

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

FABIANE LUCIA TEIXEIRA DE JESUS

ESTUDO COMPARATIVO DO TRATAMENTO ALCALINO DA FIBRA DE SISAL COM  
DIFERENTES REAGENTES QUÍMICOS.

BELO HORIZONTE

2018

FABIANE LUCIA TEIXEIRA DE JESUS

ESTUDO COMPARATIVO DO TRATAMENTO ALCALINO DA FIBRA DE SISAL COM  
DIFERENTES REAGENTES QUÍMICOS.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

Belo Horizonte

2018

FABIANE LUCIA TEIXEIRA DE JESUS

ESTUDO COMPARATIVO DO TRATAMENTO ALCALINO DA FIBRA DE SISAL COM  
DIFERENTES REAGENTES QUÍMICOS.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em:            /        /

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

---

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

---

Prof. Dr. Wellington Lopes

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Maria e Valdevino, que tanto amo e foram o suporte para a realização desta tão sonhada conquista!

À minha tia Ana Célia que me inspirou, me encorajou, me ensinou que tudo posso aprender através de esforço e dedicação.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e por guiar-me em minhas escolhas!

Aos meus pais;

Ao meu amor Leon;

Aos meus irmãos;

Aos professores que contribuíram para minha formação;

À equipe da assistência estudantil do CEFET-MG;

Aos meus amigos de classe, pelos longos anos juntos, amizade e parceria.

*“Todo homem prudente age com base no conhecimento, mas o tolo expõe sua insensatez.”*

***Provérbios, 13:16***

## RESUMO

A fibra de sisal, cujo nome científico é *Agave sisalana*, é uma fibra natural mundialmente comercializada e, particularmente, de expressiva produção brasileira. Fibras naturais são utilizadas como reforços em materiais compósitos e dentre os estudos envolvidos se destaca a otimização da interação matriz-reforço. Diversos métodos têm sido empregados para se modificar as fibras e, conseqüentemente, resultar em compósitos de melhor performance, a exemplo do tratamento alcalino. O presente trabalho objetivou realizar tratamentos alcalinos em fibra de sisal, utilizando diferentes reagentes, e avaliar, qualitativa e quantitativamente modificações químicas e morfológicas nas mesmas. Para tanto, fez-se uso de imersão em soluções de NaOH, KOH, LiOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>OH, por 96h em temperatura ambiente. Para a devida caracterização, as seguintes técnicas foram utilizadas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de potencial hidrogeniônico (pH), difração de raios X e análises térmicas. O FTIR indicou ter ocorrido remoção parcial de constituintes, a exemplo da lignina. As análises térmicas, TGA e DTG, pontuaram a temperatura de degradação da hemicelulose, lignina e celulose. Além disso, ratificou que os tratamentos alcalinos realizados nas fibras de sisal não provocaram mudanças significativas em relação à estabilidade térmica, sendo esta por volta de 220°C. A partir da análise de DRX foi possível inferir que a estrutura da celulose foi, a princípio, preservada e verificar que houve manutenção do índice de cristalinidade, 60%, mesmo após os tratamentos com bases. Os reagentes NaOH, LiOH e KOH, bases fortes, tiveram suas soluções reduzidas em pH de básico à neutro no intervalo de 0-48h, seguidas de estabilidade, contrastando com a baixa variação do potencial hidrogeniônico das fibras tratadas com NH<sub>4</sub>OH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Indicou-se, portanto, haver influência do pH e contra-íon nos tratamentos alcalinos. Por fim, o MEV comprovou que todos os tratamentos resultaram em desfibrilamento, ocasionando separação dos feixes de fibrilas, além de também corroborar com as outras análises.

*Palavras-chave: fibra de sisal; tratamento superficial; reagentes alcalinos;*

## ABSTRACT

The sisal fiber, whose scientific name is *Agave sisalana*, is a natural fiber known and worldwide marketed, particularly of expressive Brazilian production. Natural fibers are used as reinforcements in composites materials and, among the studies, the optimization of the matrix-reinforcement interaction is highlighted. Several methods have been employed to modify the fibers and, consequently, result in composites with better performance, such as alkaline treatments. The present work aimed to perform alkaline treatments in sisal fiber, using different reagents, and to evaluate, quantitatively and qualitatively, chemical and morphological changes. Thus, it was immersed in solutions of NaOH, KOH, LiOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>OH, for 96h at room temperature. For the proper characterization, the following techniques were applied: Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), pH analysis, X-ray diffraction (XRD) and thermal analyses. The FTIR showed partial removal of the constituents, such as lignin. Thermal analyses, TGA and DTG, punctuated the degradation temperature of hemicellulose, lignin and cellulose. In addition, it confirmed that alkaline treatments carried out on sisal fibers did not cause significant changes in thermal stability, which was around 220°C. From the XRD analysis it was possible to infer that the cellulose structure was preserved and verified that the crystallinity index was maintained, 60% even after the treatments using bases. The NaOH, LiOH and KOH reagents had their base solutions reduced in pH from base to neutral in the range of 0-48h, followed by stability, in contrast to the low change in the hydrogenation potential of the fibers treated with NH<sub>4</sub>OH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Therefore, it was indicated that pH and counter-ion influence on alkaline treatments. Finally, the SEM showed that all the treatments resulted in defibrillation and separation of the fibrillar bundles, corroborating also with the other analyses.

*Keywords: sisal fibers; superficial treatments; alkaline reagents.*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação das combinações possíveis em compósitos com matriz cerâmica, metálica e polimérica.....	17
Figura 2 – Lâminas com reforço submetidas à tração uniaxial longitudinal.....	18
Figura 3 – Diagrama esquemático apresentando conceitos de interface e interfase em materiais compósitos.....	19
Figura 4 – Diagrama esquemático dos mecanismos de adesão na interface fibra-matriz.....	21
Figura 5 – Representação da estrutura de uma célula vegetal – fibra lignocelulósica.....	22
Figura 6 – Estrutura da celulose com unidades repetitivas de anhidrocelobiose.....	23
Figura 7 – Esquema de orientação molecular de uma microfibrila de celulose.....	23
Figura 8 – Microfibrilas constituídas de porções cristalinas, as micelas, que são formadas por segmentos de moléculas de celulose ordenadas.....	24
Figura 9 – Estrutura dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses.....	25
Figura 10 – Estrutura química dos álcoois da lignina.....	26
Figura 11 – Classificação das fibras vegetais.....	27
Figura 12 – Planta Sisal - <i>Agave sisalana</i> .....	29
Figura 13 – Seção transversal de fibras de sisal obtida por MEV.....	30
Figura 14 – Plano de trabalho.....	33
Figura 15 – Porção de fibra de sisal utilizada por amostra.....	34
Figura 16 – Imersão das fibras de sisal em soluções básicas.....	35
Figura 17 – Amostras preparadas para ensaios de caracterização.....	36
Figura 18 – Espectros de FTIR, por amostra.....	38
Figura 19 – Comparação dos espectros para as fibras tratadas (24 e 96h) com a sisal pura....	41

Figura 20 – Curvas de análise termogravimétrica, por amostra.....	44
Figura 21 – Difrátogramas, por amostra.....	48
Figura 22 – Análise da variação do pH ao longo do tempo para 24h (a) e 96h (b) de imersão.....	52
Figura 23 – Microscopias de varredura para amostra pura e com tratamentos alcalinos.....	53
Figura 24 – Reação química proposta para celulose com bases fortes.....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de algumas fibras naturais.....	28
Tabela 2 – Propriedades mecânicas de algumas fibras vegetais como reforço em compósitos.....	28
Tabela 3 – Comparação das propriedades mecânicas da fibra de sisal reportadas na literatura.....	30
Tabela 4 – Identificação das principais bandas dos espectros FTIR para fibras de sisal.....	42
Tabela 5 – Valores aproximados dos índices de cristalinidade calculados pelos difratogramas.....	51

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo Geral .....	14
2.2 Objetivos Específicos .....	14
3 REVISÃO LITERÁRIA.....	15
3.1 Fibras naturais .....	15
3.2 Compósitos .....	16
3.2.1 Reforço .....	17
3.2.2 Matriz .....	18
3.2.3. Interface/Interfase matriz-reforço.....	19
3.3 Estrutura e composição das fibras vegetais .....	21
3.3.1 Celulose .....	22
3.3.2 Hemicelulose.....	24
3.3.3. Lignina.....	25
3.3.4 Constituintes menores .....	26
3.4 Fibras vegetais na fabricação de compósitos.....	27
3.4.1 Fibra de sisal.....	29
3.5 Modificação superficial de fibras naturais.....	31
3.5.1 Tratamento alcalino .....	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Metodologia.....	33
4.2 Tratamento alcalino das fibras.....	34
4.3 Técnicas de caracterização .....	36
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	36
4.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	36
4.3.3 Análises térmicas (TGA e DTG) .....	37

4.3.4 Difração de raios X (DRX).....	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
5.1 Espectroscopia de infravermelho.....	38
5.2 Análise termogravimétrica .....	44
5.3 Difração de raios X.....	47
5.4 Potencial hidrogeniônico .....	51
5.5 Microscopia eletrônica de varredura .....	53
6 CONCLUSÃO.....	59
7 TRABALHOS FUTUROS .....	61
REFERÊNCIAS .....	62

## 1 INTRODUÇÃO

Em um cenário mundial onde a preocupação com a escassez dos recursos não renováveis é crescente, muito esforço tem sido feito na tentativa de substituição de materiais sintéticos por materiais orgânicos oriundos de fontes renováveis (GONZAGA, 2014). Nesse sentido, políticas de descarte e propostas de reciclagem de materiais compósitos têm sido discutidas em debates de proteção ambiental e de engenharia. A substituição parcial de compósitos sintéticos por compósitos reforçados por fibras naturais tem sido uma alternativa em projetos estruturais contribuindo para uma engenharia menos agressiva e mais sustentável. (FERREIRA, 2017).

De acordo com o acervo literário disponível, as fibras de sisal destacam-se, dentre as fibras naturais, como uma das mais promissoras na substituição dos materiais sintéticos convencionais. Tal fato se deve à abundância, baixo preço, biodegradabilidade, propriedades mecânicas e propriedades específicas relevantes desse material. O Brasil, a partir de dados coletados no ano de 2014, apresentou uma produção estimada de 140.000 toneladas por ano, sendo o maior produtor mundial. Assim sendo, Gonzaga (2014) sugere que deve-se buscar alternativas para o uso mais intensivo dessa fibra, que vão além dos usos já tradicionais.

A maior dificuldade de obter compósitos utilizando materiais de fontes renováveis é a adesão entre a interface fibra/matriz. A maioria das fibras são de natureza polar e hidrofílicas e a matriz polimérica apolar e hidrofóbica, fazendo com que gere baixa adesão e possíveis aglomerações de ambos no compósito (SILVA, 2018). A solução encontrada para melhorar a adesão interface entre os componentes é o uso de fibras naturais modificadas a partir de tratamentos físicos e químicos. Tais métodos visam aumentar a compatibilidade entre fibra e matriz, o que resulta em compósitos de melhor performance.

Os tratamentos são aplicados às fibras *in natura* e envolvem reações de esterificação, eterificação, acetilação, benzilação, além de modificações a plasma e em soluções alcalinas (MACHADO et al, 2009). O comportamento das fibras vegetais quando expostas a soluções alcalinas tem sido observado e utilizado de forma benéfica na fabricação de compósitos com matriz polimérica (LIMA, 2004). Nesse contexto, este trabalho buscou investigar a influência do tratamento superficial com diferentes bases nas propriedades químicas e morfológicas de fibras de sisal, almejando melhor compreender suas modificações para assim otimizar a adesão matriz-reforço em materiais compósitos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Realizar tratamento alcalino das fibras de sisal, utilizando os reagentes: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio, carbonato de sódio e hidróxido de amônio. E avaliar, qualitativa e quantitativamente, modificações químicas e morfológicas das mesmas.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Preparo e seleção das fibras de sisal comercial;
- Imersão em soluções alcalinas;
- Monitoramento do pH no decorrer nos tempos de 24h, 48h e 96h;
- Caracterização química e morfológica das amostras, antes e após a imersão, empregando as técnicas de: microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier;
- Avaliar modificações nas fibras de sisal após tratamento em diferentes meios alcalinos ao longo do tempo.

### 3 REVISÃO LITERÁRIA

#### 3.1 Fibras naturais

“Existem diferentes maneiras de classificar as fibras, na forma mais comumente empregada, a primeira distinção é feita entre as fibras naturais e sintéticas. Em seguida as fibras naturais são divididas de acordo com a sua origem, podendo ser vegetais, animais e minerais” (GONZAGA, 2014).

As fibras naturais de origem vegetal, também denominadas fibras lignocelulósicas, são um complexo polimérico heterogêneo tendo como principais componentes a celulose, hemicelulose e lignina. Além desses componentes são encontrados compostos inorgânicos e orgânicos (pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras, graxas, entre outros). (GALVANI; FÉLIX, 2017).

As fibras vegetais são aplicadas em diversos segmentos industriais, como por exemplo o têxtil, automobilístico, aeroespacial, de alimentos e construção civil. (GALVANI; FÉLIX, 2017). Seu uso abrange também a utilização como material de reforço na construção de compósitos a base de matrizes poliméricas, entre outras aplicações.

Segundo Cantalino e Torres (2014), as fibras naturais apresentam muitas vantagens em relação as fibras sintéticas: leveza, resistência, fontes naturais renováveis e biodegradabilidade. Além disso, geram trabalho na agricultura auxiliando o desenvolvimento socioeconômico de forma sustentável.

O Brasil encontra-se numa posição de destaque no setor agrícola comparado aos demais países da América do Sul, apresentando uma área de aproximadamente 8,5 milhões de km<sup>2</sup>, das quais 5-6% são terras aráveis, além disso, o país é privilegiado geograficamente, com ótimas condições climáticas e solos férteis para o cultivo de diversas espécies de plantas. (PIRES, 2009).

“Nesse cenário favorável, o Brasil está entre os dez mais importantes produtores de fibras vegetais do mundo” (GALVANI; FÉLIX, 2017), “sendo o maior produtor de fibras de sisal (*Agave sisalana*) e o quarto maior produtor de fibras de coco (*Cocos nucifera*)”. (PIRES, 2009).

Gonzaga (2014) afirma que “as fibras de sisal destacam-se, entre as fibras naturais, como uma das mais promissoras na substituição de materiais sintéticos convencionais devido a sua abundância e baixo preço”. No entanto, Gonzaga (2014) completa ao dizer que o Brasil como maior produtor mundial, com uma produção estimada de 140.000 toneladas por ano, ainda tem pouca utilização para essa fibra de grande potencial na indústria brasileira.

De acordo com Pires (2009), a importância das fibras naturais vem sendo enfatizada desde o ano de 2006 com adventos de eventos, como o Congresso Internacional de Fibras Naturais, realizado em 2009 na Bahia, que fomentam discussões relatando a importância das fibras naturais não só para produtores e indústria, mas também para os consumidores e o meio ambiente em todo o mundo.

Segundo Costa et al. (2016) “as fibras lignocelulósicas são excelentes matérias-primas para a química de polímeros e compósitos, o que pode ser comprovado pelo elevado número de patentes nacionais e internacionais e o elevado número de produtos já comercializados”. Entretanto, a atividade de utilização das fibras lignocelulósicas como reforço em materiais poliméricos é uma atividade econômica em franco desenvolvimento, sendo necessária pesquisa contínua para desenvolver métodos de aplicação de fibras lignocelulósicas que aproveitem em sua totalidade as características únicas das várias matrizes lignocelulósicas existentes (COSTA et al., 2016).

Dessa forma as fibras vegetais, “estão se tornando alternativas importantes para utilização como material de reforço de matrizes poliméricas, em substituição às tradicionais fibras sintéticas, o que pode representar uma considerável expansão de mercado para países agroindustriais, como o Brasil” (JUNIOR, 2006).

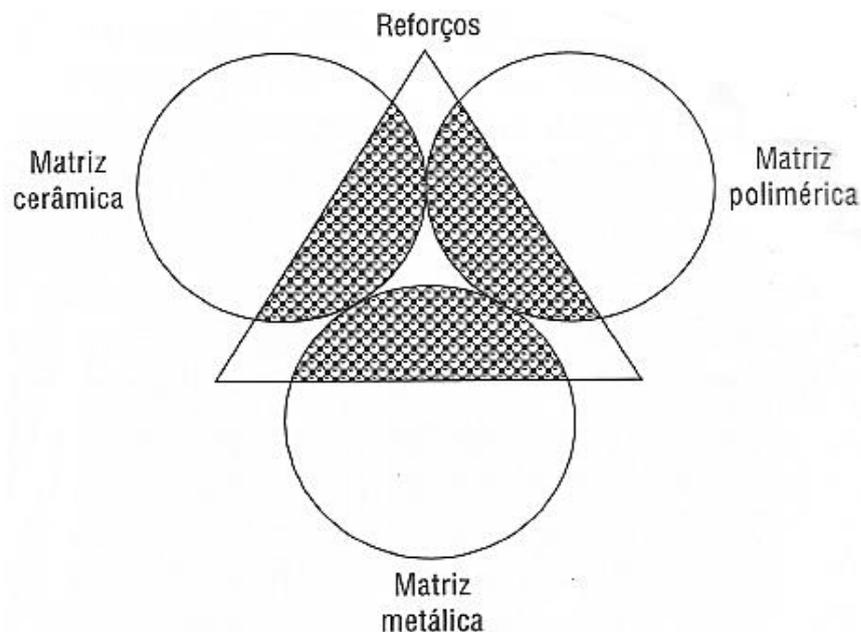
### 3.2 Compósitos

Compósitos se diferem de materiais convencionais. Segundo a Almaco (2017, p.10), materiais compósitos consistem em duas ou mais fases físicas distintas, em que pelo menos uma apresenta característica filamentar fibrosa ou particulada, dispersa e envolta em uma fase contínua, denominada matriz (ligante).

A origem desta classe de materiais, baseou-se em estruturas de compósitos naturais como, por exemplo, as madeiras, os ossos e os tecidos musculares. A análise destes materiais primitivos formados há milhares de anos, possibilitou o desenvolvimento de projetos e dispositivos de tecnologia de ponta aplicados em aeronaves e helicópteros, implantes ortopédicos e odontológicos; veículos de formula 1; plataformas marítimas de petróleo; pontes; telescópios; instrumentos musicais; e estruturas inteligentes em geral (PARDINI; NETO, 2006).

Os resultados obtidos com a combinação de diferentes materiais apresentam propriedades peculiares que nenhum de seus constituintes possui isoladamente. Os reforços, fibras ou partículas extremamente resistentes, rígidos e leves, são aglutinados, protegidos e estabilizados geometricamente por matrizes cerâmicas, metálicas ou poliméricas, Figura 1.

**Figura 1 – Representação das combinações possíveis em compósitos com matriz cerâmica, metálica e polimérica.**



Fonte: PARDINI; NETO, 2006.

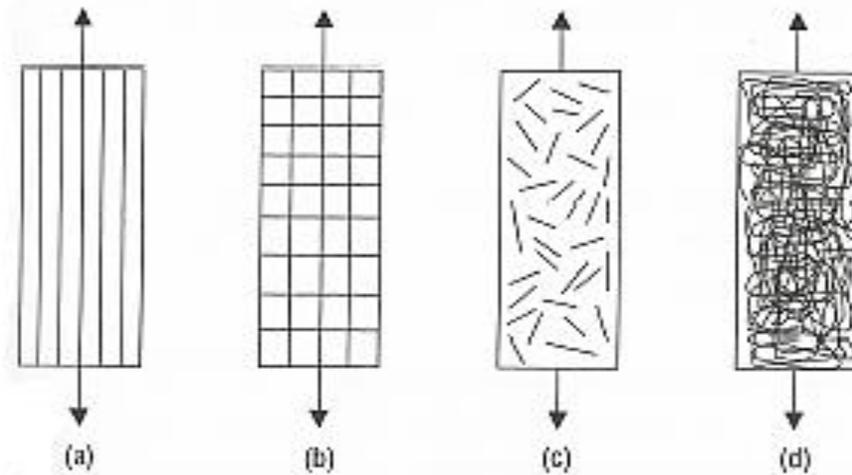
### 3.2.1 Reforço

As fibras são responsáveis pelo reforço do material, apresentando geralmente elevada resistência a tração e flexão, além de elevado módulo de elasticidade. Elas podem ser utilizadas cortadas (descontínua) e orientadas randomicamente em aplicações de baixo desempenho ou como fibras unidirecionais contínuas em aplicações que exigem maior desempenho (POTTER; KEVIN. 1997 apud GOSS, 2010).

A orientação das fibras é um fator de grande importância nas propriedades finais dos compósitos. A máxima resistência é alcançada na direção que coincide com a máxima orientação axial das fibras. Além disso, as fibras podem ser utilizadas de forma contínua ou curtas (picadas).

Os compósitos obtidos com fibras contínuas podem apresentar reforço unidirecional ou reforço bidirecional (tecidos). Nestes casos, o material é moldado de forma que, em cada camada do compósito, a fase de reforço é contínua e dotada de uma orientação preferencial (PARDINI; NETO, 2006). Na Figura 2, estão ilustrados alguns casos particulares de lâminas compósitas.

**Figura 2 – Lâminas com reforço submetidas à tração uniaxial longitudinal.**



Fonte: PARDINI; NETO, 2006.

Legenda: a) unidirecional; b) tecido bidirecional balanceado; c) fibras picadas; d) manta contínua; submetidas a esforços de tração uniaxial longitudinais.

### 3.2.2 Matriz

A matriz também é um constituinte muito importante na elaboração de um compósito. Tem como principais funções a agregação das fibras, dando proteção à superfície das mesmas contra danos por abrasão e atenuando os efeitos adversos das condições ambientais, como altas temperaturas e umidade, durante a utilização do compósito. A matriz deve ter uma adesão adequada à superfície do reforço, de tal forma que, durante o carregamento aplicado ao compósito, tenha capacidade de se deformar e transferir a carga para as fibras contínuas e/ou descontínuas (MAYER, 2003 apud NUNES, 2013).

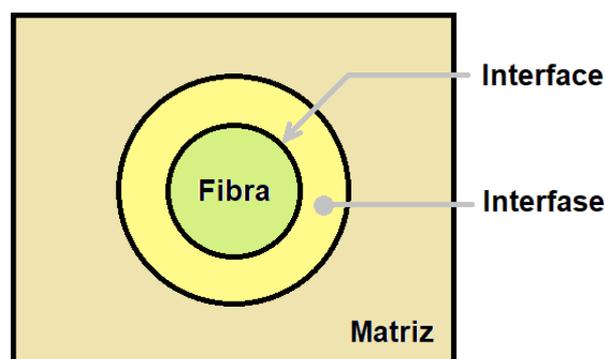
É essencial que as forças de ligação adesivas entre a fibra e a matriz sejam grandes, com o objetivo de minimizar a extração das fibras. Força de ligação é uma consideração importante na escolha de uma combinação matriz-fibra. A escolha correta da matriz possibilita a obtenção de propriedades específicas (ABMACO, 2009).

