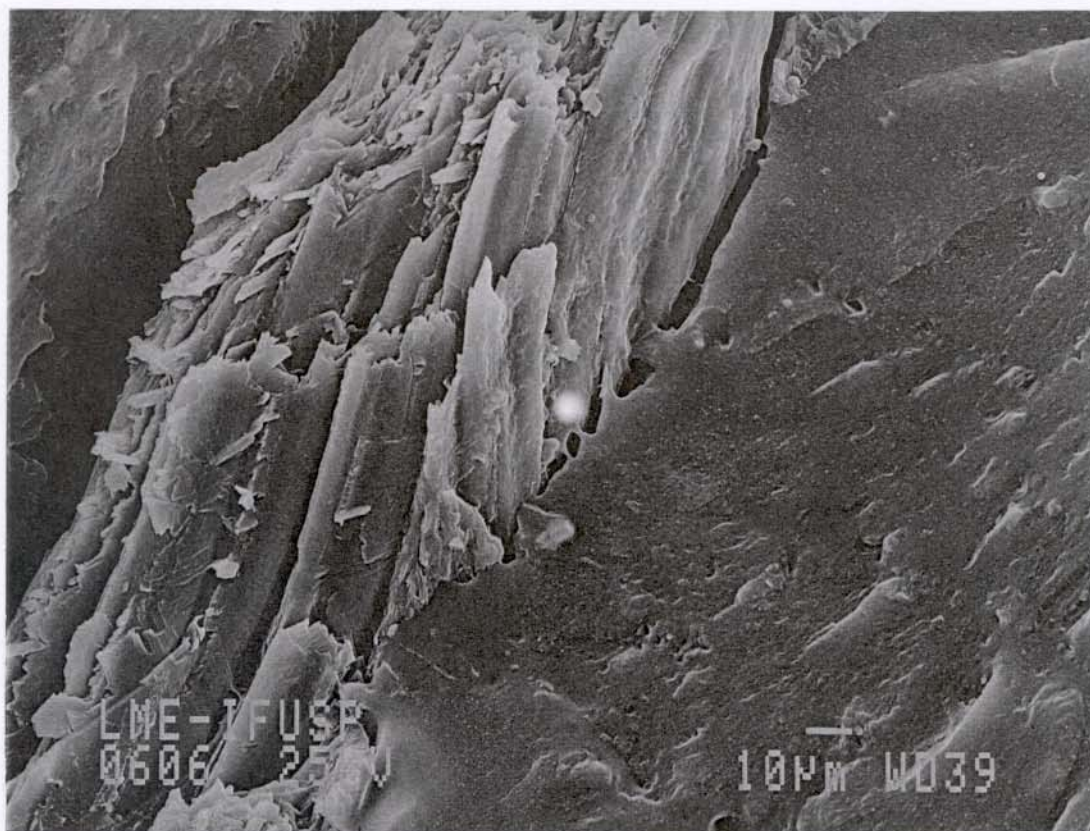


Figura 63 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do compósito de borracha B / fibras de sisal acetilada. Fratura em nitrogênio líquido.

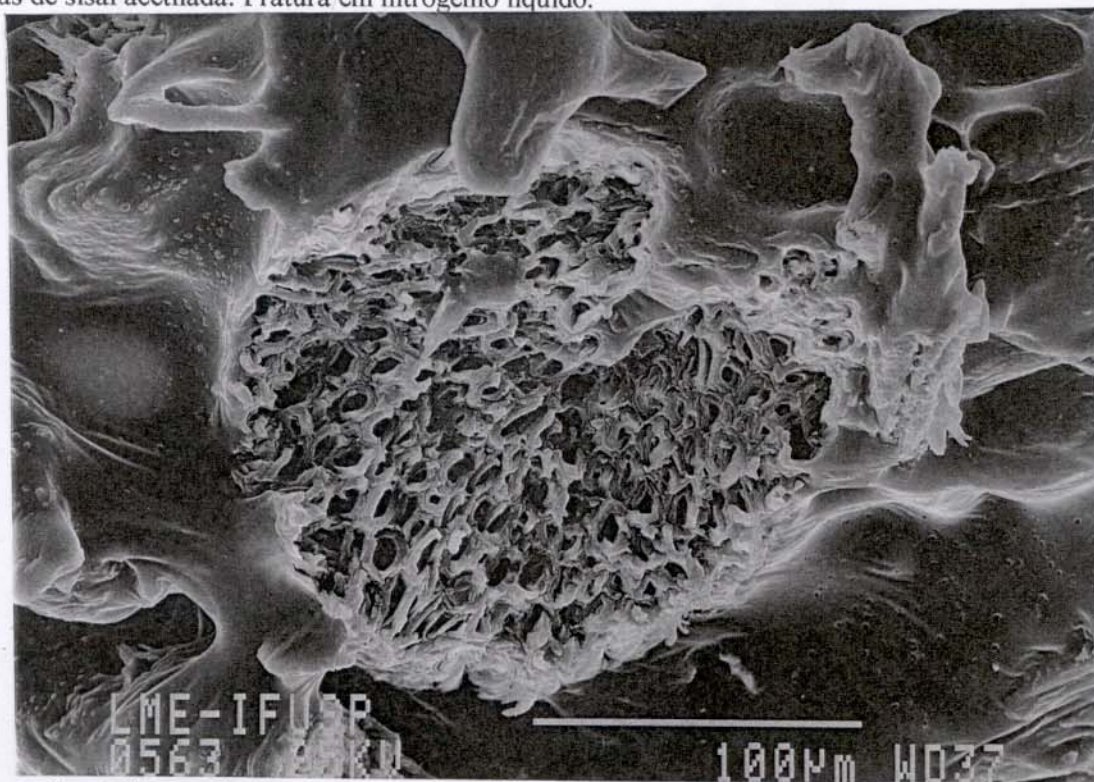


Figura 64 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do compósito de borracha B / fibra de sisal acetilada. Fratura sem nitrogênio líquido.

esta não está presente, vemos que a ocorrência é cerca de 40 % maior nos compósitos com as fibras acetiladas que nos com as mercerizadas e é cerca de 30 % maior nestes que nos com as fibras sem tratamento. As mudanças ocorridas na superfície de fratura mostradas nas Figuras 59, 61 e 64 mostram que o tratamento de acetilação nas fibras leva a formação de juntas adesivas mais fortes, e que o aumento da área efetiva de contato na fibra após o tratamento de mercerização possibilita uma maior adesão física entre a fibra e a matriz.

O estudo realizado através de MEV permitiu também analisar a influência na microestrutura dos compósitos do teor de fibras de sisal e do processamento estabelecido.

As Figuras 65 e 66 apresentam micrografias representativas da superfície de fratura do que foi observado para compósitos com as borrachas A e B com 30 % de teor de fibras de sisal sem tratamento e com fibras de sisal mercerizadas e acetiladas, respectivamente. Neste trabalho observamos que teores de fibra de sisal superiores a 10 % levam a uma má distribuição das fibras na matriz e a formação de interfaces fibra/fibra onde não foi observada a formação de junta adesiva, como mostrado nas Figuras 65 e 66.

As Figuras 67 e 68 apresentam micrografias representativas da superfície de fratura de compósitos com a borracha A e fibras de sisal sem tratamento e compósitos com as fibras mercerizadas, respectivamente. Vemos que os fios de náilon presentes entre os grânulos da borracha não são processados nas condições estabelecidas para o processamento dos compósitos e que interferem na formação da junta adesiva entre a fibra de sisal e a matriz de borracha de pneu triturado, Figura 67. Observamos também não há a formação de junta adesiva entre o fio de náilon e a fibra e nem entre o fio de náilon e matriz de borracha. Na Figura 68 vemos grânulos da borracha de pneu triturado sem processar mostrando que as condições de processamento estabelecidas não são adequadas para processar todos os grânulos e se obter uma matriz homogênea.

As Figuras 69 e 70 apresentam micrografias eletrônicas de varredura representativas da superfície de fratura de fibras de sisal sem tratamento presente em compósitos com a borracha A e B, respectivamente. Os compósitos foram fraturados em nitrogênio líquido. Podemos observar a mudança ocorrida na geometria das fibrilas com o processamento. As fibras não apresentam sinais de degradação ou esmagamento, observamos, entretanto, que ocorre um ligeiro achatamento das fibras o que leva a uma mudança na forma do lúmen das fibrilas que compõem a fibra.

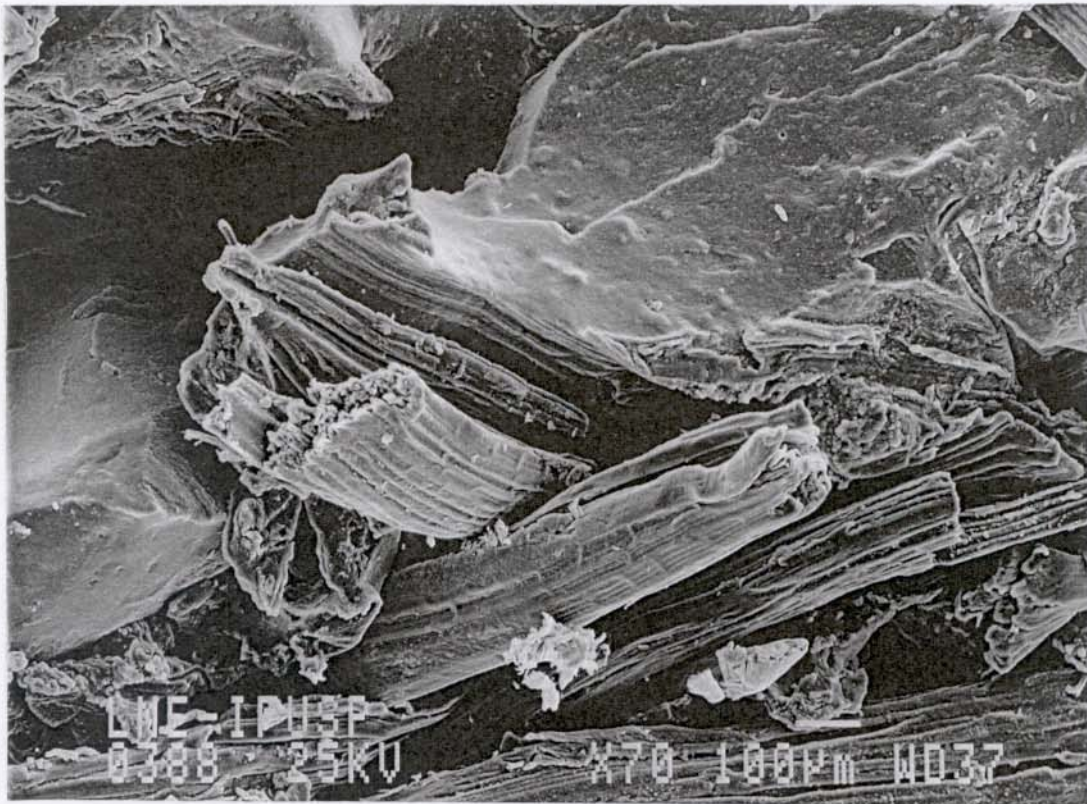


Figura 65— Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do composto de borracha de pneu triturado com 30% de fibras de sisal sem tratamento. Fratura em nitrogênio líquido.



Figura 66 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do composto de borracha de pneu triturado com 30% de fibras de sisal mercerizadas e acetilada. Fratura em nitrogênio líquido.

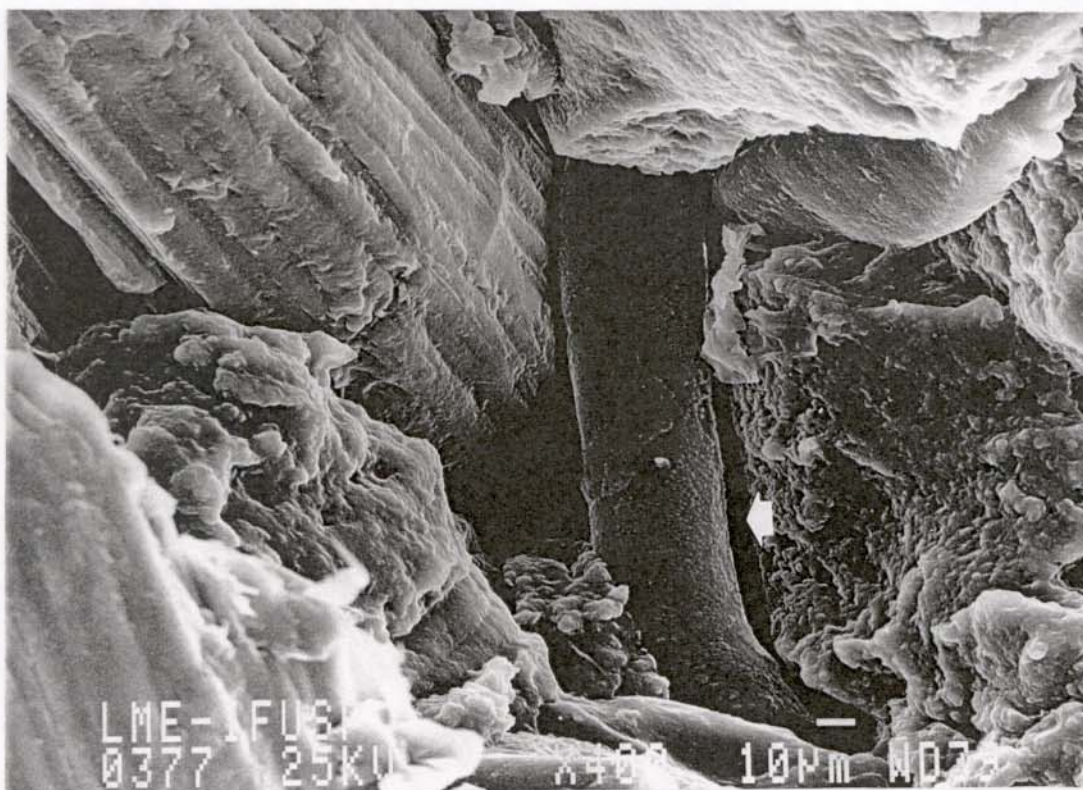


Figura 67 – Micrografia obtida por MEV do compósito de borracha A / fibras de sisal sem tratamento. A seta indica o fio polimérico presente na borracha.