### 3.2.3. Interface/Interfase matriz-reforço

As propriedades dos compósitos são intimamente dependentes das propriedades dos materiais que os constituem. Dessa forma, os teores relativos das fases constituintes, sua distribuição, geometria da fase de reforço (forma, tamanho e orientação) e ligação interfacial matriz/fase de reforço controlam as propriedades finais do material (GIBSON, 1994 apud JUNIOR, 2006). Segundo Callister (2008), é necessário que as forças de ligação adesivas entre a fibra e a matriz sejam suficientemente grandes para minimizar o arrancamento das fibras e possibilitar a máxima transmissão da tensão de uma matriz de baixa resistência mecânica para as fibras mais resistentes.

Conforme Burakowski e Rezende (2001), frequentemente as interações físicas e químicas entre a fibra e a matriz conduzem a um gradiente de estruturas. Essa região interfacial, responsável pelo processo de adesão, é conhecida como interfase como apresentado na Figura 3. Na interface normalmente existe uma descontinuidade na natureza química, cristalina e nas propriedades mecânicas. As características da interface são determinadas pela descontinuidade nas propriedades e são específicas para cada tipo de combinação matriz-reforço, onde a rugosidade do reforço deve ser levada em consideração (NOSSA, 2011).

**Figura 3 – Diagrama esquemático apresentando conceitos de interface e interfase em materiais compósitos.**



Fonte: BURAKOWSKI; REZENDE, 2001. (modificada)

Os tipos de adesão dependem de fatores como presença de impurezas, adição de agentes de acoplamento ou modificadores de superfície. A adesão fibra-matriz nos materiais compósitos pode se dar por diversos mecanismos, dentre eles: adesão por encaixe mecânico das cadeias da matriz polimérica em rugosidades existentes na superfície da fibra, atração eletrostática, formação de ligações químicas ou interdifusão dos materiais (NOSSA, 2011).

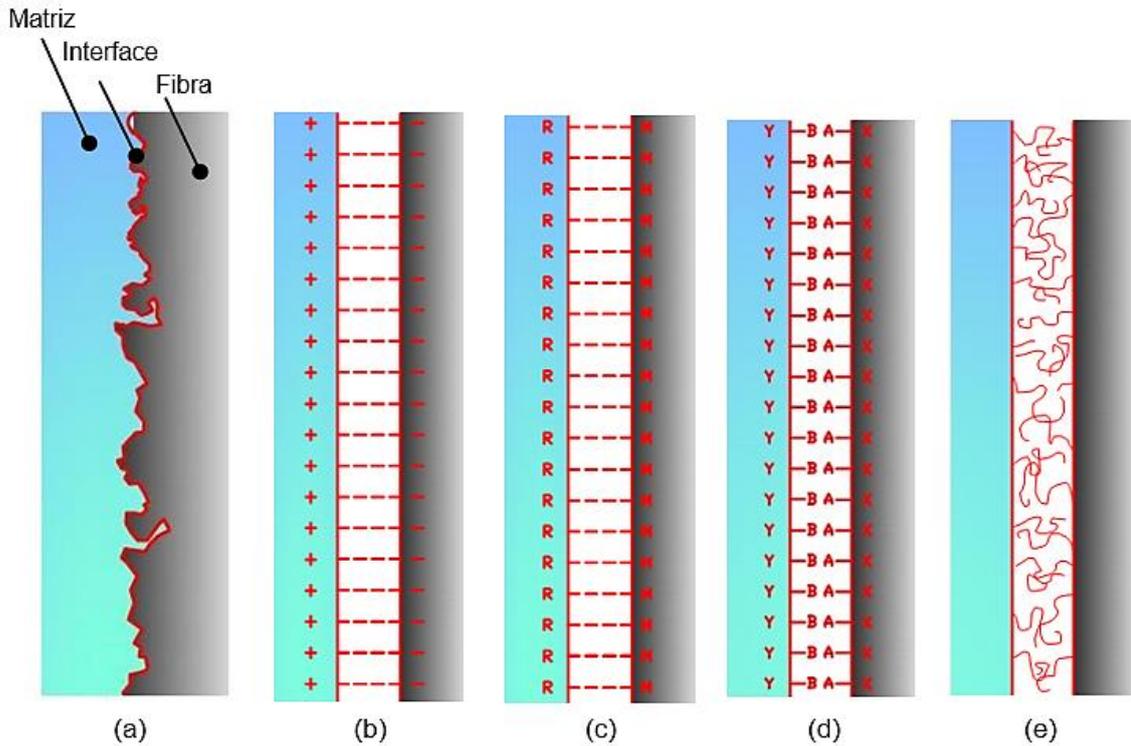
Nossa (2011), afirma “que em interações mecânicas, ocorre o chamado *interlocking* ou *keying* entre as duas superfícies”, podendo ser observado na Figura 4-a. “Em muitos casos a interação mecânica não é o único fenômeno a atuar na interface do material, ele pode ocorrer em conjunto com outros mecanismos de adesão” (NOSSA, 2011).

Segundo Nossa (2011), ao ocorrer adesão eletrostática entre reforço-matriz, uma das superfícies é negativamente carregada ao passo que a outra é carregada positivamente (Figura 4-b), resultando em atração eletrostática, em magnitude dessas cargas, entre os componentes do compósito. Ressalta-se que interações eletrostáticas são de curto alcance e, portanto, só são efetivas em pequenas distâncias da ordem de dimensões atômicas, sendo essencial certificar-se de que não existe contaminação nas superfícies do reforço e da matriz, pois esse fator determinará a efetivação desse mecanismo de adesão (NOSSA, 2011).

“A adesão química é dada por ligações químicas que, no contexto da ciência do compósito, são ligações formadas entre grupos químicos na superfície do reforço e grupos compatíveis na matriz” (Figura 4-c) (NOSSA, 2011). Agentes de acoplamento são usados para promover esse tipo de adesão, “como exemplo os silanos, que são comumente empregados por acoplamento de grupos óxidos na superfície do vidro para ligação com moléculas de matrizes poliméricas” (NOSSA, 2011). Esse tipo de adesão está representado na Figura 4-d.

A adesão por reação ou interdifusão ocorre quando átomos ou moléculas dos dois componentes do material compósito se difundem na interface. Para interfaces envolvendo polímeros esse tipo de adesão pode, em termos simples, ser considerado como um emaranhado de moléculas (NOSSA, 2011).

**Figura 4 – Diagrama esquemático dos mecanismos de adesão na interface fibra-matriz.**



Fonte: NOSSA, 2011.

Legenda: a) adesão mecânica; (b) adesão eletrostática; (c) adesão química, em que R e X representam grupos químicos compatíveis; (d) adesão química com a aplicação de um agente de acoplamento; (e) adesão por reação ou interdifusão envolvendo polímeros.

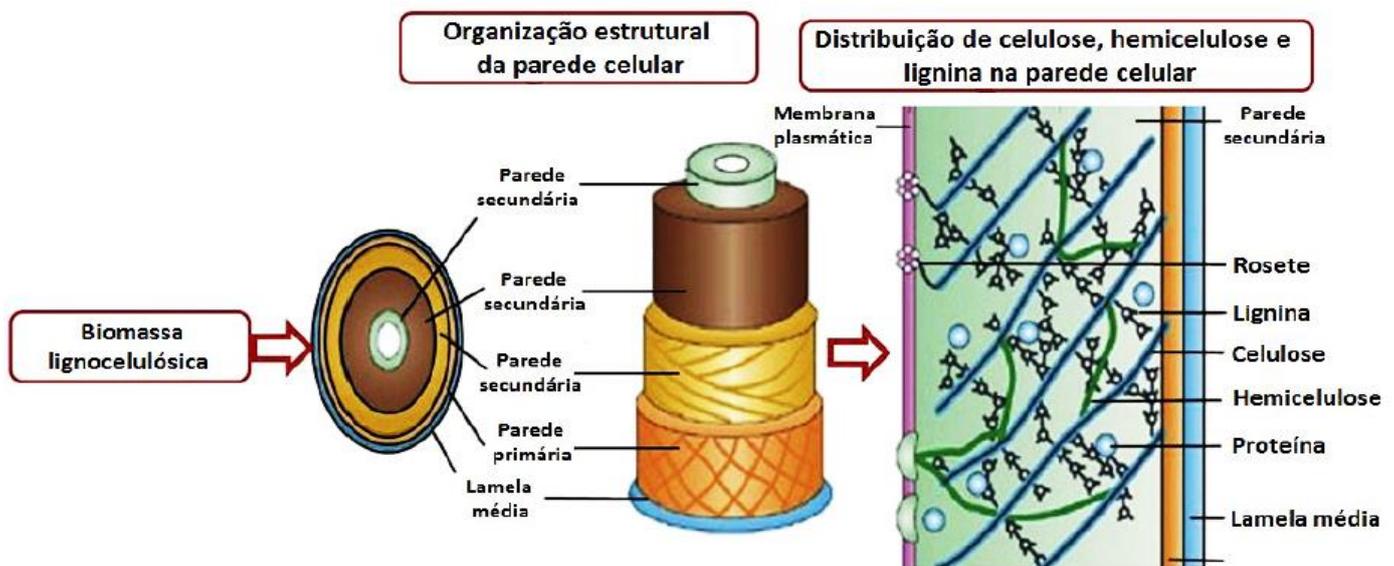
Uma interface fibra/matriz forte aumenta a integridade dos compósitos e transfere a carga eficientemente às fibras, através da matriz, resultando em compósitos mais resistentes. Com o propósito de aumentar a atividade superficial e, conseqüentemente, melhorar a transferência de tensões em compósitos, o reforço pode ser submetido a diferentes processos de tratamento superficial (BURAKOWSKI, 2001.)

### 3.3 Estrutura e composição das fibras vegetais

A estrutura das fibras naturais vegetais é complexa e varia de acordo com a espécie que lhe deu origem. Segundo Guimaraes (2014), pode ocorrer variação dessa estrutura dentro de uma mesma espécie dependendo da idade da planta, das condições climáticas e do solo, dentre outros fatores.

Aquino (2006) descreve a fibra natural vegetal como um complexo polimérico heterogêneo distribuído na estrutura da parede celular vegetal, a qual está dividida em parede primária e secundária, compostas principalmente por celulose e hemicelulose e separadas entre si pela lamela média composta majoritariamente por lignina (VÁSQUEZ, 2017). A distribuição da estrutura dos materiais lignocelulósicos pode ser vista na Figura 5, onde fibrilas de celulose aparecem unidas por uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose.

**Figura 5 – Representação da estrutura de uma célula vegetal – fibra lignocelulósica.**



Fonte: VÁSQUEZ, 2017.

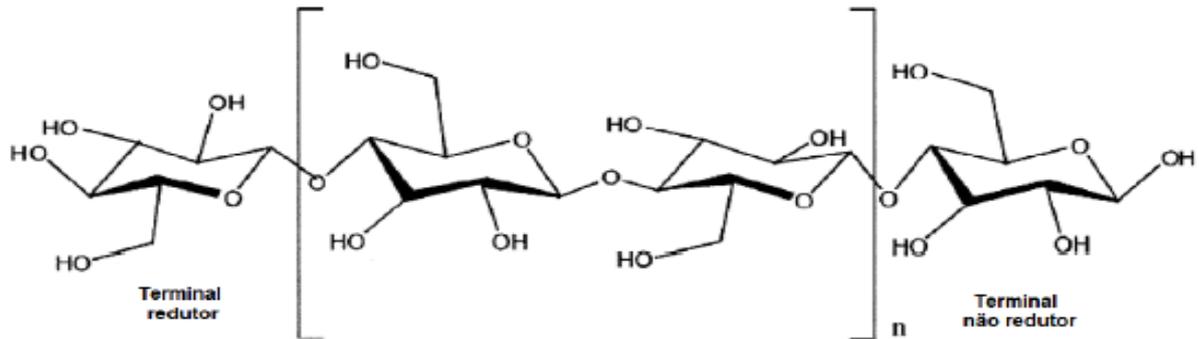
As moléculas de hemicelulose são unidas por ligações de hidrogênio à celulose e atuam como matriz de cimentação entre as microfibrilas de celulose, formando a rede celulose/hemicelulose, que é entendida como o principal componente celular estrutural da fibra. A rede de lignina hidrofóbica influencia as propriedades de rede, pois atua como um agente de acoplamento e aumenta a rigidez do compósito celulose/hemicelulose (MORAES, 2010).

### 3.3.1 Celulose

A celulose é o componente essencial de todas as plantas e o polímero natural existente em maior abundância na terra (JUNIOR, 2006). É um homopolissacarídeo com grau de polimerização de 10.000 ou superior, composto unicamente por moléculas de D-glicose ligadas entre si por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas (VÁSQUEZ, 2017). Por meio de eliminação

de uma molécula de água, duas unidades adjacentes de D-glicose estabelecem uma ligação glicosídica formando duas unidades de anidrido de glicose, denominada celobiose, dando origem à estrutura repetitiva da cadeia de celulose, (FENGEL; WEGENER, 1989 apud VÁSQUEZ, 2017), como mostrado na Figura 6.

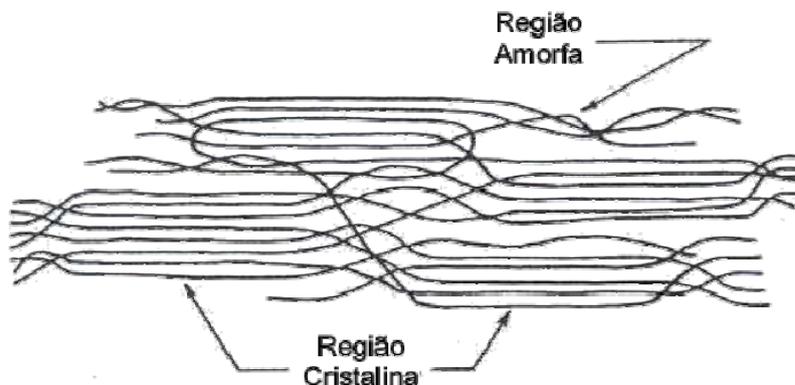
**Figura 6 – Estrutura da celulose com unidades repetitivas de anhidrocelobiose.**



Fonte: VÁSQUEZ, 2017.

Uma grande quantidade de grupos hidroxila em celulose (três em cada unidade de repetição) possibilita formação de pontes de hidrogênio inter e intramoleculares, conferindo às fibras naturais propriedades hidrofílicas (BARBOSA, 2011). A presença de ligações químicas secundárias intermoleculares promove a formação de regiões altamente ordenadas (cristalinas) que se alternam com regiões amorfas, Figura 7. (LOPES, 2009).

**Figura 7 – Esquema de orientação molecular de uma microfibrila de celulose.**

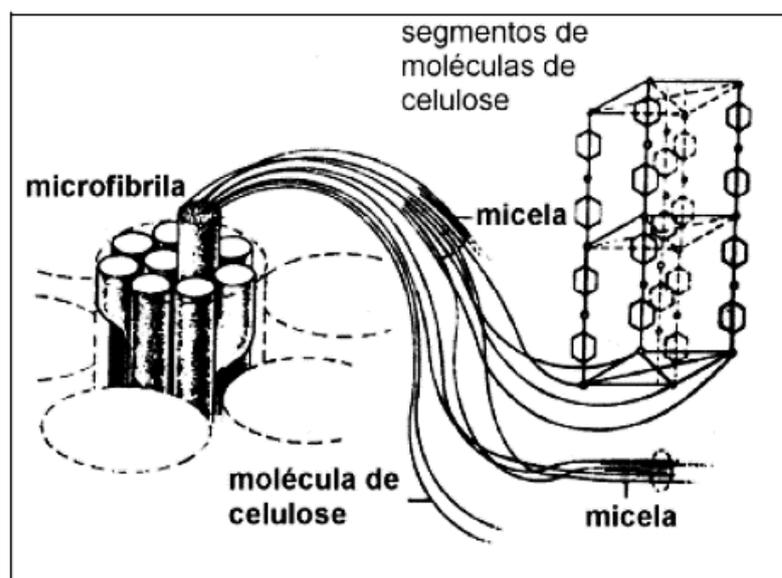


Fonte: TOMCZAK, 2010.

Nos locais onde as moléculas se encaixam muito próximas, em longos segmentos, são desenvolvidas regiões cristalinas que representam pontos onde um solvente apresenta dificuldade de penetração de solventes. Em contraste, um solvente penetra facilmente em regiões amorfas e essas regiões são mais susceptíveis à reações de degradação. (TOMCZAK, 2010).

O alinhamento das moléculas leva a formação de micelas, que se unem para formar as microfibrilas (LOPES, 2006). As microfibrilas compõem as fibrilas e estas compõem as fibras celulósicas (BARBOSA, 2011), conforme representado na Figura 8.

**Figura 8 – Microfibrilas constituídas de porções cristalinas, as micelas, que são formadas por segmentos de moléculas de celulose ordenadas.**



Fonte: BARBOSA, 2011.

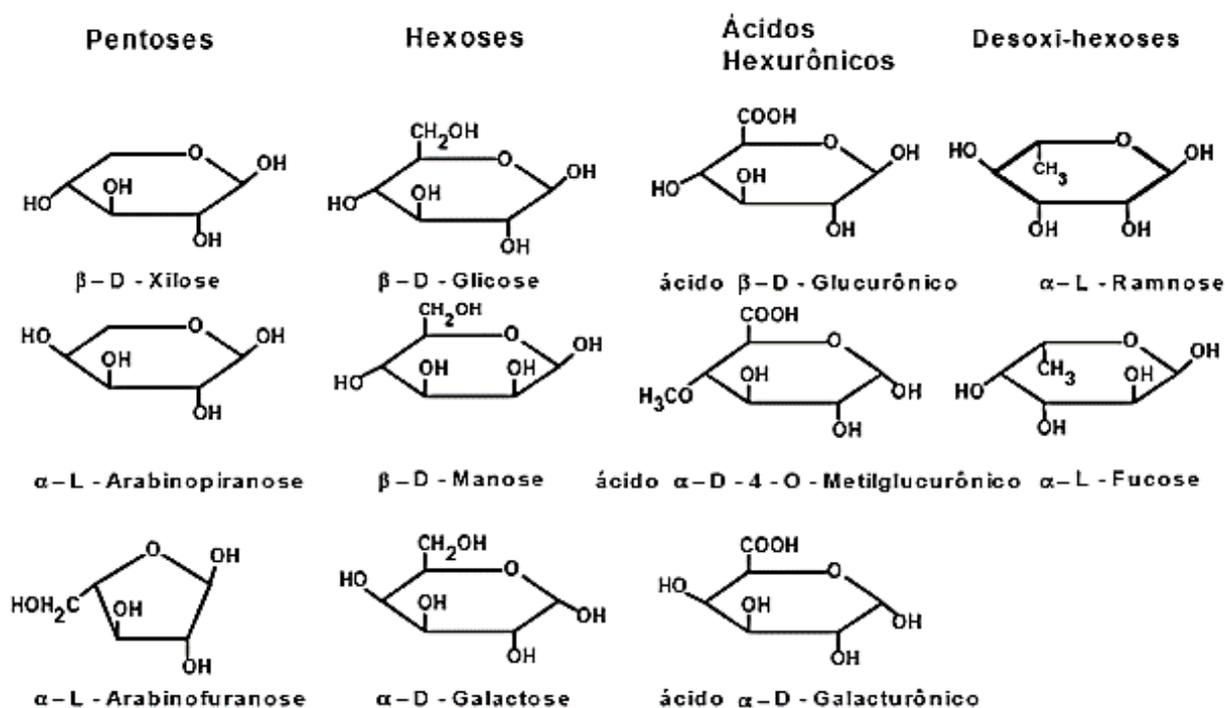
Como consequência dessa estrutura fibrosa, a celulose possui alta resistência à tração, é insolúvel à maioria dos solventes (BARBOSA, 2011), resistente à hidrólise, à tratamentos alcalinos fortes e agentes oxidantes (AZWA et al., 2013 apud GONZAGA, 2014).

### 3.3.2 Hemicelulose

Esse composto é reportado como o segundo carboidrato mais abundante na parede celular das plantas (GONZAGA, 2014). O termo hemicelulose (também conhecido como polioses) é utilizado coletivamente para denominar grupos distintos de polissacarídeos constituídos por

vários açúcares condensados em proporções variadas (Figura 9), incluindo pentoses (xilose, arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose) e ácidos (hexurônicos e desoxi-hexoses) (BARBOSA, 2011; VÁSQUEZ, 2017). Esses carboidratos funcionam como ligação entre a lignina e as fibras de celulose, proporcionando à matriz lignocelulósica uma maior rigidez (FENGL; WEGENER, 1989 apud VÁSQUEZ, 2017).

**Figura 9 – Estrutura dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses.**



Fonte: VÁSQUEZ, 2017.

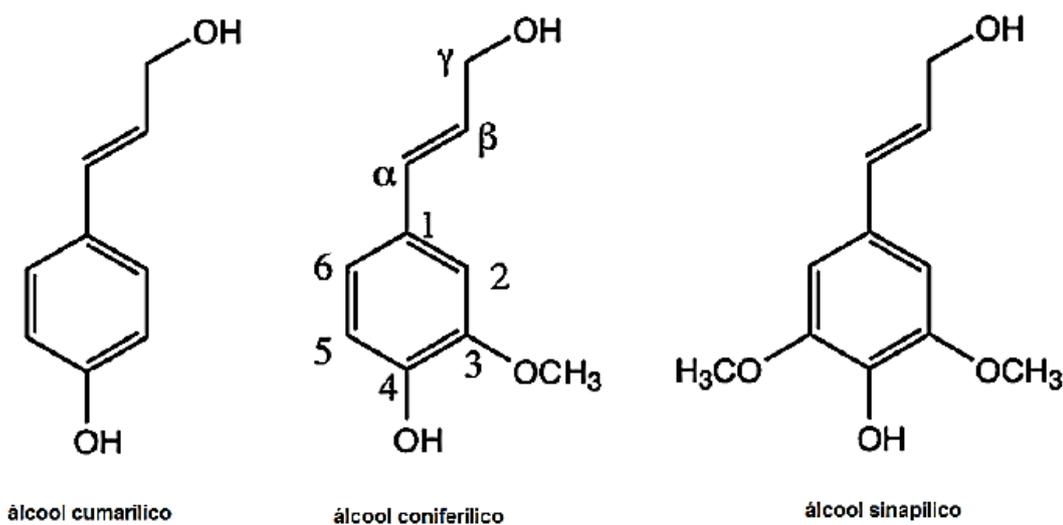
Segundo Gonzaga (2014), esse componente pode ser facilmente hidrolisado pela presença de ácidos diluídos ou bases. A natureza higroscópica desse constituinte está relacionada a presença de muitos grupos hidroxila e acetila em estruturas abertas ramificadas e totalmente amorfas, facilitando o ataque de agentes químicos.