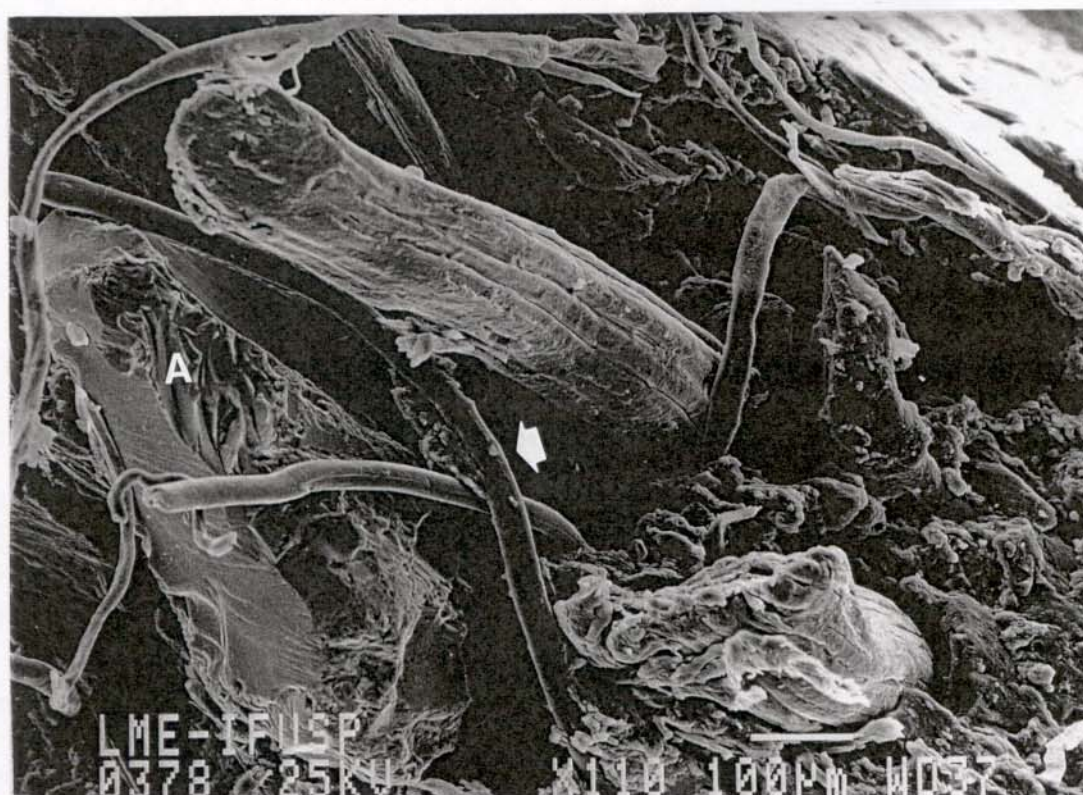


Figura 68 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do compósito de borracha A / fibras de sisal mercerizada. Fratura em nitrogênio líquido. A seta indica o fio polimérico presente na borracha.

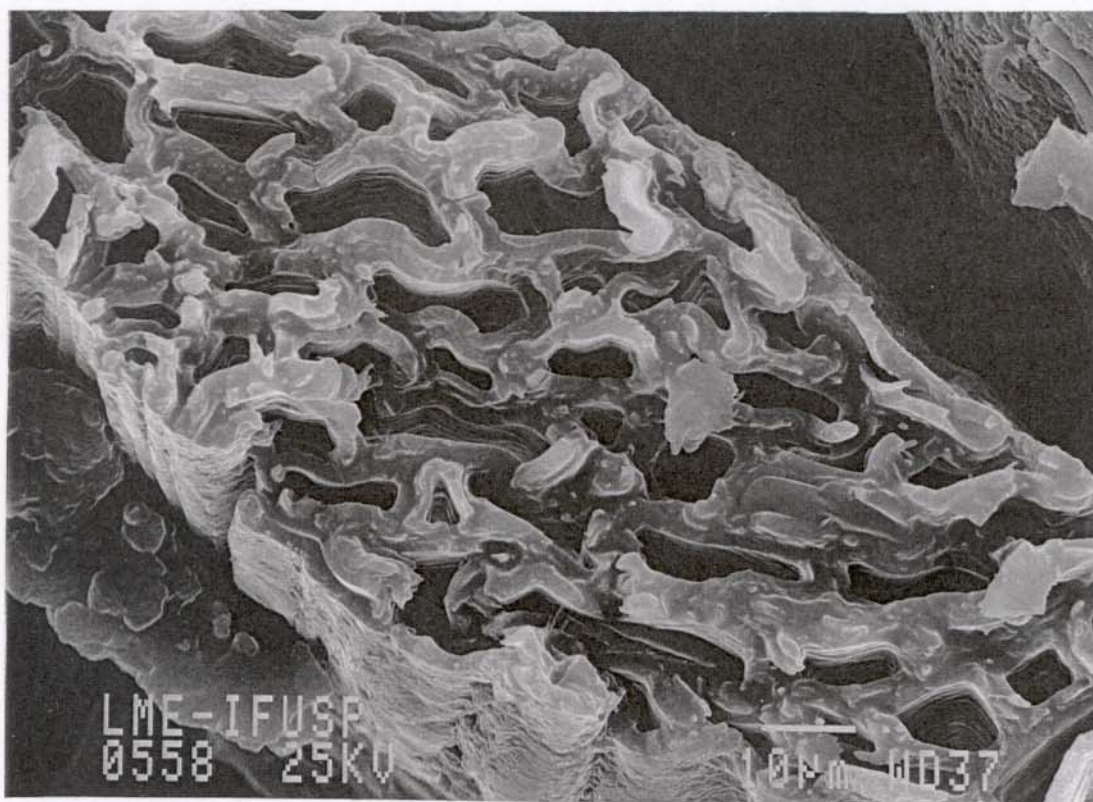


Figura 67 – Micrografia obtida por MEV do compósito de borracha A / fibras de sisal sem tratamento. A seta indica o fio polimérico presente na borracha.

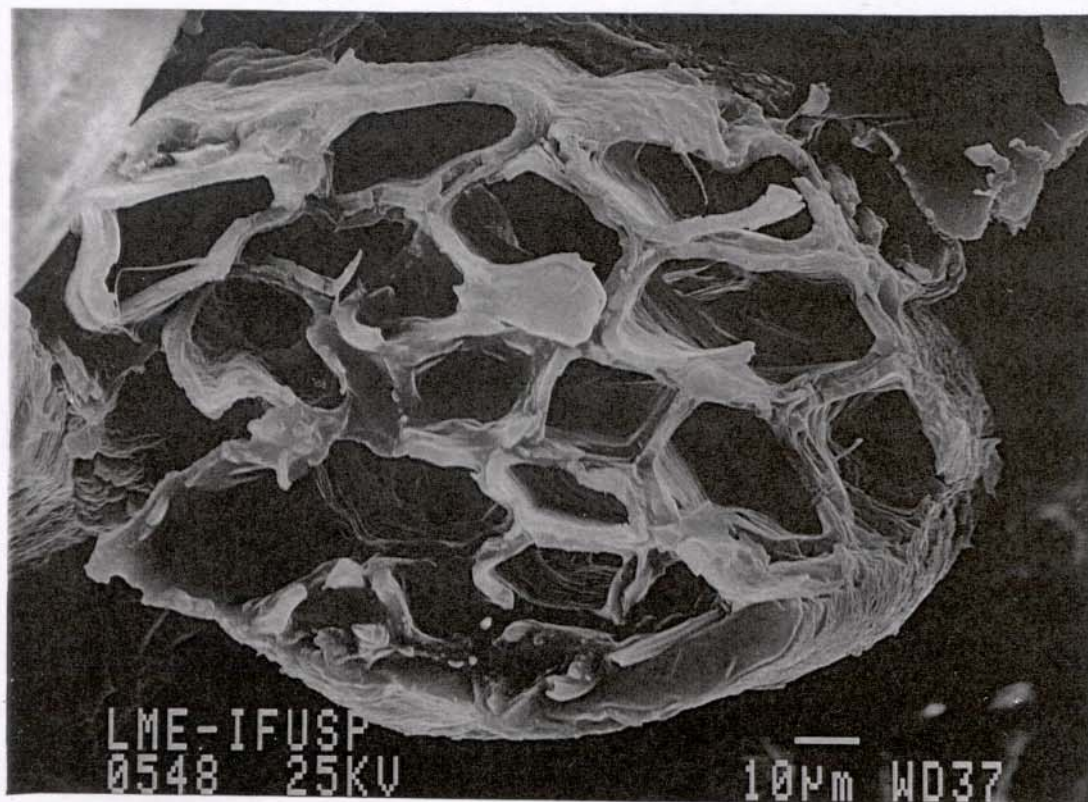


Figura 68 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do compósito de borracha A / fibras de sisal mercerizada. Fratura em nitrogênio líquido. A seta indica o fio polimérico presente na borracha.

4.4.4 – Caracterização dos compósitos de cimento / fibra de sisal

4.4.4.1 - Sorção de Água por Imersão

Os ensaios para a determinação do percentual de água sorvida nos compósitos com cimento e fibras de sisal foram realizados para avaliar o desempenho do material obtido quanto à porosidade. Esperava-se que a variação de sorção de líquido das fibras de sisal submetidas aos diferentes tratamentos influenciasse na sorção de água dos compósitos a base de cimento.

A figura 71 apresenta a sorção de água em porcentagem da massa inicial em função do tempo para os compósitos do tipo pasta (cimento e água) para o cimento CP I-S (relação água cimento igual a 0,35) e para o cimento CP II E-32 (relação água/cimento igual a 0,30). O teor de fibras é de 2 % em relação à massa total do compósito em todos os casos. Os resultados mostram que os compósitos com o cimento CP I-S e as fibras mercerizadas tendem a sorver mais água. Não há diferença significativa na sorção de água dos compósitos com as fibras de sisal sem tratamento e da pasta, matriz sem fibras, durante todo o ensaio. Os resultados para o cimento CP II mostram que os compósitos com as fibras sem tratamento e a matriz sem fibras, apresentam a menor sorção de água e que não há diferença significativa entre eles. Os corpos de prova com as fibras mercerizadas sorveram mais que os com as fibras sem tratamento. E ao contrário do que era esperado, os compósitos com as fibras acetiladas sorveram mais água que os demais, durante todo o ensaio.

A figura 72 apresenta a sorção de água em porcentagem da massa inicial em função do tempo para os compósitos do tipo argamassa (cimento, areia e água) para o cimento CP I-S (relação água cimento igual a 0,45) e para o cimento CP II E-32 (relação água/cimento igual a 0,40). O percentual de fibras é de 2 % em relação à massa total do compósito em todos os casos. Os resultados mostram que os compósitos com o cimento CP I-S e as fibras mercerizadas sorveram mais água que a matriz sem fibras e os compósitos com as fibras sem tratamentos sorvem menos água, durante todo o ensaio. Os resultados para o cimento CP II mostraram que a adição de fibras levou a aumento na sorção de água de todos os compósitos em relação à matriz sem fibras. Os compósitos com as fibras acetiladas sorvem mais água que os com as fibras sem tratamento nos dois primeiros dias e a partir daí não há

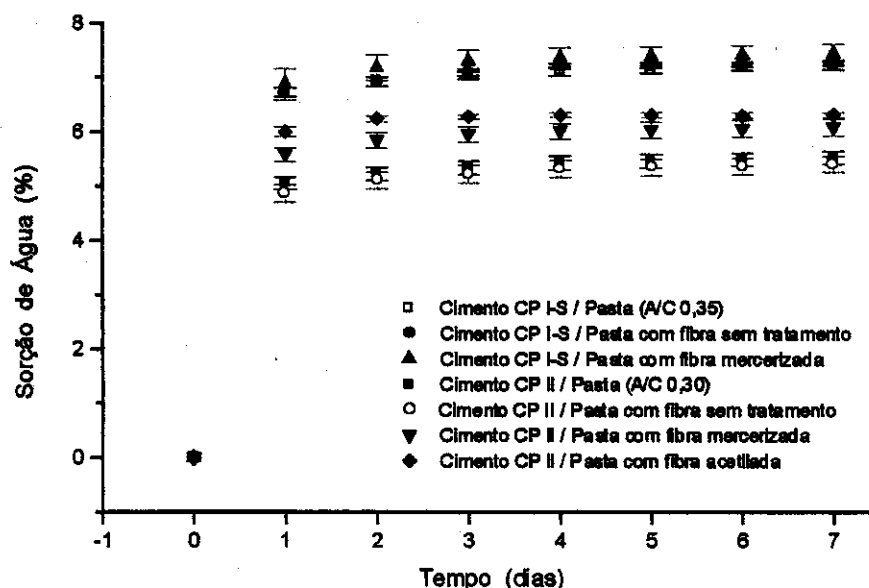


Figura 71 - Sorção de água em porcentagem da massa inicial em função do tempo em dias, para os compósitos do tipo pasta (cimento e água) com o cimento CP I-S (relação água cimento igual a 0,35) e fibras sem tratamento e com fibras mercerizadas e para o cimento CP II E-32 (relação água/cimento igual a 0,30) com fibras sem tratamento, com fibras mercerizadas e com fibras acetiladas. O teor de fibra é de 2 % em relação à massa total do compósito. Triplicata de amostra.

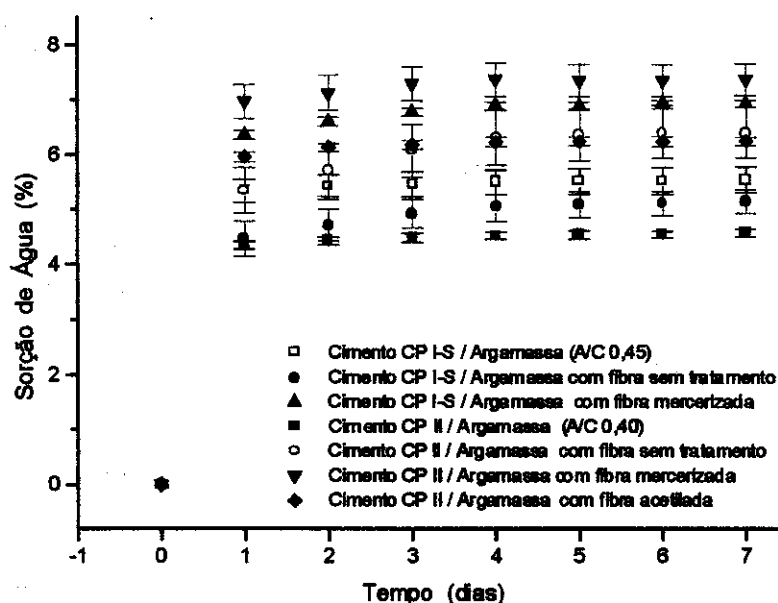


Figura 72 - Sorção de água em porcentagem da massa inicial em função do tempo em dias, para os compósitos do tipo argamassa (cimento, areia e água) com o cimento CP I-S (relação água cimento igual a 0,45) e fibras sem tratamento e com fibras mercerizadas e para o cimento CP II E-32 (relação água/cimento igual a 0,40) com fibras sem tratamento, com fibras mercerizadas e com fibras acetiladas. O teor de fibra é de 2 % em relação à massa total do compósito. Triplicata de amostra.

diferença significativas entre eles e os compósitos com as fibras mercerizadas sorveram mais que os demais em todo o ensaio.

Savastano e colaboradores [123] investigaram compósitos do tipo argamassa com fibras de sisal sem tratamento. O teor de fibras na matriz foi de 2 %, com comprimento entre 20 e 40 mm. A relação água/cimento utilizada foi de 0,48. Os resultados obtidos neste trabalho para a absorção de água por imersão foram de 14,1 % em massa para a matriz sem fibras e de 16,7 % para os compósitos com as fibras de sisal. Estes resultados são pelo menos 50 % maiores dos obtidos no nosso trabalho. Em outro trabalho os autores investigaram compósitos com 4 e 8 % de fibras de sisal, os resultados obtidos para a sorção de água foram de $17,9 \pm 0,3$ % e $19,9 \pm 0,7$ % em massa, respectivamente [124].

4.4.4.2 – Ensaios Mecânicos

A caracterização mecânica dos compósitos a base de cimento foi feita através de ensaios de resistência à tração por compressão diametral. Este método tem sido usado adequado para avaliar propriedades mecânicas de materiais anisotrópicos ou com geometria irregular [125, 126]. A Tabela 6 apresenta os resultados para os compósitos do tipo pasta. Observamos que para o cimento CP I-S a adição de fibras sem tratamento leva a uma redução de cerca de 38 % na resistência à tração e que o tratamento de mercerização realizado nas fibras melhora o desempenho dos compósitos. Os resultados para os compósitos com o cimento CP II mostram que também neste caso a adição de fibras sem tratamento levou a uma redução na resistência à tração, de cerca de 41 %. Os tratamentos realizados influenciaram no desempenho dos compósitos e os compósitos de melhor desempenho são os com as fibras mercerizadas.

A Tabela 7 apresenta os resultados para os compósitos do tipo argamassa. Observamos que para o cimento CP I a adição das fibras leva a uma redução na resistência à tração. Para os compósitos com as fibras sem tratamento esta redução é de cerca de 20 % e para os compósitos com as fibras mercerizadas é de cerca de 33 %.

Os compósitos do tipo argamassa com o cimento CP II mostram uma redução de cerca de 36 % na resistência à tração com a adição das fibras sem tratamento. Os tratamentos de mercerização e o de acetilação realizados nas fibras melhoram o desempenho dos compósitos. Estes resultados mostram que os tratamentos de mercerização

e de acetilação das fibras de sisal influenciaram o desempenhos dos compósitos do tipo pasta e do tipo argamassa com relação à resistência à tração. A redução da resistência à tração com a adição de fibras, em compósitos com cimento é também relatada em trabalhos da literatura [127, 128]. Nestes estudos foram investigados compósitos do tipo argamassa com fibras de sisal, os resultados mostraram uma diminuição de cerca de 40 % na resistência à tração com a adição das fibras. Mutua e colaboradores [129] relatam valores de 2,8 MPa para a resistência à tração de compósitos do tipo argamassa com fibras de sisal e Savastano e colaboradores [127] utilizando o mesmo método para determinar a resistência à tração que o utilizado no nosso trabalho, obteve o valor de 2,82 MPa para compósitos do tipo argamassa com fibras de sisal sem tratamento. Os resultados obtidos no nosso trabalho estão de acordo com os relatados na literatura e indicam que o tratamento químico das fibras de sisal influencia positivamente o desempenho dos compósitos obtidos com relação à resistência a tração.

Tabela 6 – Resultados dos ensaios de resistência à tração por compressão diametral (MPa) para os compósitos do tipo pasta (cimento e água) com o cimento CP I-S (relação água cimento igual a 0,35) com as fibras sem tratamento e com as fibras mercerizadas e para o cimento CP II E-32 (relação água/cimento igual a 0,30) com as fibras sem tratamento, com as fibras mercerizadas e com as fibras acetiladas. O percentual de fibra é de 2 % em relação à massa total do compósito. Triplicata de amostra.

Compósitos	Resistência à tração por compressão diametral (MPa)
Pasta / CP I	3,9 ± 0,4
Pasta / CP I / Fibra sem tratamento	2,4 ± 0,3
Pasta / CP I / Fibra mercerizada	3,9 ± 0,5
Pasta / CP II	5,8 ± 0,3
Pasta / CP II / Fibra sem tratamento	3,4 ± 0,3
Pasta / CP II / Fibra mercerizada	5,0 ± 0,5
Pasta / CP II / Fibra acetilada	4,6 ± 0,4

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de resistência à tração por compressão diametral (MPa) para os compósitos do tipo argamassa (cimento, areia e água) com o cimento CP I-S (relação água cimento igual a 0,45) com as fibras sem tratamento e com as fibras mercerizadas e para o cimento CP II E-32 (relação água/cimento igual a 0,40) com as fibras sem tratamento, com as fibras mercerizadas e com as fibras acetiladas. O percentual de fibra é de 2 % em relação à massa total do compósito. Triplicata de amostra.

Compósitos	Resistência à tração por compressão diametral (MPa)
Argamassa / CP I	5,1 ± 0,3
Argamassa / CP I / Fibra sem tratamento	4,1 ± 0,3
Argamassa / CP I / Fibra mercerizada	3,5 ± 0,1
Argamassa / CP II	5,0 ± 0,3
Argamassa / CP II / Fibra sem tratamento	3,2 ± 0,8
Argamassa / CP II / Fibra mercerizada	3,5 ± 0,4
Argamassa / CP II / Fibra mercerizada e acetilada	4,9 ± 0,2

4.4.4.3 – Microscopia Ótica

A Figura 73 apresenta fotografias obtidas para o cimento CP II E-32 da matriz do tipo pasta (A) e para a matriz do tipo argamassa (B). A Figura 74 apresenta a superfície de fratura obtida nos ensaios de resistência à tração por compressão diametral dos compósitos com o cimento CP II E-32 do tipo pasta (A) e para os compósitos do tipo argamassa (B) com as fibras acetiladas, onde podemos observar fraturas na matriz.

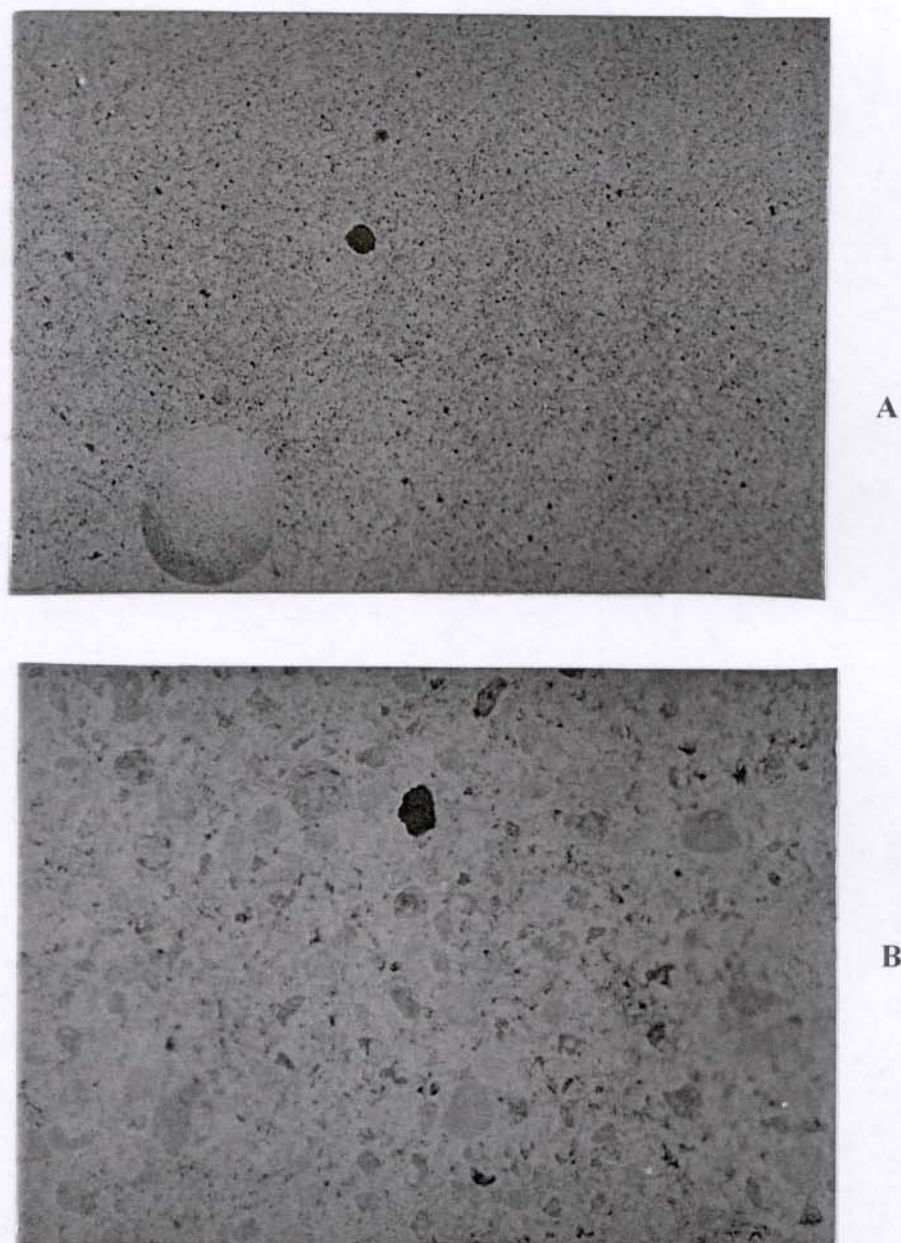


Figura 73 – Matriz com o cimento CP II E-32 do tipo pasta (A) e matriz do tipo argamassa (B), 60x.



A



B

Figura 74 – Compósitos com o cimento CP II E-32 e fibras acetiladas, do tipo pasta (A) e do tipo argamassa (B), 48x.

5 - DISCUSSÃO

5.1 - Desempenho dos compósitos de borracha de pneu triturado / fibras de sisal

Em todos os itens da discussão será abordado o comportamento dos compósitos com as borrachas A e B.

Em diversos trabalhos da literatura vemos que o desempenho mecânico dos compósitos com fibras tratadas é superior ao daqueles com fibras sem tratamento, independentemente do teor de fibras na matriz [25, 53, 56, 130]. No nosso trabalho, os compósitos com as fibras acetiladas foram os que apresentaram desempenho superior com relação à resistência à tração. Este comportamento, ao contrário do relatado na literatura, foi influenciado pelo teor de fibras na matriz. Para a borracha A, o desempenho superior com relação à resistência à tração foi com o teor de 10 % e para a borracha B com teor de fibras na matriz igual a 5%. Para os demais teores não observamos diferenças significativas entre os compósitos com as fibras acetiladas e aqueles com as fibras sem tratamento. Estes resultados podem indicar que para os compósitos com borracha de pneu triturado e fibras de sisal, além do tratamento aplicado às fibras, o desempenho mecânico dos compósitos foi influenciado pela distribuição destas na matriz.

No trabalho realizado por Ismail e colaboradores [53] com compósitos de borracha natural e fibras de palmeiras, a adição de 15 % de fibras sem tratamento levou a uma redução na resistência à tração de cerca de 72 % em relação ao valor médio para a borracha natural relatado no Polymer Handbook, igual a 30 MPa [131]. Pelo trabalho de Varguese e colaboradores [56] estudando compósitos com borracha natural e fibras de sisal também se constata que, a adição de 10 % de fibras sem tratamento na matriz leva a redução na resistência à tração de cerca de 60 %. Em ambos os trabalhos o aumento do teor de fibras na matriz leva a uma redução na resistência à tração. Com relação ao módulo, o valor obtido nestes trabalhos para a matriz sem fibras é cerca de 10 % do valor relatado no Polymer Handbook [131] para a borracha natural. Kumar e colaboradores [45] trabalhando com compósitos de SBR e fibras de sisal obtêm nos resultados com relação à resistência à tração uma redução de aproximadamente 90 % com a adição de 5 % de fibras sem tratamento na matriz. Esta diminuição é também relatada para compósitos com fibras

sintéticas, como no trabalho de Chantaratcharoen e colaboradores [132] que investigaram a influência da modificação da superfície da fibra de Aramida - poli (m-fenileno isoftalamida) em compósitos com SEBS. Desta forma, a diminuição na resistência à tração da matriz com a adição de fibras, relatada em vários trabalhos da literatura, mostra que as fibras não estão agindo como “reforço” na matriz.

Com relação à redução na resistência à tração com a adição de fibras na matriz, vemos que ocorre, no nosso trabalho, uma redução de cerca de 90 % com a adição de 5 % de fibras sem tratamento, indicando que, este caso a adição das fibras não representou um reforço para a matriz. Este valor foi calculado em relação à resistência à tração de pneus de caminhões, igual a 19,4 MPa [35]. Com relação ao módulo os valores obtidos no nosso trabalho (5,2 MPa para a borracha A e 6,0 MPa para a borracha B) estão dentro da faixa mostrada no Polymer Handbook tanto para a borracha natural (3-8 MPa) quanto para a SBR (3-6 MPa). Considerando os resultados obtidos nos trabalhos com material virgem e que estamos trabalhando com material reutilizado, onde uma redução nas propriedades mecânicas já era esperada, o desempenho mecânico dos compósitos com borracha de pneu triturado e fibras de sisal mostra resultados promissores.

5.2 - Desempenho dos compósitos de borracha de pneu triturado / fibras de sisal em função do comprimento e teor das fibras

O comprimento das fibras é um parâmetro importante para a sua utilização em materiais compósitos. O desempenho de compósitos reforçados por fibras curtas depende principalmente da eficiência da transferência de tensões da matriz às fibras e esta por sua vez, depende do comprimento das fibras e da magnitude das interações na interface fibra/matriz. O comprimento crítico ou razão de aspecto (relação entre o comprimento e o diâmetro) crítica para a fibra, é definido como o comprimento onde, pelo menos um ponto da fibra, suporta a tensão máxima. Um comprimento igual ou de preferência superior ao comprimento crítico é necessário para que a resistência máxima (transferência máxima de tensões) possa ser alcançada [133, 134].

Os estudos sobre o desempenho de materiais compósitos reforçados com fibras mostram que o comprimento crítico, ou a razão de aspecto crítica das fibras depende da fração volumétrica das fibras nos compósitos. Em baixa fração volumétrica, ou teor de

fibras na matriz, as fibras influenciam pouco a resistência do compósito que é dominada pela matriz. Acima de uma fração crítica a resistência dos compósitos aumenta com o teor de fibras na matriz. Em geral, quanto maior a razão de aspecto menor é esta fração volumétrica crítica. A teores de fibras relativamente baixos, a razão de aspecto crítica permanece praticamente constante; decrescendo abruptamente a teores elevados de fibras [133, 135].