### 3.3.3. Lignina

De acordo com Vásquez (2017): “ligninas são macromoléculas altamente complexas, ricas em estruturas amorfas, aromáticas e muito ramificadas”. Três precursores primários são considerados para a biossíntese das ligninas, unidades de fenilpropeno diferenciadas entre si pelas substituições que exibem no anel aromático (VÁSQUEZ, 2017).

A lignina forma ligações covalentes com a celulose e hemicelulose, formando a estrutura da parede celular. Possui caráter hidrofóbico e auxilia no transporte de água. É responsável por conferir resistência mecânica, rigidez e resistência a ataques biológicos na fibra, além de sustentar as microfibrilas de celulose (GONZAGA, 2014).

**Figura 10 – Estrutura química dos álcoois da lignina.**



Fonte: VÁSQUEZ, 2017.

A concentração de lignina nas fibras influencia a estrutura, as propriedades, a morfologia, a flexibilidade e a taxa de hidrólise. Fibras com alto teor de lignina são de excelente qualidade e bastante flexíveis (BARBOSA, 2011).

### 3.3.4 Constituintes menores

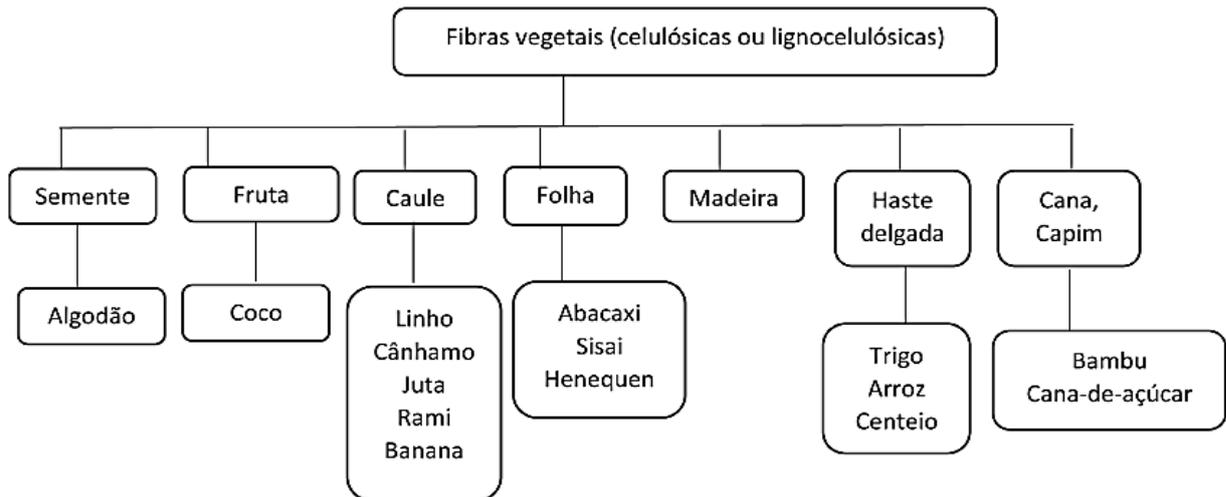
Segundo Vásquez (2017), as fibras lignocelulósicas, além da constituição básica de celulose, hemicelulose e lignina, apresentam também quantidades de outras substâncias que não fazem parte da parede celular. Substâncias extrativas são compostos orgânicos solúveis em solventes polares e apolares (ceras, gorduras, resinas, ácidos graxos e outros) e as substâncias não extrativas são compostos inorgânicos como sais e minerais, potássio, sílica, manganês, sódio, cálcio, entre outros. O conteúdo e a proporção destes componentes variam dependendo da espécie do material lignocelulósico, do clima e condições do solo, representando aproximadamente 5-20% da biomassa.

### 3.4 Fibras vegetais na fabricação de compósitos

A utilização de fibras como reforço de materiais poliméricos é bastante comum. O preço das fibras sintéticas, a crise de energia e a necessidade de serem utilizados recursos renováveis e não poluentes, têm levado os pesquisadores a optarem pelo uso de fibras vegetais em substituição às fibras tradicionais (BARBOSA, 2011).

As fibras vegetais podem ser classificadas segundo a parte do vegetal da qual são extraídas, conforme exibido na Figura 11. As fibras oriundas do caule ou das folhas da planta são as mais usadas como fase dispersa em compósitos poliméricos (LOPES, 2017).

**Figura 11 – Classificação das fibras vegetais**



Fonte: LOPES, 2017.

Segundo Lopes (2017), o uso de fibras lignocelulósicas como reforço para materiais poliméricos aumentou durante os últimos anos, especialmente em substituição das fibras de vidro para diversas aplicações, incluindo setores industriais como o automobilístico e a construção civil. Barbosa (2011) e Lopes (2017), ressaltam que, dentre as inúmeras vantagens atribuídas a utilização de fibras vegetais na fabricação de compósitos, essas se destacam por apresentarem as seguintes características: material de fonte renovável, biodegradável, não abrasivo e não tóxico, baixo custo, baixa densidade, isolamento térmico e acústico, e propriedades específicas interessantes. Na Tabela 1 estão apresentados os valores médios dos constituintes das principais fibras brasileiras, sisal e coco, utilizados na fabricação de compósitos.

**Tabela 1 – Composição química de algumas fibras naturais.**

<b>Fibra</b>	<b><math>\alpha</math>-celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Cinza (%)</b>	<b>Extrativos (%)</b>
Banana	60,0 - 65,0	10,0 – 13,9	7,6 – 7,9	1,20	-
Coco	43,4 - 53,0	14,7	38,0 - 40,0	-	3,5
Curauá	70,7 - 73,6	21,1	7,5 - 11,1	0,79 - 0,90	2,5 - 2,8
Juta	60,0	22,1	15,9	1,00	-
Sisal	65,8 - 75,2	10,0 - 13,9	7,6 - 7,9	-	-

Fonte: LOPES, 2009; LOPES, 2017; TOMCZAK, 2010. (modificada)

As propriedades físicas, mecânicas e químicas das fibras vegetais são fortemente dependentes da colheita, influenciadas pelo clima, localização, características do solo, condições do tempo, entre outros fatores (LOPES, 2017). Na Tabela 2 estão mostradas as propriedades mecânicas de algumas fibras vegetais, podendo ser observado que as fibras possuem resistência à tração satisfatória, sendo utilizadas como reforços para materiais poliméricos.

**Tabela 2 – Propriedades mecânicas de algumas fibras vegetais como reforço em compósitos.**

<b>Fibra</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Absorção máxima (%)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Módulo de elasticidade (GPa)</b>
Banana	1,03	407	2,7	384	20,00 - 5,00
Coco	1,20	94	15,0 - 30,0	175 - 220	4,00 - 6,00
Curauá	1,35	450	-	437 - 643	-
Juta	1,38	214	1,7	393 - 800	10,00 - 30,00
Sisal	1,42	110	2,0-14,0	400 - 700	9,38

Fonte: LOPES, 2009. (modificada)

As propriedades finais de um compósito são fortemente afetadas não apenas pelo processamento das fibras, mas também pela sua incorporação a matriz, com relação ao manuseio, à impregnação e à consolidação. Apesar das inúmeras vantagens da utilização de fibras vegetais como material de reforço, algumas limitações ao seu uso devem ser pontuadas. De acordo com GONZAGA (2014), o principal problema na utilização das fibras naturais para a produção de compósitos poliméricos está associado ao caráter hidrofílico das fibras, que contrasta com o caráter hidrofóbico das matrizes poliméricas. Essa incompatibilidade química pode comprometer a adesão superficial e resultar em uma transferência de tensão ineficiente da matriz para a fibra.

Kalia et al. (2009) afirmam que a falta de boa adesão interfacial, baixo ponto de fusão e fraca resistência à absorção de umidade, torna o uso de compósitos reforçados com fibras naturais menos atraente. Pré-tratamentos da fibra podem limpar a superfície da fibra, modificar quimicamente a superfície, diminuir a absorção de umidade e aumentar a rugosidade da superfície. Várias técnicas são utilizadas para aumentar a adesão entre a matriz e as células lignocelulósicas. Existem os métodos físicos, como plasma a frio, tratamento com descargas elétricas e raios gama, além dos tratamentos químicos que são mais diversificados, sendo utilizadas soluções alcalinas, silanos, peróxidos, permanganatos, dentre outros (GONZAGA, 2014).

#### 3.4.1 Fibra de sisal

O sisal, também conhecida como *Agave sisalana* é a principal fibra dura produzida no mundo, correspondendo a aproximadamente 70% da produção comercial de todas as fibras desse tipo. No Brasil, o cultivo do sisal se concentra na região Nordeste, sendo os estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte os principais produtores (MARTIN, 2009). O Brasil concentra 58% da produção mundial de sisal, a partir dos dados registrados no ano de 2014. O estado da Bahia é responsável por 95% da produção brasileira, desses 80% são exportados. Os principais compradores são China, Estados Unidos, México e Portugal (GONZAGA, 2014). As fibras de sisal são extraídas de folhas rígidas, lisas e verdes com cerca de 10 cm de largura e 150 cm de comprimento podendo atingir até 12 m de altura.

**Figura 12 – Planta Sisal - *Agave sisalana*.**



Fonte: DUPERLY; SONS, 1980.

Silva et al. (2008) e Ferreira (2017) descrevem o processo de colheita e tratamentos iniciais para o beneficiamento das fibras. A colheita é feita de forma manual, com o uso de foices. Em

seguida, as folhas de sisal são transportadas para a etapa de desfibramento. No desfibramento, remove-se a parte verde da folha, restando a fibra em estado úmido. Nesta etapa ocorre a eliminação da polpa das fibras, através de uma raspagem mecânica. Após essa etapa, as fibras são imersas em água de 8 a 12 horas, para a retirada dos resíduos e da seiva clorofílica. Em estado úmido são levadas e estendidas nos varais, permanecendo sob a luz solar por um período de 8 a 10 horas para que ocorra o processo de secagem uniforme. Após a secagem, a fibra deve apresentar umidade entre 10 e 13 %. Por fim, as fibras são classificadas em função do tamanho e qualidade e, em seguida, são submetidas ao beneficiamento.

As propriedades mecânicas das fibras de sisal (Tabela 3) dependem da relação entre o teor de celulose e lignina, sendo que a literatura aponta para valores experimentais de alta dispersão, o que pode estar associado à variação dos teores destes componentes. (GONZAGA, 2014).

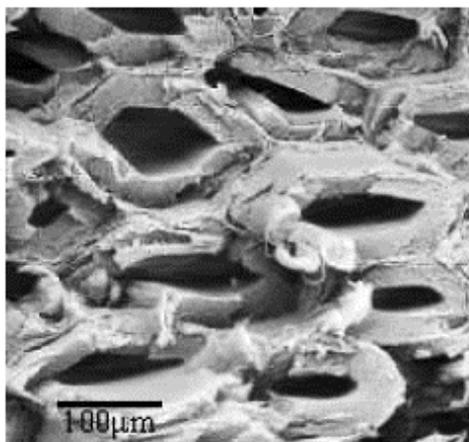
**Tabela 3 – Comparação das propriedades mecânicas da fibra de sisal reportadas na literatura.**

Autoria	Diâmetro (µm)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Alongamento (%)	Tenacidade (MPa)
Morrassi (1994)	-	507 - 835	16 - 37	2,8	-
Kuma (1995)	100 - 300	450 - 70	7 - 13	4,0 - 9,0	-
Pavithran (1986)	-	580	-	3,9	1250

Fonte: GONZAGA, 2014.

Segundo Ferreira (2017), a fibra de sisal tem sido investigada como uma fase dispersa em materiais compósitos – Figura 13 – por apresentar baixo custo, alta tenacidade, resistência à abrasão, propriedades mecânicas moderadas e aplicáveis à projetos de engenharia, isolamento térmico e acústico, além de sua grande disponibilidade no mercado.

**Figura 13 – Seção transversal de fibras de sisal obtida por MEV.**



Fonte: CARVALHO, 2005.

### 3.5 Modificação superficial de fibras naturais

Conforme já mencionado, a qualidade da interface fibra-matriz é importante para a aplicação de fibras como material de reforço em compósitos. Em relação às possibilidades de uso das fibras naturais em compósitos, o principal problema está associado ao caráter hidrofílico das fibras, que, em geral, contrasta com o caráter hidrofóbico das matrizes poliméricas, comprometendo essa interface.

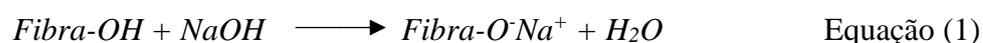
“A qualidade da interface pode ser determinada por fatores químicos e físicos que, por sua vez, estão relacionados com a área da superfície, pureza do reforço, molhabilidade da matriz e diferenças nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais constituintes” (BLEDZKI; GASSAN, 1999 apud BARBOSA, 2011). “A interação entre os componentes de um compósito da região interfacial depende do grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface e das forças coesivas (adesividade) nesta região” (BARBOSA, 2011).

Encontra-se na literatura diversos tratamentos propostos para modificar a superfície de fibras vegetais. Barbosa (2011) enfatiza que a presença de cera na superfície da fibra contribui para a ineficiência da adesão matriz-reforço, fazendo-se necessário o uso de tratamentos superficiais. Os tratamentos físicos atuam na superfície das fibras, resultando em mudanças estruturais que influenciam na ligação mecânica com os polímeros. Exemplo desses métodos são: uso de descarga elétrica corona e plasma, tratamento térmico e a confecção de tecidos fibrosos tramados (BARBOSA, 2011). “Os tratamentos químicos atuam não só na superfície das fibras, mas podem alcançar camadas mais internas” (BARBOSA, 2011).

Simple tratamentos químicos podem ser aplicados às fibras para mudar a tensão superficial e polaridade através da modificação da superfície da fibra que pode efetivamente interligar com a matriz. Tratamento básico (principalmente NaOH: mercerização), tratamento com isocianato, acrilização, tratamento com permanganato, acetilação, tratamento com silano e tratamento com peróxido com vários agentes de acoplamento e outros pré-tratamentos de fibras naturais alcançaram vários níveis de sucesso melhorando a resistência das fibras, e a adesão em compósitos reforçados com fibras naturais. (KALIA et al., 2009).

### 3.5.1 Tratamento alcalino

Oliveira (2016) relata que no tratamento químico de fibras vegetais “as fibras são imersas em uma solução básica utilizando hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de lítio (LiOH) ou hidróxido de potássio (KOH) por um determinado tempo, o resultado do tratamento depende da concentração do álcali e do tempo utilizado no tratamento”. De acordo com Gonzaga (2014) e Barbosa (2011), um dos reagentes alcalinos mais utilizados para modificação de superfícies de fibras vegetais é o hidróxido de sódio (NaOH), tratamento também chamado de mercerização, Equação (1). O seu objetivo, além de remover da superfície da fibra as graxas e ceras, devido ao processamento e manuseio, é promover a remoção parcial da hemicelulose e da lignina, também presentes na superfície da fibra. A hemicelulose é solúvel em baixas concentrações de álcali, enquanto que a lignina sofre hidrólise básica resultando em fenol, siringol e guaiacol. Segundo Barbosa (2011), “nestes sistemas ocorre a quebra das ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose, conferindo uma superfície mais rugosa que auxilia na adesão entre a matriz polimérica e a fibra”.



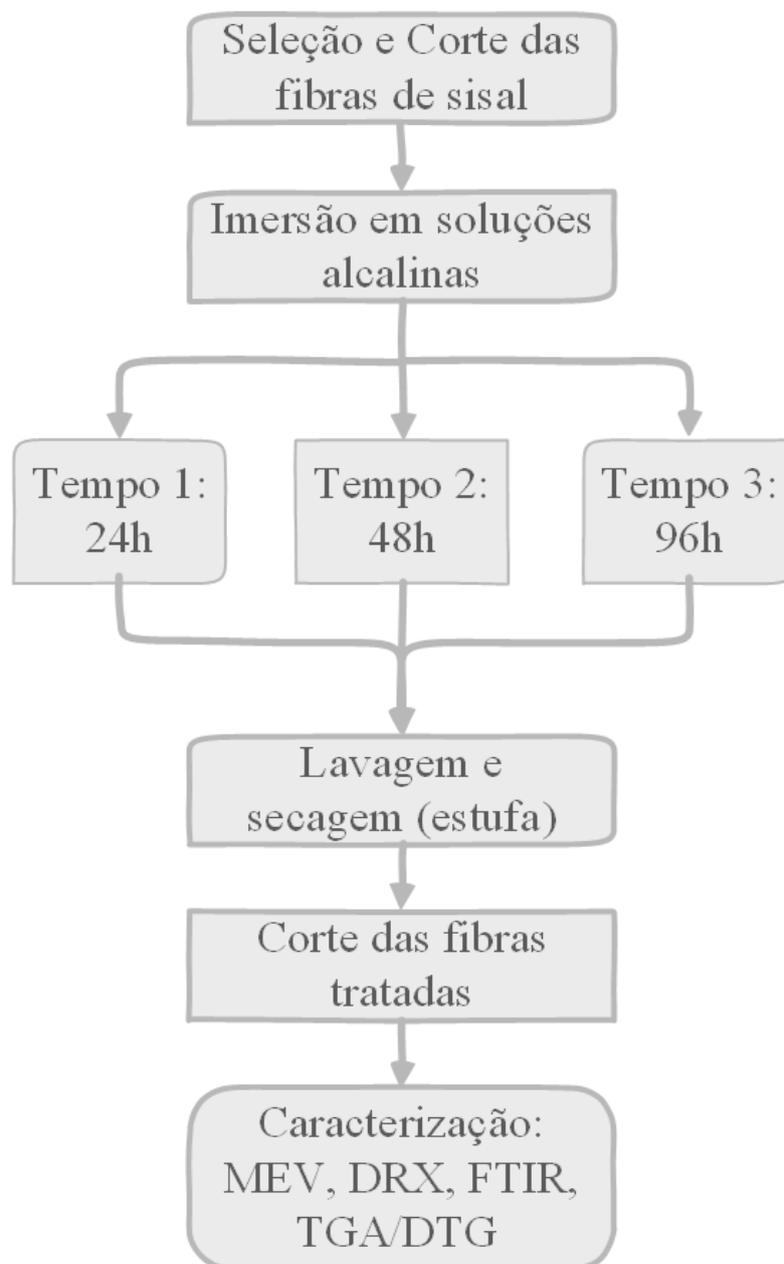
Kabir et al. (2012) e Kim et al. (2010) afirmam que a remoção parcial da hemicelulose e lignina através do tratamento alcalino com NaOH, resulta em um aumento da fração relativa de celulose, que é a principal responsável pela resistência mecânica da fibra, melhorando suas propriedades de tração e, conseqüentemente, melhora na estabilidade térmica. De acordo com Kalia et al. (2009), a mercerização leva à fibrilação, o que causa a quebra do feixe de fibras compósitas em fibras menores. A mercerização reduz o diâmetro da fibra e promove o desenvolvimento de regiões com topografia de superfície áspera, o que resulta em melhor adesão de interface dos componentes e eleva as propriedades mecânicas. Além disso, a mercerização aumenta o número de pontos reativos na cadeia molecular e permite uma melhor molhabilidade das fibras. (KALIA et al., 2009).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Metodologia

No fluxograma apresentado na Figura 14 estão ilustradas as principais etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho, da preparação das fibras à execução e coleta de dados.

**Figura 14 – Plano de trabalho.**



Fonte: próprio autor.

## 4.2 Tratamento alcalino das fibras

A fibra de sisal utilizada nesse trabalho foi adquirida pela empresa Sisalsul fibras naturais, localizada em São Paulo. Para modificação superficial das fibras, optou-se por utilizar o tratamento básico, amplamente abordado na literatura, em detrimento ao tratamento ácido que, conforme Lima (2004), provoca inchamento e segregação das fibras em pouco tempo de exposição, resultando em desintegração e comprometendo a resistência mecânica.

O pH das soluções de imersão foi determinado a partir de estudos de outros trabalhos disponíveis na literatura, onde verificou-se o uso comum de no máximo 10% (m/v) de solução de NaOH para obter, sem comprometimento das características de tração, fibras lignocelulósicas modificadas superficialmente (LIMA, 2004). Dessa forma, aferiu-se o pH para uma solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10% (m/v) sendo esse valor 11,80 e estabeleceu tal valor como referência para o preparo das demais soluções com diferentes reagentes. Segundo Machado (2009), o tratamento básico depende de variáveis como a concentração da solução alcalina, o tempo de exposição à solução e a temperatura de reação. Dessa forma, fixando-se o pH ( $11,8 \pm 0,5$ ) e a temperatura ambiente ( $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ), as variáveis associadas foram: tempo e reagente.

Inicialmente, selecionou-se fibras de diâmetros parecidos a olho nu. As fibras foram cortadas em comprimentos de 20 cm. Posteriormente, pesou-se cuidadosamente, em balança analítica, 15 porções de 2,5 g de sisal cada, conforme apresentado na Figura 15.

**Figura 15 – Porção de fibra de sisal utilizada por amostra.**



Fonte: próprio autor.

O trabalho realizado em laboratório foi dividido em: Tempo 1 (24 h), Tempo 2 (48 h) e Tempo 3 (96 h), a saber:

- Tempo 1: Com auxílio de um phmetro, preparou-se soluções alcalinas de carbonato de sódio, hidróxido de sódio, hidróxido de lítio, hidróxido de potássio e hidróxido de amônio. Foram preparados 500 mL de solução para cada reagente, sendo a relação do volume de solução utilizado e quantidade de fibra imersa definido experimentalmente: testou-se diferentes massas das fibras de sisal para se adequar ao volume do recipiente de imersão, definindo-se então a massa de 2,5g de fibra para 500 mL de solução. Os reagentes foram dissolvidos, vagarosamente, em água deionizada até obter  $\text{pH} = 11,80$ . As fibras foram então imersas nas respectivas soluções (Figura 16) e o pH foi monitorado de 2 em 2h nas primeiras 12h e, posteriormente, ao se completar 24h de imersão em solução.
- Tempo 2: Repetiu-se o procedimento do Tempo 1 e o pH foi monitorado de 2 em 2h nas primeiras 12h e, posteriormente, ao se completar 24h e 48h de imersão em solução.
- Tempo 3: Repetiu-se o procedimento do Tempo 1 e o pH foi monitorado de 2 em 2h nas primeiras 12h e, posteriormente, ao se completar 24h, 48h e 96h de imersão.

**Figura 16 – Imersão das fibras de sisal em soluções básicas.**



Fonte: próprio autor.

Ressalta-se ainda que as fibras foram imersas em recipientes de polipropileno. Após atingirem o tempo de imersão necessário, as fibras foram retiradas das soluções, lavadas em água corrente e enxaguadas em água deionizada. Em seguida, procedeu-se com aquecimento em estufa a  $40^{\circ}\text{C}$  durante 24 h para secagem. Após resfriamento, as fibras foram armazenadas em dessecador.