Kumar e colaboradores [46] realizaram estudos para a determinação do comprimento, para fibras de sisal, com o qual se obtém o melhor desempenho destas como reforço em compósitos de borracha estireno butadieno (SBR). Foram realizados ensaios com fibras nos comprimentos de 2, 6 e 10 mm, com teor de fibra na matriz igual a 35 % partes por cem partes de borracha. Os resultados mostraram que as fibras com comprimento de 6 mm longitudinalmente distribuídas foram as mais eficientes, com um aumento na resistência ao cisalhamento de cerca de 200 % em relação a matriz de borracha. Os compósitos com fibras de comprimento igual a 2 mm mostraram um aumento de cerca de 65 % na resistência ao cisalhamento. Trabalho realizado por Thomas e colaboradores sobre a influência do comprimento da fibra de sisal na matriz de borracha natural foi descrito por Geethamma e colaboradores [52]. Nesse trabalho foi obtido o valor de 10 mm para o comprimento da fibra nos compósitos com melhor desempenho. Estudos realizados para compósitos de polietileno (LDPE) e com teor de 30 % de fibras de sisal aleatoriamente distribuídas na matriz mostraram que o comprimento das fibras onde se obtém melhor desempenho dos compósitos é de 5,8 mm, com um aumento na resistência à tração de cerca de 100 % em relação à matriz sem fibras. Neste trabalho os compósitos com fibras de comprimento igual a 2,1 mm mostraram um desempenho cerca de 50 % superior ao da matriz para a resistência à tração [27]. No trabalho de Joseph e colaboradores [135] sobre compósitos de poliéster reforçados com fibras curtas de sisal distribuídas aleatoriamente na matriz foi analisado a influência do comprimento e do teor das fibras nas propriedades mecânicas dos compósitos. Os resultados, para o teor igual a 30 %, mostraram que o comprimento ótimo das fibras está entre 35 e 45 mm. Neste comprimento os compósitos apresentaram resistência à tração na ruptura de cerca de 27 % maior que a matriz. Foram realizados ensaios para avaliar a influência do teor de fibras na matriz nas propriedades mecânicas dos compósitos. Foram utilizadas fibras com comprimento igual a 35 mm e observou-se um aumento de cerca de 72 % na resistência à tração na ruptura nos

compósitos quando o teor ou fração volumétrica das fibras na matriz passou de 35 % para 50 %. O aumento no teor de fibras para 60% levou a um decréscimo da resistência à tração. Para borracha proveniente de pneus triturados não há descrito na literatura, estudos para a determinação do comprimento crítico ou da razão de aspecto crítica de fibras utilizadas como reforço.

No nosso trabalho, não foram realizados ensaios para a determinação do comprimento no qual se obtém o melhor desempenho das fibras de sisal na matriz de borracha de pneu triturado, devido a restrições experimentais. Foram realizados ensaios para a determinação de uma metodologia reprodutível para o processamento das amostras de fibras de sisal no moinho de facas disponível no Instituto. Os ensaios foram feitos a diferentes tempos de processamento e verificado a distribuição de comprimento obtido. As condições para o processamento que apresentaram a melhor reprodutibilidade e menor dispersão de distribuição de comprimento, foram as adotadas. Os ensaios da distribuição de comprimento das fibras de sisal mostraram que cerca de 71% possuíam comprimento de aproximadamente 1,6 mm, ou razão de aspecto de aproximadamente 14. O tipo de processamento para os compósitos e de distribuição das fibras na matriz foram determinados conforme descrito nos itens 3.2.17 e 3.2.18.

Os compósitos com as fibras de sisal de comprimento de 1,6 mm, distribuídas aleatoriamente na matriz que apresentaram melhor desempenho no nosso trabalho, foram os com a borracha A / 10 % de fibras acetiladas e os com a borracha B / 5 % de fibras de sisal acetiladas. Apresentando um aumento na resistência à tração na força máxima de cerca de 30 e 20 %, respectivamente, em relação à matriz. Este desempenho é inferior aos resultados descritos na literatura. Isto era esperado, uma vez que em todos os trabalhos, com fibras de sisal, descritos na literatura, o comprimento para as fibras onde se obtém o melhor desempenho dos compósitos é superior a 5 mm. Estes resultados podem indicar que o comprimento das fibras obtido através do processamento utilizado é inferior ao comprimento crítico necessário para que ocorra uma transferência eficiente de tensões entre a matriz de borracha de pneu triturado e as fibras, influenciando assim no desempenho final do compósito. Nossos resultados foram semelhantes ao descritos por Joseph e colaboradores [27] que utilizaram fibras com comprimento otimizado e um teor de fibras na matriz 3 vezes superior. Como a distribuição das fibras na matriz também foi do tipo

aleatória, este comportamento pode estar relacionado à magnitude da interação fibra/matriz, pois no trabalho supracitado foram utilizadas fibras sem tratamento.

Os trabalhos descritos na literatura para descrever o comportamento dos materiais compósitos fibrosos, em razão da complexidade e do número de variáveis envolvidas, geralmente consideram que: as fibras estão todas alinhadas paralelas à direção da tração aplicada; não existe contato entre as fibras; as fibras são todas do mesmo comprimento e têm a mesma resistência; as fibras encontram-se completamente em contato com a matriz; e que as fibras e a matriz sofrem a mesma deformação. Para a análise de compósitos com fibras curtas distribuídas na matriz torna-se necessário considerar o comprimento e a orientação destas na matriz [133, 134, 136]. Termonia desenvolveu um modelo matemático para estudar o comportamento de compósitos reforçados com fibras curtas [137-139]. No trabalho sobre a relação entre a estrutura e as propriedades de compósitos reforçados com fibras curtas [137] foi investigado o efeito do comprimento, do teor e da orientação e das fibras nas propriedades dos compósitos. Foram estudados compósitos com fibras aleatoriamente distribuídas na matriz com razão de aspecto igual entre 10 e 60. Com relação ao módulo, o modelo proposto mostrou que para todos os sistemas analisados com as fibras aleatoriamente distribuídas, o valor do módulo aumenta com o aumento da fração volumétrica das fibras até um máximo (entre 40 e 50 %) e depois decresce. Para a resistência à tração foi calculado que a baixos teores de fibra na matriz, valores menores que 10 %, deve ocorrer um decréscimo atribuído ao fato das fibras estarem agindo como defeitos na matriz e não como reforço. Em seguida, a resistência à tração cresce com o aumento do teor de fibras até um valor máximo e volta a decrescer a altos teores de fibras na matriz atribuído à maior dificuldade de se obter distribuição homogênea das fibras na matriz e à formação de interfaces fibra/fibra.

No nosso trabalho, o comportamento dos compósitos, em relação ao módulo, (Figura 55), mostrou que o módulo elástico cresce com o aumento do teor de fibras na matriz. Até o teor de fibra estudado, igual a 30 %, não foi observado um máximo para o valor do módulo, em todos os casos investigados, como descrito pelo modelo proposto por Termonia. O aumento do teor de fibras nos compósitos obtidos neste trabalho foi inviabilizado pela não homogeneidade da mistura das fibras com os grânulos de borracha de pneu triturado (item 3.2.18). Os nossos resultados são semelhantes aos descritos na literatura para compósitos onde o teor de fibras na matriz é inferior a 40 % [27, 46]. No

trabalho de Joseph e colaboradores [27] onde são investigados compósitos com teores de fibra de até 60 %, o comportamento dos compósitos com poliéster/fibras de sisal, em relação ao módulo elástico, concorda com o modelo proposto por Termonia [137]. Estas observações indicam que um comportamento como o proposto pelo modelo de Termonia, com um valor máximo para o módulo, pode ser obtido com a investigação de uma faixa maior de teores de fibras na matriz, desde que as limitações do processamento sejam contornadas.

Com relação à resistência à tração na força máxima, os compósitos com a borracha A / fibras acetiladas, obtidos neste trabalho, concordam com o modelo proposto por Termonia, apresentando um máximo de desempenho para o teor de fibras igual a 10 %. Os resultados descritos na literatura são semelhantes aos obtidos no nosso trabalho. As fibras de sisal com comprimento igual ao comprimento onde se obtém o melhor desempenho, orientadas longitudinalmente em relação à força aplicada na matriz de SBR [46] e aleatoriamente na matriz de poliéster [135] se comportam como o modelo descrito por Termonia.

Os demais sistemas investigados no nosso trabalho, não apresentam comportamento como o descrito pelo modelo. Nenhum dos compósitos apresentaram um teor de fibras para o qual se obtenha um desempenho máximo com relação à resistência à tração. Este comportamento foi o mesmo observado por Joseph e colaboradores para compósitos com fibras de sisal aleatoriamente distribuídas na matriz de polietileno [27].

Com relação à resistência à tração na força máxima, os compósitos da borracha B e as fibras de sisal acetiladas apresentam um máximo para o teor de fibras igual a 5 % e em seguida um decréscimo desta propriedade com o aumento do teor de fibras na matriz. Entretanto o valor mínimo inicial onde as fibras se comportam como defeitos da matriz não foi observado.

5.3 - Sorção de Água pelos Compósitos de Borracha de Pneu Triturado / Fibras de Sisal

A literatura relata diversos trabalhos sobre a utilização de tratamentos químicos em fibras vegetais com objetivo de torná-las mais compatíveis com matrizes poliméricas ou de borracha [28, 51, 72, 105]. Estes trabalhos mostram que os compósitos com fibras vegetais submetidas a tratamentos que modifiquem a sua superfície tornando-a mais hidrofóbica, apresentam uma redução na sorção de água em relação aos compósitos com as fibras não tratadas. Bisanda e colaboradores [140] trabalhando com compósitos de Araldite com fibras de sisal sem tratamento, fibras submetidas a tratamento com silano e fibras mercerizadas, observaram uma redução acentuada na sorção de água dos compósitos com diferentes teores de fibras tratadas. Resultados semelhantes foram observados por Joseph e colaboradores [141] trabalhando com fibras de sisal sem tratamento e tratadas com cardanol (resina da casca do cajueiro) derivado do tolueno diisocianato (CTDIC) em matriz de polietileno (LDPE) e por Mitra e colaboradores [142] no estudo de compósitos com fibras de juta submetidas a diferentes tratamentos químicos. Mishra e colaboradores [143] trabalhando com compósitos com a resina Novolac e fibras de banana, hemp e sisal observaram que os compósitos que menos sorveram água, em ensaios de 24 h, foram aqueles com as fibras de sisal, cerca de 11 %. O tratamento das fibras com anidrido maléico, realizado neste trabalho, levou a uma redução de cerca de 3 % na sorção de água dos compósitos com as fibras tratadas.

O desempenho mecânico e o comportamento em relação à sorção de água são parâmetros relacionados com a homogeneidade de um material. Em materiais compósitos fibrosos, a ocorrência de imperfeições ou de poros pode estar relacionada com o processamento empregado, com a distribuição das fibras e com compatibilidade entre os componentes. Nos compósitos com fibras curtas a região próxima aos finais das fibras é um fator que também pode contribuir para gerar imperfeições que influenciam no comportamento do compósito. Um estudo sobre a influência das imperfeições da matriz e da natureza da interação fibra/matriz na sorção de água pelos compósitos foi realizado por Thomason [144]. Este estudo mostrou que a presença de 1% de imperfeições nos compósitos pode levar a um aumento de mais de 100% na sorção de água e que as

mudanças realizadas na superfície das fibras foram o que menos influenciou esta propriedade.

No nosso trabalho, os ensaios de sorção de líquido pelas fibras de sisal submetidas a diferentes tratamentos mostraram que as fibras acetiladas sorveram cerca de 20 % menos água que as fibras sem tratamento, e que os tratamentos realizados não influenciaram as propriedades mecânicas das fibras de sisal. Entretanto, os compósitos com as fibras acetiladas não mostraram o desempenho esperado com relação à sorção de água. Os resultados de sorção de água mostraram que os compósitos com melhor desempenho foram os com as fibras acetiladas, mas este comportamento não é observado em todos os teores de fibras utilizados. A Tabela 8 apresenta os resultados da sorção de água (porcentagem da massa inicial) no 30º dia de ensaio, para os compósitos com as borrachas A (322 µm) e borracha B (740 µm) e as fibras de sisal sem tratamento, mercerizadas e acetiladas. Vê-se, como esperado, que a adição de fibras à matriz de borracha leva a um aumento na sorção de água pelos compósitos e que este aumento é proporcional ao aumento do teor de fibras na matriz. Laudo técnico de ensaios de imersão em fluidos (ASTM D 471/96 – relatório de ensaio número: 841964), realizado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) em amostras do estrado de borracha produzido pela Borcol Indústria de Borrachas apresentaram uma alteração de massa de cerca de $5,8 \pm 2,6$ % em 7 dias. Estes resultados mostram que a sorção de água obtida nos ensaios realizados no nosso trabalho com as matrizes das borrachas A e B, é semelhante à de produtos de borracha de pneus triturado comerciais.

Com relação à sorção de água em função do teor de fibras, dados verticais na Tabela 8, observamos nos ensaios realizados com a borracha de pneu e as fibras de sisal, que a adição de apenas 5 % de fibras sem tratamento (porcentagem relativa à massa total do compósito) na matriz levou a um aumento de cerca de 100 % na sorção de água dos compósitos com a borracha A e de cerca de 400% para os compósitos com a borracha B. Os aumentos foram calculados em relação à matriz sem fibras. Considerando que as fibras sem tratamento e as mercerizadas sorvem cerca de 80 % do seu peso quando imersas em água, 4 % da sorção de água dos compósitos com 5 % de fibras são devidos à sorção de água pelas fibras, e nos compósitos com 10 % de fibras esta porcentagem é igual a 8%. Nos compósitos com as fibras acetiladas, considerando que estas sorvem cerca de 65 % do seu peso quando imersas em água, apenas 3,2 % da sorção de água apresentada pelos

compósitos podem ser atribuídas às fibras e nos compósitos com 10 % de fibras acetiladas, esta porcentagem é de 6,5 %. Estes resultados indicam que a sorção de água pelos compósitos com 5 e 10 % de fibras é devido à sorção de água pelas fibras e também devido às imperfeições formadas na matriz com a adição das fibras. Entretanto, para os compósitos com 20 e 30 % de fibras de sisal este comportamento não é observado: a sorção de água pelos compósitos é inferior aquela esperada apenas devido à sorção de água pelas fibras. A sorção de água devido às fibras sem tratamento e as mercerizadas é de cerca de 16 % para os compósitos com 20 % de fibras e de 24 % para os compósitos com 30% de fibras. Estes valores são superiores, em todos os casos, aos obtidos experimentalmente para a sorção dos compósitos, como pode ser visto na Figura 75, que apresenta a tendência média da sorção de água em função do teor de fibras as borrachas A e B sem fibras, para os compósitos e para as fibras sem tratamento e tratadas. Nesta Figura a média da sorção de água devida apenas às fibras foi calculada de acordo com os resultados obtidos experimentalmente para sorção de água das fibras. Considerando-se sorção para as fibras sem tratamento e mercerizadas de 80 % e de 65% para as acetiladas, porcentagem em relação à massa inicial.

Com relação a mudanças na sorção de água devido ao tratamento de acetilação das fibras, dados horizontais na Tabela 8, vê-se que para os compósitos com a borracha A e teor igual a 5 % de fibras não ocorre variação na sorção de água com a acetilação das fibras de sisal. Quando o teor de fibras passa para 10 % vemos uma redução de aproximadamente 30 % na sorção de água com a acetilação das fibras de sisal. Nos compósitos com a borracha B, o tratamento de acetilação levou a uma redução de aproximadamente 50 % na sorção de água para os compósitos com 5% de fibras de sisal e de cerca de 10 % para os compósitos com 10 % de fibras. Entretanto, nos compósitos com teores de fibras iguais a 20 e 30 %, tanto na borracha A quanto na B, o tratamento de acetilação leva a um aumento na sorção de água. Este comportamento dos compósitos não era esperado e discorda de resultados de trabalhos descritos na literatura. O comportamento dos compósitos em relação á sorção de água, observado no nosso trabalho, pode ser equacionado da seguinte forma:

$$Y = [(A - Z) \times (\text{o teor de fibras na matriz})] + B$$

Onde: Y = porcentagem de sorção de água pelos compósitos;

A = sorção de água devido às fibras;

B = sorção de água devido às imperfeições na matriz;

$Z =$ é um fator que pode ser influenciado pela homogeneidade da distribuição das fibras dos compósitos, pela variação na distribuição das tensões sobre as fibras no processamento dos compósitos quando a razão borracha /fibras diminui, uma vez que a massa total dos compósitos é constante, pelo número de grupos OH livres para interagirem com a água e/ou pela restrição ao intumescimento imposta à matriz com a adição das fibras.

Para compósitos com 5 e 10 % de fibras o fator Z é mínimo e a sorção de água pelos compósitos é influenciada pelo tratamento realizado nas fibras sendo a soma das sorções devido às fibras e devido às imperfeições na matriz. Aumentado o teor de fibras nos compósitos este comportamento não é mais observado e o fator Z passa a influenciar no comportamento de sorção de água pelos compósitos. Para verificar se esta influência estava relacionada com a pressão de 10 toneladas durante 3 horas sobre as fibras. Foi realizado um experimento no qual fibras sem tratamento foram prensadas a temperatura ambiente, nas condições supracitadas, e depois imersas em água. A sorção de água obtida foi de 76 ± 1 % em relação à massa inicial, foram testadas 4 amostras. Este valor está dentro do erro experimental dos ensaios onde as fibras foram imersas sem serem submetidas à prensagem, 80 ± 10 % (item 4.3.1), indicando que o processamento utilizado para os compósitos não influencia no comportamento de sorção de água das fibras.

Tabela 8 - Resultados da sorção de água (porcentagem da massa inicial) no 30º dia de ensaio, para os compósitos com as borrachas A (320 μ m) e borracha B (740 μ m) e fibras de sisal sem tratamento, mercerizadas e acetiladas. Triplicata de amostra.

	A			B		
Sem Fibra	$3,3 \pm 0,1$			$2,1 \pm 0,2$		
	Sem Tratamento	Mercerizada	Acetilada	Sem Tratamento	Mercerizada	Acetilada
5% de fibras	$6,7 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,4$	$10,8 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,4$
10% de fibras	$11,4 \pm 0,8$	$10,6 \pm 0,3$	$8,0 \pm 0,3$	$10,8 \pm 0,1$	$8,8 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,1$
20% de fibras	$12,6 \pm 0,4$	$13,3 \pm 0,3$	$14,0 \pm 0,4$	$13,0 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,1$	$12,7 \pm 0,7$
30% de fibras	$14,4 \pm 0,2$	$14,8 \pm 1,2$	$15,1 \pm 0,3$	$15,5 \pm 2,7$	$14,2 \pm 1,2$	$16,1 \pm 0,8$

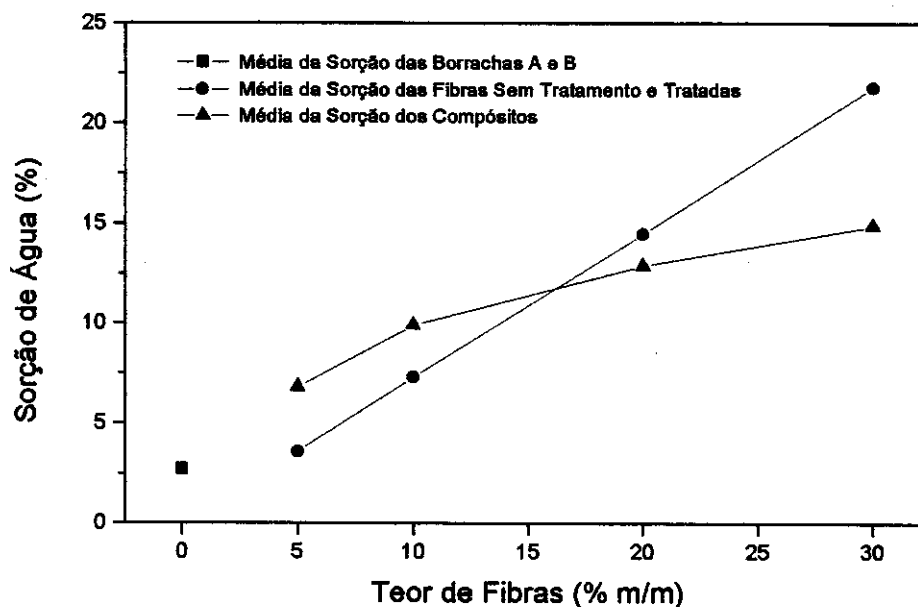


Figura 75 – Tendência média da sorção de água em função do teor de fibra (% m/m) das borracha A e B, das fibras sem tratamento e tratadas e dos compósitos. A média da sorção de água devida apenas às fibras foi calculada de acordo com os resultados obtidos experimentalmente, com 80 % de sorção para as fibras sem tratamento e as mercerizadas e 65% para as acetiladas, porcentagem em relação à massa inicial. A média da sorção de água dos compósitos foi calculada a partir dos resultados obtidos experimentalmente para os compósitos com as borrachas A e B e as fibras sem tratamento e tratadas.

5.4 – Perspectiva de utilização de compósitos com borracha de pneu triturado/ fibras de sisal

O estudo para a utilização das fibras de sisal em materiais compósitos com a borracha de pneu triturado está se iniciando com este projeto de doutorado. Para uma aplicação comercial, os resultados obtidos são preliminares uma vez que foram utilizadas fibras de apenas um lote do primeiro ano de colheita e o trabalho realizado por Chand e colaboradores mostra que as propriedades mecânicas das fibras variam com a idade da planta [22]. As amostras de borracha de pneu triturado utilizadas foram também do mesmo lote e como a Borcol processa pneus de procedência variada torna-se necessário um estudo maior para otimização do processamento destas borrachas e avaliação das suas propriedades.

Segundo Nunes e colaboradores [145] a viabilidade comercial de compósitos de borracha/fibras vegetais poderá ser obtida somente com a confecção destes no país de origem da fibra. No Brasil, apenas o setor automobilístico pode absorver cerca de 10 mil toneladas/ano de compósitos polímeros/fibras vegetais. De fibras de sisal poderiam ser utilizados 200 toneladas/ano [4]. Uma análise simples da viabilidade econômica da utilização dos tratamentos de mercerização e de acetilação nas fibras de sisal em materiais compósitos mostra que, em relação ao tratamento de mercerização das fibras, a substituição do hidróxido de sódio (US\$ 5,00/kg) por soda cáustica (US\$ 1,50/kg) reduziria os custos em cerca de 70 % nesta etapa do tratamento. No estudo realizado por Hill e colaboradores [147] observou-se que o preço de um material compósito confeccionado com fibras acetiladas é fortemente influenciado pelo custo do processo de acetilação. O custo estimado por tonelada de fibra de madeira para um processo com 20 % de aumento de massa da fibra com a acetilação é de cerca de US\$ 830,00.

O interesse industrial na obtenção de materiais compósitos com fibras de sisal é justificado pelas suas propriedades mecânicas e pelo seu preço. Akermo e colaboradores [148] desenvolveram um programa de um modelo de custos para produção de materiais compósitos e observaram que para compósitos processados através de moldagem por compressão, o custo final do material é dominado pelos custos das matérias primas, mesmo para baixos volumes de produção. Comparando o custo, no mercado brasileiro, das fibras comumente usadas em compósitos, vemos que o preço da fibra de sisal, cerca de US\$ 0,65/kg, é muito atrativo industrialmente quando comparado ao das fibras inorgânicas (US\$ 6,50/kg a fibra de vidro e US\$ 10,30/kg a manta de fibra de vidro), minerais (crisotila US\$ 1,10/kg) e sintéticas (fibra de polipropileno US\$ 5,00/kg e a fibra de carbono US\$ 500/kg). Com relação aos custos da matriz, a borracha de pneu triturado utilizada neste trabalho (borracha A com granulometria de 420 μ m) é comercializada pela Borcol por US\$ 400,00/tonelada que é cerca de 40 % do preço da borracha de butadieno-estireno (SBR) comercializada pela Petroflex em 1996 (US\$ 968,5/tonelada) [146].

Na estimativa de custos realizada por Akermo e colaboradores [148] para a produção de compósitos com fibras aleatórias a matéria prima corresponde à cerca de 65 % do valor final do produto. Considerando o custo da borracha de pneu triturado, das fibras de sisal, de um tratamento com solução 10 % de NaOH e do tratamento de acetilação das fibras, o valor da matéria prima para produção de compósitos de borracha de pneu triturado

com fibras de sisal acetiladas seria de cerca de US\$ 2,40/kg, e o produto final custaria cerca de US\$ 3,70/kg, que corresponde à cerca de 40 % do compósito polipropileno com fibras de vidro aleatórias obtido no trabalho de Akermo com uma produção otimizada.

A Indústria Amorim do Brasil Ltda. produz materiais de cortiça com borracha para vedação de líquido e gases, isolamento acústico e térmico e amortecimento de choques. Dois produtos comerciais, o CDM-15 e CDM-17 contêm cortiça com borracha de pneu na composição. Laudo técnico fornecido pela empresa em abril de 2001 mostra para o CDM-15 e CDM-17 que a resistência à tração é de 0,7 e 3,2 MPa e alongação na ruptura de 15 e 100 %, respectivamente. Os preços de venda destes produtos no Brasil são de R\$ 6,40/kg para o CDM-15 e de R\$ 5,20/kg para o CDM-17. A comparação destes produtos com os compósitos obtidos no nosso trabalho mostram que existem comercialmente aplicações para as quais os compósitos com borracha de pneu triturado/fibras de sisal acetiladas possuem uma relação custo/benefício que torna promissora sua utilização.

6 - CONCLUSÕES

Com relação aos compósitos:

- ↳ O tratamento de acetilação tornou a fibra de sisal mais compatível com a matriz de borracha de pneu triturado. Este resultado foi observado nos compósitos com as fibras acetiladas após terem sido mercerizadas. Os compósitos de borracha de pneu triturado/fibras mercerizadas e acetiladas mostraram desempenho superior em relação aos compósitos com as fibras sem tratamento e com as mercerizadas. Este desempenho foi influenciado pelo teor de fibras na matriz. Os teores nos quais se obteve melhor desempenho foram com 5 e 10 % de fibras. Nos teores de 20 e 30 % observou-se, através de microscopia eletrônica de varredura, uma má distribuição das fibras na matriz.
- ↳ Os compósitos com melhor desempenho foram os da borracha de granulometria de cerca de 320 μm /10 % de fibras mercerizadas e acetiladas e os da borracha de granulometria de cerca de 740 μm /5 % de fibras mercerizadas e acetiladas. Estes sorveram, respectivamente, 30 e 50 % menos água que os compósitos com as fibras sem tratamento, em 30 dias. Apresentaram tração na força máxima 30 e 25 % maior que os demais e deformação na ruptura de 60 e 75 %, respectivamente.
- ↳ No estudo realizado através de microscopia eletrônica de varredura, para a caracterização dos compósitos verificou-se que as fibras não são danificadas com as condições de processamento estabelecidas para os compósitos neste trabalho. A única modificação observada nas fibras foi uma mudança na geometria do lúmen. Com relação à matriz de borracha de pneu observamos que nas condições de processamento estabelecidas não se obtém uma matriz homogênea e que os fios de náilon presentes na borracha levam à formação de imperfeições.
- ↳ Resultados preliminares mostraram que os tratamentos de mercerização e de acetilação das fibras influenciaram positivamente o desempenho dos compósitos de cimento / fibras de sisal.

Com relação às fibras:

- ↙ A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi uma poderosa ferramenta para a realização do estudo e caracterização da estrutura das fibras de sisal. Através desta técnica investigou-se as mudanças ocorridas na superfície das fibras com os tratamentos de mercerização e de mercerização e acetilação. Após a mercerização as fibras apresentaram uma maior área efetiva de contato e com a mercerização e acetilação adquiriram um aspecto “plastificado”, com a deposição de poliacetato na superfície das fibras. Estas modificações morfológicas nas fibras aumentaram a adesão fibra/matriz. O tratamento de acetilação nas fibras de sisal levou à formação de junta adesiva mais forte, e o aumento da área efetiva de contato nas fibras após o tratamento de mercerização levou a uma maior adesão física entre as fibras e a matriz.
- ↙ As mudanças morfológicas ocorridas nos vasos condutores, presentes nas fibras de sisal, foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura. Os tratamentos de mercerização e de acetilação levaram às mesmas modificações na superfície dos vasos condutores observadas nas das fibras.
- ↙ A acetilação tornou as fibras de sisal mais hidrofóbicas. As fibras de sisal mercerizadas e acetiladas sorveram 20 % menos líquido (água e água de cimento) em relação às fibras sem tratamento e às mercerizadas.
- ↙ Não ocorreu variação significativa na resistência à tração das fibras de sisal após os diferentes tratamentos aplicados.
- ↙ Tanto o tratamento de mercerização quanto o tratamento de mercerização e acetilação promoveram um aumento na estabilidade térmica e modificaram o processo de decomposição das fibras de sisal.

7 - REFERÊNCIAS

1. Oashi, M.C.G., "Estudo da Cadeia Produtiva como Subsídio para Pesquisa e Desenvolvimento do Agronegócio do Sisal na Paraíba", Tese de Doutorado, Engenharia de Produção - UFSC, 1999.
2. Medina, J.C., "O sisal", Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo, São Paulo, 1954.
3. Lopez, O.H., "Utilização de Fibras Vegetais no Fibro-Cimento e no Concreto-Fibra", CEPED, p. 5-68, Camaçari/BA, 1982.
4. Nothenberg, M., "Cresce o Interesse pelo Uso de Fibras Naturais", *Plástico Moderno*, V. 263, p. 6-15, 1996.
5. Tsunechiro, A., "Receita Agrícola Brasileira: Houve Queda na Safra 1994/95?", *Informações Econômicas*, V. 25, p. 88-92, 1995.
6. Aguiar, G., "Área Ocupada pelas Lavouras", Aspectos Gerais da Agropecuária do Nordeste, Ed. Sudene, V. 3, p. 39-66, 1984.
7. Harris, M. (edit.), "Handbook of Textile Fibers", Harris Research Laboratories Inc., Washington, D.C., 1954.
8. Paula, C.M.S.S., "Estudo da Influência do Tratamento Químico de Fibras de Sisal na Resistência Mecânica de Compósitos Sisal/Epóxi", *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, 1996.
9. Mattoso, L.H.C.; Ferreira, F.C.; Curvelo, A.A.S., "Sisal Fiber: Morphology and Applications in Polymer Composites", p. 241-299, em Leão, A.L.; Carvalho, F.X.; Frollini, E. (eds.), "Lignocellulose-Plastic Composites", São Paulo, 1997.
10. Fengel, D.; Wegener, G., "Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlim, 1984.
11. Preston, R.D., "Natural Cellulose", p. 3-27, em Young, R.A.; Rowell, R.M., "Cellulose - Structure, Modification and Hydrolysis", John Wiley and Sons, New York, 1986.
12. Barkakaty, B.C., "Some Structural Aspects of Sisal Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 20, p. 2921-2940, 1976.
13. Barkakaty, B.C., "Polymer Deposition in Sisal Fibers: A Structural Investigation", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 24, p. 269-283, 1979.