### 4.3 Técnicas de caracterização

Caracterizou-se a fibra de sisal *in natura* para efeito de comparação. Para a realização de todas as análises, as amostras submetidas aos tratamentos alcalinos foram picadas e armazenadas – Figura 17.

**Figura 17 – Amostras preparadas para ensaios de caracterização.**



Fonte: próprio autor.

Contudo, ressalta-se que antes de proceder com a caracterização as amostras permaneceram no dessecador por três semanas.

#### 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para realização desse ensaio foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU SSX 550. O preparo das amostras se deu a partir do corte das fibras com tesoura comum, obtendo-se comprimentos de aproximadamente 1 mm. As amostras foram afixadas em um suporte metálico por meio de fita de carbono e em seguida foram metalizadas com filamento de ouro sob corrente de aproximadamente 2 mA por 3 minutos, e vácuo de 20 Pa. Após o recobrimento, as amostras foram inseridas no porta-amostra do MEV na modalidade elétrons secundários. As micrografias eletrônicas de varredura foram realizadas no Laboratório de Caracterização do Departamento de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

#### 4.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21, em comprimentos de onda entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ ,

do Departamento de Química do CEFET-MG. O preparo das amostras se deu a partir do corte das fibras com tesoura comum, obtendo-se comprimentos de aproximadamente 1 mm. A presença de celulose, hemicelulose e lignina bem como modificações químicas nas superfícies das fibras após os tratamentos alcalinos, foram avaliados por meio dessa análise. Os espectros foram tratados fazendo uso do método Savitzky-Golay, com ordem polinomial dois, para a correta suavização dos mesmos.

#### 4.3.3 Análises térmicas (TGA e DTG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca SHIMADZU, modelo DTG-60, pertencente ao Departamento de Química do CEFET-MG. As amostras foram degradadas com uma razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $1000^{\circ}\text{C}$ . Foi utilizada atmosfera ar, com vazão de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e as amostras acondicionadas em suportes de alumina em quantidades próximas a  $4 \pm 0,5\text{ mg}$ . As análises térmicas diferenciais (DTA) e as derivadas das termogravimétricas (DTG) foram obtidas simultaneamente na termobalança.

#### 4.3.4 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X possibilita avaliar a cristalinidade das fibras através de análise da celulose cristalina, principal componente macromolecular das fibras vegetais. A análise foi efetuada no Laboratório de Caracterização de Materiais (LABCM) do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, utilizando o difratômetro SHIMADZU 6000, com alvo de CU operando sob tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A radiação emitida tem comprimento de onda de 0,1541 nm. Procedeu-se com varredura contínua de  $2\theta$ , cuja variação angular foi entre  $5^{\circ}$  e  $40^{\circ}$ , a uma velocidade de  $1^{\circ}/\text{min}$  e passo de  $0,02^{\circ}$ . A cristalinidade das amostras foi calculada, a partir dos difratogramas, fazendo uso da recorrente fórmula de Ruland que segue:

$$\text{Índice de cristalinidade (\%)} = \frac{A_{total} - A_{amorfa}}{A_{total}} \cdot 100\% \quad \text{Equação (2)}$$

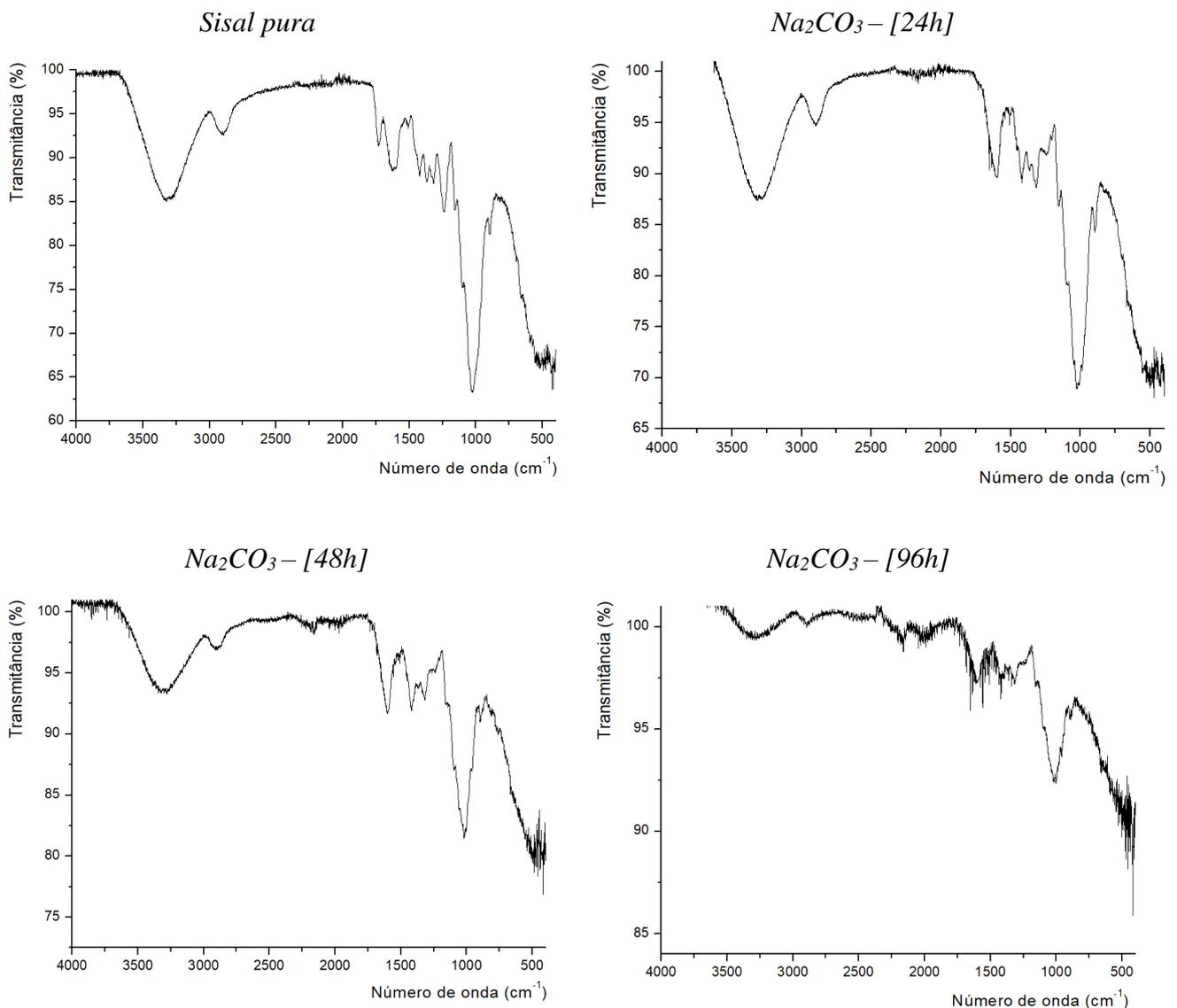
Onde  $A_{total}$  é a área total integralizada sob a curva do difratograma e  $A_{amorfa}$  corresponde à área sob a curva que tangencia a linha de base do difratograma e excetua os picos referentes à porção cristalina (halo amorfo).

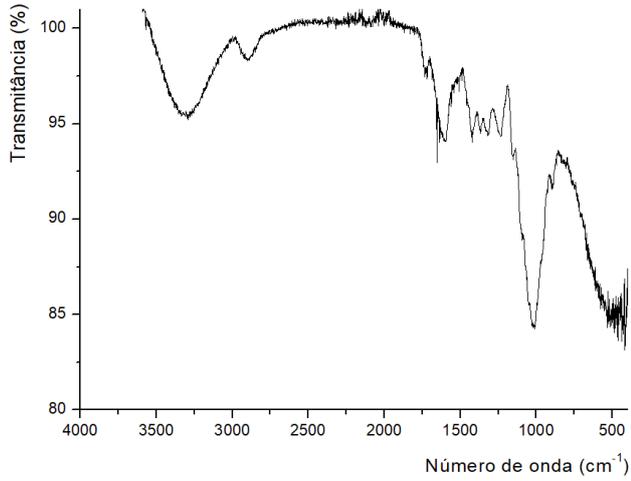
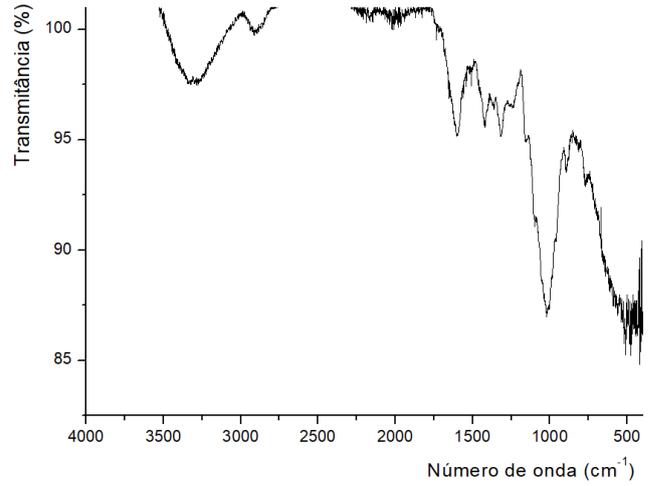
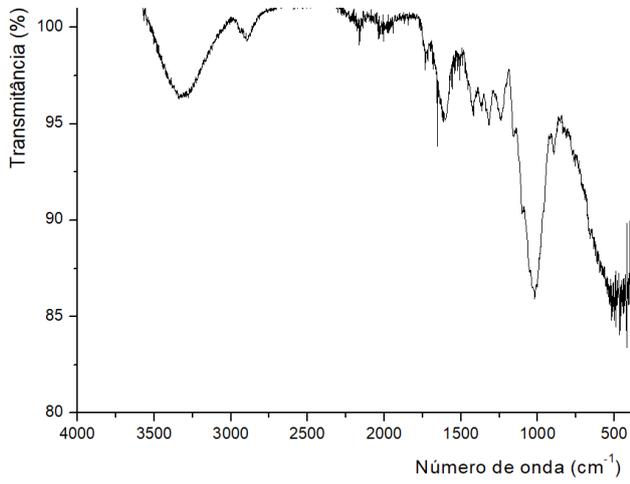
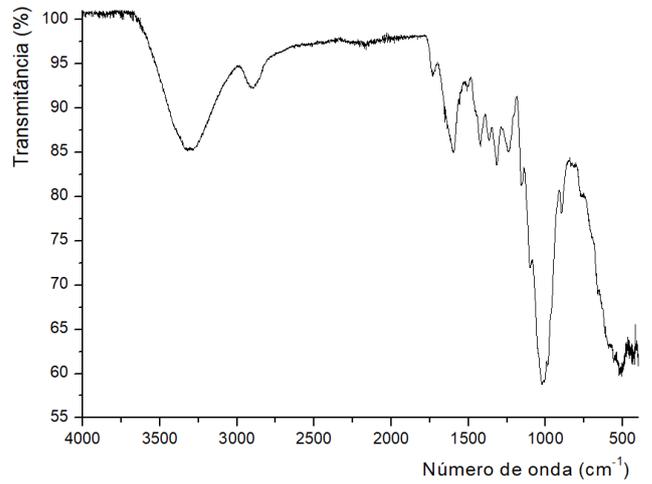
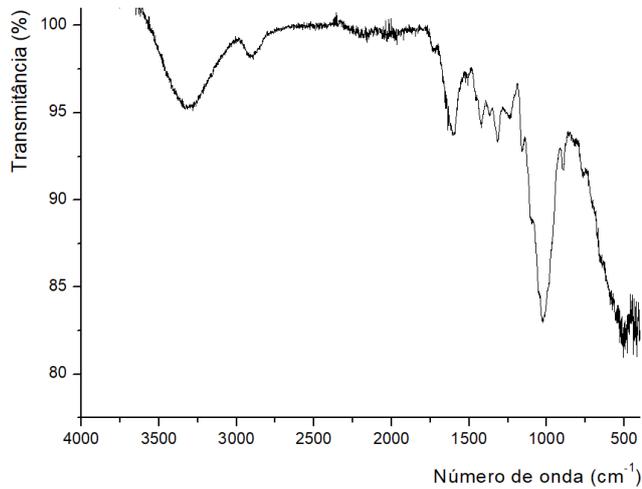
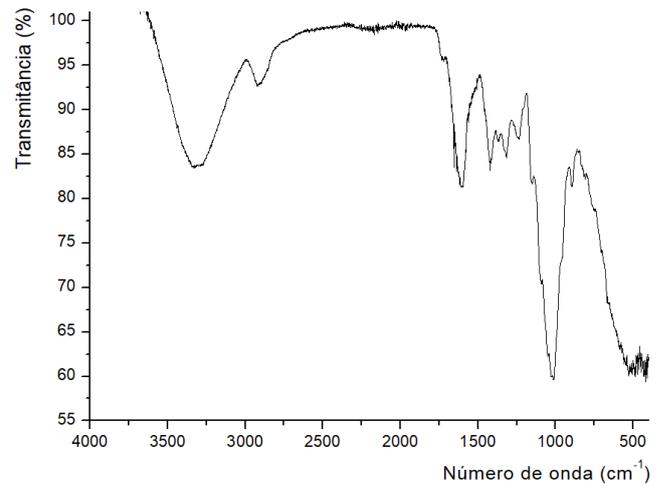
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

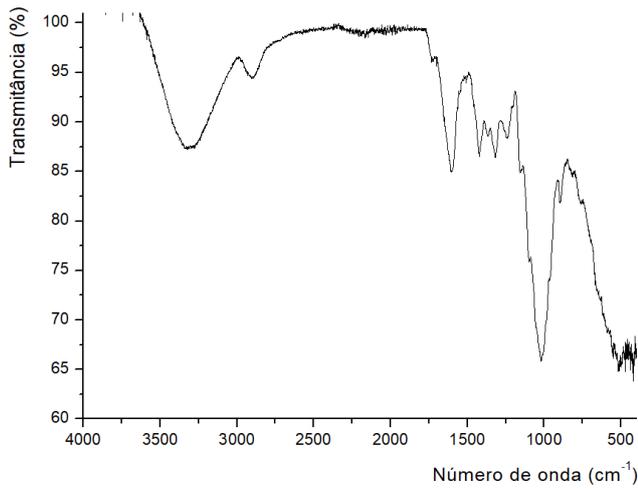
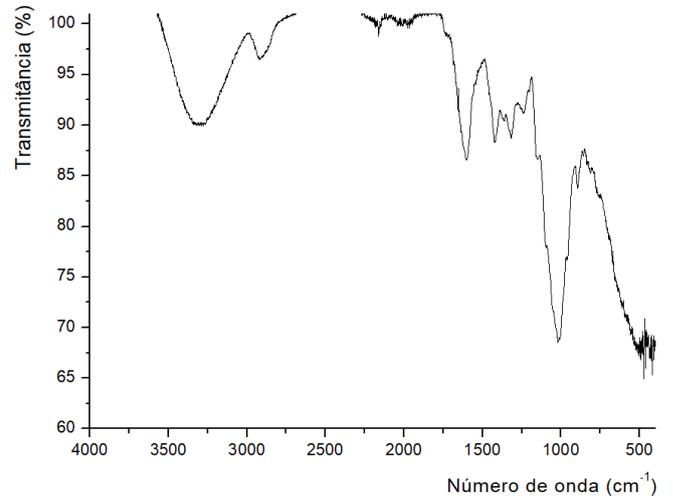
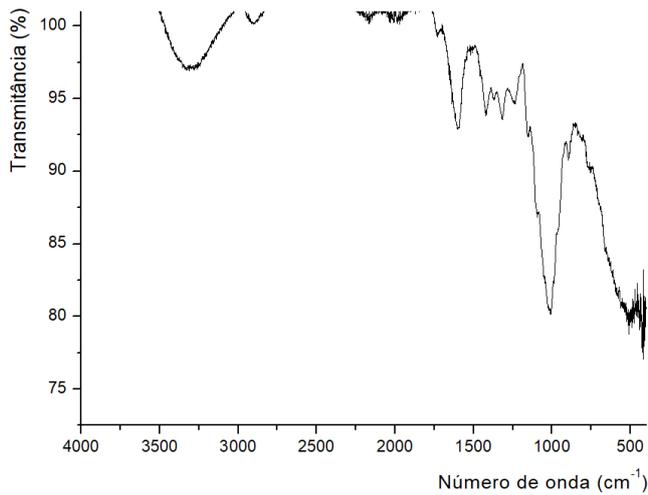
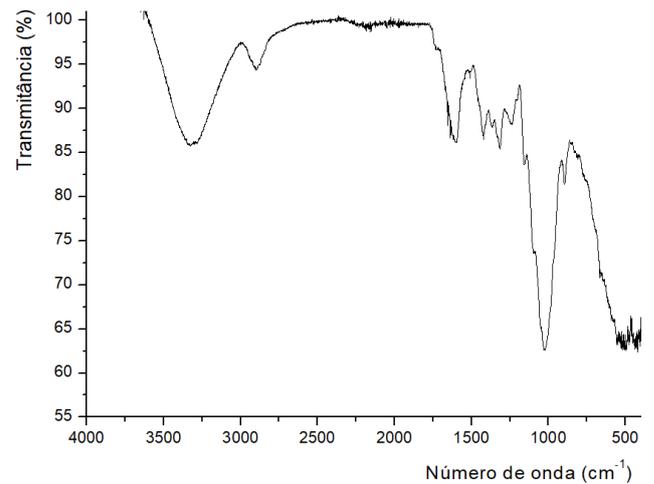
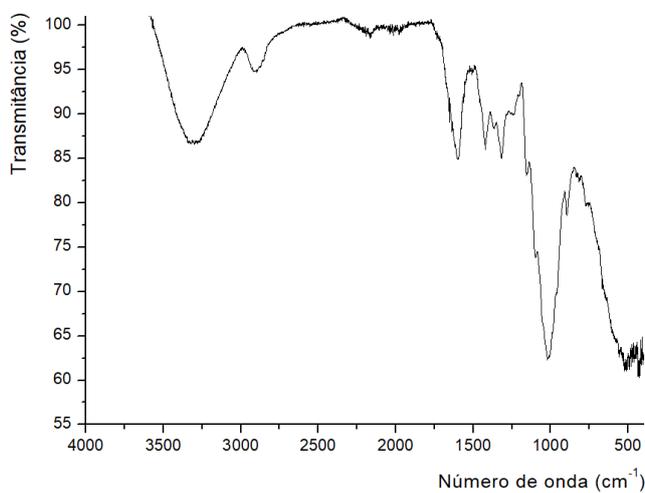
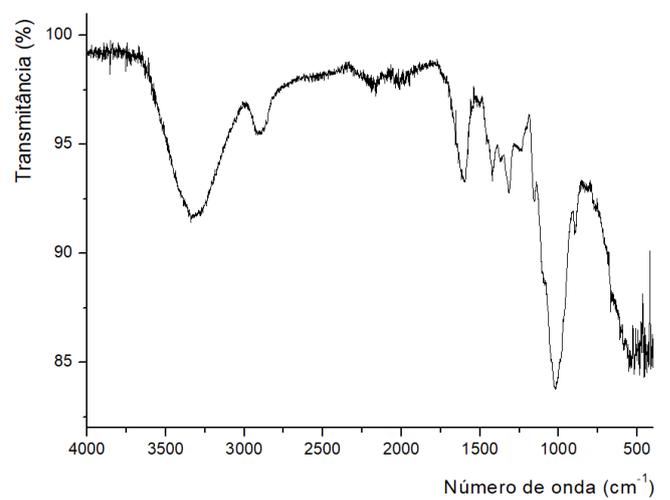
### 5.1 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho mostrou a influência dos tratamentos sobre a composição química das fibras. Nesse caso, a análise da fibra não tratada serviu de parâmetro para a determinação de tais mudanças. As alterações observadas na intensidade e morfologia dos picos característicos permitiram a avaliação dos tratamentos. A porção de maior utilidade na análise e identificação de materiais está situada entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , o chamado infravermelho médio (HAACK, 2010 apud GUIMARÃES, 2014). Logo, na Figura 18 estão revelados os espectros obtidos para as amostras.

**Figura 18 – Espectros de FTIR, por amostra.**



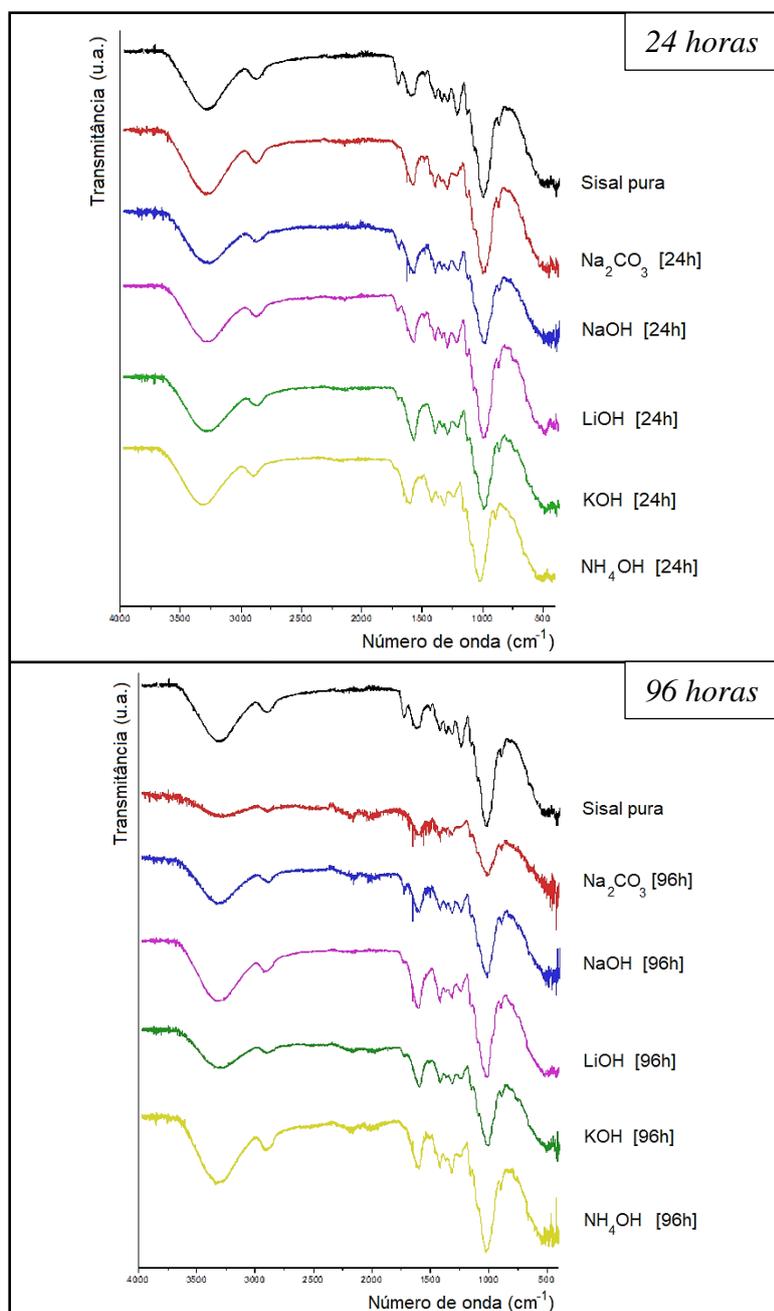
*NaOH – [24h]**NaOH – [48h]**NaOH – [96h]**LiOH – [24h]**LiOH – [48h]**LiOH – [96h]*

*KOH – [24h]**KOH – [48h]**KOH – [96h]**NH<sub>4</sub>OH – [24h]**NH<sub>4</sub>OH – [48h]**NH<sub>4</sub>OH – [96h]*

Fonte: próprio autor.