14. El-Naggar, A.M.; El-Hosamy, M.B.; Zahran, A.H.; Zohdy, M.H., "Surface Morphology/Mechanical/Dyeability Properties of Radiation-Grafted Sisal Fibers", *American Dyestuff Report*, V. 81, p. 40-44, 1992.
15. Sabaa, M.W.; Mikhael, M.G.; Elkholy, 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. Mukherjee, P.S.; Satyanarayana, K.G., "Structure and Properties of Some Vegetable Fibres – Part 1 : Sisal Fibre", *Journal of Materials Science*, V. 19, p. 3925-3934, 1984.
20. Chand, N.; Joshi, S.K., "Temperature Dependence of Dielectric Behavior of Sisal Fibre", *Journal of Materials Science Letters*, V.13, p. 156-158, 1994.
21. Chand, N.; Sood, S.; Singh, D.K.; Rohatgi, P.K., "Structural and Thermal Studies on Sisal Fibre", *Journal of Thermal Analysis*, V. 32, p. 595-599, 1987.
22. Chand, N.; Hashmi, S.A.R., "Mechanical Properties of Sisal Fibre at Elevated Temperatures", *Journal of Materials Science*, V. 28, p. 6724-6728, 1993.
23. Almeida, J.R.M., "Fibre-Matrix Interface and Natural Fibre Composites", *Journal of Materials Science Letters*, V. 2, p. 578-580, 1991.
24. 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.
25. 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.

26. Selzer, R., "Environmental Influences on the Bending Properties of Sisal Fiber Reinforced Polymer Composites", *Advanced Composites Letters*, V. 4, p. 87-90, 1995.
27. 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.
28. 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, p. 55-61, 1994.
29. 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.
30. Castano V.M.; Martinez, L.; Sanchez, H.; Arita, I., "Preparation and Characterization of a Natural Fiber-Polymer Resin Composite", *Materials Letter*, V. 15, p.108-112, 1992.
31. Segre, N.C., "Reutilização de Borracha de Pneus Usados como Adição em Pasta de Cimento", Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, 1999.
32. Ali, N.A.; "Use of Ground Rubber Tyres in Portland Cement Concrete"; Congresse: Concrete 2000: Economic and Durable Construction Throng Excellence, Scotland, UK, p. 379-390, September 1993.
33. Rostami, H.; Lepore, J.; Silverstrim, T.; Zandi, I.; "Use of Recycled Rubber Tyres in Concrete"; Congresse: Concrete 2000: Economic and Durable Construction Throng Excellence, Scotland, UK, p. 391-399, September 1993.
34. Eldin, N.N.; Piekarski, J.A.; "Scrap Tires: Management and Economics" - *Journal of Environmental Engineering*, V. 119, p. 1217-1232, 1993.
35. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, V. 16, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1989.
36. Eldin, N.N.; Senouci, A.B., "Use of Scrap Tires in Road Construction", *Journal of Construction Engineering a Management*, V. 118, p. 561-576, 1992.
37. Schuster, R.H., "Recycling of Rubber: Problems and Strategies", II Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 1135-1143, São Paulo-SP, Outubro de 1993.
38. Smith, F.G.; Daniels, E.J.; Teotia, A.P.S., "Testing and Evaluating Commercial Applications of New Surface-Treated Rubber Technology Utilizing Waste Tires", *Resources, Conservation and Recycling*, V. 15, p. 133-144, 1995.

39. Kim, J.K., "Morphological Study of Deformation of Acrylonitrile/Butadiene Rubber Loaded with Crumb Rubber During Stretching", *Plastic, Rubber and Composites Processing and Applications*, V. 27, p. 362-368, 1998.
40. Kim, J.K.; Lee, S.H., "New Technology of Crumb Rubber Compounding for Recycling of Waste Tires", *Journal Applied Polymer Science*, V. 78, p. 1573-1577, 2000.
41. Goulart, E.A.; Mariotoni, C.A.; Sánchez, C.G., "A Utilização da Gaseificação de Pneus Usados em Leito Fluidizado para Produção de Energéticos", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 123-128, Out/Dez. 1999.
42. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, V. 19, John Wiley and Sons, New York, 1982.
43. Song, X.M.; Hwang, J., "A Study of the Microscopic Characteristics of Fracture Surface of MDI-Bonded Wood Fiber/Recycled Tire Rubber Composites Using Scanning Electron Microscopy", *Wood and Fiber Science*, V. 29, p. 131-141, 1997.
44. Bledzki, A.K.; Gassan, J., "Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres", *Progress in Polymer Science*, V. 24, p. 221-274, 1999.
45. Kumar, R.P.; Amma, M.L.G.; Thomas, S., "Short Sisal Fiber Reinforced Styrene-Butadiene Rubber Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 58, p. 597-612, 1995.
46. Kumar, R.P.; Thomas, S., "Tear and Processing Behavior of Short Sisal Fibre Reinforced Styrene Butadiene Rubber Composites", *Polymer International*, V. 38, p. 173-182, 1995.
47. Gatenholm, P., "Interfacial Adhesion and Dispersion in Biobased Composites. Molecular Interactions between Cellulose and Other Polymers". *Workshop Internacional - Aplicação de Fibras Vegetais na Indústria Automobilística*, São Carlos - SP, 1996.
48. Oksman, K.; Lindberg, H., "Influence of Thermoplastic Elastomers on Adhesion in Polyethylene-Wood Flour Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 68, p. 1845-1855, 1998.
49. Oksman, K.; Lindberg, H.; Holmgren, A., "The Nature and Location of SEBS-MA Compatibilizer in Polyethylene-Wood Flour Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 69, p. 201-209, 1998.
50. Flink, P.; Stenberg, B., "Mechanical Properties of Natural Rubber/Grafted Cellulose Fibre Composites", *British Polymer Journal*, V. 22, p.147-153, 1990.

51. Geethamma, V.G.; Mathew, K.T.; Lakshminarayanan R.; Thomas, S., "Composite of Short Coir Fibres and Natural Rubber: Effect of Chemical Modification, Loading and Orientation of Fibre", *Polymer*, V. 39, p. 1483-1491, 1998.
52. Geethamma, V.G.; Joseph, R.; Thomas, S., "Short Coir Fibre-Reinforced Natural Rubber Composites: Effects of Fiber Length, Orientation, and Alkali Treatment", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 55, p. 583-594, 1995.
53. Ismail, H.; Rosnah, N.; Rozman, H. D., "Curing Characteristics and Mechanical Properties of Short Oil Palm Fibre Reinforced Rubber Composites", *Polymer*, V. 38, p. 4059-4064, 1997.
54. Ismail, H.; Rosnah, N.; Rozman, H. D., "Effects of Various Bonding Systems on Mechanical Properties of Oil Palm Fibre Reinforced Rubber Composites", *European Polymer Journal*, V. 33, p. 1231-1238, 1997.
55. Ismail, H.; Rozman, H.D.; Jaffri, R.M.; Ishak Z.A.M., "Oil Palm Wood Flour Reinforced Natural Rubber Composites: The Effect of Filler Content and Size", *European Polymer Journal*, V. 33, p. 1627-1632, 1997.
56. Varghese, S.; Kuriakose, B.; Thomas, S.; Koshy, A.T., "Mechanical and Viscoelastic Properties of Short Fiber Reinforced Natural Rubber Composites: Effects of Interfacial Adhesion, Fiber Loading, and Orientation", *Journal of Adhesion Science Technology*, V. 8, p. 235-248, 1994.
57. Varghese, S.; Kurialose, B.; Thomas, S., "Stress Relaxation in Short Sisal-Fiber-Reinforced Natural Rubber Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 53, p. 1051-1060, 1994.
58. Mehta, P.K.; Monteiro, P.J.M., "Concreto: Estrutura, Propriedade e Materiais", Editora Pini Ltda., São Paulo, 1994.
59. Lea, F.M., "The Chemistry of Cement and Concrete", Chem. Pub. Comp., Inc., New York, 1971.
60. Bentur, A.; Mindess, S., "Fibre Reinforced Cementitious Composites", Elsevier Sc. Pub., London, 1990.
61. Agopyan, V., "O Emprego de Materiais Fibrosos na Construção Civil", Simpósio Internacional sobre Materiais Reforçados com Fibras na Construção Civil, p. 11-25, São Paulo, 1993.

62. Agopyan, V., "Materiais Reforçados com Fibras Vegetais", Simpósio Internacional sobre Materiais Reforçados com Fibras na Construção Civil, p. 29-38, São Paulo, 1993.
63. Bessel, T.J.; Mutuli, S.M., "The Interfacial Bond of Sisal-Cement Composites Using a Tensile Test", *Journal of Material Science Letter*, V. 1, p. 244-246, 1982.
64. Agopyan, V., "Materiais Reforçados com Fibras para a Construção Civil nos Países em Desenvolvimento: O Uso de Fibras Vegetais", Tese de Livre-Docência, Escola Politécnica - USP, 1991.
65. Ghavani, K., "Ultimate Load Behavior of Bamboo-Reinforced Lightweight Concrete Leams", *Cement and Concrete Composites*, V. 17, p. 281-288, 1995.
66. Oliveira M.J.E., "Influência dos Tratamentos Simples para a Fibra de Malva Empregada em Reforços de Argamassa de Cimento Portland", Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica - USP, 1989.
67. Jorillo Jr.; Verdejo, B.D.; Lopes Jr., R.G.; Baarde, R.O., "Stress-Strain Properties of Coir Fiber Reinforced Cement Composite in Axial Compression", *Journal Ferrocement*, V. 25, p. 221-238, 1995.
68. Agopyan, V.; John, V.M., "Durability Evaluation of Vegetable Fibre Reinforced Materials", *Building Research and Information*, V.20, p. 233-235, 1992.
69. Coutts, R.S.P., "Autoclaved Bamboo Pulp Fibre Reinforced Cement", *Cement and Concrete Composites*, V. 17, p. 99-106, 1995.
70. Zhu, W.H.; Tobias, B.C., "Air-Cured Banana-Fibre-Reinforced Cement Composites", *Cement and Concrete Composites*, V. 16, p. 3-8, 1994.
71. Al-Oraimi, S.K.; Seibi, A.C., "Mechanical Characterization and Impact Behaviour of Concrete Reinforced With Natural Fibres", *Composite Structure*, V. 32, p. 165-171, 1995.
72. Bledzki, A.K.; Reihmane, S.; Gassan, J., "Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 59, p. 1329-1336, 1996.
73. Joseph, K.; Mattoso, L.H.C., "Sisal Fibre Reinforced Polymer Composites: Status and Future", Third International Symposium on Natural Polymer and Composites, p. 333-343, São Pedro- SP, 2000.
74. Li, Y. Mai; L. Ye, "Sisal Fibre and Its Composites: A Review of Recent Developments", *Composites Science and Technology*, V. 6, p. 2037-2055, 2000.

75. Martin, A.R.; Silva, O.R.R.; Mattoso, L.H.C., "Caracterização Química e Estrutural de Diferentes Variedades de Fibras de Sisal", XIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais-CBECIMAT, p. 4540-4545, Curitiba-PR, Dezembro de 1998.
76. Segre, N.; Joekes, I., "Use of Tire Rubber Particles as Addition to Cement Paste", *Cement and Concrete Research*, V. 30, p. 1421-1425, 2000.
77. Oloyede, A.; Groombridge, P., "The Influence of Microwave Heating on the Mechanical Properties of Wood", *Journal of Materials Processing Technology*, V. 100, p. 67-73, 2000.
78. Larsson, P.; Simonson, R., "Acetylation of Solid Wood Using Microwave Heating", *Holz als Roh-und Werkstoff*, V. 57, p. 383-389, 1999.
79. Sreekala, M.S.; Kumaran, M.G.; Thomas, S., "Oil Palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification, and Mechanical Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 66, p. 821-835, 1997.
80. Kumar, R.P.; Thomas, S., "Dielectric Properties of Short Sisal Fibre Reinforced SBR Composites", *Science and Engineering of Composite Materials*, V. 8, p. 311-326, 1999.
81. Chand, N.; Verma, S.; Khazanchi, A.C., "SEM and Strength Characteristics of Acetylated Sisal Fibre", *Journal of Material Science Letters*, V. 8, p. 1307-1309, 1989.
82. Segre, N., "Avaliação da Estabilidade de Fibras de Polipropileno em Meios Agressivos de Materiais a Base de Cimento", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – UNICAMP, 1995.
83. Velpari, V.; Ramachandran, B.E.; Bhaskaran, T.A.; Pai, B.C.; Balasubramanian, N., "Alkali Resistance of Fibres in Cement", *Journal of Materials Science*, V. 15, p. 1579-1584, 1980.
84. ASTM D 3379-75 (Reapproved 1989): Standard Test Method for Tensile Strenght and Young's Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials.
85. Kulkarni, A.G.; Satyanarayana, K.G.; Sukumaran, K.; Rohatgi, P.K., "Mechanical Behaviour of Coir Fibres Under Tensile Load", *Journal of Material Science*, V. 16, p. 905-914, 1981.
86. Spurr, A.R., "A Low Viscosity Epoxy Resin Embedding Medium for Electron Microscopy", *Journal Ultrastructure Research*, V. 26, p. 31-43, 1969.
87. Juniper, B.E.; Cox, G.C.; Gilchrist, A.J.; Williams, P.R., "Techniques for Plant Electron Microscopy", Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1970.