Os espectros revelaram, em uma primeira análise, similaridade entre os mesmos, ou seja, não houve alteração radical entre os principais vales dos gráficos. Contudo, sutis alterações são visualizadas em se comparando os espectros das fibras tratadas sobretudo para com a fibra sem tratamento. Para melhor comparação, a Figura 19 apresenta o espectro da fibra sem tratamento pareado com os espectros de todas as amostras nas condições de tratamento sob imersão de 24 e 96 horas, sendo estes os extremos de análise. Percebe-se, para os tempos de 96h, atenuações mais claras para as fibras tratadas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{KOH}$ .

**Figura 19 – Comparação dos espectros para as fibras tratadas (24 e 96h) com a sisal pura.**



Fonte: próprio autor.

Na Tabela 4 estão esquematizados os valores dos principais vales dos espectros de infravermelho e os compara com os dados disponíveis na literatura, esclarecendo o significado das principais regiões observadas nos gráficos de FTIR.

**Tabela 4 – Identificação das principais bandas dos espectros FTIR para fibras de sisal.**

Número de onda das amostras (cm <sup>-1</sup> )	Número de onda da literatura (cm <sup>-1</sup> )	Significação
3335-3275	<b>3330</b> (GONZAGA, 2014); <b>3500</b> (SARKAR; DIPA RAY, 2000 apud GUIMARÃES, 2014); <b>3450-3400</b> (JUNIOR, 2006); <b>3400-3200</b> (SPINACÉ et al., 2009 apud LOPES, 2009); <b>3500-3300</b> (LIMA, 2014)	Vibração axial da hidroxila (-OH)
2900	<b>2912</b> (SASHA et al., 2010 apud GONZAGA, 2014); <b>3000</b> (SARKAR; DIPA RAY, 2000 apud GUIMARÃES, 2014); <b>2923</b> (JUNIOR, 2009)	Estiramento das ligações -CH
1726	<b>1730</b> (HERRERA-FRANCO; VALADEZ-GONZALEZ, 2005 apud SATHISHKUMAR, 2013); <b>1733.8</b> (KIM, 2010) (LIMA, 2014); <b>1735</b> (CHAITANYA, 2017); <b>1735-1600</b> (SILVA, 2018); <b>1776-1715</b> (SPINACÉ et al., 2009 apud LOPES, 2009); <b>1740-1710</b> (HOAREAU, 2004 apud JUNIOR, 2006); <b>1732</b> (STUART, 2004 apud GUIMARÃES, 2014); <b>1739</b> (TAIPINA et al., 2012 apud GONZAGA 2014)	Deformação axial de cetonas não conjugadas, ésteres ou grupos carboxílicos (-C=O)
1626-1600	<b>1600</b> (SATYANARAYANA et al., 2007) (TAIPINA et al., 2012 apud GONZAGA, 2014); <b>1605-1600</b> (HOAREAU, 2004 apud JUNIOR, 2006); <b>1612</b> (SATHISHKUMAR, 2013)	Vibração do anel aromático e carbonilas (C=O)
1500	<b>1510</b> (SATYANARAYANA et al., 2007) (TAIPINA et al., 2012 apud GONZAGA, 2014) (HERGET, 1971 apud JUNIOR, 2006) (FENGEL, 1989); <b>1515-1505</b> (HOAREAU, 2004 apud JUNIOR, 2006); <b>1515</b> (LIU et al., 2004 apud SATHISHKUMAR, 2013)	Vibração do anel aromático
1427	<b>1421</b> (JUNIOR, 2006); <b>1422</b> (HERGET, 1971 apud JUNIOR, 2006) (FENGEL, 1989); <b>1430-1425</b> (HOAREAU, 2004 apud JUNIOR, 2006); <b>1429</b> (CHAITANYA, 2017)	Vibração do anel aromático e deformação axial das ligações -CH <sub>2</sub>
1360	<b>1370-1365</b> (HOAREAU, 2004 apud JUNIOR, 2006); <b>1375</b> (SILVA, 2018)	Estiramento de (-CH) em anéis aromáticos
1314	<b>1330-1325</b> (HOAREAU, 2004 apud JUNIOR, 2006);	Deformação da unidade fenilpropânica: siringila
1240	<b>1240</b> (TAIPINA et al., 2012 apud GONZAGA, 2014) (STUART, 2004 apud GUIMARÃES, 2014); <b>1230-1220</b> (HOAREAU, 2004 apud JUNIOR, 2006); <b>1245</b> (CHAITANYA, 2017); <b>1239.1</b> (KIM, 2010) (HERRERA-FRANCO; VALADEZ-GONZALEZ, 2005 apud SATHISHKUMAR, 2013);	Estiramento das ligações C-C, C-O e C=O
1154	<b>1175-1000</b> (JUNIOR, 2006);	Vibração da xilana
1041-988	<b>1050</b> (SPINACÉ et al., 2009 apud LOPES, 2009);	Estiramento (-C-OH)
895	<b>897</b> (SILVA, 2018); <b>903</b> (JUNIOR, 2006)	Vibração das ligações β-glicosídicas
842-809	<b>835</b> (FAIX, 1991 apud JUNIOR, 2006)	Vibração da unidade fenilpropânica: p-hidroxifenila
775-750	<b>770-735</b> (COATES, 2000)	Substituição no anel aromático

Fonte: próprio autor.

Baseado em Gonzaga (2014), as bandas próximas a  $3300\text{ cm}^{-1}$  referem-se também às ligações de hidrogênio existentes entre a molécula de glicose e uma possível umidade ( $\text{H}_2\text{O}$ ) do ambiente. Sobre a celulose, Lima (2014) diz que o grupo hidroxila localizado no 2, 3 e 6 carbono da glicose está associado aos números de onda entre  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ . Chaitanya (2017) indica a presença de celulose pela banda  $1429\text{ cm}^{-1}$  e, para a hemicelulose,  $1245$  e  $1735\text{ cm}^{-1}$ . Os grupamentos aromáticos da lignina foram diretamente associados aos números de onda próximos a  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  por Gonzaga (2014) e outros autores. Conforme Sasha et al. (2010) apud Gonzaga (2014), as ligações C-H dos hidrocarbonetos saturados da celulose e hemicelulose são identificados em  $2912\text{ cm}^{-1}$ . Por fim, elucida-se que pequenas bandas encontradas nos espectros em torno de  $2165$  e  $2012\text{-}1990\text{ cm}^{-1}$  não foram reportadas na literatura vinculada aos tratamentos alcalinos. Dessa forma, foram supostas como ruídos espectrais, ao passo que também possuem reduzida intensidade.

Vários autores dentre os mencionados na Tabela 4 descreveram a relevância dos números de onda próximos a  $1200$ ,  $1500$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$  para a identificação da presença de hemicelulose e lignina. Relataram que a redução destas bandas evidencia a remoção parcial de hemicelulose e lignina da superfície da fibra. Nesse contexto, declara-se que todos os reagentes utilizados apresentaram remoção ou redução de bandas nestes números de onda. Desta forma, afirma-se que os tratamentos alcalinos realizados removeram parcialmente tais constituintes vegetais, sobretudo a lignina. Isto coincide ao exposto por Ferraz (2018) ao passo que “a lignina é degradada extensivamente em meio alcalino, enquanto os polissacarídeos são relativamente resistentes”.

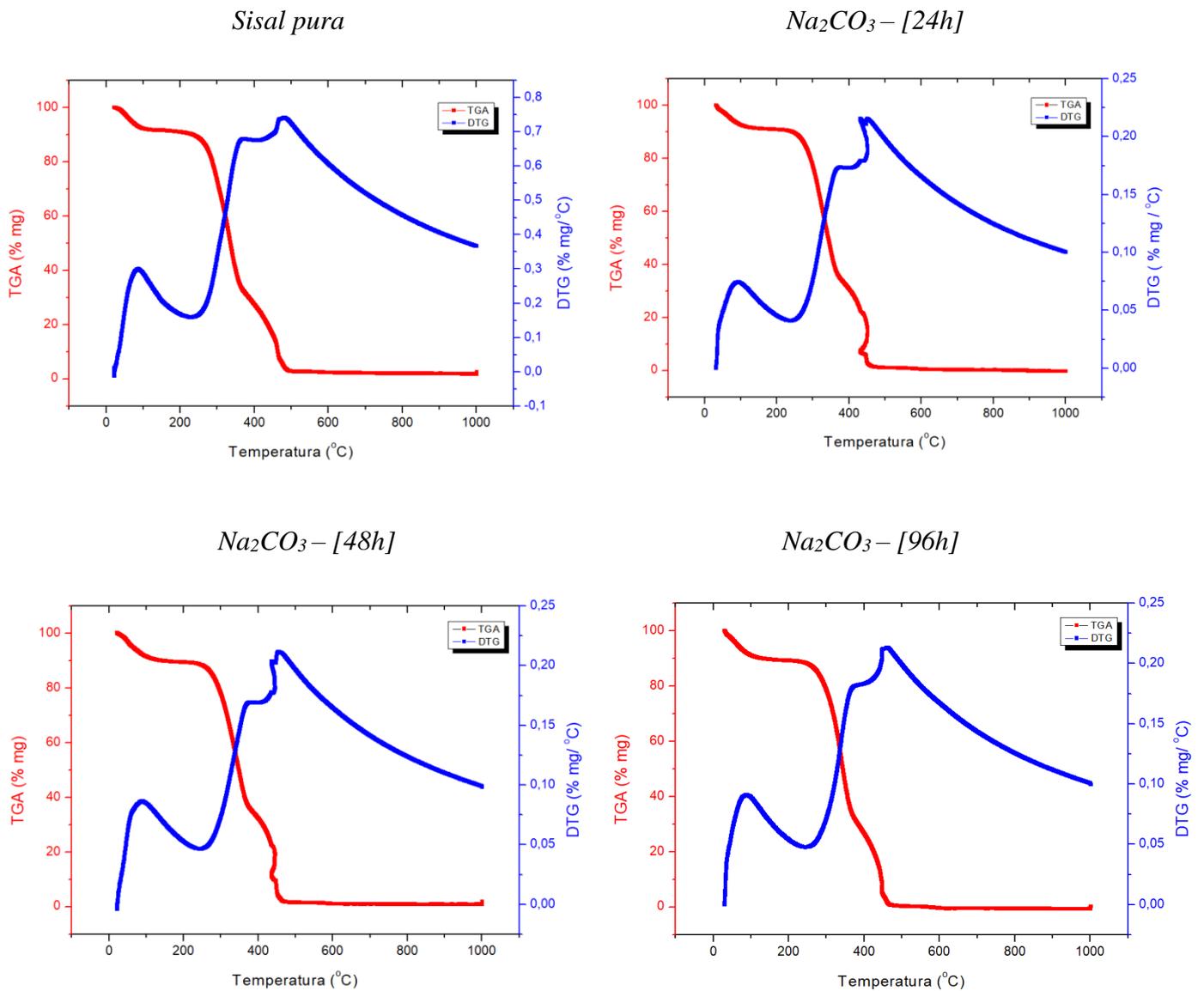
Faix (1991) apud Junior (2006), suplementa: “ligninas isoladas de diversas fontes podem ser classificadas pela espectroscopia de infravermelho, de acordo com a abundância das unidades fenilpropânicas básicas presentes em sua estrutura: 4-Hidroxifenila (H), Guaiacila (G), e Siringila (S)”. Relata que a banda em  $1328\text{ cm}^{-1}$  é associada aos anéis siringila (S), em  $1272\text{ cm}^{-1}$  simboliza as deformações da unidade guaiacila (G) e em  $835\text{ cm}^{-1}$  se atribui às unidades p-hidroxifenila (H). “O maior número de grupos siringila em relação aos grupos guaiacila e p-hidroxifenila, juntamente com a banda em  $1460\text{ cm}^{-1}$  maior que a banda em  $1510\text{ cm}^{-1}$  indicam que a lignina de sisal é do tipo GS, com alto teor de grupos siringila” (JUNIOR, 2006). Assim sendo, havendo similaridade do espectro da fibra de sisal pura com o exposto por Faix (1991) apud Junior (2006), assume-se que a fibra de sisal utilizada no presente trabalho é do tipo GS. Para melhor confirmar, a técnica de ressonância magnética nuclear poderia ser utilizada.

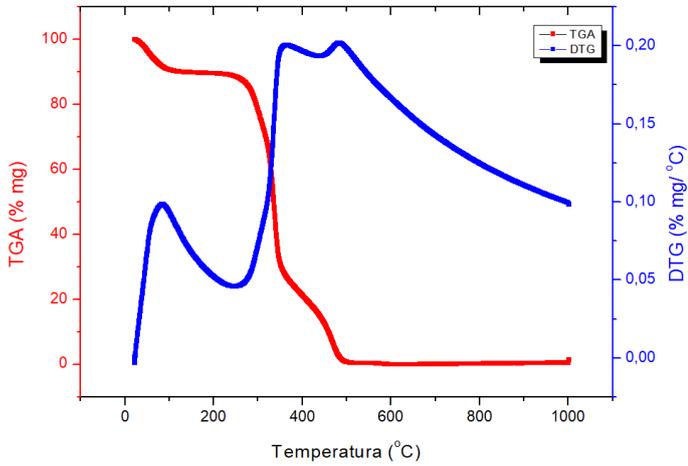
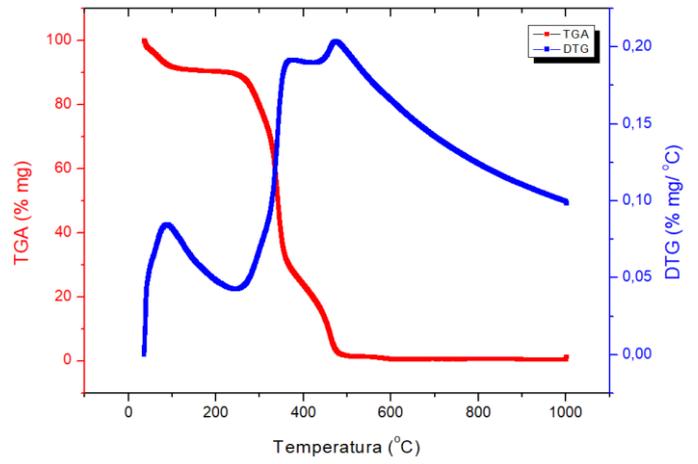
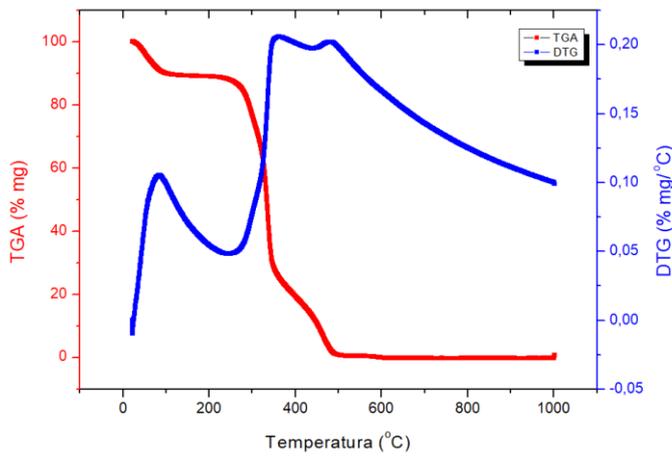
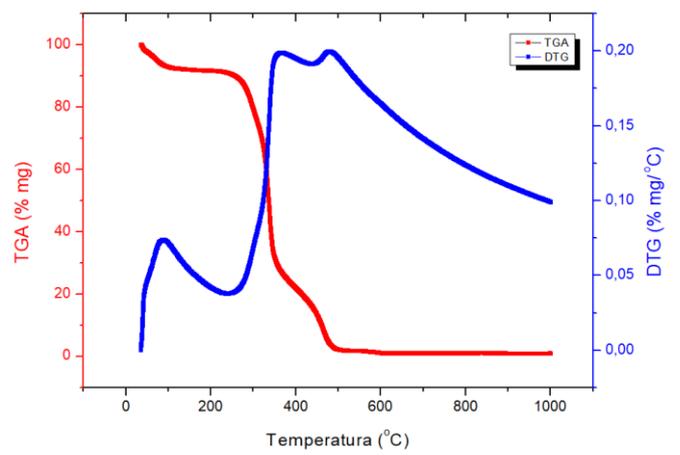
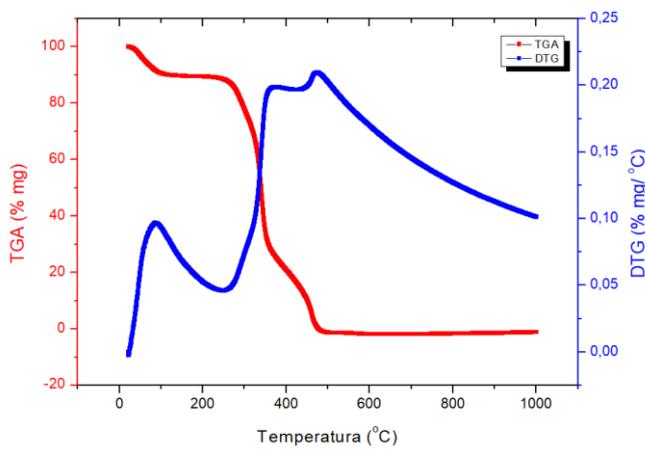
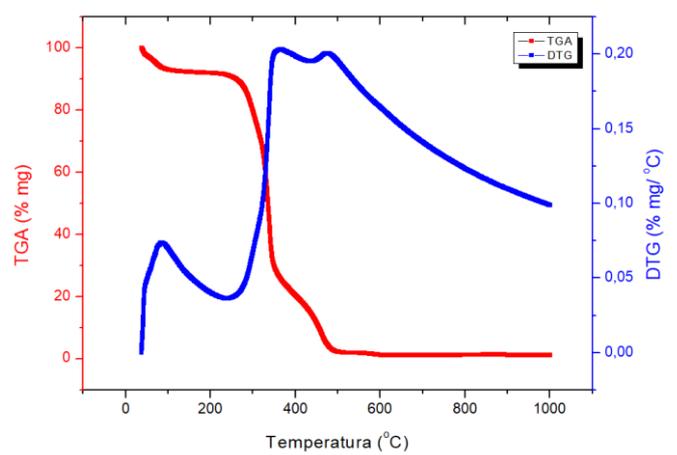
## 5.2 Análise termogravimétrica

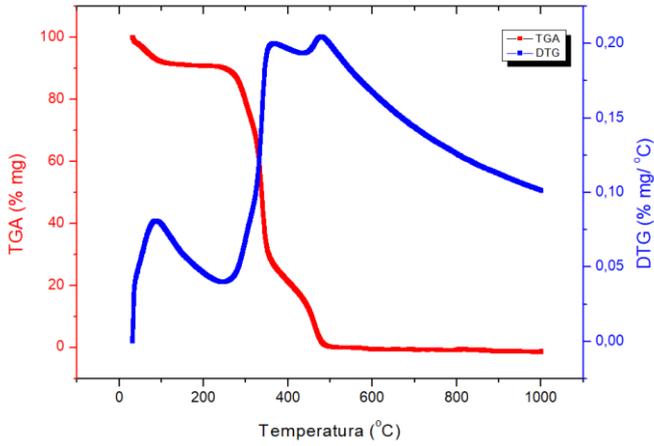
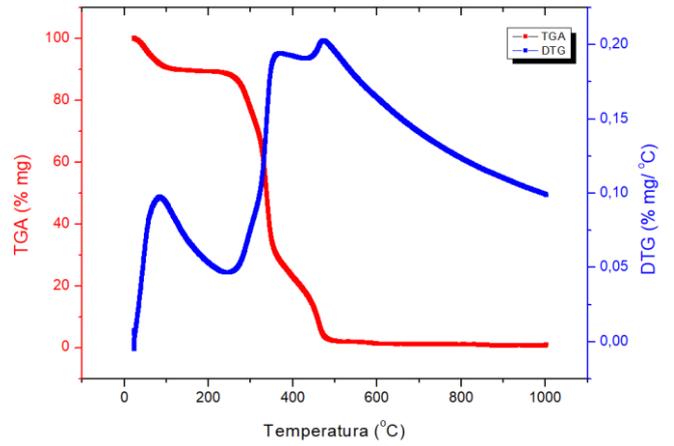
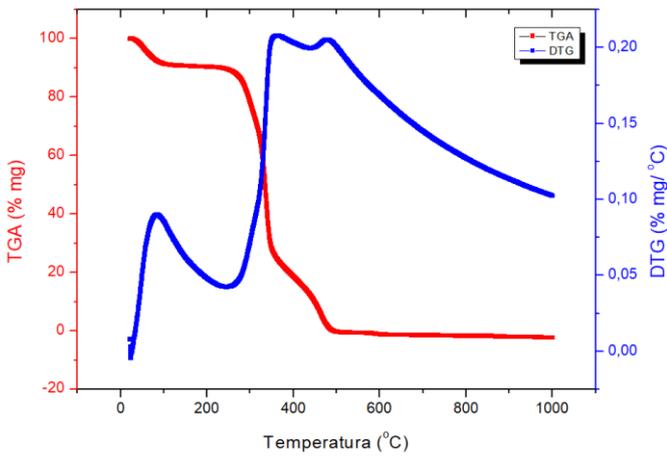
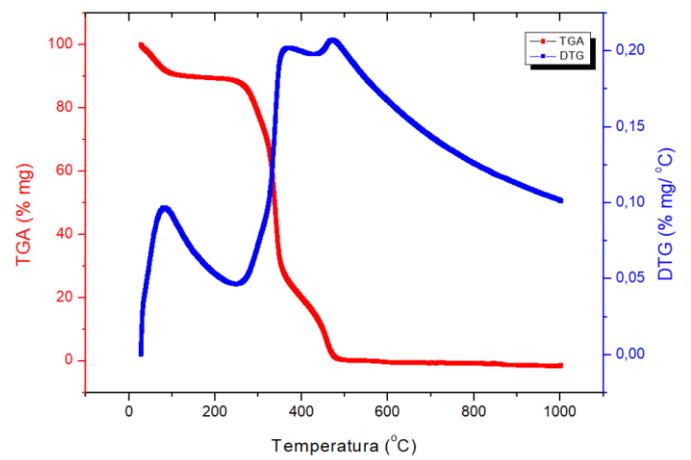
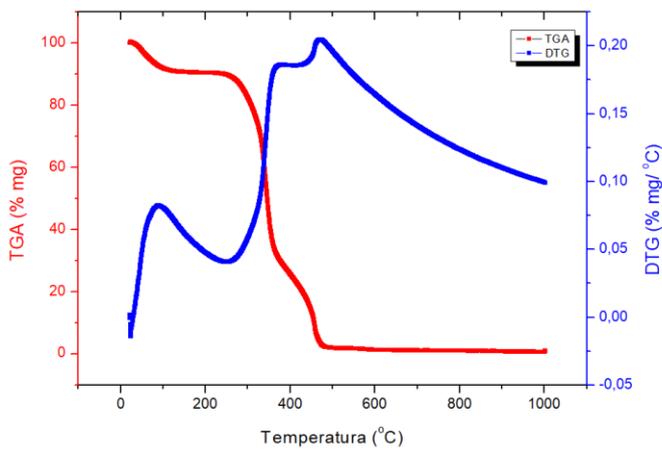
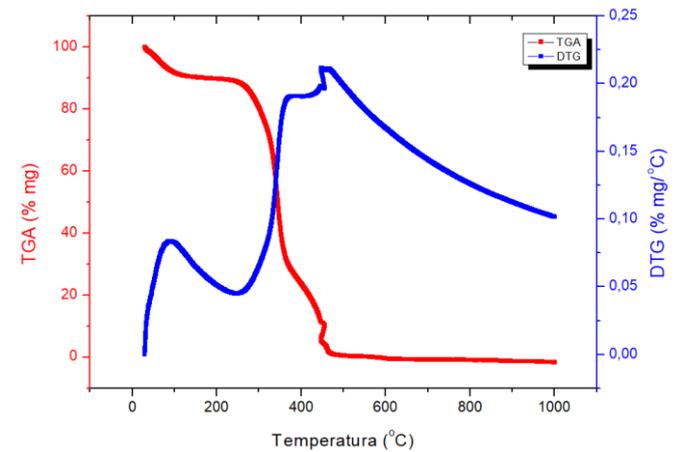
A análise termogravimétrica foi usada para determinar a estabilidade térmica das fibras de sisal tratadas e identificar as temperaturas de degradação dos diferentes constituintes presentes nessa fibra vegetal.

As curvas de TGA assim como as derivativas DTG estão apresentadas na Figura 20.

**Figura 20 – Curvas de análise termogravimétrica, por amostra.**



*NaOH – [24h]**NaOH – [48h]**NaOH – [96h]**LiOH – [24h]**LiOH – [48h]**LiOH – [96h]*

*KOH – [24h]**KOH – [48h]**KOH – [96h]**NH<sub>4</sub>OH – [24h]**NH<sub>4</sub>OH – [48h]**NH<sub>4</sub>OH – [96h]*

Fonte: próprio autor.

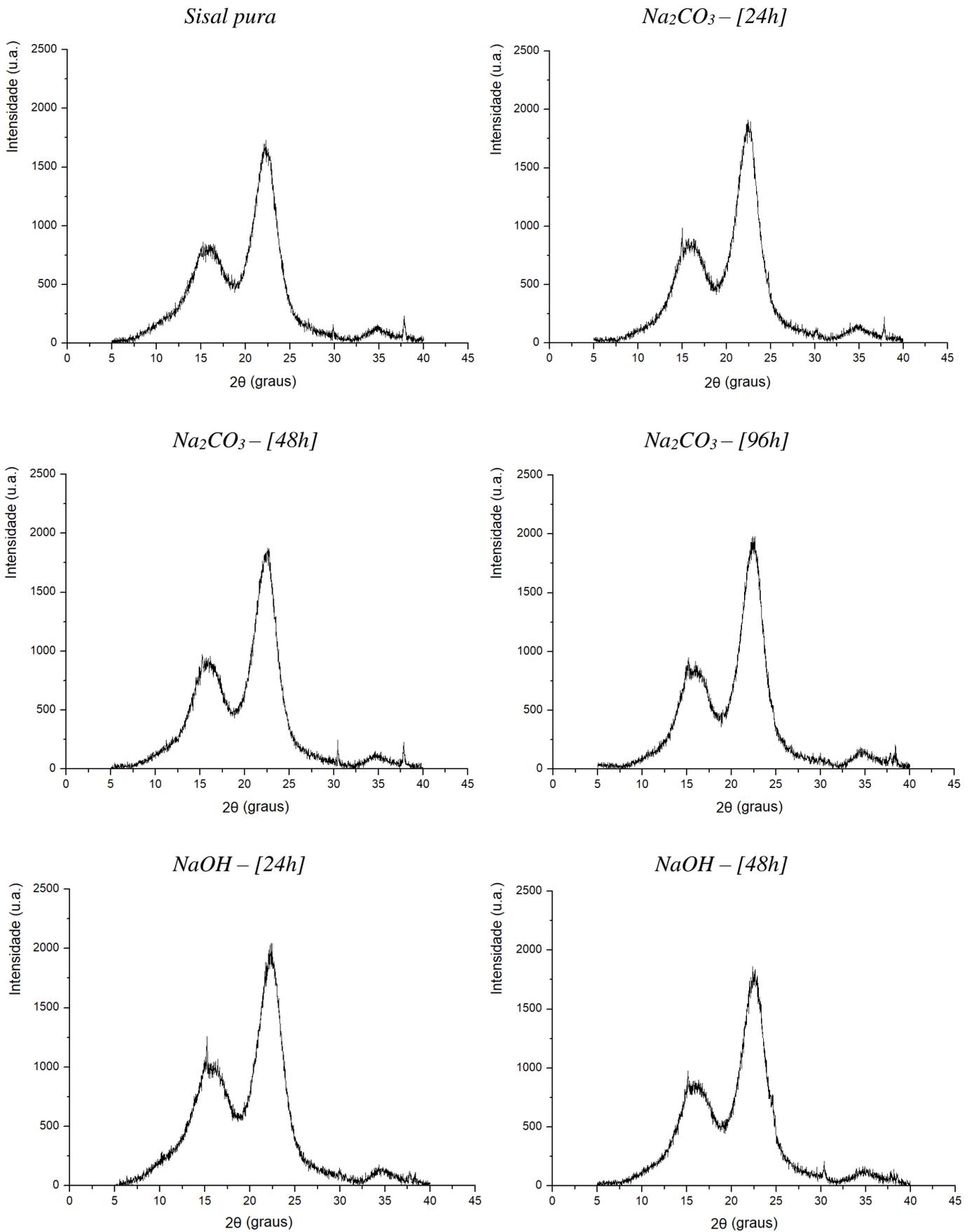
A curva de TG para a sisal pura mostrou perda de massa de 10% na faixa de 30°C a 110°C. Martin (2009) e Junior (2006) afirmam que esse decréscimo na massa é devido à perda de água presente nas fibras (reações de desidratação intra e intermoleculares). Até 240°C apresentou estabilidade térmica, quando então ocorreu o início da decomposição do material, evidenciado pela queda de massa. De acordo com Junior (2006) e Lopes (2009), até 307°C ocorre a decomposição das polioses e ligações nas cadeias da celulose. A partir de 310°C até 360°C, a queda de massa está associada à decomposição térmica da celulose. A degradação de lignina ocorre por volta de 400°C de acordo com Junior (2006) e Lopes (2009). E Martin (2009) afirma ainda que a degradação da fibra de sisal acontece na faixa de temperatura de 250°C a 420°C, sendo que a partir dessa temperatura ocorre a lenta decomposição de resíduos, evidenciada na Figura 20 (sisal pura) pela mudança de inclinação da curva em temperatura próxima a 400°C.

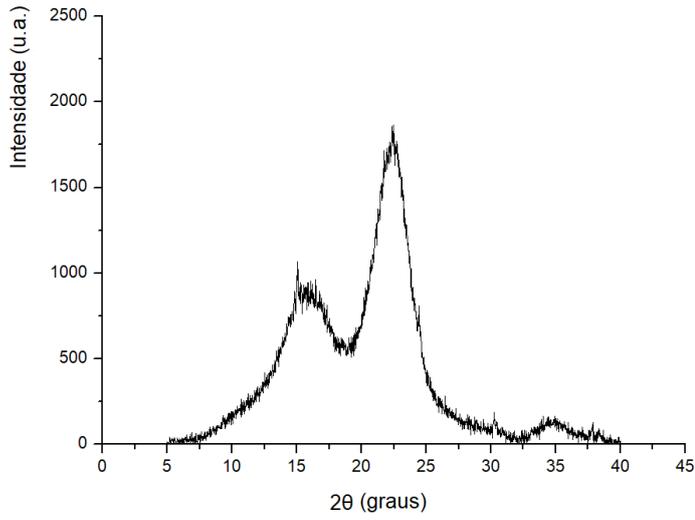
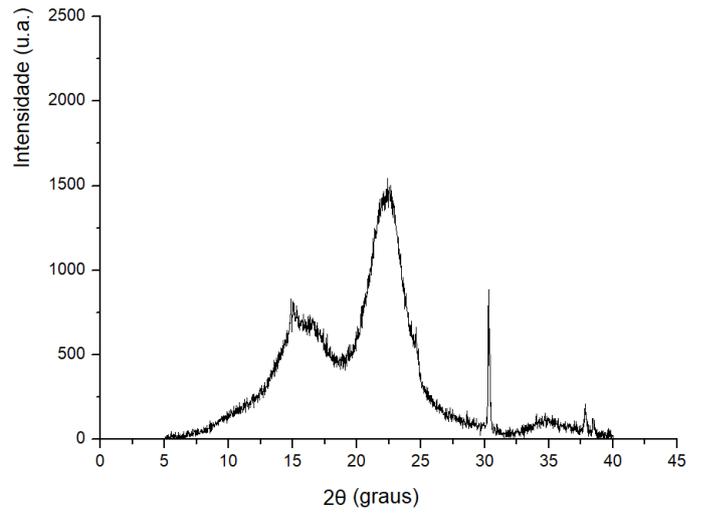
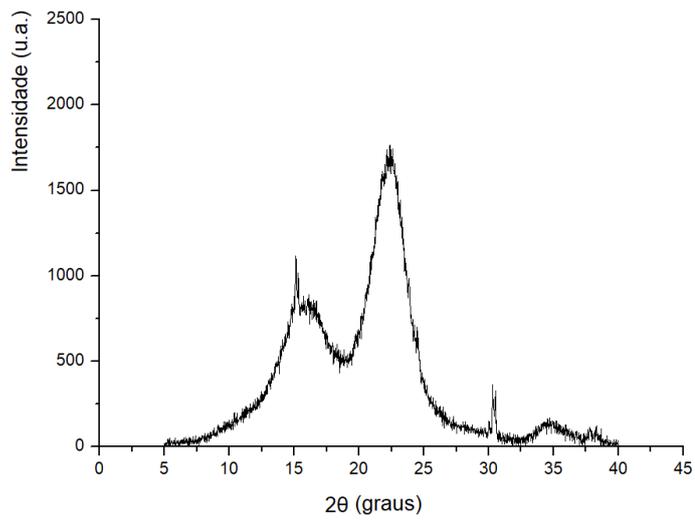
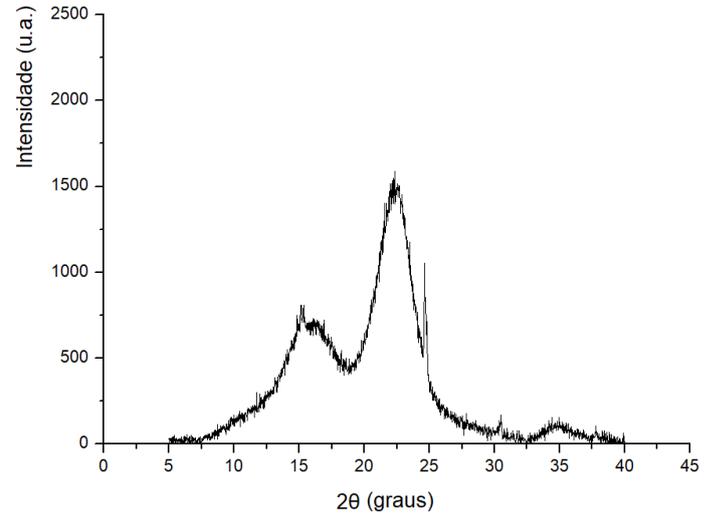
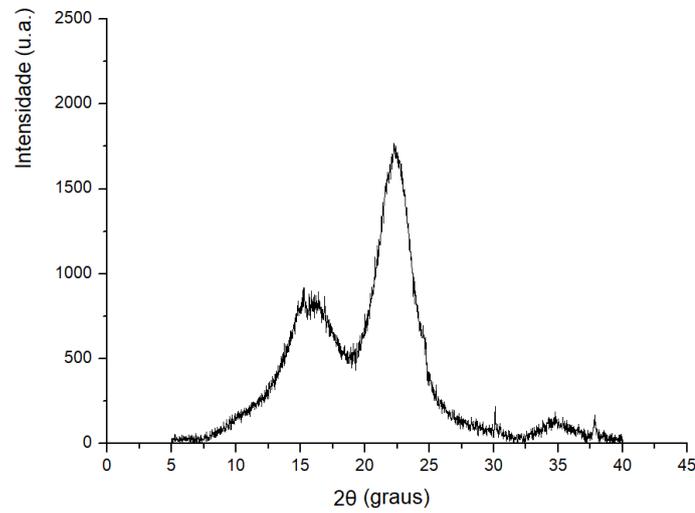
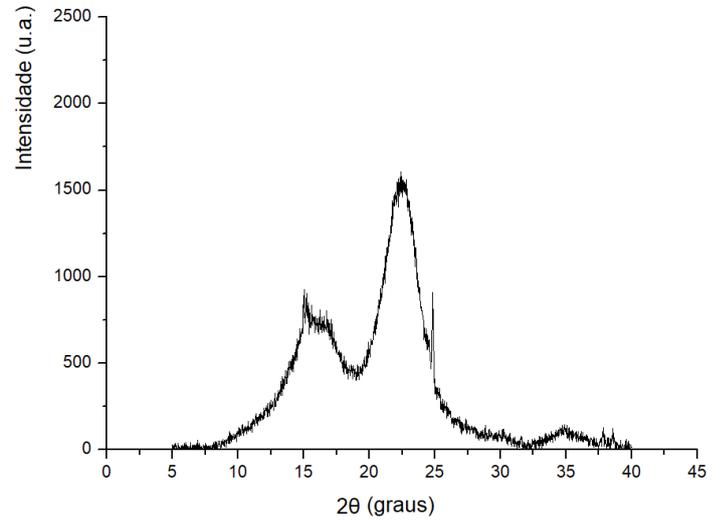
Também para sisal pura, a curva de DTG apresentou três picos distintos com os máximos em cerca de 85°C, 370°C e 480°C. O pico de 85°C pode estar associado à perda de água de umidade por desidratação. Martin (2009) afirma que o pico correspondente à temperatura de 370°C está relacionado à degradação de celulose. Já o pico indicado em 480°C, poderia estar vinculado à decomposição de resíduos (pirólise).

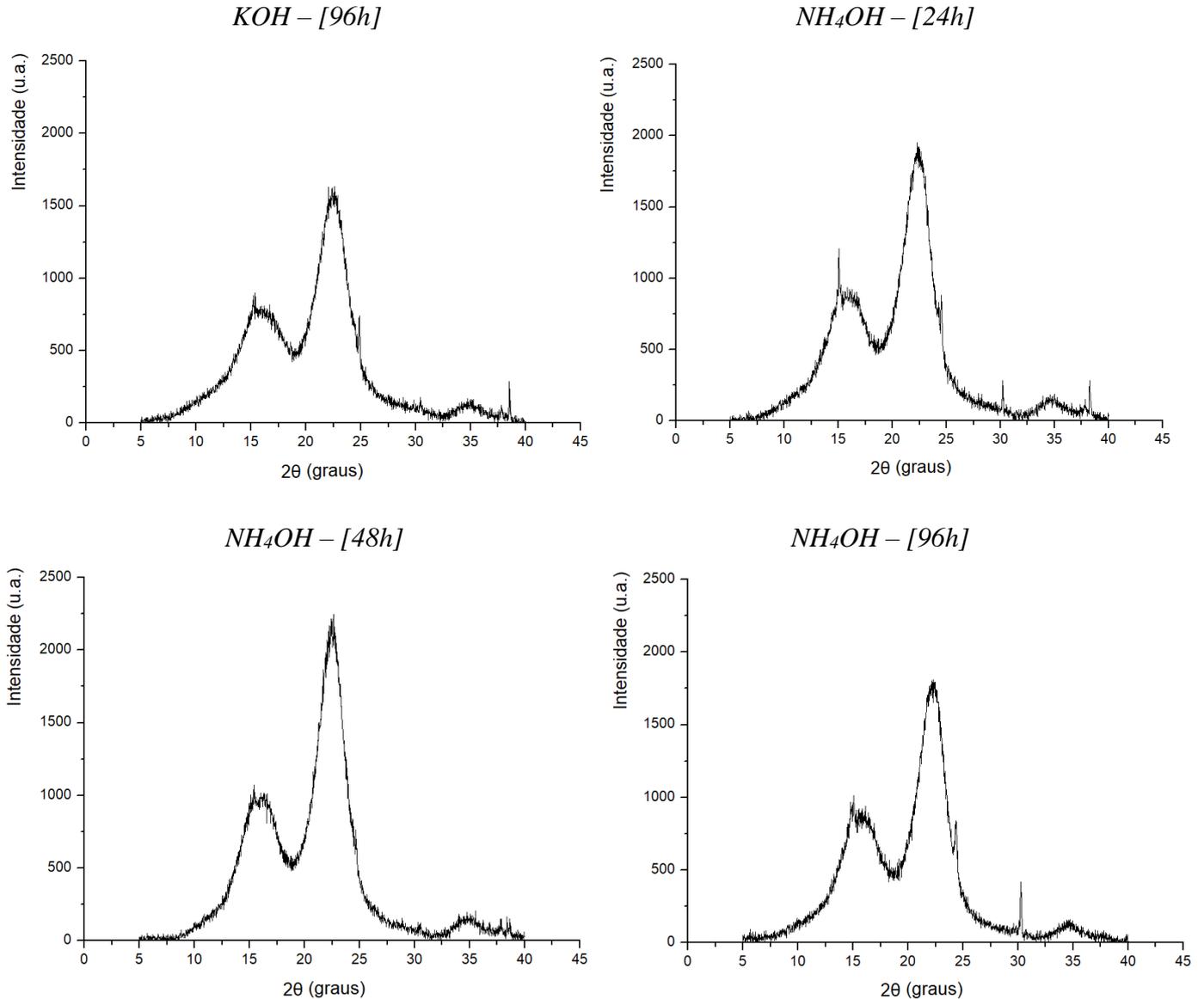
Observou-se para os demais gráficos comportamentos similares ao da fibra de sisal pura. Ou seja, ao se realizar o tratamento alcalino na fibra de sisal com os diferentes reagentes, não se evidenciou modificação estrutural que poderia induzir a um comportamento térmico diverso, mantendo, pois, os padrões de perda de massa em função da temperatura. Assim, os tratamentos realizados nas fibras de sisal com bases não provocaram mudanças significativas em relação à estabilidade térmica dos constituintes principais. Relata-se que a resistência térmica se manteve próxima à temperatura de 220°C, para todos os tratamentos aplicados.

### 5.3 Difração de raios X

Todas as amostras apresentaram, em uma primeira análise, difratogramas semelhantes (Figura 21). Foram observados três picos principais, próximos a 15°, 22° e 34°, característicos do cristal polimórfico da celulose. Martin (2009) também identificou a presença dos picos nos seguintes ângulos de Bragg ( $2\theta$ ): 22,4°, 15,2° e 34,4°, cujos planos são 002, 101 e 040, respectivamente. Afirma-se ainda que o aspecto microcristalino está de acordo com o disposto no *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) para a celulose.

**Figura 21 – Difratoformas, por amostra.**

*NaOH – [96h]**LiOH – [24h]**LiOH – [48h]**LiOH – [96h]**KOH – [24h]**KOH – [48h]*



Fonte: próprio autor.

A partir da análise de DRX, acredita-se que a estrutura celulósica foi preservada, como esperado, comprovado pela manutenção no padrão dos difratogramas. No entanto, sabendo que “a lignina não tem estrutura cristalina e é considerado um polímero amorfo” (CASTRO, 2009), ressalta-se que os outros constituintes, a exemplo da lignina, podem ter reagido. Por conseguinte, foi possível deduzir que a quantidade final de frações cristalinas foi mantida.

Picos de baixa intensidade e com variação angular estreita foram observados em 30°, em especial para as fibras tratadas com LiOH e NH<sub>4</sub>OH. Não se encontrou abordagem pertinente na literatura para tais picos ou mesmo indicativos de qual fase cristalina poderia ter sido gerada, podendo ainda ser um composto inorgânico desse tipo específico de fibra de sisal.

Conforme já explanado, o índice de cristalinidade para cada amostra foi calculado a partir dos difratogramas e com o uso da Equação (1), proposta por Ruland em 1961 e amplamente elucidada na literatura. Tais valores estão apresentados, portanto, na Tabela 5.

**Tabela 5 – Valores aproximados dos índices de cristalinidade calculados pelos difratogramas.**

<i>Índice de cristalinidade (%)</i>				
<i>Amostra</i>	<i>Tempo de tratamento (h)</i>			
	<b>0</b>	<b>24</b>	<b>48</b>	<b>96</b>
<b>Sisal pura</b>	59	-	-	-
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	-	60	60	61
<b>NaOH</b>	-	58	59	58
<b>LiOH</b>	-	59	59	59
<b>KOH</b>	-	60	59	59
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	-	59	60	59

Fonte: próprio autor.