88. Hayat, M.A., "Principles and Techniques of Electron Microscopy – Biology Applications", V. 1, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1970.
89. Dykstra, M.J., "A Manual of Applied Techniques for Biological Electron Microscopy", Plenum Press, New York, 1993.
90. ASTM D 1708-95: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic by Use of Microtensile Specimens.
91. ASTM D 412-92: Standard Test Method for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubbers and Thermoplastic Elastomers – Tension.
92. ASTM D 570-95: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics.
93. NBR 722-94: Argamassa e Concreto – Determinação da Resistência à Tração por Compressão Diametral de Corpos-de-prova Cilíndricos.
94. Ghosh, P.; Datta, C., "Scanning Electron Microscopic Studies on Some Chemically Modified Bast Fibres", *Journal of Material Science*, V. 25, p. 4415-4422, 1990.
95. Purz, J.H.; Fink, H.; Graf, H., "The Structure of Natural Cellulosic Fibres – Part 1: The Structure of Bast Fibres and their Changes by Scouring and Mercerization as Revealed by Optical and Electron Microscopy", *Das Papier*, V. 6, p. 315-324, 1998.
96. Hearle, J.W.S.; Simmens, S.C., "Electron Microscope Studies of Textile Fibres and Materials", *Polymer*, V. 14, p. 273-285, 1973.
97. Pitkethly, M.J., "The Use of Microscopy in the Evaluation of Fibre-Matrix Interfacial Properties", *Journal of Microscopy*, V. 169, p. 183-188, 1993.
98. Silveira, M., "Preparo de Amostras Biológicas para Microscopia Eletrônica de Varredura" p. 33-44, em Souza, W. (edit.), "Técnicas Básicas de Microscopia Eletrônica Aplicadas às Ciências Biológicas", Sociedade Brasileira de Microscopia, Rio de Janeiro, 1988.
99. Silva, G.G.; Souza, D.A.; Machado, J.C.; Hourston, D. J., "Mechanical and Thermal Characterization of Native Brazilian Coir Fiber", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 76, p. 1197-1206, 2000.
100. Sharma, H.S.S.; Kernaghan, K., "Thermogravimetric Analysis of Flax Fibres", *Thermochimica Acta*, V. 132, p. 101-109, 1988.
101. Souza, D.A.; Silva, G.G.; Machado, J.C., "Estudo das Propriedades Térmicas da Fibra de Coco através de DSC e Termogravimetria", IV Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador-BA, Setembro de 1997.

102. Wielage, B.; Lampke, T.H.; Marx, G.; Nestler, K.; Starke, D., "Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetric Analysis of Natural Fibres and Polypropylene", *Thermochimica Acta*, V. 337, p. 169-177, 1999.
103. Varma, D.S.; Varma, M.; Varma, I.K., "Thermal Behavior of Coir Fibres", *Thermochimica Acta*, V. 108, p. 199-210, 1986.
104. Samal, R.K.; Panda, B.B.; Rout, S.K.; Mohanty, M., "Effect of Chemical Modification on FTIR Spectra. I - Physical and Chemical Behaviour of Coir", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 58, p. 745-752, 1995.
105. Mwaikambo, L.Y.; Ansell, M.P., "The Effect of Chemical Treatment on the Properties of Hemp, Sisal, Jute and Kapok for Composite Reinforcement", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, V. 272, p. 108-116, 1999.
106. Abou-Sekkina, M.M.; Saafan, A.A.; Sakran, M.A.; Ewaida, M.A., "Effects of Tempering Time and Tempering Temperature of Caustic Mercerization of the Spectral and Electrical Properties of Egyptian Cotton Fibres", *Journal of Thermal Analysis*, V. 31, p. 791-801, 1986.
107. Hanser, D. L., (edit.), "Sprouse Collection of Infrared Spectra – Book 1 – Polymers", Sprouse Scientific Systems, Inc., Pennsylvania, 1987.
108. Mannan, K.H.M.; Munir, M.D.S., "Characterization of Jute Fibers Reacted with Soap-Glycerol Micelles", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 77, p. 852-856, 2000.
109. Dash, B.N.; Rana, A.K.; Mishra, H.K.; Tripathy, "Novel Low-Cost Jute-Polyester Composites. III-Weathering and Thermal Behavior", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 78, p. 1671-1679, 2000.
110. Sabaa, M.W., "Thermal Degradation Behaviour of Sisal Fibers Grafted with Various Vinyl Monomers", *Polymer Degradation and Stability*, V. 32, p. 209-217, 1991.
111. Albano, C.; González, J.; Ichazo, M.; Kaiser, D., "Thermal Stability of Blends of Polyolefins and Sisal Fiber", *Polymer Degradation and Stability*, V. 66, p. 179-190, 1999.
112. Joseph, K.; Thomas, S., "Dynamic Mechanical Properties of Short Sisal Fiber-Reinforced Low Polyethylene Composites", *Journal of Reinforced Plastic and Composites*, V. 12, p. 139-155, 1993.
113. Nutman, F.J., "Agave Fibres - Pt. I Morphology, Histology, Length, and Fineness; Grading Problems", *Empire Journal Experimental Agriculture*, V. 5, p. 75-92, 1936.

114. Esau, K., "Anatomia das Plantas com Sementes", Edgard Blücher LTDA., São Paulo, 1974.
115. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C., "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", Rio de Janeiro, 1991.
116. Glasser, W.G.; Taib, R.; Jain, R.; Kander, R., "Fiber-Reinforced Cellulosic Thermoplastic Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 73, p. 1329-1340, 1999.
117. Hill, C.A.S.; Cetin, N.S.; Ozmen, N., "Potential Catalysts for the Acetylation of Wood", *Holzforschung*, V.54, p. 269-272, 2000.
118. Canovas, M.F.; Selva, N.H.; Kawiche, G.M., "New Economical Solution for Improvement of Durability of Portland Cement Mortars Reinforcement with Sisal Fibers", *Materials and Structures*, V. 25, p. 417-422, 1992.
119. Savastano Jr.H.; Agopyan, V., "Transition Zone Studies of Vegetable Fibre-Cement Paste Composites", *Cement and Concrete Composites*, V. 21, p. 49-57, 1999.
120. Castro, J.; Naaman, A.E., "Cement Mortar Reinforced with Natural Fibers", *Journal of the American Concrete Institute*, V. 78, p. 69-78, 1981.
121. Tôledo Filho, R.D.; Scrivener, K.; England, G.L.; Ghavami, K., "Durability of Alkali-Sensitive Sisal and Coconut Fibres in Cement Mortar Composites", *Cement and Concrete Composites*, V. 22, p. 127-143, 2000.
122. ASTM D 276-87: Standard Test Methods for Identification of Fibers in Textiles.
123. Savastano, H.Jr.; Agopyan, V.; Nolasco, A.M.; Pimentel, L., "Plant Fibre Reinforced Cement Components for Roofing", *Construction and Building Materials*, V. 13, p. 433-438, 1999.
124. Savatano, H.Jr.; Warden, P.G.; Coutts, R.S.P., "Brazilian Waste Fibres as Reinforcement for Cement-Based Composites", *Cement and Concrete Composites*, V. 22, p. 379-384, 2000.
125. Chen, C.; Pan, E.; Amadei, B., "Determination of Deformability and Tensile Strength of Anisotropic Rock Using Brazilian Test", *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, V. 35, p. 43-61, 1998.
126. Kamst, G.F.; Vasseur, J.; Bonazzi, C.; Bimbenet, J.J., "A New Method for the Measurement of the Tensile Strength of Rice Grains by Using the Diametral Compression Test", *Journal of Food Engineering*, V. 40, p. 227-232, 1999.

127. Savastano, H.Jr.; Mabe, I.; Devito, R.A., "Fiber Cement Based Composites for Civil Construction", II International Symposium on Natural Polymers and Composites, p. 119-122, Itatiba- SP, Maio de 1998.
128. Mutua, J.M.; Gumbe, L.O.; Mutuli, S.M., "Some Mechanical Properties of Sisal Fibre Reinforced Concrete", *Discovery and Innovation*, V. 9, p. 189-196, 1997.
129. Mutua, J.M.; Gumbe, L.O.; Mutuli, S.M., "Interfacial Bond Strength for Sisal Fibre Concrete Composite", *Discovery and Innovation*, V. 10, p. 60-64, 1998.
130. Nair, K.C.M.; Diwan, S.M.; Thomas, S., "Tensile Properties of Short Sisal Fiber Reinforced Polystyrene Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 60, p. 1483-1497, 1996.
131. Brandrup, J.; Immergut, E.H. (edits.), "Polymer Handbook", John Wiley and Sons, New York, 1975.
132. Chantaratcharoen, A.; Sirisinha, C.; Amornsakchal, T.; Bualek-Limcharoen, S.; Meesiri, W., "Improvement of Interfacial Adhesion of Poly(m-phenylene isophthalamide) Short Fiber-Thermoplastic Elastomer (SEBS) Composites by N-Alkylation on Fiber Surface", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 74, p. 2414-2422, 1999.
133. Mallick. P.K., "Fiber-Reinforced Composites", Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
134. Agarwal, B.D.; Broutman, L.J., "Analysis and Performance of Fiber Composites", John Wiley and Sons, New York, 1990.
135. Joseph, K.; Medeiros, E.S.; Carvalho, L.H., "Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Out/Dez, p.136-141, 1999.
136. Ward, I. M.; Hadley, D.W., "An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers", John Wiley and Sons, England, 1993.
137. Termonia, Y, "Structure-Property Relationships in Short-Fiber-Reinforced Composites", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, V. 32, p. 969-979, 1994.
138. Termonia, Y, "Theoretical Study of the Stress Transfer in Single Fibre Composites", *Journal of Materials Science*, V. 22, p. 504-508, 1987.
139. Termonia, Y, "Tensile Strength of Discontinuous Fibre-Reinforced Composites", *Journal of Materials Science*, V. 25, p. 4644-4653, 1990.

140. Bisanda, E.T.N.; Ansell, M.P., "The Effect of Silane Treatment on the Mechanical and Physical Properties of Sisal-Epoxy Composites", *Composites Science and Technology*, V. 41, p. 165-178, 1991.
141. Joseph, K.; Thomas, S., "Effect of Ageing on the Physical and Mechanical Properties of Sisal-Fiber-Reinforced Polyethylene Composites", *Composites Science and Technology*, V. 53, p. 99-110, 1995.
142. Mitra, B.C.; Basak, R.K.; Sarkar, M., "Studies on Jute-Reinforced Composites, Its Limitations, and Some Solutions Through Chemical Modifications of Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 67, p. 1093-1100, 1998.
143. Mishra, S.; Naik, J.B., "Absorption of Water at Ambient Temperature and Steam in Wood Polymer Composites Prepared from Agro-waste and Novolac", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 68, p. 1417-1421, 1998.
144. Thomason, J.L., "The Interface in Glass Fibre-Reinforced Epoxy Resin Composites: Water Absorption, Voids and the Interface", *Composites*, V. 26, p. 477-485, 1995.
145. Nunes, R.C.R.; Visconte, L.L.Y., "Natural Fibers Reinforced Elastomeric Composites", p. 135-157, em Frollini, E.; Leão, A. L.; Mattoso, L.H.C., (eds.), "Natural Polymers and Agrofibers Based Composites", p. 135-157, São Paulo, 2000.
146. Anuário da Indústria Química Brasileira – ABIQUIM, São Paulo, 1997.
147. Hill, C.A.S.; Abdul Khalil, H.P.S.; Hale, M.D., "A Study of the Acetylation to Improve the Properties of Plant Fibres", *Industrial Crops and Products*, V.8, p. 53-63, 1998.
148. Akermo, M.; Astrom, B.T., "Modelling Component Cost in Compression Moulding of Thermoplastic Composite and Sandwich Components", *Composites*, V. 31, p. 319-333, 2000.

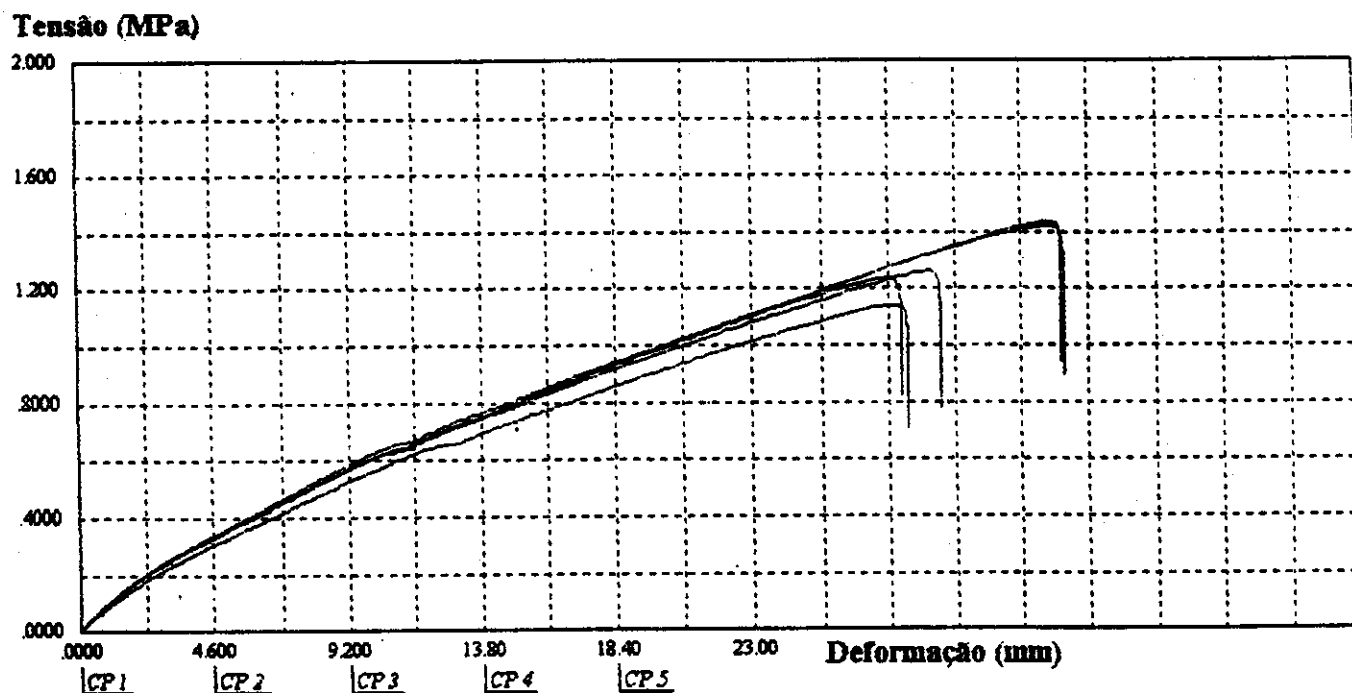
8 - ANEXOS

Figura 76 – Tensão (MPa) em função da deformação (mm) para a borracha A.