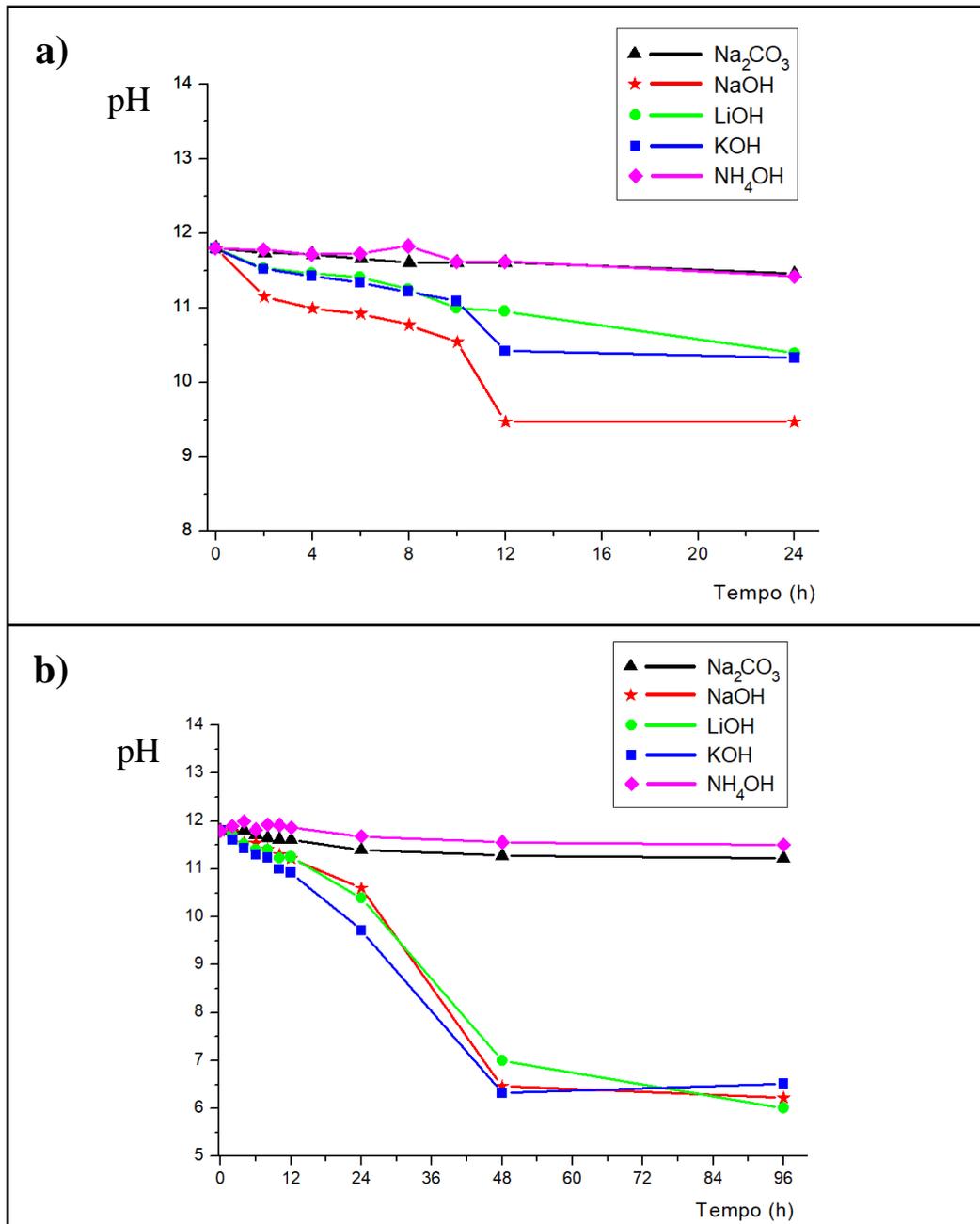
Logo, analisando a Tabela 5, observou-se que não houve grandes alterações no índice de cristalinidade das amostras tratadas para com a fibra de sisal pura, sendo os valores próximos à 58% de cristalinidade. Ou seja, indicou que não houve transformações aparentes no principal constituinte cristalino: a celulose. Contudo, salienta-se que alterações químicas e morfológicas ainda podem ter ocorrido para com a lignina e demais constituintes de característica amorfa. Por fim, relata-se que o valor médio de cristalinidade encontrado corresponde também ao resultado para a fibra de sisal pura, 60%, citado por Teodoro (2011).

#### 5.4 Potencial hidrogeniônico

As soluções iniciaram com o potencial hidrogeniônico por volta de  $11,8 \pm 0,5$ . Vislumbrou-se o ataque alcalino à lignina bem como a manutenção da estrutura da celulose, haja vista “a hemicelulose é solúvel em baixíssimas concentrações de álcali e, nessas condições, a lignina sofre hidrólise básica” (ALBINANTE, 2013). Relata-se ainda que “as reações da lignina em meio alcalino, geralmente têm início na desprotonação de um OH fenólico” (FERRAZ, 2018).

Conforme a hidrólise básica da lignina se processasse, esperou-se que houvesse redução dos grupamentos hidroxila livres e, conseqüentemente, redução gradual do pH. Esse efeito na basicidade da solução foi ilustrado na Figura 22, apresentando graficamente o resultado da variação do pH ao longo do tempo para 24 e 96 horas, sendo estes os extremos de amostragem.

Figura 22 – Análise da variação do pH ao longo do tempo para 24h (a) e 96h (b) de imersão.



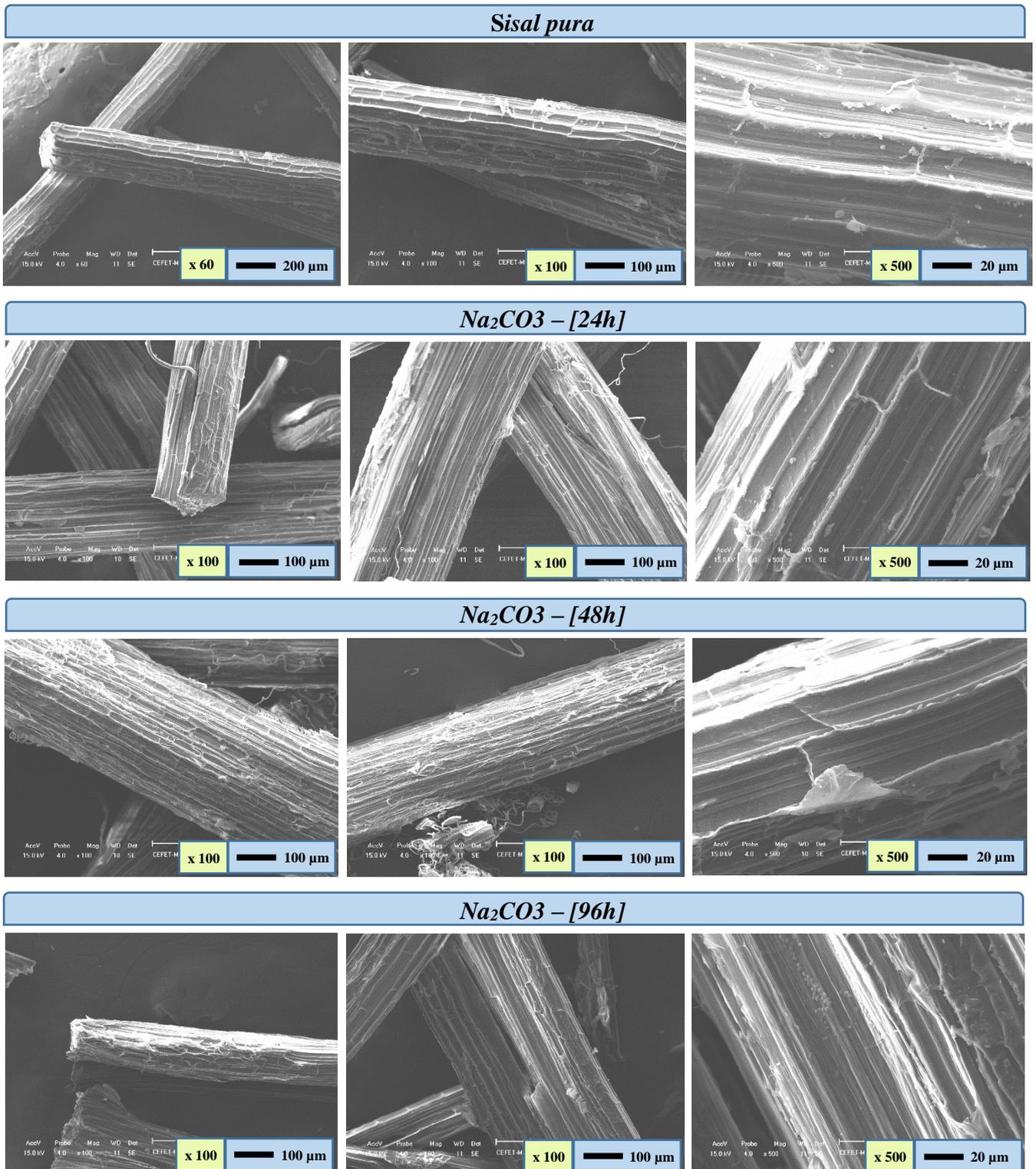
Fonte: próprio autor.

Diante do exposto, percebeu-se que as soluções contendo os reagentes de hidróxido de sódio, hidróxido de lítio e hidróxido de potássio comportaram-se, no intervalo avaliado, de maneira distinta do hidróxido de amônio e carbonato de sódio. Tal fato se comprova ao se ater ao grau de dissociação de cada reagente químico, pois NaOH, LiOH e KOH tratam-se de bases fortes, ao passo que o NH<sub>4</sub>OH é uma base fraca. Logo, os resultados condizentes revelaram que, embora possa ter ocorrido hidrólise básica da lignina em todos os experimentos, foram mais relevantes para as bases fortes, sobretudo, identificados nos intervalos entre 12-24h e 24-48h.

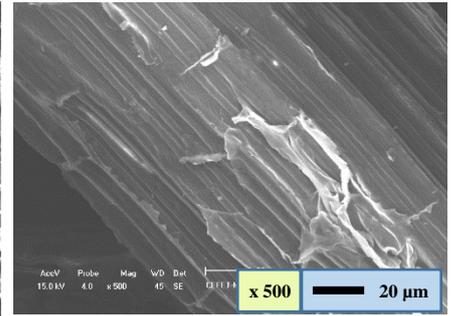
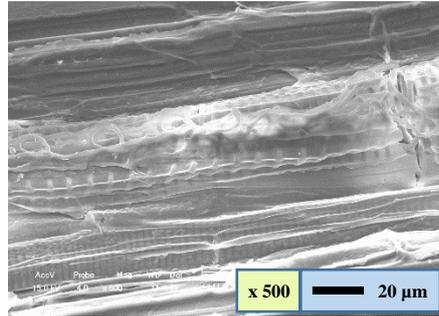
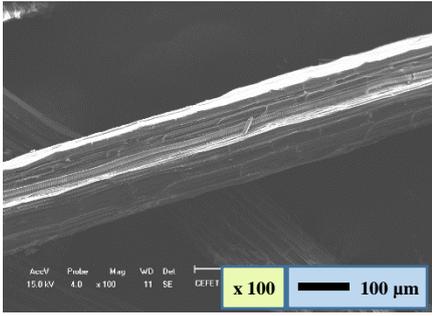
## 5.5 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias realizadas na fibra pura bem como nas tratadas alcalinamente estão dispostas na Figura 23, possibilitando a análise morfológica da superfície das mesmas.

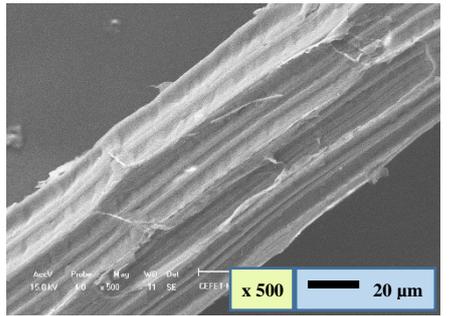
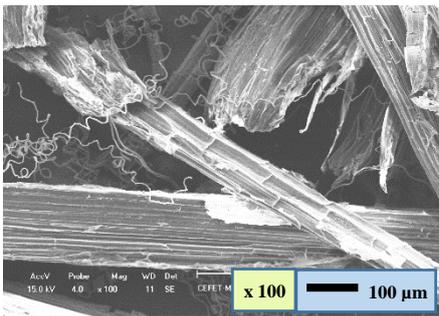
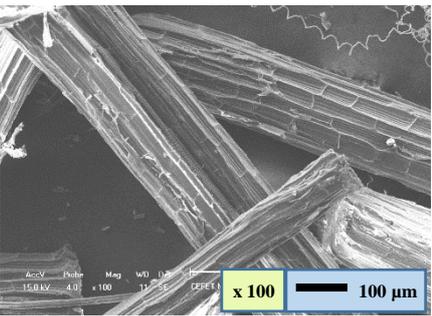
**Figura 23 – Microscopias de varredura para amostra pura e com tratamentos alcalinos.**



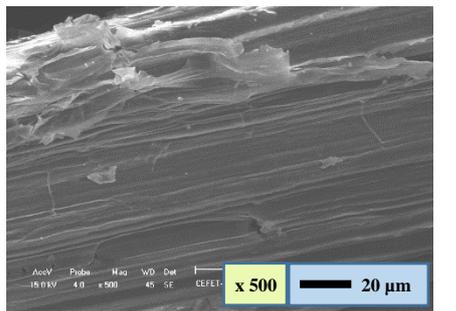
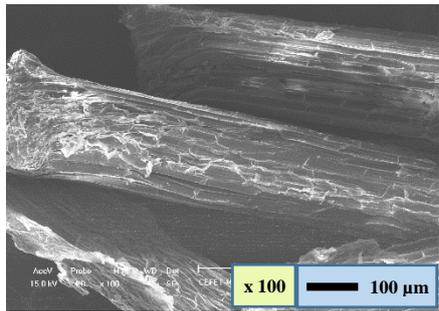
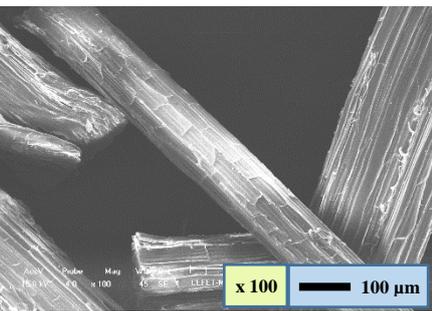
*NaOH* – [24h]



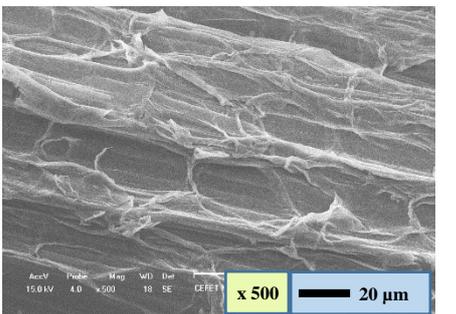
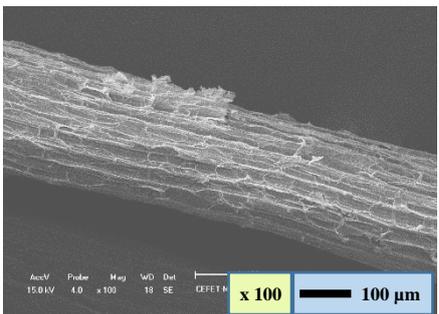
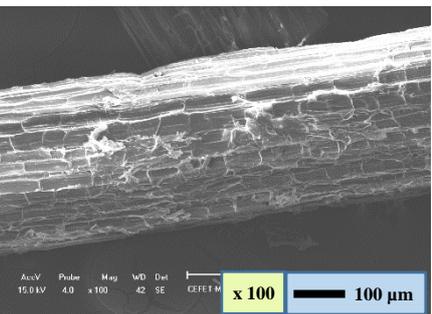
*NaOH* – [48h]



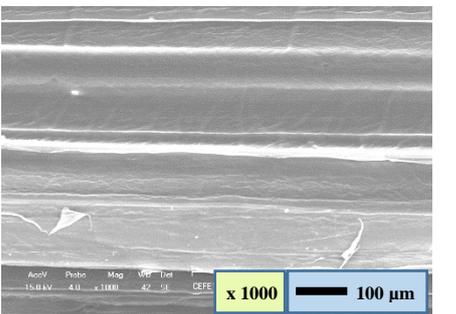
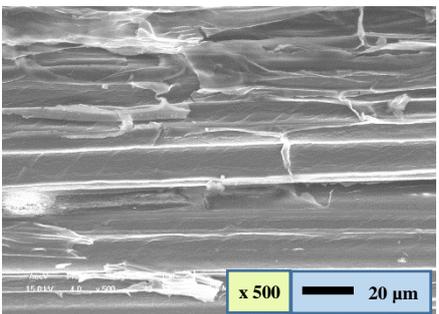
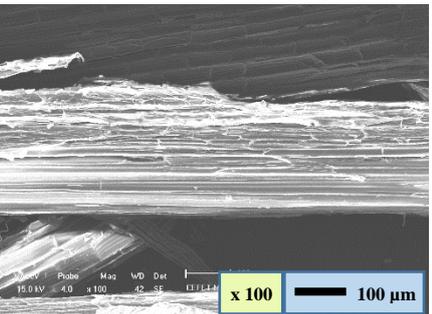
*NaOH* – [96h]



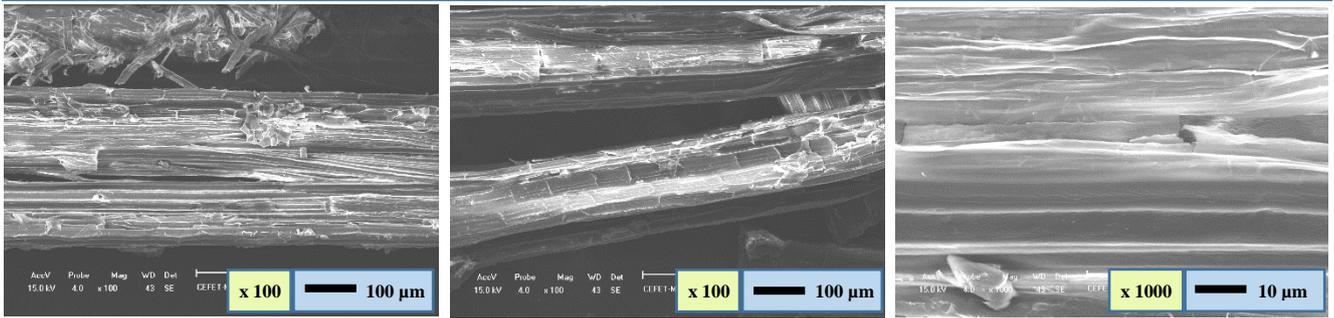
*LiOH* – [24h]



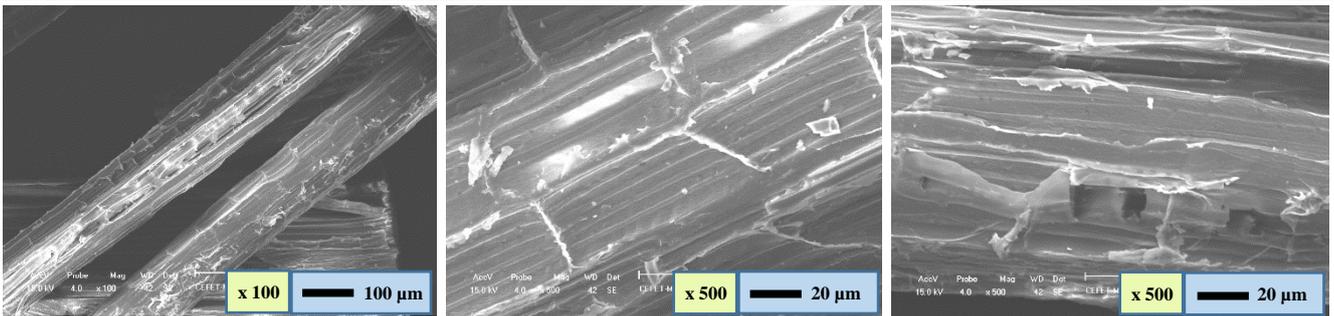
*LiOH* – [48h]



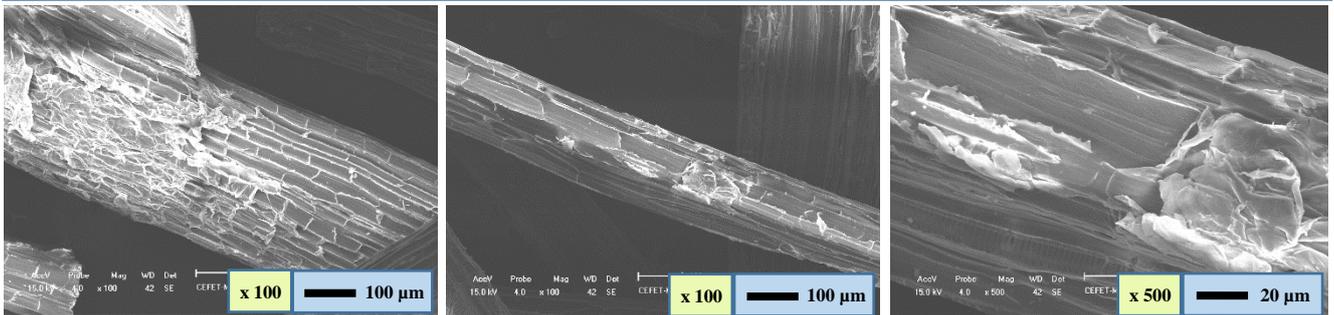
*LiOH - [96h]*



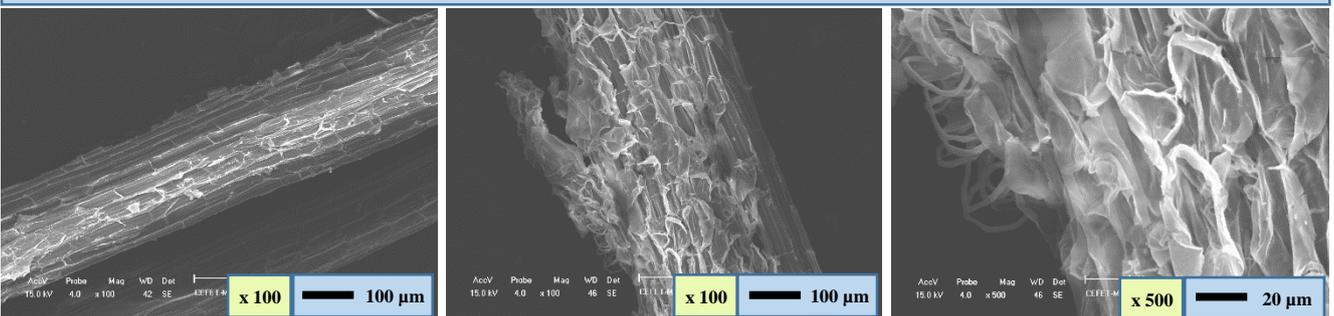
*KOH - [24h]*



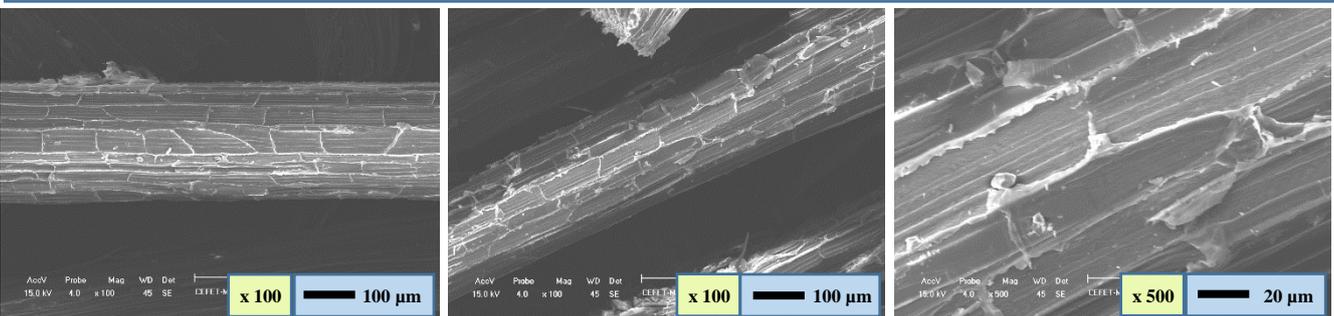
*KOH - [48h]*

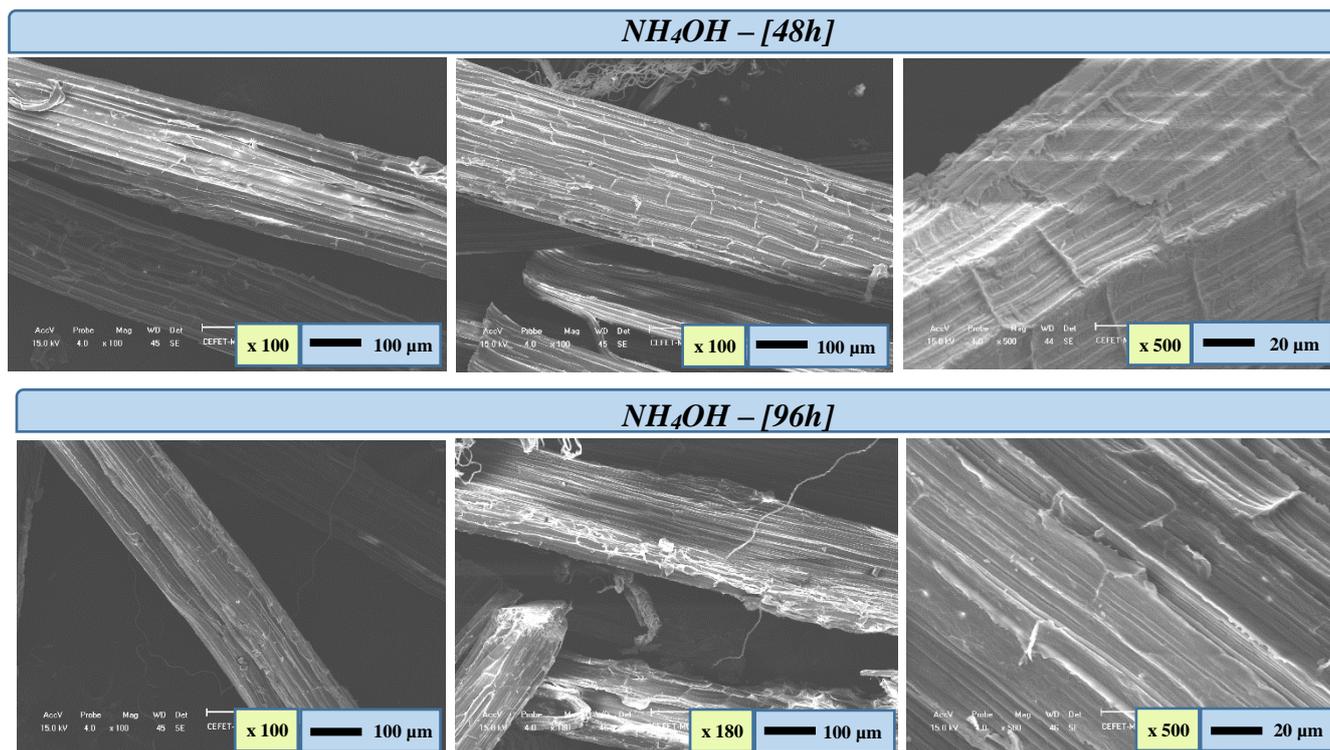


*KOH - [96h]*



*NH<sub>4</sub>OH - [24h]*





Fonte: próprio autor.

A partir da observação das imagens de MEV, concluiu-se que a fibra de sisal pura se mostrou íntegra, com superfície fibrilar bem definida, de diâmetro em torno de 200 μm e sem resíduos aparentes de beneficiamento.

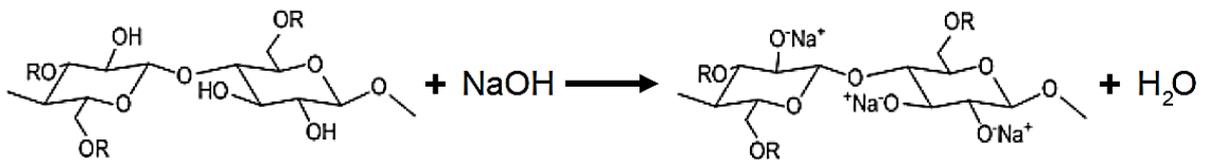
As fibras tratadas com as soluções alcalinas apresentaram modificações morfológicas, evidenciadas pela ocorrência de desfibrilamento. Entende-se por desfibrilamento a desunião de fibrilas em função da remoção de lignina e hemicelulose, pois são constituintes que se comportam como matriz de sustentação para manutenção da integridade dos feixes de fibrilas de celulose. Portanto, o tratamento resultou no comprometimento da união e integridade fibrilar, fato este também apoiado pelas declarações de Castro (2009): “lignina está associada juntamente com a celulose e hemicelulose, o que impede a degradação desses materiais, isto é, a lignina confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose” e Alves (2015): “a lignina é uma substância química que confere rigidez à parede celular, sendo responsável pela ligação entre as fibras”.

À medida que se aumentou o tempo de imersão, esse desfibrilamento tornou-se mais intenso, resultando em uma superfície mais rugosa, como afirma Kalia et al. (2009): “promove o desenvolvimento de regiões com topografia de superfície áspera”. Em geral, modificações

morfológicas consideráveis foram observadas para tempos até 48h. Não se evidenciou ainda redução mensurável no diâmetro das fibras. De uma forma geral, pontuou-se que os diâmetros médios compreenderam valores de 100 a 200  $\mu\text{m}$ .

Notou-se um desfibrilamento mais tardio para o hidróxido de amônio, em se comparado aos outros reagentes. Tal fato, poderia se justificar ao se analisar a reação química envolvida para cada reagente. Observa-se que o contra-íon liga-se à cadeia molecular e, concomitantemente, a hidroxila livre resulta na captação de hidrogênio e formação de água (Figura 24).

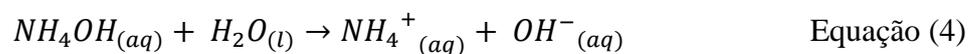
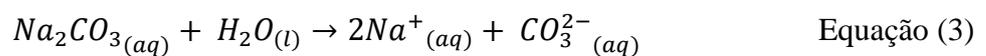
**Figura 24 – Reação química proposta para celulose com bases fortes.**



Fonte: próprio autor.

Dada essa reação e, analisando-se conjuntamente os resultados de MEV e pH, observou-se redução no potencial hidrogeniônico para bases fortes, a exemplo de sódio, lítio e potássio, até 48h; tempo este em que o pH se manteve neutro e estável (pH em torno de 7) devido ao consumo de íons hidroxila do meio. Não obstante, o mesmo não foi observado para o tratamento com bases fracas ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), em que o pH se manteve próximo do pH inicial.

Analisando as imagens de MEV, portanto, verificou-se que a intensidade dos tratamentos entre o carbonato de sódio e o hidróxido de amônio foi mais pronunciada para o reagente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Tal fato pode ser justificado pelos diferentes tamanhos e concentrações dos respectivos contra-íons, sendo que há impedimento estérico associado ao íon amônio e a hidrólise do carbonato de sódio produz o dobro de contra-íons disponibilizados em relação ao hidróxido de amônio, como apresentado nas reações:



Dessa forma, acredita-se que tratamentos alcalinos realizados com bases fortes são fortemente influenciadas pelo pH, uma vez que após 48h o pH manteve-se próximo de neutro e não foi observado aumento da intensidade de desfibrilamento segundo análise por meio das imagens do MEV. Enquanto tratamentos alcalinos utilizando bases fracas são influenciados pela natureza do contra-íon, como tamanho e concentração.

Diante de todo o exposto, ressalta-se por fim que as modificações morfológicas visualizadas por meio da técnica de MEV poderiam comprometer propriedades mecânicas das fibras, a exemplo da resistência à tração, não sendo, contudo, objeto de estudo no presente trabalho. Complementarmente, revela-se que em se tratando de interação fibra-matriz em compósitos, um possível aumento por adesão mecânica poderia ocorrer.

## 6 CONCLUSÃO

Os espectros de FTIR revelaram que todos os reagentes utilizados apresentaram remoção ou redução de bandas nos números de onda: 1200, 1500 e 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Sugeriu-se, portanto, remoção mesmo que parcial de constituintes vegetais, sobretudo a lignina.

A curva de TG possibilitou validar que houve perda de massa de apenas 10% na faixa de 30°C a 110°C, ou seja, a absorção de água não foi expressiva. A análise térmica evidenciou que os tratamentos realizados nas fibras de sisal com bases não provocaram mudanças significativas em relação à estabilidade térmica dos constituintes principais, mantendo-se estável até 220°C.

A técnica de DRX identificou que todas as amostras apresentaram difratogramas com três picos principais próximos a 15°, 22° e 34°, característicos da celulose, conforme ICDD. Então, foi possível inferir que a estrutura celulósica foi preservada, como esperado, comprovado pela manutenção no padrão dos difratogramas. Além disso, possibilitou calcular o índice de cristalinidade para todas as amostras, cujo valor médio averiguado foi de 58%.

As soluções iniciaram com o potencial hidrogeniônico por volta de  $11,8 \pm 0,5$ . Apresentaram queda de pH, como esperado, no decorrer do tempo, seguida de estabilização. A redução do pH de básico à neutro se tornou mais evidente para amostras tratadas com NaOH, LiOH e KOH, nos intervalos de 12-24h e 24-48h. Por sua vez, os tratamentos com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  mostraram-se mais estáveis para as 96h analisadas.

As imagens de MEV esclareceram: a fibra de sisal pura se mostrou íntegra, com superfície fibrilar bem definida e sem resíduos aparentes de beneficiamento. Todos os tratamentos resultaram em desfibrilamento, ou seja, a hidrólise básica comprometeu a união e integridade fibrilar, separando os feixes de fibrila. À medida que se aumentou o tempo de imersão, esse desfibrilamento tornou-se mais intenso, resultando em uma superfície mais rugosa. Modificações morfológicas foram intensificadas para tempos até 48h, sendo o resultado mais brando o do hidróxido de amônio, ao se comparar com os demais reagentes. Contudo, não se presenciou redução considerável do diâmetro das fibras após as imersões, sendo os valores estimados de 100 a 200  $\mu\text{m}$ , independente do tratamento.

Logo, segundo os resultados de caracterização apresentados, conclui-se que o tratamento alcalino em pH próximo de 11,80 foi satisfatório para remoção de hemicelulose e lignina com todos reagentes utilizados. No entanto, observa-se que para os tratamentos com bases fracas a intensidade das modificações superficiais ocorridas sofre influência do tamanho e concentração do contra-íon utilizado.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, aconselha-se proceder com ensaios de tração para verificação de propriedades como módulo de Young, limite de resistência à tração e alongamento uniforme, que possibilitam avaliar mudanças no comportamento mecânico das fibras. Outra sugestão seria a quantificação química das frações de lignina, hemicelulose e celulose na fibra de sisal. A análise de absorção de água por imersão antes e após os tratamentos possibilitaria verificar a influência dos tratamentos para diminuição de absorção de água pelas fibras. Estudos utilizando aquecimento das soluções com temperatura até 150°C poderiam ser realizados, verificando condições mais favoráveis à reação e conseqüente mudança na rugosidade superficial. Caracterização por ângulo de contato seria conveniente para se mensurar as modificações no grau de hidrofobicidade e hidrofiliçidade das fibras, fundamentais para o estudo de interface matriz-reforço de um compósito. Análise de área superficial por BET complementaria os estudos relativos às possibilidades de interação. Poderia ainda fazer uso da técnica de ressonância magnética nuclear para se comprovar o tipo específico da fibra de sisal.

## REFERÊNCIAS

1. ABMACO. **Compósitos 1** – Materiais, Processos, Aplicações, Desempenhos e Tendências. São Paulo, 2015.
2. ALBINANTE, S. R.; Pacheco, E. B. A. V.; Visconte, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**. v. 36, n. 1. São Paulo, 2013.
3. ALMACO. **Compósitos 2** – Tecnologia de processos. São Paulo, 2015.
4. ALVES, E. D. et al. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**. v. 16, n. 26, p. 101-220. Novo Hamburgo, 2015.
5. AQUINO, Marcos Silva de. **Desenvolvimento de uma desfibradeira para obtenção da fibra da folha do abacaxi**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Natal, 2006.
6. BALTAZAR-Y-JIMENEZ, Alexis; BISMARCK, Alexander. Wetting behaviour, moisture up-take and electrokinetic properties of lignocellulosic fibres. **Cellulose**. Springer. v. 14. p. 115 –127. 2007.
7. BARBOSA, Anderson de Paula. **Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de buriti**. Dissertação de doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Rio de Janeiro, 2011.
8. BURAKOWSKI, L.; REZENDE, M. C. Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, n. 2, p. 51-57, 2001.
9. CALLISTER JR., William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Ed. LTC. Rio de Janeiro, 2008.
10. CANTALINO, Adalberto Luiz; TORRES, Ednildo Andrade. Prospecção tecnológica sobre processos e equipamentos para o desfibramento do sisal e outras plantas fibrosas com base no depósito de patentes. **Cadernos de Prospecção**. v. 7, n. 3, p. 399-408. Salvador, 2014.
11. CARNEIRO, V. L. et al. Avaliação da deterioração da fibra de sisal em meio alcalino utilizando técnicas analíticas. In: 32ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA (SBQ), 2009, Fortaleza. **Anais eletrônicos...** Fortaleza: Sociedade Brasileira de Química, 2009. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T2115-2.pdf>>. Acesso em: ago. 2018.
12. CARVALHO, Ricardo Fernandes. **Compósitos de fibras de sisal para uso em reforço de estruturas de madeira**. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. São Paulo, 2005.
13. CASTRO, H. F. de. **Processos Químicos Industriais II**: Apostila 4 - Papel e Celulose. Universidade de São Paulo - EEL. São Paulo, 2009.
14. CHAITANYA, Saurabh; SINGH, Inderdeep. Sisal fiber-reinforced green composites: effect of ecofriendly fiber treatment. **Polymer Composites**. Wiley Online Library. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.24511>>. 2017.

15. COATES, John. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry. R.A. Meyers (Ed.) Copyright©. John Wiley & Sons Ltd. 2000.
16. COSTA, S. S. et al. Estudo prospectivo sobre a obtenção e incorporação de nanocristais de celulose em filmes biodegradáveis. **Revista Virtual de Química**. p. 1104-1114. 2016.
17. DUPERLY, A.; SONS. Sisal Plant. The Caribbean Photo Archive. Disponível em: <<https://www.flickr.com/photos/caribbeanphotoarchive/8325461515>>. Jamaica, 1980.
18. FARUK, Omar. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**. v. 37, p. 1552–1596. 2012.
19. FERRAZ, A. L. Aula 04 – Reações em meio alcalino. Disponível em: <<http://www.debiq.eel.usp.br/aferraz/Quimica%20de%20Biomassa%20/aula%2004%20reacoes%20em%20meio%20alcalino.pdf>>. 2018.
20. FERREIRA, Bruna Torres. **Compósitos híbridos reforçados com fibras de sisal/vidro e micropartículas de sílica**. Tese de mestrado. Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ). São João Del Rei, 2017.
21. FIORE, V.; SCALICI, T.; VALENZA, A. Effect of sodium bicarbonate treatment on mechanical properties of flax-reinforced epoxy composite materials. **Journal of Composite Materials**. p. 1–12. 2017.
22. GALVANI, F.; FÉLIX, C. G. S. Desempenho de desfibrador comercial para espécies vegetais do pantanal. EMBRAPA. Circular técnica. n. 115, p. 1-7. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1083015/desempenho-de-desfibrador-comercial-para-especies-vegetais-do-pantanal>>. Corumbá, 2017.
23. GONZAGA, Felipe Mello. **Estudo da influência do tratamento alcalino/mecânico nas propriedades mecânicas de compósitos de fibras curtas de sisal/epóxi**. Trabalho de conclusão de curso. Rio de Janeiro, 2014.
24. GOSS, Thiago Marcon. **Panorama e perspectivas da indústria brasileira de compósitos**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
25. GUIMARÃES, Bárbara Maria Gama. **Estudo das características físico-químicas de fibras têxteis vegetais de espécies de Malvaceae**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 2014.
26. GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites: Part A**. v. 77, p. 1–25. 2015.
27. ICDD. How to Analyze Polymers Using X-ray Diffraction. Disponível em: <<http://www.icdd.com//wp-content/uploads/2018/04/How-to-analyze-polymers.pdf>>. Estados Unidos, 2018.
28. JUNIOR, Jackson Dirceu Megiatto. **Fibras de sisal: estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matriz fenólica**. Dissertação de doutorado. Universidade de São Paulo, 2006.

29. KABIR, M. M. et al. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. **Composites: Part B**. v. 43, p. 2883–2892. 2012.
30. KALIA, S. KAITH, B. S. KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - A review. **Polymer Engineering and Science**. p. 1253-1272. 2009.
31. KIM, J. T.; NETRAVALI, A. N. Mercerization of sisal fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. **Composites: Part A**. v. 41 p. 1245–1252. 2010.
32. LIMA, P. R. L. et al. Characterization and treatment of sisal fiber residues for cement-based composite application. **Engenharia Agrícola**. v. 34, n. 5. Jaboticabal, 2014.
33. LIMA, Paulo Roberto Lopes. **Análise teórica e experimental de compósitos reforçados com fibras de sisal**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro, 2004.
34. LOPES, Bruno Leonardy Sousa. **Polímeros reforçados por fibras vegetais: um resumo sobre esses compósitos**. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 2017.
35. LOPES, Fernanda Fernandes de Melo. **Desempenho e durabilidade de fibras vegetais modificadas superficialmente e submetidas a meios ácido e alcalino**. Dissertação de doutorado. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2009.
36. MACHADO, M. S. et al. Avaliação térmica do tratamento alcalino e fibras de sapé utilizadas em compositos naturais. In: 10<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2009, Foz do Iguaçu. **Anais eletrônicos...** Foz do Iguaçu: Congresso Brasileiro de Polímeros. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/1013.pdf>>. Acesso em: ago. 2018.
37. MARTIN, A. R. et al. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade agave sisalana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 19, n. 1, p. 40-46. 2009.
38. MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. et al. Utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos. Pesquisa em andamento. EMBRAPA. n. 3, p.1-4. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/27111/1/PA0396.pdf>>. São Carlos, 1996.
39. MEDEIROS, D. L. et al. Ciclo de vida de compósitos com fibras vegetais: uma análise qualitativa das emissões de Gases Efeito Estufa (GEE) do compósito de polipropileno com fibra de sisal. **Revista Virtual de Química**. v. 8, n. 4. 2016.
40. MEDRONHO, Bruno; LINDMAN, Björn. Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 222, p. 502–508. 2015.
41. MEDRONHO, Bruno; LINDMAN, Björn. Competing forces during cellulose dissolution: from solvents to mechanisms. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 19, p. 32–40. 2014.
42. MORAES, Álvaro Gustavo de Oliveira. **Estudo do íon boroidreto como agente protetor de fibras de sisal no tratamento em meio alcalino**. Tese de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

43. MÜSSIG, JÖRG. **Industrial Applications of Natural Fibres** - Structure, Properties and Technical Applications. Wiley Series in Renewable Resources. Ed. Wiley. Alemanha, 2010.
44. NAVES, Ivo. Panorama das fibras naturais no Brasil e cenários futuros. Debates pelo Colegiado. Câmara Setorial de Fibras Naturais - CSFN. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/fibras-naturais/2017/17a-ro/panorama\\_atual\\_fibras\\_ivo-naves2.pdf](http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/fibras-naturais/2017/17a-ro/panorama_atual_fibras_ivo-naves2.pdf)>. Rondônia, 2017.
45. NETO, José Antônio Martins. **Obtenção, caracterização e utilização de um compósito com matriz de resina poliéster e carga de fibras de sisal**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2016.
46. NOSSA, Tamires de Souza. **Estudo Comparativo das Tensões na Interface de Compósitos de Resina Epóxi Reforçados com Fibras de Carbono, Aramida e Vidro**. Tese de mestrado. Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 2011.
47. NUNES, Livia Medeiros. **Cinética de degradação do sistema resina epóxi/fibra de carbono**. Universidade Estadual Paulista. Trabalho de conclusão de curso. Guaratinguetá, 2013.
48. OLIVEIRA, Janaíne Mônica de. **Obtenção e caracterização de compósitos biodegradáveis de poliácido lático (PLA) reforçados com fibras de curauá**. Tese de mestrado. Universidade de Brasília. Distrito Federal, 2016.
49. OUDIANI, A. El. et al. Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated Agave americana L. fibre. **Carbohydrate Polymers**. v. 86, p. 1221– 1229. 2011.
50. PARDINI, L. C.; NETO, F. L. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1 ed. Ed. Blücher. São Paulo. 2006.
51. PIRES, Joyce Suellen Coelho. **Fibras naturais: Características químicas e potenciais aplicações**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. São Paulo, 2009.
52. SANTOS, Júlio Cesar dos. et al. Effects of sodium carbonate on the performance of epoxy and polyester coirreinforced composites. **Polymer Testing**. v. 67, p. 533–544. 2018.
53. SATHISHKUMAR, T. P. et al. Characterization of natural fiber and composites – A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**. 2013.
54. SILVA, E. J. da. et al. Degradação da fibra de coco imersa em soluções alcalinas de cimento e NaOH. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.19, n. 10, p. 981–988. 2015.
55. SILVA, Zeusa Francisca Souza da. **Processamento e caracterização de compósito de sisal e poliuretano derivado de óleo vegetal**. Tese de mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.
56. SINDIFIBRAS. Sindicato das Indústrias de Fibras Vegetais no Estado da Bahia. Congresso Internacional de Fibras reuniu compradores, produtores e pesquisadores de todo o mundo. Informativo. Disponível em: <<http://www.brazilianfibres.com.br/wp-content/uploads/2009/10/Fibras-News.pdf>>. Salvador, 2009.

57. TEODORO, K. B. R. et al. Whiskers de Fibra de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração. **Polímeros**. v. 21, n. 4, p. 280-285. 2011.
58. TOMCZAK, Fabio. **Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.
59. VÁSQUEZ, Paula Catalina Hoyos. **Cinética de inibição por produto e substrato da hidrólise do bagaço de cana de açúcar**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2017.