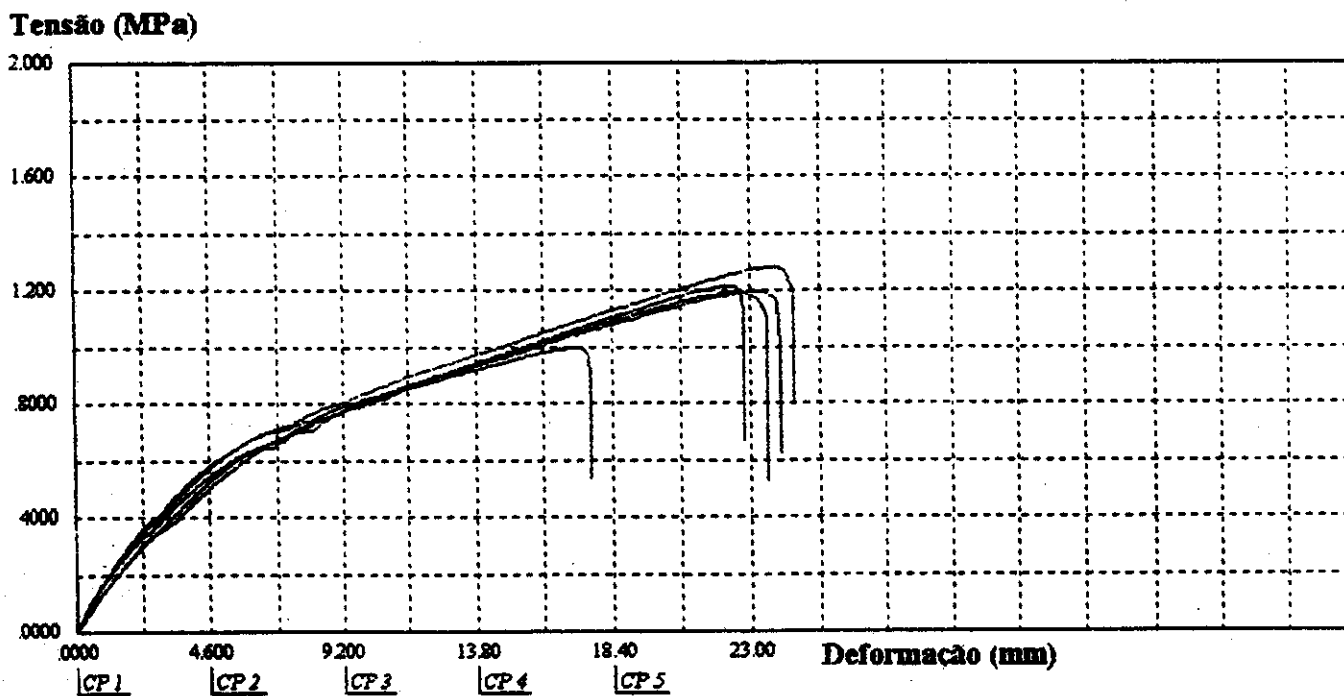


Figura 77 – Tensão (MPa) em função da deformação (mm) para compósitos com a borracha A e teor de fibras sem tratamento igual a 5 %.

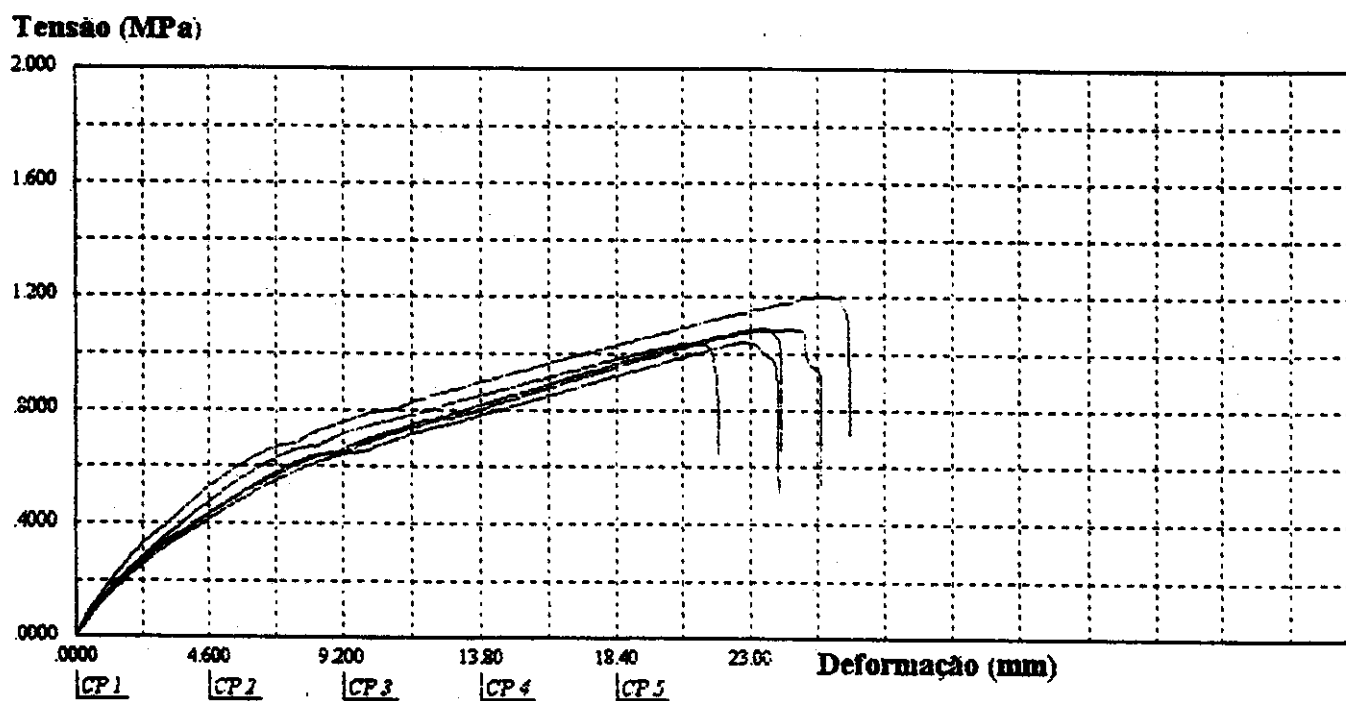


Figura 78 – Tensão (MPa) em função da deformação (mm) para compósitos com a borracha A e teor de fibras sem tratamento igual a 10 %.

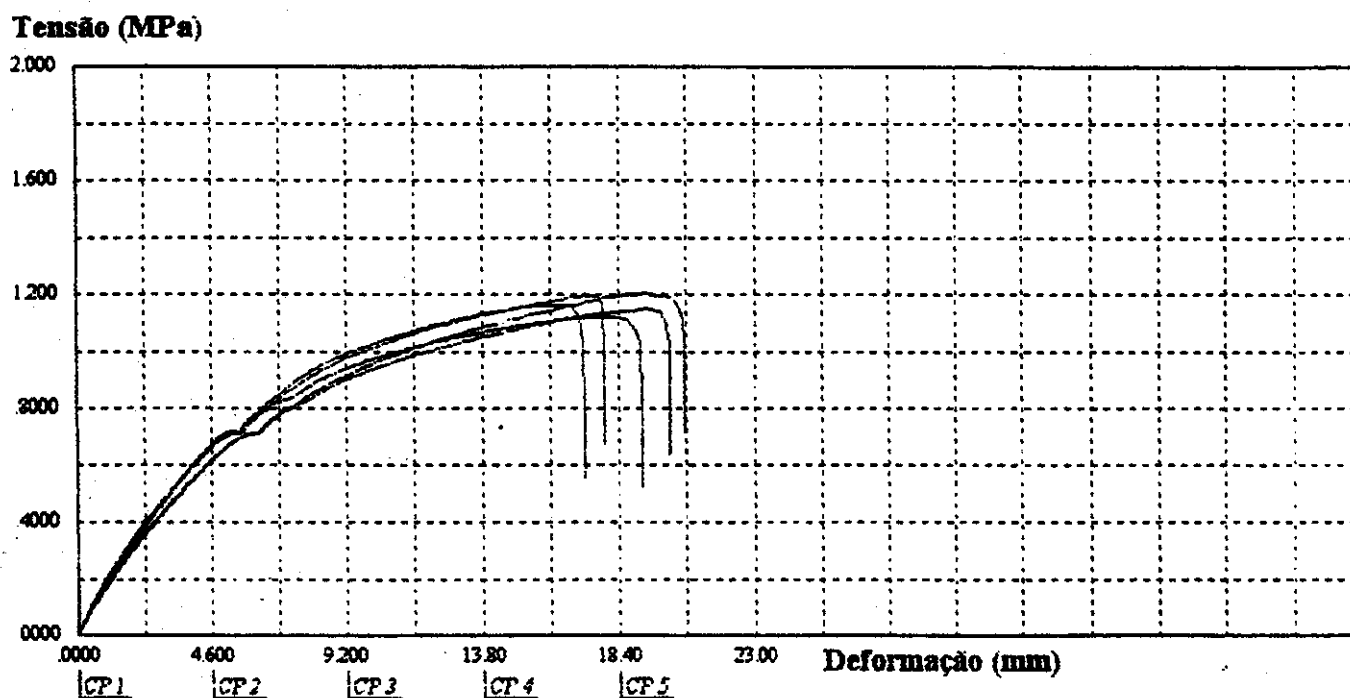


Figura 79 – Tensão (MPa) em função da deformação (mm) para compósitos com a borracha A e teor de 10 % de fibras mercerizadas (5% NaOH, 5h a 80 °C).

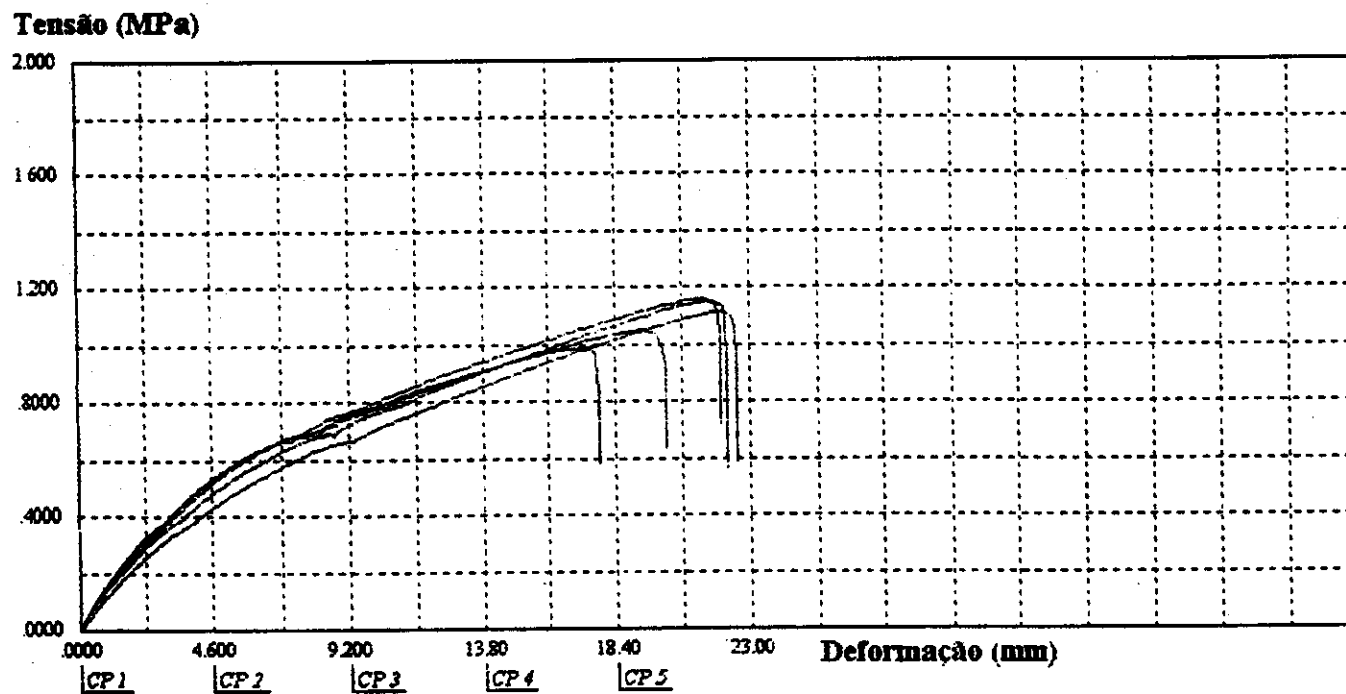


Figura 80 – Tensão (MPa) em função da deformação (mm) para compósitos com a borracha A e teor de 5 % de fibras mercerizadas (5% NaOH, 5h a 80 °C) e acetiladas.

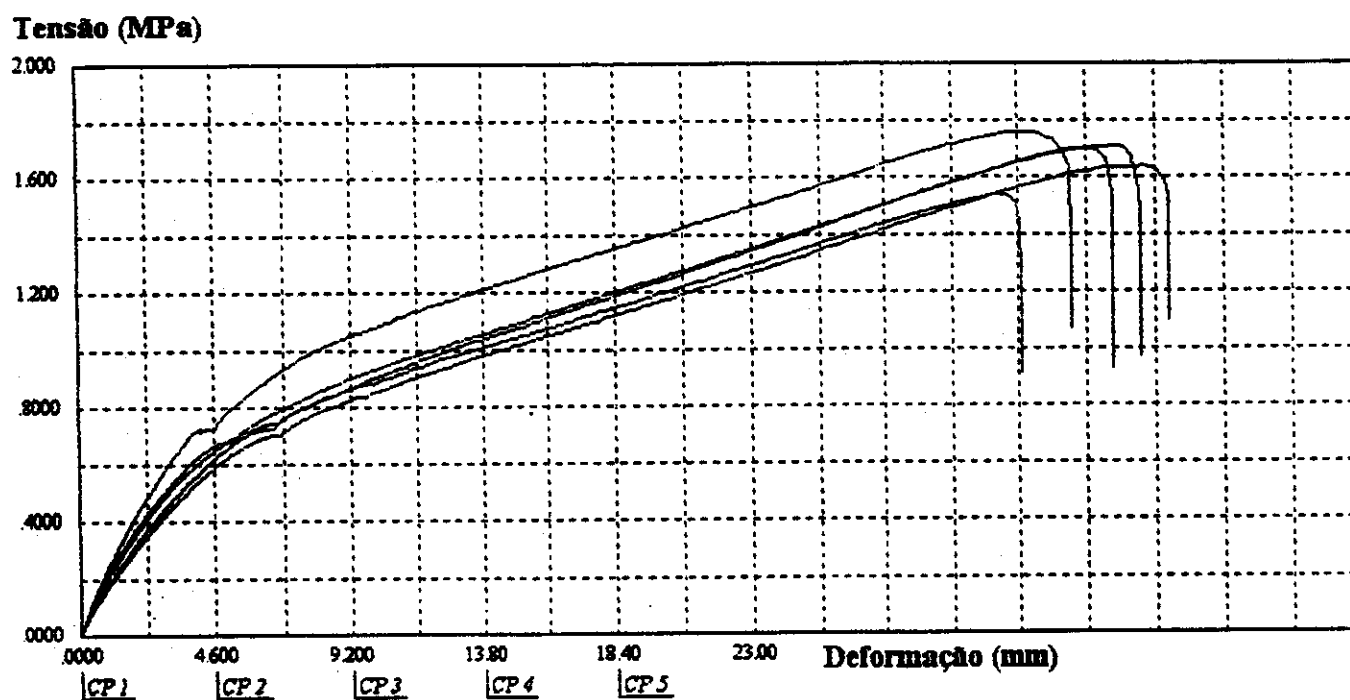


Figura 81 – Tensão (MPa) em função da deformação (mm) para compósitos com a borracha A e teor de 10 % de fibras mercerizadas (5% NaOH, 5h a 80 °C) e acetiladas.